

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560901

研究課題名(和文) 電解透析法及び電気透析法を応用した新規レアメタル分離システムの構築

研究課題名(英文) Development of Novel Separation System for Rare-metal Elements by use of Electrodialyses Accompanied by Chemical and Electro-chemical Reactions

研究代表者

高橋 博 (TAKAHASHI, Hiroshi)

秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70197169

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：土壌洗浄処理過程で生成するEDTAレアメタル錯体から、レアメタルと錯化剤とを分離・回収するとともに、分離操作に使用した錯化剤、置換金属種などの試薬類を再生する新規分離システムを構築を行った。その結果、新規開発を行った装置によりEDTA-Sr、EDTA-Zn水溶液からSrおよびZnが良好に分離され、本手法の有効性が明らかとなった。また、バイポーラ電極を用いる電気透析によりEDTA-CuからEDTAとCuの再生処理を行った結果、EDTA-CuからEDTAとCuが分離再生され、当初目的を達成した。さらにモデル解析により実験結果の説明を試みた結果、計算値と実測値は一致し、モデルの有効性が確認された。

研究成果の概要(英文)：A novel electrodialysis process has been developed for the recovery of rare-metal elements and regeneration of EDTA and Cu from their EDTA complexes solution. In the experiments of recovery of Sr and Zn from their EDTA complex solution, Sr and Zn were selectively separated from their EDTA complexes. Electrodialysis treatments accompanied by electro-chemical reaction were also studied in order to regenerate EDTA and Cu from their complex solution. The electro-chemical reaction was successfully proceeded, and the formation rate of EDTA and disappearance rate of EDTA-Cu were increased with increasing current density. All the experimental results were analyzed with a mathematical model which was considered electro-chemical reaction on the cathode, ionic flux in the cation-exchange membrane, and material balances of EDTA, EDTA-Cu, and sodium. The simulated results agree well with experimental results.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学

キーワード：化学工学 イオン交換 反応・分離工学 電気透析 バイポーラ 電極 錯化剤 レアメタル

1. 研究開始当初の背景

近年、新興国の経済成長に伴い、世界的に資源の獲得競争が繰り広げられているが、その対象は石油、石炭などの化石燃料のみならず、鉄鋼、銅などの鉱物資源、さらには先端産業で必要不可欠であるレアメタル、レアアース資源にまで及んでいる。また、これらの物質は、その供給量をコントロールすることで経済的に大きな打撃を与えることができることから、近年では“戦略物資”としても注目されている。そのため、経済活動におけるリスクを低減するために、レアメタル、レアアースなどの希少金属類を効率よくリサイクルする技術の開発が急務となっている。

2. 研究の目的

本研究では、土壌洗浄他錯化剤を用いて高度に抽出・分離する際に生成するレアメタル錯体から、レアメタルと錯化剤とを分離・回収するとともに、さらには、分離操作に使用した錯化剤、置換金属種などの試薬類を再生してリユースするための新規分離システムを構築することを目的とする。

具体的には、1)Cu との金属置換反応を伴う電気透析法によるレアメタル錯体からの金属の相互分離プロセスの開発、2)電気化学反応を利用する錯化剤、置換金属種の分離・再生プロセスの開発、3)上記プロセスの多段化に関する検討、さらには 4)膜透過速度、電気化学反応速度を考慮に入れたモデルによる数値解析、など以上 4 項目について重点的に取り組む。

3. 研究の方法

錯化剤を用いて高度に抽出、分離するプロセスから派生するレアメタル、レアアース錯体からレアメタルと錯化剤をさらに分離するために、本研究では 2 種類の膜分離プロセスから成る新しい資源分離・濃縮システムの構築を行い研究の推進を計る。そのため基本技術として利用する 1)EDTA 金属錯体と銅との金属置換反応を利用した電気透析法、および 2)バイポーラー電極を利用した電解透析法の 2 種類の膜分離法に関し、操作条件と分離特性の関係を明らかにする必要がある。また、合わせて学術的な発展、展開を念頭に置き、実験的な検討を行う他、反応速度、Nernst-Planck の式に基づいた膜透過モデルを構築して分離特性の解析も行い、様々な系への対応の可能性についての予測を可能とする普遍的なモデルの開発も行う。

4. 研究成果

- (1) 金属置換反応を伴う電気透析法による EDTA-Sr, EDTA-Zn 混合溶液からの Sr と Zn の再生

Fig. 1 に、金属置換反応を伴う電気透析操作で使用する実験装置の概略を示す。実験装置は 5 室からなる回分循環型電気透析槽であり、各室は陰極側から陰、陽、陽、陰イオン交換膜で仕切られている。実験は Reaction 室に処理液を流し、一定の電流を流すことで

Cu<sup>2+</sup>を Feed 室から Reaction 室に供給して金属置換反応を進行させるとともに、生成した Sr<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>の一部をさらに Strip 室に透過させて分離・回収を行う。

Fig. 2 に実験結果の一例として、EDTA-Sr, EDTA-Zn の濃度をそれぞれ 5 mol/m<sup>3</sup> とし、電流密度 20 A/m<sup>2</sup> の下で Cu との金属置換を伴う電気透析実験を行った場合の Feed 室, Reaction 室, Strip 室における各金属種の濃度の経時変化を示す。実験を開始すると、Feed 室から Cu<sup>2+</sup>が Reaction 室にむけて陽イオン交換膜を介して透過し、Reaction 室では EDTA-Sr と Cu との金属置換反応により Sr<sup>2+</sup> とを生成し、さらに生成した Sr<sup>2+</sup>の一部は Strip 室に透過することで EDTA から Sr が分離・回収されることが分かる。なお、図には示さないが、Reaction 室の Cu の濃度が 10 mol/m<sup>3</sup> に達するまで操作を続けた結果、Reaction 室における Zn<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>の濃度はそれぞれ 3.8, 0.3 mol/m<sup>3</sup> まで減少し、Sr についてはそのほとんどが Strip 室に回収された。

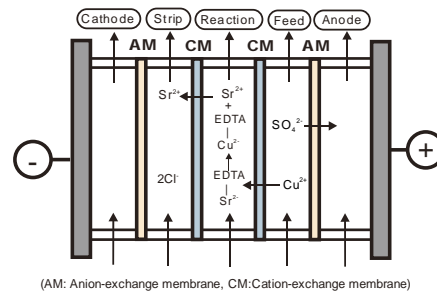


Fig. 1 Schematic diagram of electro dialysis accompanied by chemical reaction.

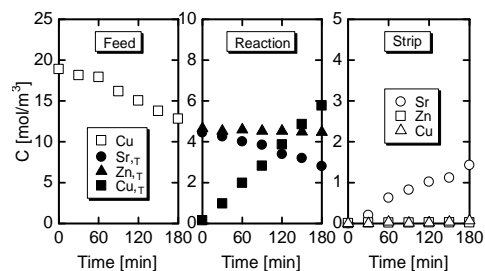


Fig.2 Time courses of concentrations of ions in electro dialyzer accompanied by metal substitution reaction with copper.

- (2) 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

Fig. 3 に、実験で使用した 2 室型電気透析槽の模式図を示す。実験装置は回分型透析槽であり、中央には旭硝子社製陽イオン交換膜 SELEMION CMV が設置されている。装置内の陰極室に EDTA-Cu 錯体水溶液を、陽極室に Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液を満し電圧を加えると、陰極板上では次式で表される反応が進行し、EDTA-Cu<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> → EDTA<sup>4-</sup> + Cu (1) 陰極板上に金属 Cu が、液相には EDTA がそ

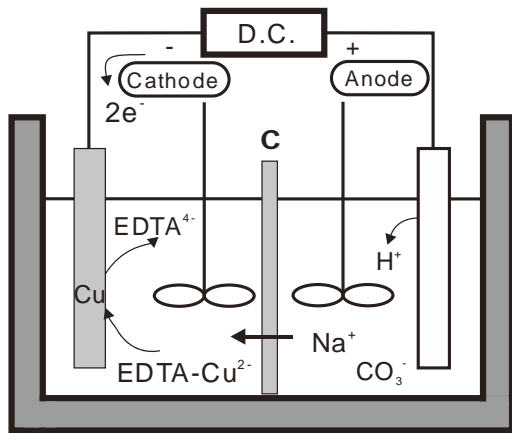


Fig.3 Schematic diagram of electrodiagnosis accompanied by electro-chemical reaction.

れぞれ生成し分離が達成される。

Fig. 4 に実験結果の一例として、Fig.3 の実験終了後の溶液を用いて EDTA と Cu の再生処理を行った場合の、陰極室における EDTA-Cu, EDTA, Zn<sup>2+</sup>, 全 Zn の濃度及び陰極上に析出した Cu の重量に関する時間変化を示した。図より、時間の経過と共に EDTA-Cu の濃度が減少し、それに対応して陰極板上に Cu が析出し、Cu の再生は良好に進行していることが分かる。一方、EDTA について着目すると、EDTA の生成には誘導期があり、2 時間過ぎから液相中の EDTA の濃度が増加し始めることが分かる。また Zn について着目すると、全亜鉛濃度は実験時間を通じて一定の値を示すものの、Zn<sup>2+</sup> の濃度は徐々に減少することが分かる。これらの結果より、透析初期に観測された EDTA の生成に関する誘導期は、電極反応により生成した EDTA が、残存していた Zn<sup>2+</sup> との錯体形反応で消費されることにより生じたと考えられる。したがって、金属置換反応操作の際、置換反応に必要な十分量の Cu を供給した後に、

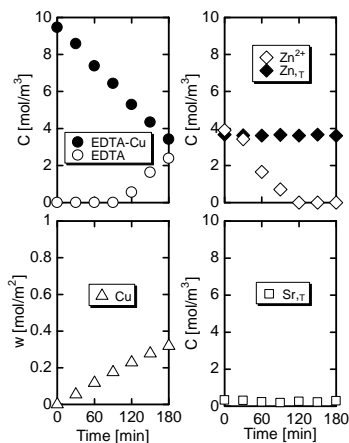


Fig. 4 Time courses of concentrations of EDTA-Cu, EDTA, Zn and Sr in electrodiagnosis accompanied by electrochemical reaction.

Feed 溶液を NaCl 水溶液などに切り替えて残存している Zn<sup>2+</sup> をすべて Strip 室に回収することで、後段の処理における EDTA の再生率を向上させることが可能になると考えられる。なお、図には示さないが、EDTA の他、DTPA や NTA などの錯化剤を用いた実験も行ったが、EDTA の実験結果とほぼ同様の傾向を示した。

(3) バイポーラ 電極を用いる電気化学反応を伴う電気透析処理の多段化

Fig. 3 に示すような回分型の電気透析処理では、処理能力を大幅に向上させることは一般に困難である。そこで、陽イオン交換膜ならびにステンレス板を用いて処理装置の多段化を行った。Fig. 5 に実験装置の概略を示す。実験装置は、陽イオン交換膜とステンレス板で仕切られた 1 ユニットの多段化し、複数のユニットで運転を行うことができる。この時、1 枚のステンレス板における左右の面は異なる極性を有し、バイポーラ 電極として機能する。

Fig. 6 にユニット数  $n=3$  の装置を用いて

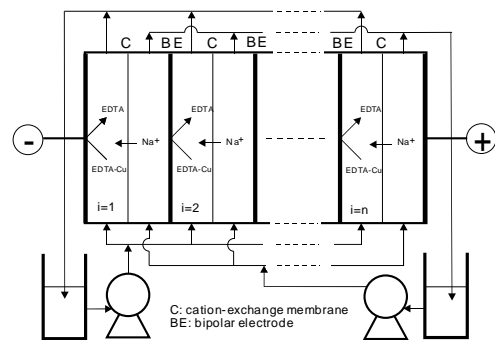


Fig. 5 Experimental setup for electrodiagnosis by use of bipolar electrodes accompanied by electro-chemical reaction.

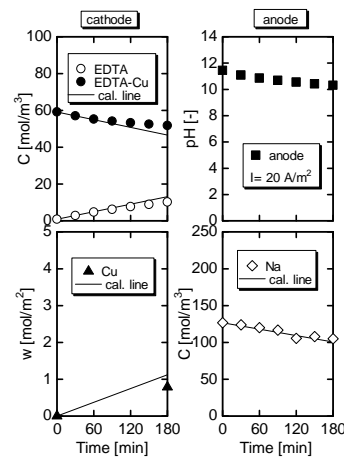


Fig. 6 Time courses of amount of copper on the cathode, and concentrations of EDTA-Cu, EDTA, and sodium by electrodiagnosis with three units in a stack.

電流密度 20 A/m<sup>2</sup> のもとで電気透析を行った場合の EDTA-Cu, EDTA, Cu 濃度の経時変化を示す。図より, 時間の経過とともに EDTA-Cu の濃度が減少し, それに対応して EDTA が液相に, また電極上に固相として Cu が析出し, ユニット数を増加させても EDTA-Cu からの EDTA と Cu の再生は良好に進行することがわかる。

#### (4) モデル解析

種々の実験結果を基に, 陽イオン交換膜内の膜透過速度, 電気化学反応の反応速度を考慮に入れたモデルを構築し, 実験結果のシミュレーションを行った。

回分循環型電気透析槽において, 陰極室における EDTA-Cu と EDTA の物質収支は次式で与えられる。

$$-V \frac{dC_{\text{EDTA-Cu}}}{dt} = (-r_{\text{EDTA-Cu}})V \quad (2)$$

$$V \frac{dC_{\text{EDTA}}}{dt} = (r_{\text{EDTA}})V \quad (3)$$

ここで  $r_{\text{EDTA-Cu}}$  と  $r_{\text{EDTA}}$  は陰極における電気化学反応速度を表し, それぞれ次式で与えられる。

$$\begin{aligned} & V(-r_{\text{EDTA-Cu}}) \\ &= \sum_{i=1}^n (r_{\text{Cu}} S)_i \\ &= \sum_{i=1}^n \left( \frac{IS_m}{F} \right)_i = V(r_{\text{EDTA}}) \quad (4) \end{aligned}$$

また, 陰極上の Cu の析出速度は次式で与えられる。

$$\left( \frac{dw}{dt} \right)_i = (-r_{\text{Cu}})_i \quad (5)$$

一方, 陽イオン交換膜における Na<sup>+</sup> の膜透過速度を考慮に入れたナトリウムの物質収支式は次式で与えられる。

$$V \frac{dC_{\text{Na}}}{dt} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{IS_m}{F} \right)_i \quad (6)$$

これらの式を解くことにより, 生成する EDTA や Cu の濃度の時間変化を計算することができる。Fig. 6 中の各線は, ユニット数  $n=3$  として計算を行った場合結果であるが, 図より実験結果と計算結果は比較的良好に一致していることがわかる。この結果から, バイポーラ電極を用いた多段化効果を考慮に入れた本モデルの有効性が示された。

#### (5) 結論

錯化剤を用いて高度に抽出・分離する際に生成するレアメタル錯体から, レアメタルと錯化剤とを分離・回収するとともに, さらには, 分離操作に使用した錯化剤, 置換金属種などの試薬類を再生してリユースするための新規分離システムを構築することを目的

とし, 1) Cu との金属置換反応を伴う電気透析法によるレアメタル錯体からの金属の相互分離プロセスの開発, 2) 電気化学反応を利用する錯化剤, 置換金属種の分離・再生プロセスの開発, 3) 上記プロセスの多段化に関する検討, さらには 4) 膜透過速度, 電気化学反応速度を考慮に入れたモデルによる数値解析, を行った結果, 次の結論を得た。

Cu との金属置換反応を伴う電気透析法により EDTA-Sr, EDTA-Zn 水溶液から Sr および Zn を分離した結果, 両金属とも比較的良好に回収され, 本手法の有効性が明らかとなった。

次に, 回分型電気透析槽により EDTA-Cu 錯体から EDTA と Cu の再生実験を行ったところ, 電気化学反応は良好に進行し EDTA-Cu 錯体から EDTA と Cu がそれぞれ液相と固相に分離・回収された。

さらにスケールアップを図るためにバイポーラ電極を用いる電気透析槽を試作するとともに分離特性を調べた結果, バイポーラ電極は良好に機能し, スケールアップの効果が認められた。また, 実験結果を基に電気化学反応速度, 陽イオン交換膜内のイオンの膜透過速度を考慮に入れたモデルを構築し数値解析を行った。その結果, 実験結果と解析結果は比較的良好に一致し, 本モデルの有効性が確認された。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

高橋博: イオン交換反応を用いた種々の分離法の開発と応用, *J. Ion Exch.*, 査読なし, 24 巻, 2013, pp.61-7.

〔学会発表〕(計 7 件)

1 高橋博, 黛恵佑, 菊地賢一, EDTA-Zn, EDTA-Cd と Cu との金属置換反応を利用した電気透析における Zn, Cd の分離特性, 日本化学会主催 化学系 7 学協会東北大会, (2011/9/18) 仙台

2 高橋博, 黛恵佑, 菊地賢一, EDTA-Sr, EDTA-Zn と Cu との金属置換反応を利用した電気透析による Sr と Zn の分離特性, 化学工学会秋季大会, (2012/9/19), 仙台

3 鹿糠良一, 高橋博, 菊地賢一, 回分型電解透析槽を用いた EDTA-Cu 水溶液からの EDTA と Cu の再生, 日本イオン交換学会研究発表会, (2012/10/18), 東京

4 高橋博, 菊地賢一, 金属置換反応を伴う電気透析法および電気化学反応を伴う電気透析法を用いる汚染土壌洗浄プロセスのクロード化, 環境資源工学会, (2012/11/15), 山口

5 高橋博, 佐藤綾香, 菊地賢一, 電気化学反応を伴う電気透析法による DTPA-Cu 錯体水溶液からの Cu と DTPA の再生, 化学工学会秋季大会, (2013/9/16), 岡山

6 高橋博, 櫻内悦子, 工藤大輔, 電気化学

反応を伴う電気透析法による EDTA-Cu からの EDTA および Cu の再生に関する基礎的検討, 日本イオン交換学会, (2013/10/17), 仙台

7 Hiroshi TAKAHASHI, Etsuko KASHIUCHI and Kenzo Munakata, Recovery of Cu and EDTA from EDTA-Cu Solution by use of Electrodialysis Accompanied by Electro-chemical Reaction, ICIE 2014, (2014/11/9), Okinawa

〔図書〕(計 1 件)

1 高橋博, 菊地賢一他, 日刊工業新聞社, 岡田哲男, 早下隆士編著 トコトンやさしいイオン交換の本, (2013)149

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: レアメタルの回収方法及び回収装置

発明者: 高橋博

権利者: 秋田大学

種類: 特許

番号: 特願 2012-248157

出願年月日: 2012 年 11 月 12 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高橋 博 (TAKAHASHI, Hiroshi)

秋田大学大学院工学資源学研究科・准教授

研究者番号: 70197169