

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04804

研究課題名（和文）汚染水処理減容化を目指す新規Tripolarイオン交換膜型ED-Rシステムの開発

研究課題名（英文）Development of a volumetric reduction process for contaminated water by use of electro dialysis process with symmetric cation exchange membranes having three charged layers

研究代表者

高橋 博（TAKAHASHI, Hiroshi）

秋田大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：70197169

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：低レベル放射性物質を含む水溶液の減容化を目的として、ゼオライトに吸着した核種を脱着する際に生成するEDTA錯体からの金属の分離さらにはEDTAの再生を行う新しい膜分離プロセスの開発を行った。その結果、化学反応を伴い電気透析法と3層型の対称性荷電膜を用いる電気化学反応を伴う電気透析法を用いることで、EDTAからの金属種の分離ならびにEDTAの再生が良好に進行することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

モノポーラー型あるいはバイポーラ型のイオン交換膜を用いる電気透析は脱塩プロセスとして良く用いられるものの、極性反転型電気透析を目的とした3層型の対称性荷電膜を開発すると共に実装値で運用した例はなく、学術的にも極めてオリジナリティーが高い。また、同装置により得られた結果は、処理工程数の大幅な減少に寄与できることから、本技術の社会的意義も大きいと考える。

研究成果の概要（英文）：We have developed a new membrane separation system to regenerate EDTA from the EDTA complex solution. The system consists of two electro dialysis processes accompanied by a chemical reaction and an electro-chemical reaction, respectively. The former process was used for separation of metal ions from the EDTA-metal complex solution. The latter process was used for regeneration of EDTA and CuSO<sub>4</sub> solutions. Especially, the latter process has another type of cation-exchange membrane which having three charged layers to operate the electro dialysis reversal. All the experimental results used by the above system indicate that electro dialysis system with chemical and electro-chemical reactions enables the simultaneous separation of metal ions from EDTA-metal solution, and regeneration of EDTA solution.

研究分野：化学工学

キーワード：電気透析 極性反転型電気透析 3層膜

### 1. 研究開始当初の背景

原発汚染水の減容化の観点から、低レベル放射性物質を含む海水などからゼオライトを用いて放射性物質を吸着した後、さらに EDTA を用いて核種を吸着質から溶離してゼオライトを再利用することが検討されている。この際、脱着後には EDTA と結合した放射性物質が生成することから、EDTA から放射性物質を解離させて、EDTA を再利用するプロセスの開発が望まれている。

### 2. 研究の目的

本研究では、EDTA-金属錯体から金属イオンを解離させるプロセスとして、銅イオンを用いた金属置換反応を伴う電気透析法、ならびに処理により新たに生成する EDTA-Cu 錯体から Cu ならびに EDTA を再生するための、電気化学反応を伴う極性反転型電気透析法を採用し、減容化プロセスにおける運転のクローズド化を図ろうとするものである。

### 3. 研究の方法

研究の遂行にあたり、はじめに考案した本システムの構成図を図 1 に示す。システムは EDTA に配位した金属イオンを銅イオンとの金属置換反応により解離させ、さらに陽イオン交換膜を介して EDTA からの分離を行う化学反応を伴う電気透析プロセス、ならびに新たに系内に生成する EDTA-Cu 水溶液から Cu を還元して EDTA と Cu を得る工程、さらに得られた Cu をさらに硫酸銅水溶液に転換する、電気化学反応を伴う電気追透析プロセスの 2 系統、3 つの処理を経て行われる。特に、後段のプロセスは、高機能なイオン交換膜を用い、極性反転型電気透析 (ED-R) として運転することで EDTA の再生と硫酸銅の生成が同時に行われる特徴を有する。

研究の遂行にあたり、2 つのシステムを構築後、EDTA からの金属イオンの分離、次いで EDTA の再生、さらには硫酸銅の生成工程に関して順に研究を遂行し、分離特性と操作条件との関係について明らかにする。

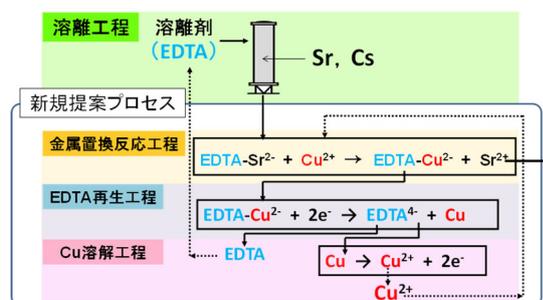


Fig. 1 システム構成図

### 4. 研究成果

#### 4. 1 金属置換反応を伴う電気透析法による EDTA 金属錯体からの金属の分離

Fig. 2 に本研究において製作した金属置換反応を伴う電気透析装置の概略を示す。装置は 12 室から成る回分循環型電気透析槽であり、Feed 室から銅イオンを EDTA 金属錯体が存在する Reaction 室に透過させることで R 室内で金属置換反応を行い、その際に生成した EDTA から解離した金属イオンをさらに Strip 室に透過させることで EDTA と金属イオンとを分離する。

Fig. 3 に実験結果の一例として、ゼオライト吸着剤を EDTA を用いて脱着処理を行った水溶液のモデル溶液として、pH 10.3 の下で EDTA 水溶液の濃度 40 mol/m<sup>3</sup>、ストロンチウム、コバルト、カルシウム、マグネシウムの各塩濃度を 2.5 mol/m<sup>3</sup> とした水溶液を用いて電気透析を行った結果を示す。この系においては、錯体を形成していない EDTA が 30 mol/m<sup>3</sup> 程度存在していることから、透析開始から約 2 時間半程度で Reaction 室の金属イオンと EDTA の濃

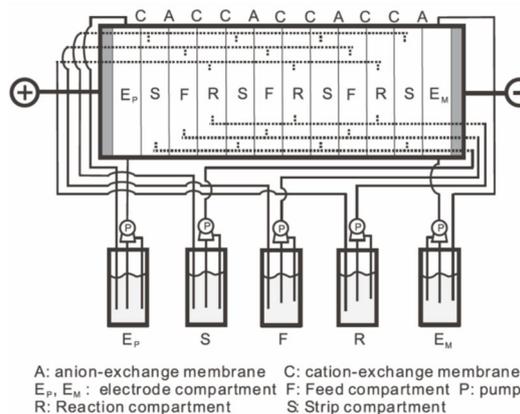


Fig. 2 実験装置の概略

度がほぼ等しくなると推察される。図によれば透析開始とともにFeed 室からReaction 室に向けて銅イオンが透過すると共に Reaction 室ではナトリウムイオンの透過がStrip 室に向けて進行している。また、透析時間約1 時間半過ぎあたりから Reaction 室の pH はアルカリ側から酸側に急激に低下し始め、その後各金属種が若干の誘導期を伴って Strip 室に透過することがわかる。Strip 室への金属イオンの膜透過は、ストロンチウム、マグネシウム、カルシウム、コバルトの順となり、これは EDTA との安定度定数が小さい金属種の序列とほぼ一致している。これらの結果より、液性がアルカリ性を示しかつ EDTA 過剰下にて銅イオンとの金属置換反応を行った場合、透析直後から金属種の回収を目指す場合には、予め被処理水溶液をアルカリ性から酸性に中和するのが望ましいと考えられる。

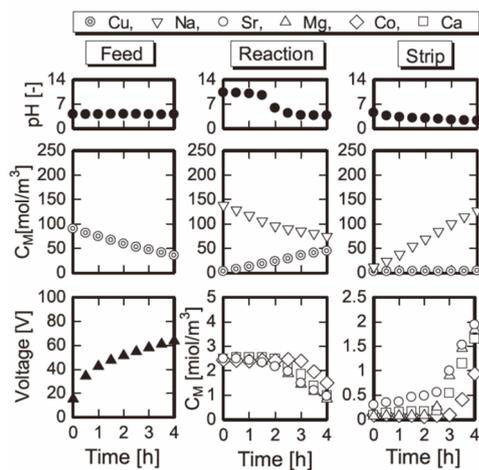


Fig. 3 金属置換反応を伴う電気透析法による EDTA 金属錯体からの金属の分離

#### 4. 2 電気化学反応を伴う電気透析法による EDTA と硫酸銅の同時再生

- 電気化学反応を伴う電気透析法による EDTA-Cu からの EDTA と Cu の再生 -

これまでの研究の結果より、1 価陽イオン選択性膜を用いて EDTA の再生と Cu の回収ならびに硫酸銅水溶液の同時生成操作を行う場合、イオン交換膜の有する荷電層の日対称性から、極性を反転させると Cu の損失が生じることが示唆された。したがって、極性反転時にも陽イオン交換層が陽極側を向くように、イオン交換膜の左右の面で対称性を有する 3 層型の複合膜を用いた電気透析槽を構築して、EDTA と Cu の分離と CuSO<sub>4</sub> の再生を同時に行うことを試みた。

Fig. 4 に、電気透析セルの概要を示す。セルは基本構成として 3 層タイプの対称性荷電膜を介して 2 室で構成される。図の場合、右側の室に EDTA-Cu を含む水溶液を流して負の電圧を印加すると、EDTA-Cu 由来の Cu が陰極板上に析出する。その後、極性を反転すると左側のように析出した Cu が液相に溶解し、この際、ナトリウムと銅イオンが置換することで硫酸銅水溶液を得ることが可能になる。この際、陰極側にあらたな EDTA-Cu 水溶液を流すと、EDTA の再生と CuSO<sub>4</sub> 水溶液の生産が同時に進行する。

Fig. 5 に実験結果の一例として、電流密度 30 A/m<sup>2</sup> の下で、対称性 3 層荷電膜を用いた電気透析により EDTA の再生と CuSO<sub>4</sub> の同時生産を試みた結果を示す。図より、時間の経過に伴い陰極室において EDTA が生成すると共に、陽極室において CuSO<sub>4</sub> の蓄積が行われていることが分かる。また、実験値は計算値とおおよそ一致していることから、システム構成図中に示した 2 つの電気化学反応が量論的に進行していることが分かる。また、図には示さないが、処理量を増加させるため、バイポーラー電極を含む電気透析セルを製作し、スタック数を増加させても実験を行った。この場合でも、新たに挿入したバイポーラー電極が予定通りの性能を発揮したことから、スタック数の増加分だけの処理能力が向上する結果を得た。

以上、本研究では EDTA-Cu 水溶液から EDTA と CuSO<sub>4</sub> を再生することを目的とし、種々の陽イオン交換膜を用いる電気透析により EDTA と CuSO<sub>4</sub> を再生する実験を行い、物質移動特性に及ぼす装置構成や操作条件の影響について検討を行った。

銅イオンとの金属置換反応を伴う電気透析法により、EDTA 金属錯体水溶液から金属種の分離

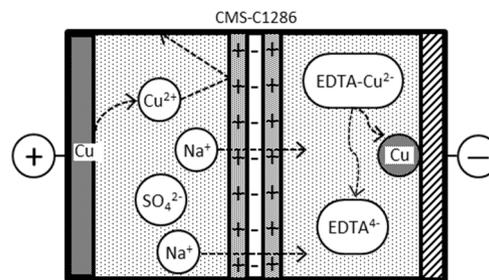


Fig. 4 三層型対称性荷電膜を用いる電気透析におけるイオンの移動の模式図

EDTA-Cu を含む水溶液を流して負の電圧を印加すると、EDTA-Cu 由来の Cu が陰極板上に析出する。その後、極性を反転すると左側のように析出した Cu が液相に溶解し、この際、ナトリウムと銅イオンが置換することで硫酸銅水溶液を得ることが可能になる。この際、陰極側にあらたな EDTA-Cu 水溶液を流すと、EDTA の再生と CuSO<sub>4</sub> 水溶液の生産が同時に進行する。

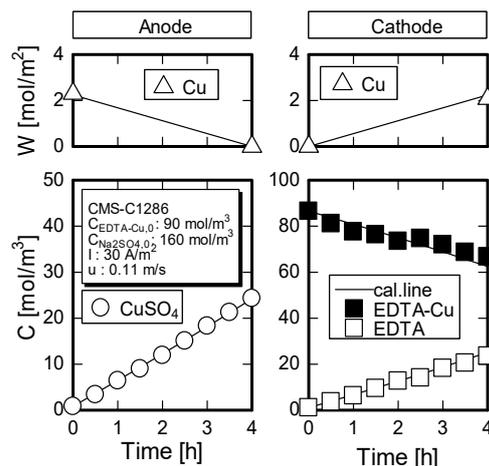


Fig. 5 三層型対称性荷電膜を用いる電気透析による EDTA と Cu の同時再生

を試みた結果、EDTA から各金属種が良好に分離・回収されることが明らかとなった。また、この際 EDTA-Cu が系内に新たに生成するが、次に、電気化学反応を伴う極性反転型電気透析法により、EDTA と CuSO<sub>4</sub> の再生を行うことを試みた。

電気透析の極性反転を伴う運転を念頭に置き、3層型の複合膜 NEOSEPTA CMS C1286 を用いる電気透析により正極運転および逆極運転で行った結果、いずれの運転方式においても CuSO<sub>4</sub> の再生は良好に進行したことから、3層型の複合膜を用いることで、極性反転方式の運転に対応した CuSO<sub>4</sub> の再生が可能になることが分かった。

さらに、3層型の複合膜を用いる電気透析により EDTA と CuSO<sub>4</sub> の再生を同時に行った結果、EDTA および CuSO<sub>4</sub> の再生は良好に行われ、また、処理能力の向上を目指したバイポーラー電極を用いてスタック化した装置においても、EDTA と CuSO<sub>4</sub> を同時に再生することが可能であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 高橋博, 島田宥子	4. 巻 73
2. 論文標題 IoT技術を用いる電気透析操作支援システムの開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bull. Soc. Sea Wat. Sci. Jpn.	6. 最初と最後の頁 286-291
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 高橋博, 角屋光輔, 瀧澤一将, 櫻内悦子	4. 巻 75
2. 論文標題 銅イオンとの金属置換反応を伴う電気透析法によるカルシウム, コバルト, マグネシウム, ストロンチウム-EDTA錯体水溶液からの金属イオンの分離	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn	6. 最初と最後の頁 192-203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高橋博
2. 発表標題 IoTを活用した電気透析の運転可視化と運転支援を目的としたWUIシステムの構築
3. 学会等名 日本海水学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋博
2. 発表標題 IoTを活用した電気透析の可視化と運転支援を目的としたWUIシステムの開発
3. 学会等名 日本海水学会第48回荷電膜コロキウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋博，島田宥子
2. 発表標題 電気化学反応を伴う電気透析法による硫酸ナトリウム水溶液の硫酸銅水溶液への転換
3. 学会等名 日本イオン交換学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今村敦史，瀧澤一将，高橋博
2. 発表標題 対称性を有する荷電膜を用いた極性反転型電気透析によるEDTA-Cu水溶液からのEDTAと銅の再生
3. 学会等名 日本イオン交換学会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計2件

産業財産権の名称 銅イオン含有水溶液の調製方法および製造装置	発明者 高橋博	権利者 秋田大学
産業財産権の種類、番号 特許、第6703661号	取得年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 銅イオン含有水溶液の製造方法及び製造装置	発明者 高橋博	権利者 国立大学法人秋田大学
産業財産権の種類、番号 特許、第6534032	取得年 2019年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

-

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------