

電気透析法を用いる分離プロセスの解析

著者	高橋 博
学位授与機関	Tohoku University
URL	http://hdl.handle.net/10097/55127

電気透析法を用いる分離プロセスの解析

高橋博



①

電気透析法を用いる分離プロセスの解析

高橋 博

目次

第1章 緒論	1
1. 1 緒言	1
1. 2 本研究の背景	1
1. 2. 1 電気透析法の運転およびイオンの膜透過特性を調べた研究	
1. 2. 2 電気透析法における選択透過性の評価に関する研究	
1. 3 本論文の目的	5
1. 4 本論文の概要	5
引用文献	7
第2章 錯化剤のマスキング効果を利用した電気透析法による希土類金属の相互分離及び群分離	9
2. 1 緒言	9
2. 2 分離の原理	10
2. 3 実験方法	10
2. 3. 1 実験装置および方法	
2. 3. 2 試料	
2. 4 イットリウムとランタンの相互分離	13
2. 4. 1 膜透過速度に与える錯化剤種類の影響	
2. 4. 2 分離係数に与えるEDTA濃度の影響	
2. 4. 3 分離係数に与える水素イオン濃度の影響	
2. 5 EDTAあるいはDTPAを用いたプラセオジウムとネオジウムの相互分離	18
2. 5. 1 分離特性に与える錯化剤の効果	
2. 5. 2 分離特性に与える錯化剤濃度の影響	
2. 5. 3 分離特性に与える水素イオン濃度の影響	
2. 6 軽希土類-中希土類-重希土類金属の群分離	25
2. 7 軽希土類金属間の群分離	25
2. 8 モデル解析	28
2. 8. 1 モデル	
2. 8. 2 膜内の拡散係数の測定	
2. 8. 3 解析結果	
2. 9 錯化剤濃度と分離係数, およびフリーイオン回収率との関係	37
2. 10 結言	44
使用記号	45
引用文献	46

3章 金属置換反応速度の差を利用した電気透析法による希少金属の分離	47
3.1 緒言	47
3.2 分離の原理	47
3.3 実験方法	49
3.3.1 電気透析実験	
3.3.2 分光光度法を用いた金属置換反応速度の測定実験	
3.4 コバルトとニッケルの分離	49
3.4.1 EDTA-レアメタル単成分錯体からのレアメタルの分離	
3.4.2 金属置換反応を伴う電気透析法によるコバルトとニッケルの分離	
3.4.3 分離に及ぼす金属置換反応速度の効果	
3.5 希土類金属の分離	60
3.5.1 EDTA-希土類金属単成分錯体からの希土類金属の分離	
3.5.2 イットリウムとランタンの相互分離	
3.5.3 ランタン-ガドリニウム-イットリウムの分離	
3.6 EDTA-金属錯体と銅との金属置換反応速度	78
3.6.1 解析方法	
3.6.2 実験結果	
3.6.3 金属置換反応速度の解析	
3.7 金属置換反応を伴う電気透析法のモデル解析	94
3.7.1 モデル	
3.7.2 解析結果	
3.7.3 メカニズムについての考察	
3.8 結言	101
使用記号	102
引用文献	104
4章 電気透析法による両性電解質の分離	
-電気透析法による酸性, 中性, 塩基性アミノ酸の相互分離-	105
4.1 緒言	105
4.2 分離の原理	106
4.3 実験方法	106
4.3.1 収着平衡実験	
4.3.2 電気透析実験	
4.4 イオン交換膜におけるアミノ酸の収着特性	111
4.4.1 酸性, 中性, 塩基性アミノ酸の溶液内解離平衡	

4.4.2 陽イオン交換膜におけるアミノ酸の収着特性	
4.4.3 陰イオン交換膜におけるアミノ酸の収着特性	
4.5 グルタミン酸-メチオニン-リシンの分離	126
4.6 電気透析法によるアミノ酸分離のモデル解析	134
4.6.1 モデル	
4.6.2 解析結果	
4.7 結言	141
使用記号	142
引用文献	144
第5章 総括	146
謝辞	148

第1章 緒論

1. 1 緒言

物質を分離する機能を有する合成膜が開発され、工業的に応用されるようになったのは1951年、W. Juda¹⁾が電解質の脱塩・濃縮の原理を発明したことから始まる。その後、1960年に逆浸透膜が、1961年にA. S. Michaels²⁾によって分子ふるい効果を有する限外ろ過膜が開発され、実用的な脱塩・濃縮に関する研究が始まった。その後、膜分離法は分離効率が比較的高く、物質の相変化がないためエネルギーが他の分離プロセスよりも少ない、連続操作が容易であるなどの利点を有するため、今日、食品、医薬、金属工業など様々な分野で応用されている。特に電気透析法は、他の膜分離法とは異なり、膜の選択透過性を利用しさらに推進力として電位差を用いる分離法であるため、電解質の分離・濃縮に関する研究が古くから始まり、今後も分離装置としての用途開発がますます行われるものと期待される。

1. 2 本研究の背景

膜分離装置の設計・運転を行う際には、分離対象物質の膜透過特性を知ること、およびその定量的な評価が重要となる。電気透析法の場合、イオンの膜透過速度に大きく影響を与える因子としては、イオンに対する膜の選択性および電流密度が考えられる。この中で、膜の選択性は分離対象イオン間の物理的な性質の差異によって生じるものであり、これによって分離能が大きく変わる。このため、様々な種類の膜およびイオン種を用いて無機から有機物質まで幅広く膜透過特性を調べる必要があり、あわせて定量的な評価を行う事が不可欠であると考えられる。

この様な観点から電気透析法に関する研究について既往の研究を分類した場合、海水の濃縮・脱塩を目的としたものをはじめ、工業化を目的とした数多くの研究が見られるが、電気透析の運転及び脱塩、分離・回収など、主にイオンの膜透過特性を調べた研究と、電気透析におけるイオンの選択透過性の定量的な評価に関する研究に分類される。

1. 2. 1 電気透析法における運転およびイオンの膜透過特性を調べた研究例

工業規模の電気透析の運転に際しては、効率の良い操作条件で分離操作を行う必要があることから、限界電流密度に関するものが数多く見られる。この中には水の解離による水素イオン、水酸化物イオンの発生機構に関するもの^{8,32,35)}、膜表面構造と限界電流

密度との関係を調べた研究³¹⁾、濃度分極が輸率に与える影響^{4,7)}あるいは限界電流密度の推算法^{14,20)}について述べた論文などが見られ、特に限界電流密度の推算に関しては流体力学的なパラメータを導入した理論的な検討もなされている。

一方、電気透析におけるイオンの膜透過特性に関する研究としては、飲料水製造を目的とした海水あるいはかん水の脱塩に関する研究が多く、かん水^{1,2)}あるいは海水を電気透析し、飲料水を製造する研究^{9,18,28,38)}の他、逆浸透膜法と電気透析法の組み合わせ装置を用いたもの²²⁾、あるいはイオン交換樹脂との併用型⁴⁸⁾、さらには太陽発電システムと組み合わせた例^{16,49)}など新規プロセスの提案も行われている。

またこのほかに、海水のほか、糖液の精製¹³⁾（塩化カリウムの脱塩）、ホエーの脱灰^{12,21)}、アミノ酸ナトリウム塩からのアミノ酸製造^{30,33,50,51)}あるいはワインからのカリウムイオンの除去⁴⁰⁾など医薬、食品産業を対象にした研究も見られる。しかし、これらの応用例の多くは脱塩（対イオンと非対イオン間の分離）を行ったものであり、分離能はイオン交換膜の非対イオンの阻止率で決まる。

一方、分離・回収に関する研究は、金属イオンを含む無機イオンを対象にしたもの^{11,23,24,25,36,41,45)}と、酢酸⁴⁶⁾乳酸あるいはプロピオン酸^{42,44,47)}などの水溶性有機物質を対象にしたもの^{15,33)}が見られる。しかし、様々な系を対象としたこれらの研究の多くは、比較的性質の大きく異なる物質の分離が主であり、工業的に利用価値の低い溶液からの有機物質の分離・回収を行ったものが多く、難分離性でかつ高付加価値物質の分離・精製を目的とした研究例は非常に少ない。この理由の一つに、分離に用いるイオン交換膜の同符号イオンに対する選択性が低いことが考えられる。このため、分離・精製工程で要求される分離を達成するためには、多段の操作が要求されるとともに、場合によってはさらに最終の分離工程が必要となる。

この同符号イオン間の選択的分離を達成する方法には、膜の選択性を向上させる方法と、膜以外に選択性を付与する方法が考えられる。

膜の選択性を向上させる方法の一つに、膜の固定基密度を上げて膜内の電気的な束縛力を大きくし、同符号イオン間の選択性を大きくする方法がある。この場合、固定基密度を増加させることによりイオンの選択性もある程度改善されるが、固定基密度の上昇とともに膜内の電気的束縛力が大きくなり、電気透析法の利点である高い膜透過流束を得ることが難しくなる。そのため、現在では固定基密度を高める手法より、むしろ特定

のイオンに対して高い選択性を有する官能基を導入した膜の開発³⁷⁾が行われている。しかしながら、第3成分を溶液に添加し選択性を付与することにより、難分離性物質の分離も可能になると考えられる。

Wallis³⁹⁾、Bril et al.⁵⁾は、難分離性物質の一つである希土類金属水溶液にEDTAを加えてドナン透析を行い、選択分離を達成している。この手法は、希土類金属の混合溶液にあらかじめEDTAなどの錯化剤を加え、ドナン透析あるいは電気透析を行い金属種間の相互分離を行うものである。実際この様な系で透析を行うと、金属種間でEDTAに対する安定度定数に差があるため、溶液内に存在する錯体を形成しない金属イオンの濃度が条件によっては大きく異なるため分離能が向上することを報告している。しかし、これらの研究は原理の確認を行った意味が大きく、分離に及ぼす操作条件の影響についてはあまり詳しく論じられていない。さらに、研究に用いられたイオン交換膜は初期に開発された不均質膜であり、分子量が400を越えるイオン種もわずかながら透過する傾向を示しているため、さらなる実験的な検討が必要であると考えられる。

また、溶液に第3成分を添加し選択性を向上させるその他の方法として、近年、ドナン透析において反応を利用し反応速度の差と膜の選択性を利用する手法が行われている。Matsuyama et al.²⁵⁾は(エルビウム+イットリウム)-DTPA混合錯体からの金属の解離反応に着目し、ドナン透析法によりエルビウムとイットリウムの分離を行っている。この分離法は、エルビウムとイットリウムの解離反応の速度差を利用すると共に膜の選択性も利用し、分離の効率を高めるという特色を有する。このため、反応速度と膜透過速度の差が分離能に対して大きく影響を与えるものと考えられる。そのため、反応速度の差によって生じる分離の効果を十分に発揮するには、膜透過速度を広範囲に変えることができる分離法と組み合わせることが望ましいと考えられる。その点、電気透析法は電流密度を変えることにより膜透過速度を広範囲に変化させることができるため、反応を利用した選択分離には適した手法であると考えられる。

以上、電気透析の運転およびイオンの膜透過特性を調べた研究例について述べたが、電気透析法による選択的分離を達成するためには溶液へ第3成分を添加し選択性を付与することは不可欠であると考えられる。そのため、今後、電気透析法の分離プロセスとしての応用を考えると、従来の電気透析法で対象とされてきた単純な系のみならず、錯体や両性電解質などを含む複雑なイオン種を含む系で電気透析を行い膜透過特性を調べることも重要であると考えられる。

1. 2. 2 電気透析法における選択透過性の評価に関する研究例

次に、電気透析法における選択透過性の評価に関する研究について述べる。

電気透析槽を工業的な規模までスケールアップする場合、各イオンの膜透過速度、分離係数などの定量的な評価が不可欠となる。膜の選択透過性を評価するパラメータの一つに選択透過係数があるが、これについての研究は古くから行われ、様々な種類の膜、イオン種について調べられている。Yamane⁴³⁾は市販の陽イオン交換膜を用いて選択透過係数の測定を行うと共に、限界電流密度の測定を行っている。また、Kitamoto et al.¹⁹⁾は膜を介したイオンの物質移動を無次元数を用いて解析し、選択透過係数の推算式を提出している。さらに、Hamochi¹⁰⁾、Ohya et al.²⁹⁾も理論解析を行い選択透過係数に及ぼす操作条件の影響を検討している。その後も多くの研究者により選択透過係数の測定が行われ、Dohno et al.⁶⁾はハロゲン類について、Azumi et al.³⁾、Mandersloot²⁴⁾は銅イオンについて測定を行っている。しかし、選択透過係数の値は、操作条件によって変化する。これは、選択透過係数の定義が Eq. (1-1) で表されるようなバルクの初期濃度のみで評価されているためである。

$$T_A^B = \frac{J_B C_{0,A}}{J_A C_{0,B}} \quad (1-1)$$

T_A^B : 選択透過係数, J_A : A成分の膜透過速度,
 J_B : B成分の膜透過速度, $C_{0,A}$: A成分の初濃度
 $C_{0,B}$: B成分の初濃度

そのため、イオンの選択透過性に与える操作条件の影響が全て選択透過係数に含まれることになる。また、選択透過係数は本来、二成分の膜透過の難易性を表すパラメータであるため、溶液内に存在する各イオン種の膜透過速度をすべて推算することは困難である。しかし実際には、電気透析法におけるイオンの移動特性をモデル化した研究の多くは選択透過係数を用いたものであり、さらに錯体や両性電解質などが含まれる複雑なイオン種を対象にしたイオンの膜透過特性については実験的あるいは定性的な検討のみしか行われていないのが現状である。

したがって、電気透析法を分離装置としての応用を計る場合、各イオン種の膜透過速度の推算にあたっては、従来の2成分を対象にして求められた選択透過係数を用いた手法ではなく、溶液内に存在するすべてのイオン種を考慮に入れ、多種多様な成分に対しても適用ができるモデルの構築が重要である。さらに、このモデルは工学的に意味を持

つパラメータを用い、かつ簡素化されたモデルであることが望まれる。

1. 3 本論文の目的

1. 2節において、従来から行われている選択分離の例及びその解析方法を中心に問題点を述べたが、電気透析法による選択的な分離を達成するためには溶液に第3成分を添加して選択性を向上させる操作は不可欠であると思われる。そのため、錯体あるいは両性電解質などを含む複雑なイオン種が存在する系で電気透析を行い操作条件とイオンの膜透過特性の関係を明らかにする必要があるとあり、あわせて、プロセス構築の基礎となる膜透過速度に与える各種操作条件の影響を定量的に評価し、かつ複雑な系にも対応ができるモデルの構築を行う必要があると考えられる。

そこで本論文では、電気透析法による選択分離を行なうにあたって、錯化剤のマスキング効果を利用した分離法、金属置換反応速度の差を利用した電気透析法、あるいは電気透析法による両性電解質の分離をとりあげ、それぞれの分離法について分離プロセスの設計の基礎となる膜透過特性に及ぼす操作条件の影響を定量的に明らかにすることを目的とした。

1. 4 本論文の概要

本論文の具体的な内容は以下の通りである。

第1章では、電気透析法による分離技術の現状およびイオンの膜透過特性の評価について概説するとともに、本研究の目的と概要を述べた。

第2章では、錯化剤を添加した系におけるイオンの膜透過特性を明らかにすることを目的として、難分離性金属の一つである希土類金属を用いて電気透析を行い、錯化剤存在下における膜透過特性に与える錯化剤の濃度、種類、pHなどの操作条件の影響について検討を行った。また、得られた結果を基に、錯化剤の解離平衡、イオン交換平衡および膜内の拡散を考慮したモデルにより解析を行い、錯化剤を用いた場合におけるイオンの透過特性を明らかにした。

第3章では、溶液側に第3成分を添加する方法として、反応を用いる方法を電気透析法に応用し、ニッケル-コバルト-EDTA錯体あるいは希土類金属-EDTA錯体からの金属の回収および多成分金属の相互分離を行った。またさらに、分離特性に大きく影響を与える金属置換反応速度を測定し定式化を行うとともに、金属置換反応速度および膜内の透過速度を考慮したモデルを提出し、実験結果の説明を試みた。

第4章では、溶液内で複雑な荷電状態を示す両性電解質の一種であるアミノ酸の電気透析をとりあげ、はじめにアミノ酸の膜への収着特性を明らかにすると共にイオン交換平衡のモデルを提出した。また、溶液側のpHを変えることにより3種類のアミノ酸のイオン種を変化させて電気透析を行い、3種類のアミノ酸の相互分離を行った。さらに、イオン交換平衡ならびに膜内の拡散を考慮したモデルにより解析を行った。

第5章は本論文の総括である。

引用文献

- 1) Adhikary, S., P. K. Narayanana and S. K. Thampy : *Desalination*, 84,189 (1991)
- 2) Adhikary, S., U. K. Tipnis and W. P. Harkare : *Desalination*, 71, 301 (1989)
- 3) Azumi, K. and A. Yoneda : *Bull. Soc. Sea Water Sci. Japan*, 32, 323 (1979)
- 4) Bobreshova, O. V. : *Elektrokhimiya*, 19, 1688 (1983)
- 5) Bril, K. and S. Bril : *J. Phys. Chem.*, 63, 256 (1959)
- 6) Dohno, R., K. Takada, T. Hakushi, T. Azumi and S. Takashima : *Bull. Soc. Sea Water Sci. Japan*, 27, 216 (1973)
- 7) Forssell, P., K. Kontturi and A. Ekman : *Acta Chem. Scand. Ser. A*, A39,279 (1985)
- 8) Greben, V. P., V. L. Latskov, N. Y. Kovarskii and I. G. Rodzik : *Elektrokhimiya*, 22, 175 (1986)
- 9) Hamano, T., P. B. Chebi and L. Gerdes : *Desalination*, 96, 23 (1994)
- 10) Hamochi, S. : *Bull. Soc. Sea Water Sci. Japan*, 24, 25 (1970)
- 11) Hasegawa, I., H. Kobayashi, S. Matsumoto and M. Mukai : *Hyoumengijutu*, 33, 408 (1982)
- 12) Hiraoka, Y., A. Tomisawa, T. Oguchi, E. Suzuki and M. Koutake : *Kagakukougaku ronbunshu*, 17, 1006 (1991)
- 13) Hsu, T. A. : *Int. Sugar J.*, 88, 187 (1986)
- 14) Huang, T. C. and I. Y. Yu : *J. Membr. Sci.*, 35, 193 (1988)
- 15) Huang, T. C. and D. H. Chen : *J. Chem. Tech. Biotech.*, 55, 191 (1992)
- 16) Ishimaru, N. : *Desalination*, 98, 485 (1994)
- 17) Juda, W. and W. A. McRee : *J. Am. Chem. Soc.*, 72,1044 (1950)
- 18) Kawahara, T. : *Desalination*, 96, 341 (1994)
- 19) Kitamoto, A. and Y. Takashima : *J. Chem. Eng. Japan*, 3, 54 (1970)
- 20) Kuroda, O., H. Matsuzaki and S. Takahashi : *Kagakukougakuronbunshu*, 8, 240 (1982)
- 21) Lavrova, Z. D. : *Teor. Prakt. Sorbtionnykn Protesessov*, 14, 119 (1981)
- 22) Ludwig, H. and H. Kipping : *Tech. Mitt.*, 78, 625 (1985)
- 23) Ma, Z. et al. : *Youkuangye*, 4, 21 (1985)
- 24) Mandersloot, W. G. B. : *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 1442 (1964)
- 25) Markovar, V. et al. : *Plat. Surf. Finish.*, 68,66 (1981)
- 26) Matsuyama, H., K. Fujii and M. Teramoto : *J. Chem. Eng. Japan*, 24, 253 (1991)

- 27) Michaelis, A. S. and R. M. Miecka: *J. Phys. Chem.*, **65**, 1765 (1961)
- 28) Nomura, Y. et al.: *J. Ferment. Bioeng.*, **71**, 450 (1991)
- 29) Ohya, H., Y. Toyonaga, K. Shimada and Y. Negishi: *Nihonkaisuigakkaishi*, **39**, 144(1985)
- 30) Rao, R. et al.: *J. Membr. Sci.*, **46**, 215 (1989)
- 31) Rubinstein, I., E. Staude and O. Kedem: *Desalination*, **69**, 101(1988)
- 32) Simons, R.: *Electro. Chem. Acta.*, **30**, 275 (1986)
- 33) Simons, R. G.: *Food Technol. Aust.* **34**, 204(1982)
- 34) Suga, K., T. Sorai, S. Shioya and F. Ishimura: *J. Chem. Eng. Japan*, **26**, 709(1993)
- 35) Tanaka, Y.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **82**, 2065(1986)
- 36) Tison, R. P. and Y. M. Mikhail: *J. Membr. Sci.*, **11**, 147(1982)
- 37) Tomida, T., T. Ikawa and S. Masuda: *J. Chem. Eng. Japan*, **26**, 575(1993)
- 38) Valcovr, H. C.: *Proceedings of Int. Congr. Desalin. Water Re-use*, **1**, 629(1981)
- 39) Wallace, R. M.: *I. E. C. Proc. Des. Dev.*, **6**, 423(1967)
- 40) Wzorek, W. and F. V. Kosokowski: *Acta Aliment. Pol.*, **9**, 53(1983)
- 41) Xus, D. et al.: *Desalination*, **62**, 251(1987)
- 42) Yamamoto, K., A. Ishizaki and P. F. Stanbury: *J. Ferment. Bioeng.*, **76**, 1511(1993)
- 43) Yamane, R., T. Sata, Y. Mizutani and Y. Onoue: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2741(1961)
- 44) Yen, Y. H. and D. H. Chen: *Food and Bioproducts Processing*, **69**, 200(1991)
- 45) Zelikman, A. N. *Tsvetn. Met.*, **3**, 56(1986)
- 46) Zhang, S. T. and K. Toda: *J. Ferment. Bioeng.*, **77**, 288(1994)
- 47) Zhang, S. T., H. Matsuoka and K. Toda: *J. Ferment. Bioeng.*, **75**, 276(1992)
- 48) 特開昭 60-255117
- 49) 特開昭 61-11995
- 50) 特開昭 62-30742
- 51) 特開昭 56-118

第2章 錯化剤のマスキング効果を利用した電気透析法による希土類金属の相互分離及び群分離^{10,11,12,13,14,15)}

2.1 緒言

希土類金属は蛍光体、磁性体、光学レンズ、セラミクス材料など先端材料の添加剤として用いられ、これらの多くの場合高純度希土類金属単体として利用されている。また工業用としても広く使われており、極寒地の天然ガス輸送に使用する大口徑耐寒性鋼管や石油精製用触媒などには、ランタンやセリウムの混合物が用いられ、その需要は比較的多い。このような希土類金属を化学的方法で分離しようとする、性質が似ているため難しく、現在、分別沈殿法、イオン交換法、溶媒抽出法などで多くの工程を経ながら行われている。

ところで、イオンの分離・濃縮を行う電気透析法は簡便で連続操作も可能でありさらに多段操作が可能であることから海水の脱塩²⁾、ホエーの脱灰⁷⁾など工業的に多用されているが、希土類金属の相互分離に利用した例¹⁾はほとんど見あたらない。これは電気透析法に用いられるイオン交換膜の選択性が異符号のイオン間では高いが、同符号のイオン間、特に性質が似ている希土類金属イオン間では低いと考えられる。そのため、イオン交換膜を用いた場合でもあらたな選択性を付与する必要があると考えられる。

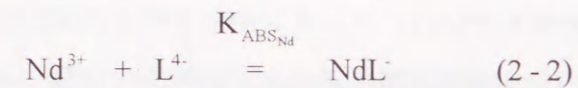
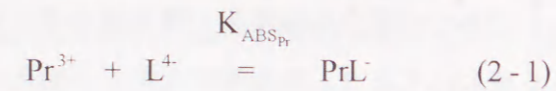
そのような観点から、Bril et al.¹⁾は混合希土類金属水溶液に錯化剤であるEDTAを添加し、その溶液を陽イオン交換膜と陰イオン交換膜で交互に仕切られた電気透析槽を用いて透析を行い、トリウムとネオジウム、ランタンなどの分離を試みている。しかし、用いられたイオン交換膜の性能が低いと錯体を形成した希土類金属イオンも膜を透過し電気泳動による実験結果とほぼ同等の結果を得ている。また、分離に及ぼす操作条件の影響についての詳細な検討はされておらず、さらなるデータの蓄積ならびに工学的な解析が望まれる。

そこで本章では、錯化剤を添加した系におけるイオンの膜透過特性を明らかにすることを目的として、難分離性金属の一つである希土類金属をとりあげ、錯化剤のマスキング効果を利用した電気透析法における希土類金属間の相互分離あるいは群分離特性に与える操作条件の影響を検討する。さらに、本手法におけるイオンの移動に関し

でモデル解析を行い実験および理論の面からの検討を加える。

2. 2 分離の原理

Fig. 2-1 に錯化剤を用いた電気透析法におけるイオンの移動の模式図を示す。プラセオジムとネオジムの混合溶液に EDTA を加えると Eqs.(2-1),(2-2)の錯形成反応が生じ、希土類金属の一部は錯体を形成し、負の荷電を有する錯イオンまたは、錯体を形成していないフリーな希土類金属イオンとして存在する。



また、希土類金属間では錯体の安定度定数に差があるため、錯体を形成する希土類金属イオンの濃度に差が生じる。したがって、この様な系で電気透析を行うと、錯体を形成していない希土類金属イオンは陽イオン交換膜を介して陰極側のストリップ室へ透過し、また錯体を形成した希土類金属イオンは分子量が大きいので、陰イオン交換膜を透過せずに脱塩室内に残る。このとき、膜の選択性とフリーな希土類金属イオンの濃度の違いにより、希土類金属イオンが選択的に分離されるものと考えられる。

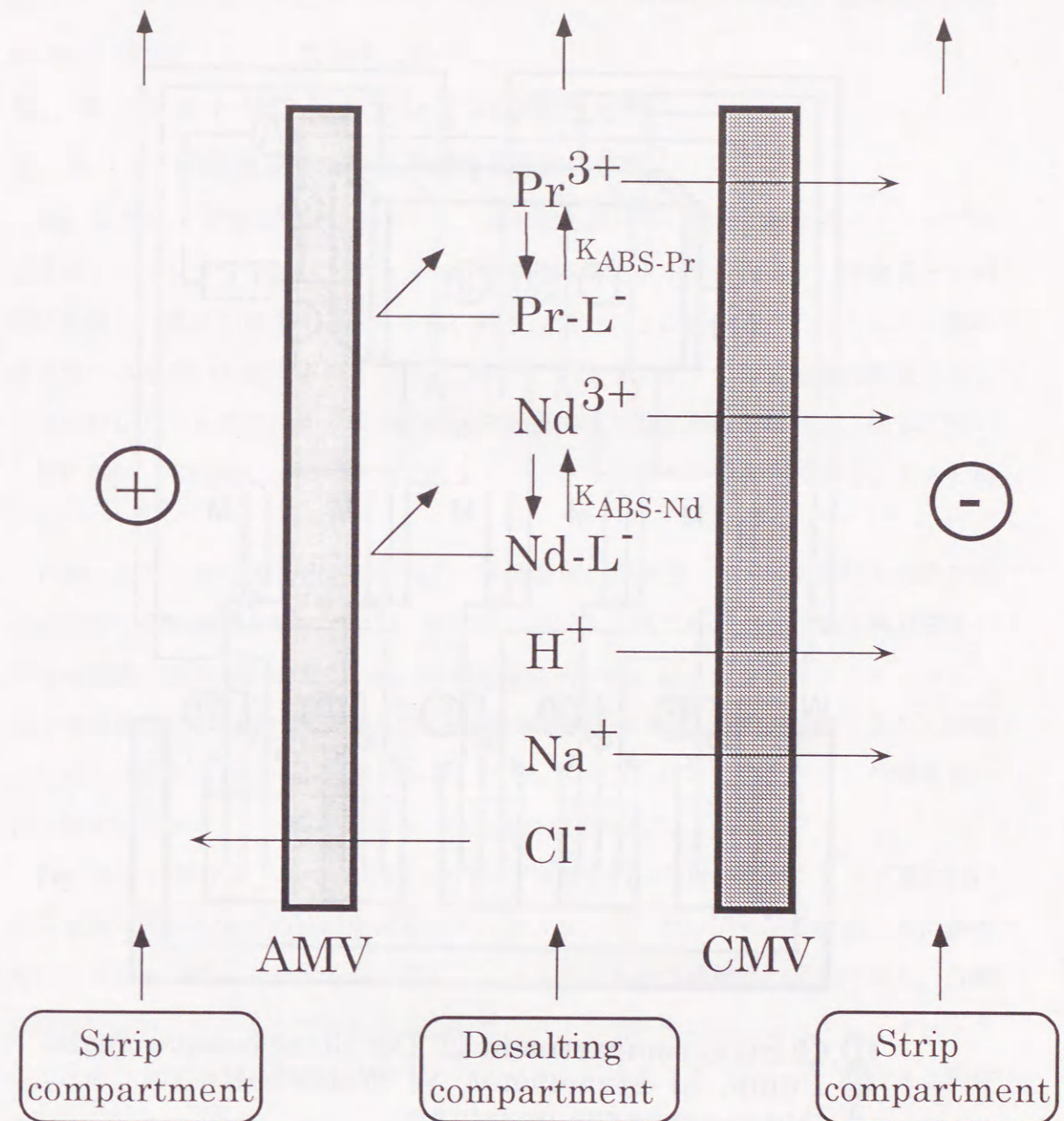
2. 3 実験方法

2. 3. 1 実験装置及び方法

Fig. 2-2 に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、各室はそれぞれ旭硝子社製陽イオン交換膜“SELEMION CMV”，陰イオン交換膜“SELEMION AMV”で交互に仕切られている。また、膜の有効面積は $5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ ，膜間距離は9 mm である。実験は、溶液温度25°C，液流速を0.19 m/sとし水の解離が生じる限界電流密度以下の一定の電流密度¹⁴⁾で行った。分析は希土類金属イオンに関しては逆相クロマトグラフィー，ナトリウムイオンに関しては原子吸光法で行った。

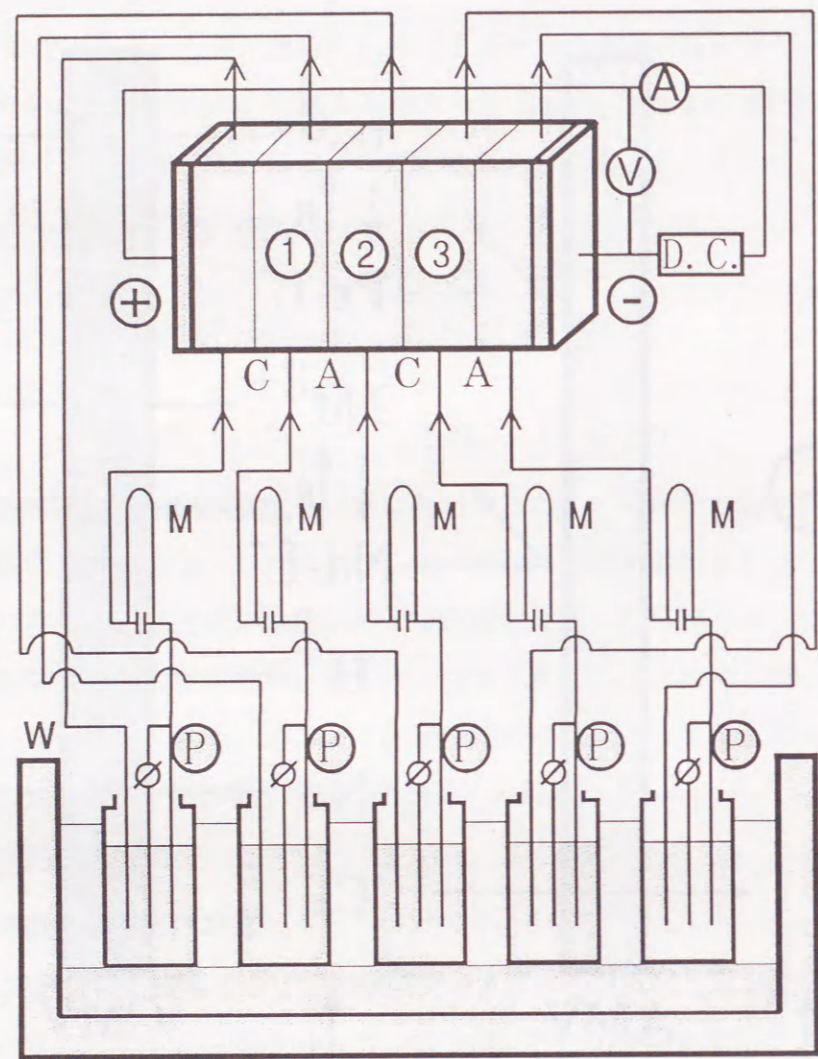
2. 3. 2 試料

実験に用いた希土類金属試料は塩化ランタン，塩化イットリウム，塩化プラセオジム及び塩化ネオジムであり，これらは酸化物から調製¹⁵⁾した。錯化剤としてはEDTA(エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム塩)あるいはDTPA(ジエチレントリアミン5酢酸)を用い，比較のために有機



AMV: anion-exchange membrane
CMV: cation-exchange membrane

Fig. 2-1 Ionic transport across ion-exchange membranes in the presence of a complexing agent.



①, ③ Strip compartment ② Desalting compartment
 P Pump, M Manometer, W Water bath
 A Anion-exchange membrane
 C Cation-exchange membrane

Fig.2-2 Experimental apparatus for electrodesialysis

酸の一つである乳酸も用いた。また、濃縮室には 30 mol/m^3 の塩酸を、電極室には 30 mol/m^3 の塩化ナトリウム水溶液を用いた。

2. 4 イットリウムとランタンの相互分離

2. 4. 1 膜透過速度に与える錯化剤種類の影響

Fig. 2-3 に、実験結果の一例として、錯化剤を用いない場合におけるストリップ室に透過するランタンとイットリウムの濃度の経時変化を示す。図より、両金属とも時間に比例して濃度が増加するが、分離の程度は低いことがわかる。これらより、膜の選択性のみを用いた電気透析法ではイットリウムとランタンの相互分離は困難であることがわかる。そこで、次に溶液に錯化剤を添加して電気透析を行った。なお、用いた錯化剤は、有機酸の一つである乳酸とアミノポリ酢酸系の錯化剤であるEDTAを用いた。

Table 2-1 に錯化剤を用いない場合、乳酸を用いた場合、EDTAを用いた場合の膜透過速度と分離係数を示す。なお、錯化剤を用いる実験では、全希土類金属の濃度の半分の濃度の錯化剤を加えた。表より錯化剤を用いない場合、ランタンとイットリウムの分離係数は1.4程度であるのに対し、乳酸を用いた場合には1.3程度であり、分離能の向上は認められないことがわかる。一方、EDTAを用いた場合には、分離係数は15.5程度まで増加し、分離能の明らかな上昇が認められた。

Fig. 2-4 に錯化剤として EDTA を用いて実験を行った場合のストリップ室における各金属イオンの濃度の経時変化を示す。図より、ランタンが時間の経過と共に優先的にストリップ室へ透過するのに対し、イットリウムの透過量はわずかであり、分離が良好に進行していることがわかる。また、ストリップ室には、ランタン、イットリウムの他に EDTA から解離したナトリウムイオンも透過する。しかし、EDTA と錯体を形成した希土類金属イオンのアニオン交換膜を介した透過は認められなかった。このような結果は、主にランタンとイットリウムの EDTA に対する安定度定数の違いにより生じるものと考えられる。そこで、以降の実験では錯化剤として EDTA を用いて実験を行った。

2. 4. 2 分離係数に与えるEDTA濃度の影響

Fig. 2-5にEDTA濃度とランタンとイットリウムの膜透過速度の関係を示す。EDTA濃度を増加させた場合、イットリウムのフラックスは急激に低下するが、ランタンのフラックスはあまり低下しないことがわかる。一方、イットリウムに対するラ

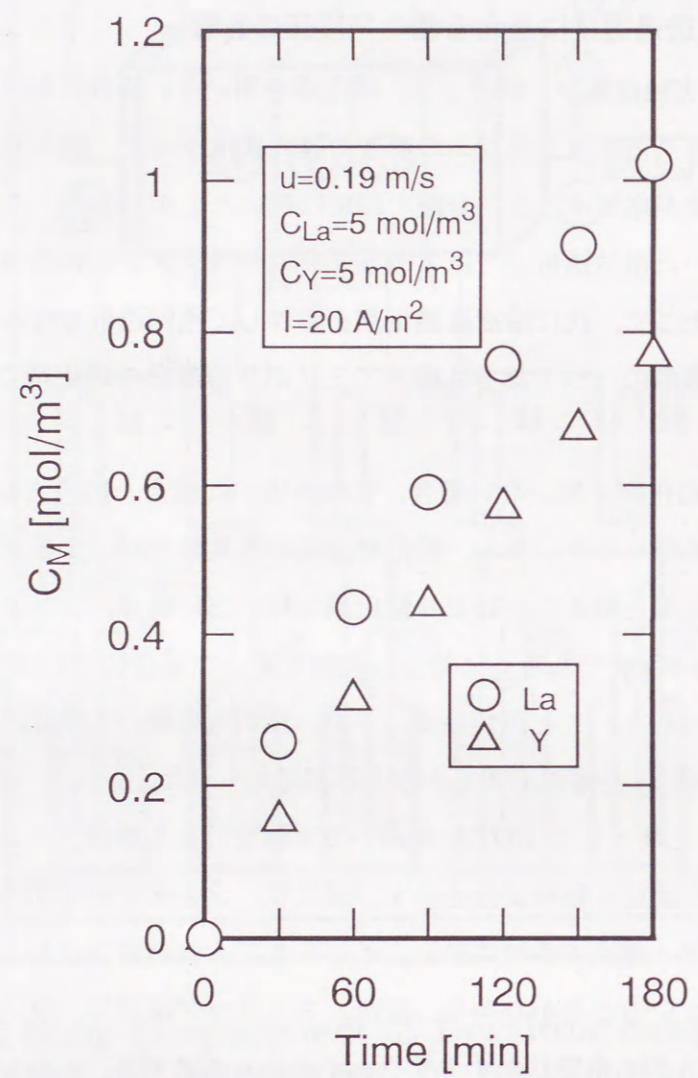


Fig.2-3 Time course of concentrations of yttrium and lanthanum in the absence of complexing agent.

Table 2-1 Flux and separation factor in the presence of complexing agent

Desalting solution	Flux $\times 10^6$ [mol/m ² s]		
	J_Y	J_{La}	J_{La}/J_Y
Y+La	2.70	3.73	1.38
Y+La+Lactic acid	2.66	3.44	1.29
Y+La+EDTA	0.22	3.42	15.5

Conditions: $C_Y=C_{La}=5 \text{ mol/m}^3$, C_{Lact} , $C_{EDTA}=5 \text{ mol/m}^3$, $pH=3$

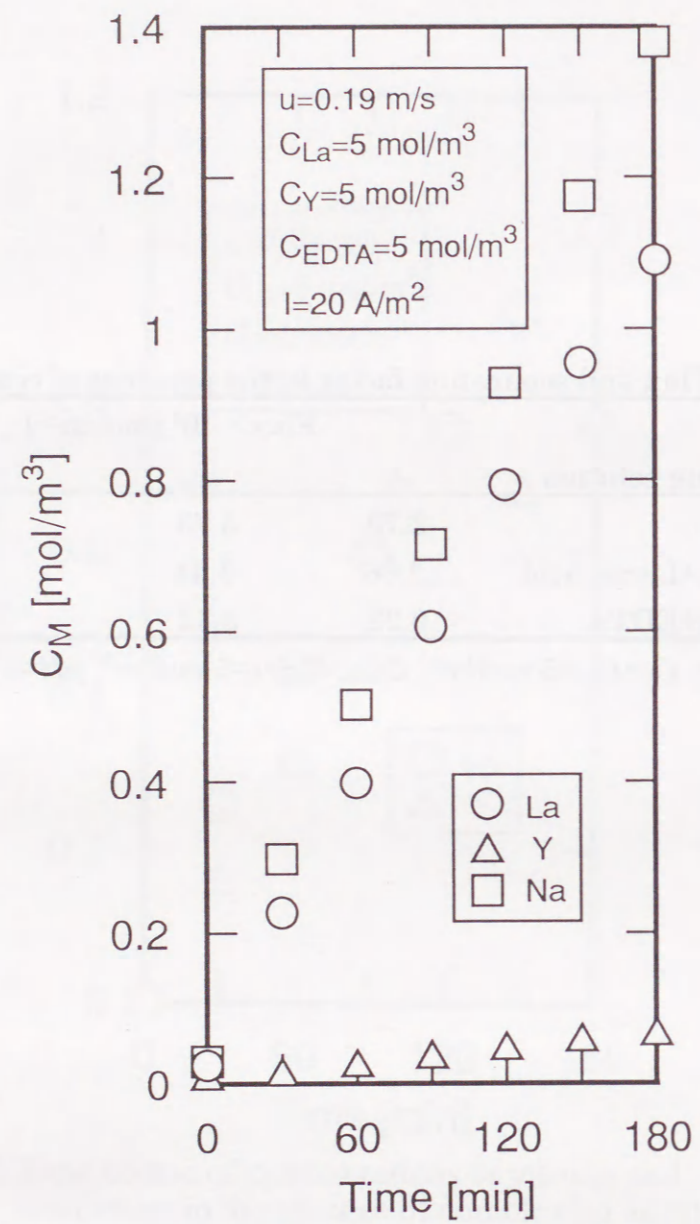


Fig.2-4 Time course of concentrations of ions in the presence of EDTA.

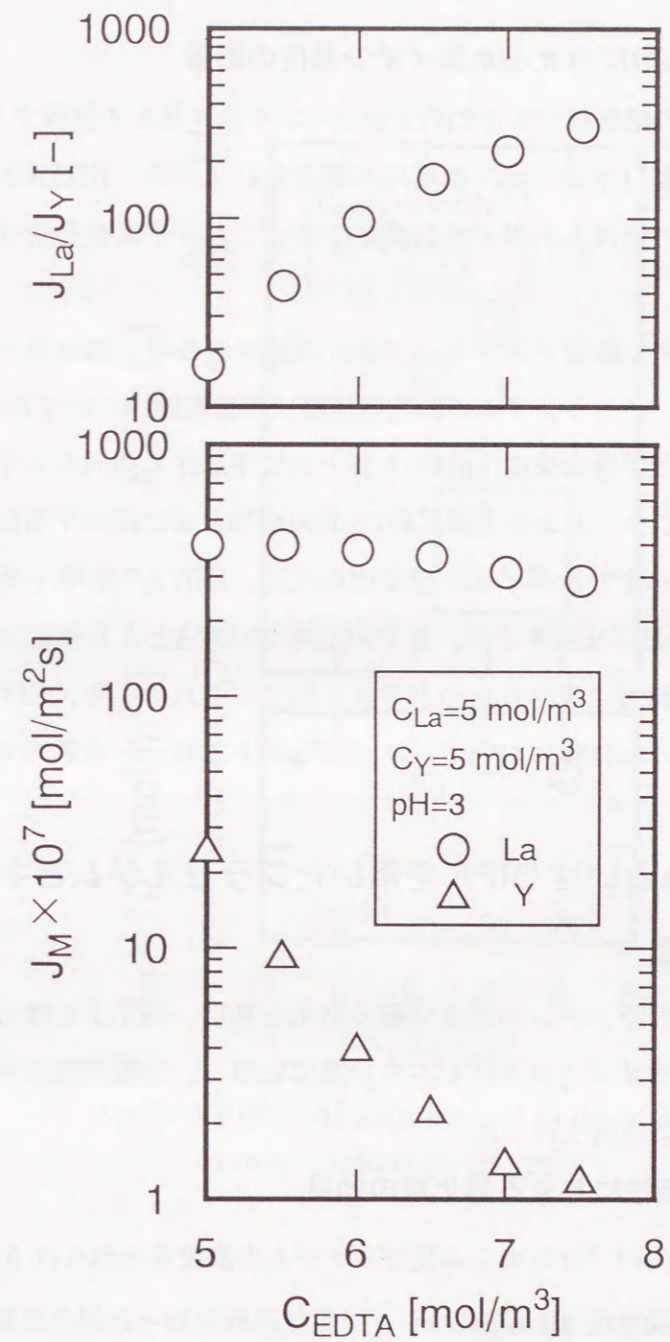


Fig.2-5 Effect of EDTA concentration on fluxes and separation factor.

ランタンの分離係数はEDTAの濃度の増加と共に増加し、EDTAの濃度が8 mol/m³以上では400以上を示すことがわかる。これは、EDTAに対する安定度定数がランタンに比ベトリウムの方が大きいため、イットリウムが優先的に錯化されたことによるものと考えられる。

2. 4. 3 分離係数に与える水素イオン濃度の影響

アミノポリ酢酸系の錯化剤であるEDTAはカルボキシル基を4個有する。そのため、カルボキシル基の解離は水素イオン濃度の影響を受けるため、EDTAと錯体を形成する希土類金属イオンの濃度も水素イオン濃度によって大きく影響を受けるものと考えられる。

Fig. 2-6に水素イオン濃度とストリップ室に透過する各希土類金属イオンの膜透過速度との関係を示す。イットリウムの膜透過速度は実験範囲内のいずれのpHにおいても低い、ランタンの膜透過速度はpHの上昇と共に増加する傾向を示す。そのため、イットリウムに対するランタンの分離係数はpHの増加と共に増加する傾向を示している。このような膜透過速度の水素イオン濃度依存性は、EDTAの解離平衡に起因するものと考えられ、特にpHが2以上では、希土類金属はEDTAとより安定な錯体を形成し、錯化剤添加の効果が顕著に現れたものと考えられる。これらより、EDTAを用いたランタンとイットリウムの分離においては、pHが2以上で行うと効果的であると考えられる。

2. 5 EDTAあるいはDTPAを用いたプラセオジムとネオジムの相互分離

先のイットリウムとランタンの相互分離の結果を基に、同手法を難分離性希土類金属の一つであるプラセオジムとネオジムの分離に応用し、分離特性に与える操作条件の影響についてさらに検討を行った。

2. 5. 1 分離特性に与える錯化剤の効果

Fig. 2-7に脱塩室内のプラセオジム及びネオジムの濃度をそれぞれ5 mol/m³、溶液のpHを3とし、電流密度20 A/m²のもとで電気透析を行った場合の濃縮室③側希土類金属イオン濃度の経時変化を示す。プラセオジム、ネオジムとも濃度は時間に比例して増加するものの、分離はほとんど行われぬ。この結果より、プラセオジムとネオジムの膜に対する選択性の違いはほとんど認められず、膜の選択性を利用しただけ

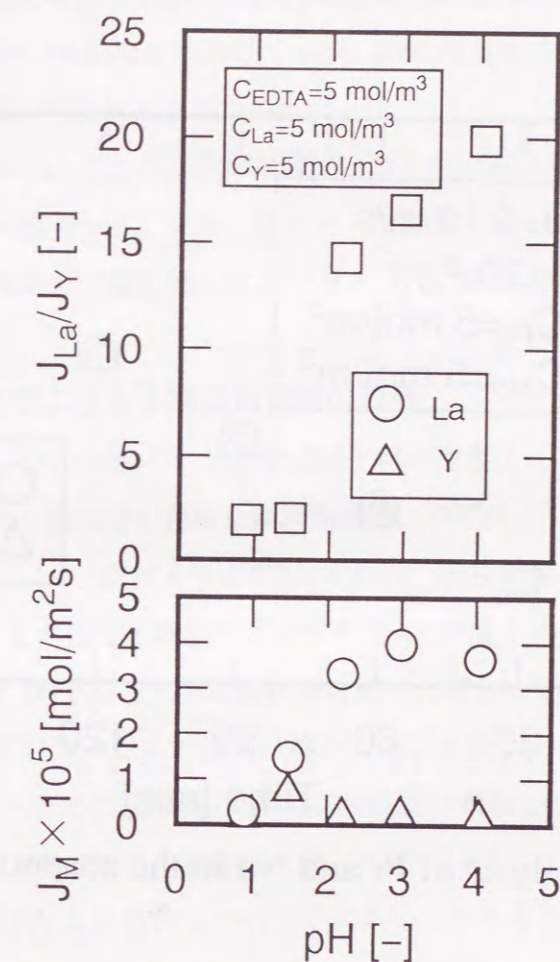


Fig.2-6 Effect of solution pH in desalting compartment on fluxes.

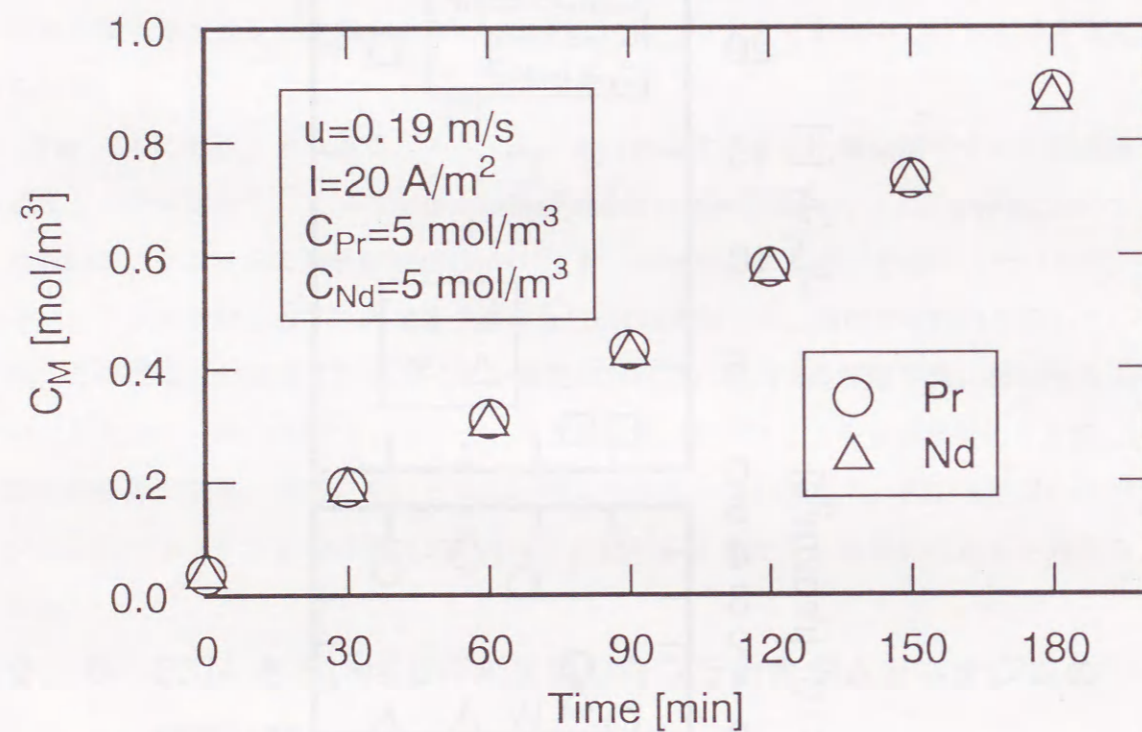


Fig.2-7 Electrodesialysis of Pr and Nd in the absence of complexing agent.

では両希土類金属の相互分離は困難であることがわかる。

これに対して錯化剤を用いた場合の実験結果の一例を Fig. 2-8 に示す。図は、錯化剤として EDTA を用い、Fig. 2-7 と同一実験条件下で電気透析を行った場合の濃縮室③における各金属イオン濃度の経時変化を示したものである。図中の実線は後に述べるモデル解析による推算値である。図によれば、錯化剤を用いた場合には、プラセオジムとネオジムの濃度に明確な差がみられ、分離が行われることがわかる。これは錯化剤として DTPA を用いた場合でも同様であり、錯化剤を用いることによりプラセオジムとネオジムの分離が可能になった。

なお、Fig. 2-3 に見られるように濃縮室③には希土類金属と共に EDTA からのナトリウムイオンがかなり透過する。また、陰イオン交換膜を通して濃縮室①に透過する陰イオンは希土類金属からの塩化物イオンと考えられ、錯化剤および金属錯体の透過は見られなかった。

2. 5. 2 分離特性に与える錯化剤濃度の影響

次に、錯化されていない金属イオン濃度は錯化剤の濃度によっても大きな影響をうけると考えられるため、錯化剤の濃度と膜透過速度との関係について調べた。

Fig. 2-9 は錯化剤として EDTA と DTPA を用い、全希土類金属に対する錯化剤のモル比を 0.50~0.95 まで変えた場合のプラセオジムとネオジムの流束と錯化剤濃度との関係を示す。EDTA, DTPA どちらの錯化剤を用いた場合にも錯化剤の濃度を増加させるとプラセオジム及びネオジムの流束は減少することがわかる。一方、分離の度合いを示すパラメーターである流束比は錯化剤の濃度の増加と共に上昇し、流束比は EDTA で 1.7 程度、DTPA で 2.1 程度まで達した。これはプラセオジムとネオジムの安定度定数の比が EDTA より DTPA のほうが大きいためと考えられる。

2. 5. 3 分離特性に与える水素イオン濃度の影響

錯化されていない金属イオンの濃度は錯体の安定度定数のほか、溶液の pH によっても著しく影響をうける。そこで、錯化剤として EDTA と DTPA を用い、脱塩室溶液の pH を変化させた場合のプラセオジムとネオジムの分離特性を調べてみた。

Fig. 2-10 に脱塩室溶液の pH とプラセオジム及びネオジムの流束との関係を示す。EDTA 及び DTPA どちらの錯化剤を用いた場合でも pH の増加と共に流束も増加することがわかる。また、流束比は pH2 付近まで急激に増加するが、pH2 以上で増加は緩やかになる。これは pH2 以上では加えた錯化剤の大部分が希土類金属イオンと錯体

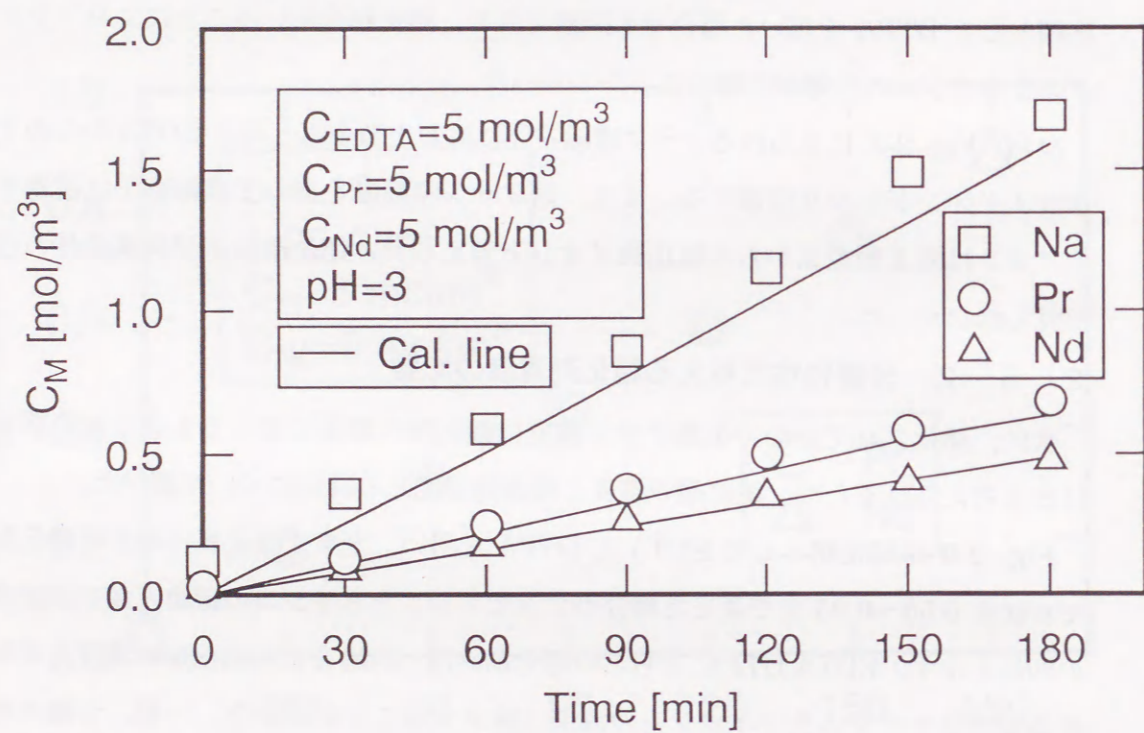


Fig.2-8 Electrodialysis of Pr and Nd in the presence of EDTA.

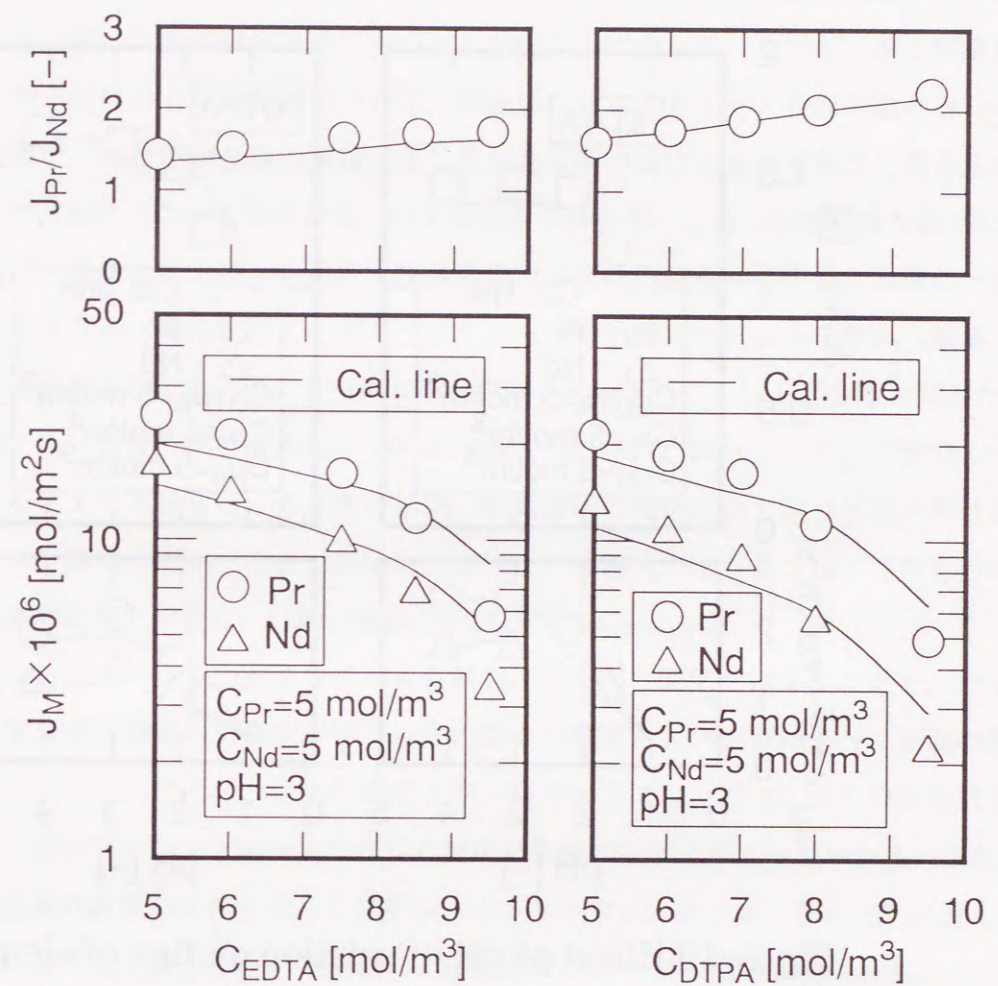


Fig.2-9 Effect of concentration of complexing agents on flux of elements.

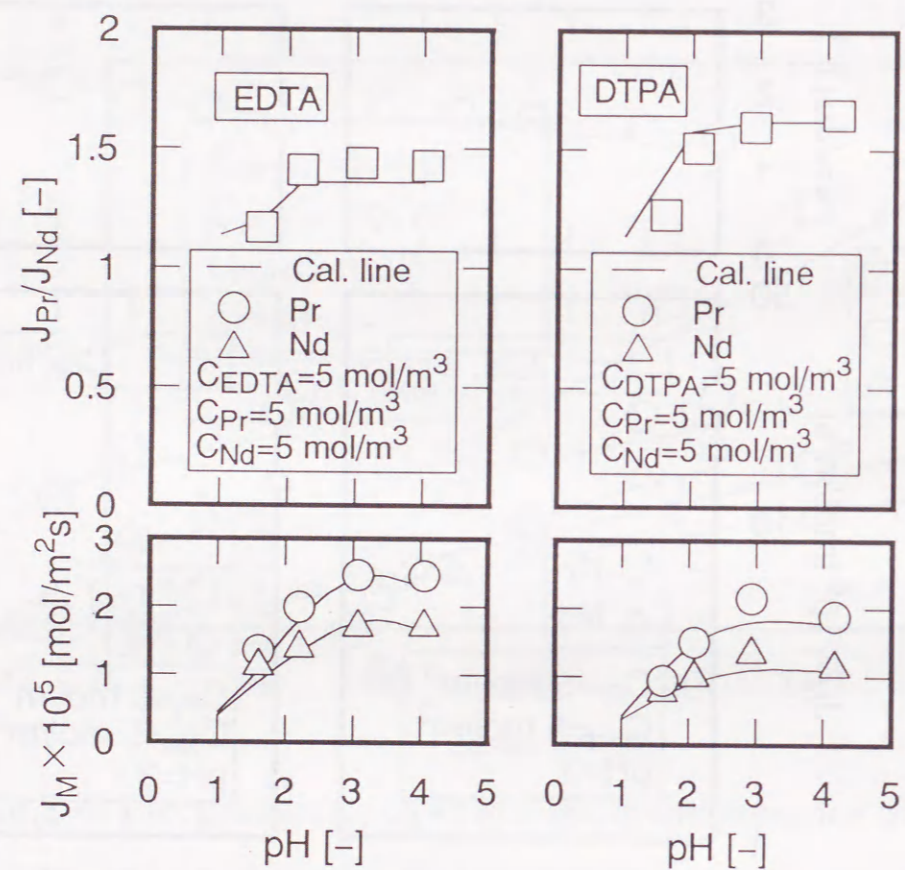


Fig.2-10 Effect of pH of solution on flux of elements.

を形成したためと考えられる。また、EDTA と DTPA の分離能を比較してみると同一の錯化剤濃度の下では、プラセオジウムとネオジウムに対する安定度定数の比が大きい DTPA のほうが優れていることがわかる。

2. 6 軽希土類—中希土類—重希土類金属の群分離

2. 5 までの希土類金属の相互分離の結果より、錯化剤を用いることにより希土類金属の相互分離は比較的良好に進行することが明らかになった。しかし、希土類金属の多岐に渡る需要および原料鉱石中の希土類金属の分布を考えると相互分離のみならず、群分離などの希土類金属の用途に応じた分離技術の確立も重要であると考えられる。そこで、次に、この手法を多成分希土類金属の群分離に応用し分離特性を調べた。

はじめに、軽希土類金属から重希土類金属まで含まれる鉱石を想定した実験の一例として、セリウム（軽希土類）—ガドリニウム（中希土類）—イットリウム（重希土類）の混合溶液から、セリウムと（ガドリニウム—イットリウム）の群分離を試みた。なお実験では、全希土類金属濃度を 10 mol/m^3 、錯化率を 50% として、セリウムの濃度分率を変えて実験を行った。その結果、電気透析の間中、ストリップ室における各金属イオン濃度は時間とともに直線的に増加し、透過流束は 2. 5. 1 で相互分離を行った実験結果と同様に、時間に関係ないほぼ一定値を示した。

Fig. 2-11 にセリウムの濃度分率と各金属種の流束との関係を示す。ここで、セリウムの濃度分率は初期の分率を示す（以降の図中の濃度および分率はすべて初期の値を示す）。図によれば、セリウムの濃度分率が高くなるにつれてセリウムの流束は上昇するが、ガドリニウムとイットリウムの流束は急激に低下することがわかる。また、各希土類金属の流束を比較するとセリウム、ガドリニウム、イットリウムの順に速く、EDTA との安定度定数が小さい金属種ほど透過速度が速くなる傾向が見られる。

Fig. 2-12 は Fig. 2-11 の結果を、セリウムの濃度分率と全希土類金属に対するセリウムの流束比で表したものである。この場合、図中の横軸は脱塩室内の希土類金属の組成を、縦軸は濃縮室内の組成を表している。図によれば、いずれの組成においてもセリウムが選択的に膜を透過し、濃縮室では原液の組成よりも高くなることがわかる。

2. 7 軽希土類金属間の群分離

次に、軽希土類金属の含有量が非常に多い鉱石を想定した実験の一例として、セリウム—ランタン—プラセオジウム—ネオジウム系で軽希土類金属間の群分離を行った。なお実験では、全希土類金属濃度を 10 mol/m^3 、錯化率を 50% として、（セリウム—ラ

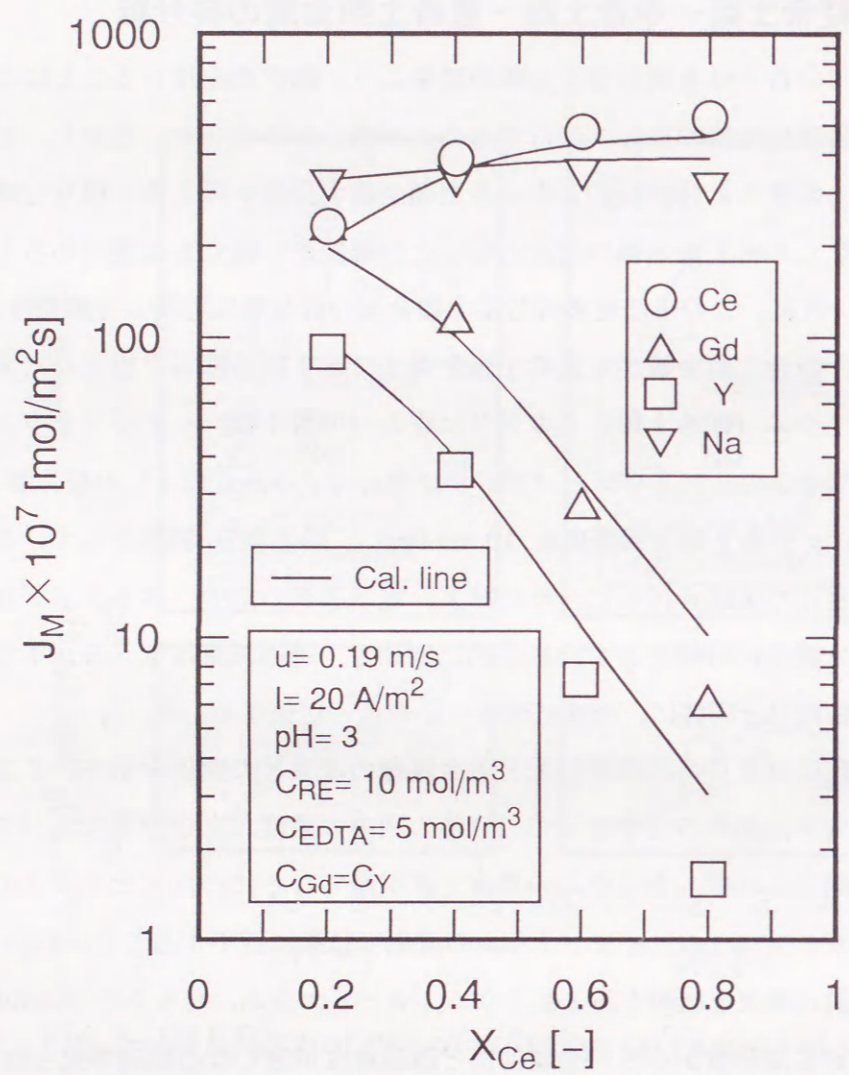


Fig.2-11 Relation between concentration fraction of cerium and fluxes of various elements.

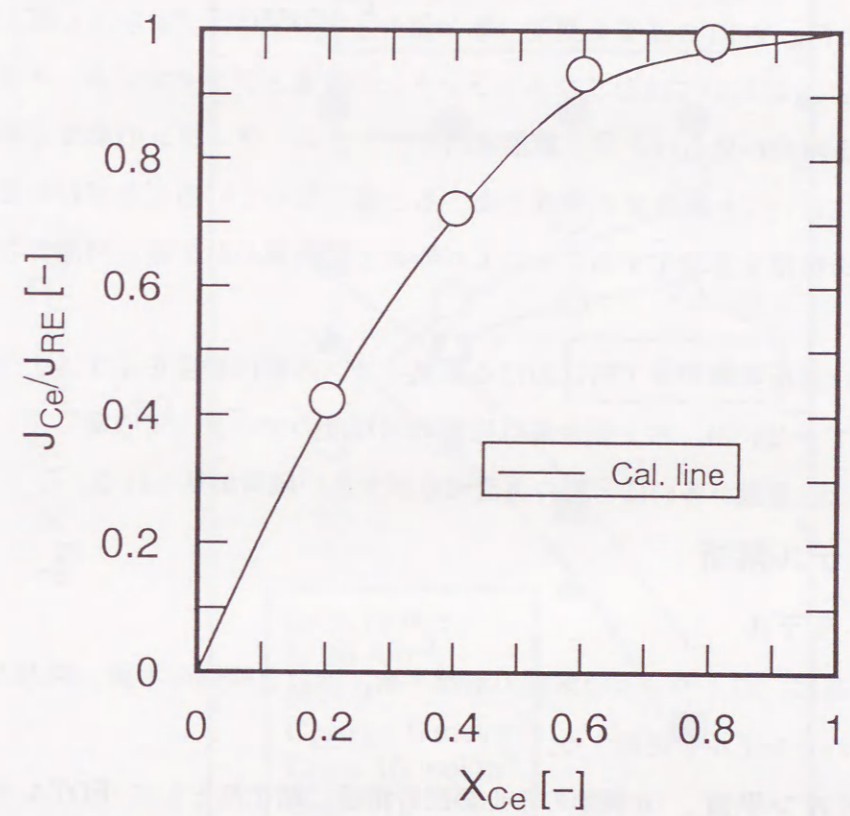


Fig.2-12 Relation between concentration fraction of cerium and flux ratio of cerium. Refer to Fig.2-11 for experimental conditions.

ンタン)と(プラセオジウム-ネオジウム)の群分離を行った。

Fig. 2-13 に、セリウム-ランタンの濃度分率 X_{Ce+La} と、各金属種の流束との関係を示す。濃度分率が高くなるにつれてランタンとセリウムの流束は上昇するが、プラセオジウムとネオジウムの流束は低下する傾向を示す。また、本錯化率においては、濃度分率が低い範囲においてプラセオジウムとネオジウムの流束がランタンとセリウムの流束より高くなる傾向が見られる。

Fig. 2-14 は Fig. 2-13 の結果を濃度分率と流束の比の関係にプロットし直したものである。Fig. 2-13 においてはセリウム-ランタンの流束とプラセオジウム-ネオジウムの流束が逆転する傾向が見られたが、濃縮室内のセリウム-ランタンの濃度分率はいずれの濃度分率においても脱塩室の組成と比べると高くなっていることがわかる。これらより、電気透析槽を多段化することにより軽希土類金属の群分離が可能となることがわかる。

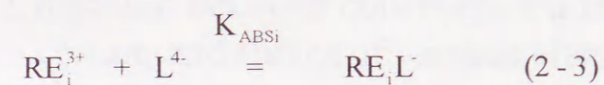
Fig. 2-15 は透析実験の終了時における金属イオンの膜内濃度を示す。ナトリウムの収着は極めて少ないが、希土類金属は比較的同程度のオーダーで収着している。希土類金属間では収着量が多いほど膜の透過流束が大きい傾向が見られる。

2. 8 モデル解析

2. 8. 1 モデル

実験結果を基に、以下のような溶液の解離平衡、溶液と膜間の平衡、膜内の透過速度を考慮にいたったモデルを提案する。

溶液内の錯イオン平衡 n 種類の希土類混合溶液に錯化剤として EDTA を加えた場合、希土類金属イオン i (RE_i) と EDTA (L) との間には次のような錯イオン平衡が成り立つ。¹⁶⁾



ここで RE_iL は希土類金属 i の EDTA 錯体を表す。各希土類金属イオンの濃度は Eq.(2-4) で与えられる。

$$C_{RE_i^{3+}} = \frac{C_{RE_iL}}{K_{ABSi} C_{L^4}} \quad (2-4)$$

また、各化学種の物質収支より Eqs.(2-5),(2-6) が得られる。

$$C_{RE_i} = C_{RE_i^{3+}} + C_{RE_iL} \quad (2-5)$$

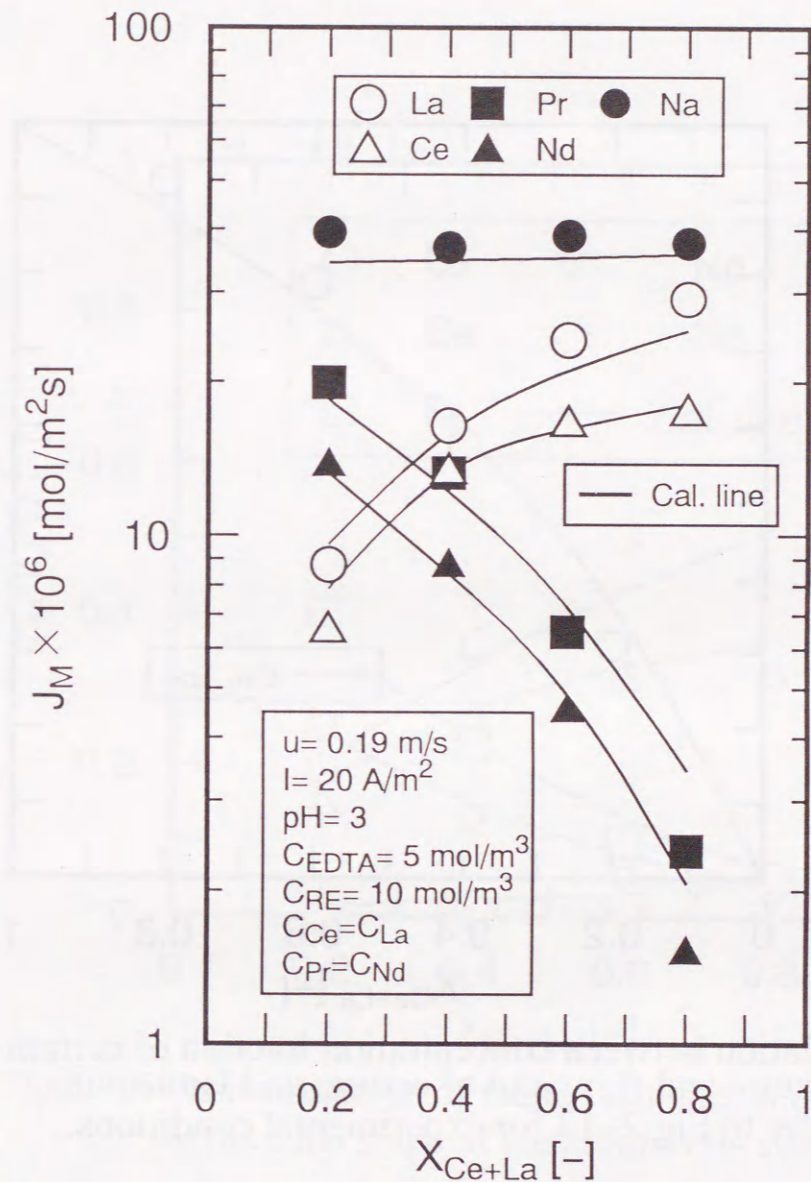


Fig.2-13 Relation between concentration fraction of cerium and lanthanum mixture and fluxes of various elements.

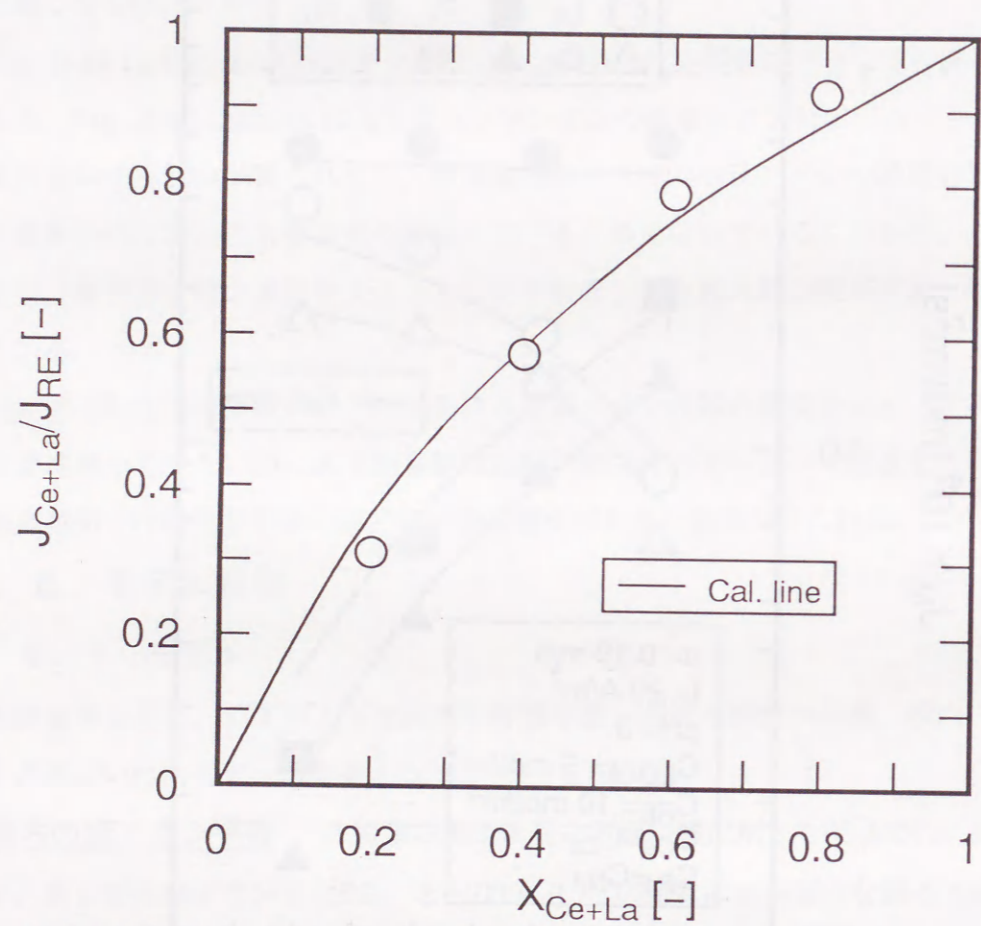


Fig.2-14 Relation between concentration fraction of cerium-lanthanum mixture and flux ratio of cerium and lanthanum. Refer to Fig.2-13 for experimental conditions.

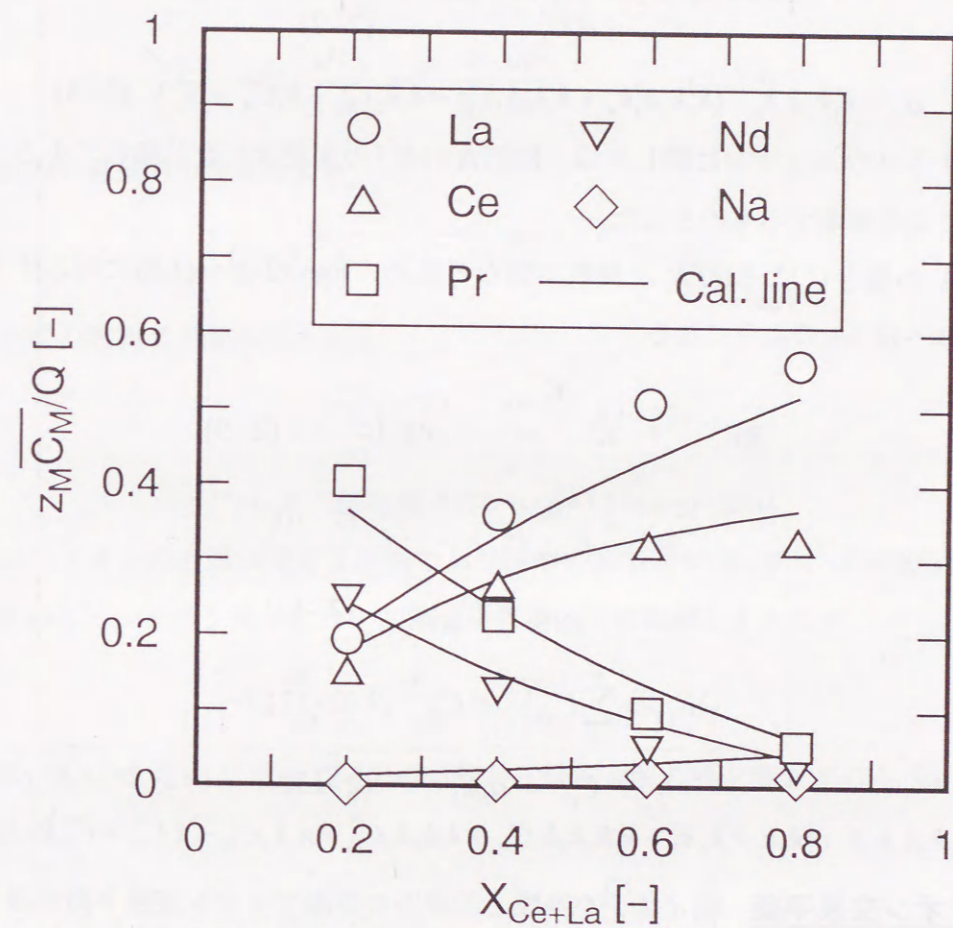


Fig.2-15 Concentrations of metal elements in membrane at the final stage of electro dialysis shown in Fig.2-13.

$$C_{LT} = \sum_{i=1}^n C_{REiL} + C_L \quad (2-6)$$

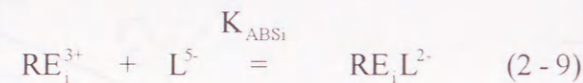
ここで、 C_{LT} は全 EDTA 濃度、 C_L は錯体を形成していない EDTA の濃度である。また、EDTA は四塩基酸であるため、解離平衡は水素イオン濃度に依存する。EDTA が 4 価の陰イオンまで解離するときの解離定数を k_j ($j=1\sim 4$)とすると、完全解離した L^{4-} イオンの濃度は Eqs.(2-7),(2-8)で与えられる。

$$C_{L^{4-}} = \alpha_4 C_L \quad (2-7)$$

$$\alpha_4 = k_1 k_2 k_3 k_4 / (k_1 k_2 k_3 k_4 + k_1 k_2 k_3 C_H + k_1 k_2 C_H^2 + k_1 C_H^3 + C_H^4) \quad (2-8)$$

なお、ナトリウムイオンに関しては、EDTA-ナトリウムの安定度定数が極めて小さいため溶液中で完全解離するものとした。

DTPA の場合には EDTA と価数が異なるため、Eqs.(2-3)~(2-8)に対応する式は Eqs.(2-9)~(2-14)のようになる。



$$C_{RE_i^{3+}} = \frac{C_{REiL^2}}{K_{ABSi} C_{L^5}} \quad (2-10)$$

$$C_{REi} = C_{RE_i^{3+}} + C_{REiL^2} \quad (2-11)$$

$$C_{LT} = \sum_{i=1}^n C_{REiL^2} + C_L \quad (2-12)$$

$$C_{L^5} = \alpha_5 C_L \quad (2-13)$$

$$\alpha_5 = k_1 k_2 k_3 k_4 k_5 / (k_1 k_2 k_3 k_4 k_5 + k_1 k_2 k_3 k_4 C_H + k_1 k_2 k_3 C_H^2 + k_1 k_2 C_H^3 + k_1 C_H^4 + C_H^5) \quad (2-14)$$

膜のイオン交換平衡 陽イオン交換膜と溶液との界面でイオン交換平衡が成り立つとすると、イオン交換平衡実験の結果¹¹⁾より希土類金属イオン、ナトリウムイオン及び水素イオンの溶液濃度と膜内濃度との関係は Eqs.(2-15),(2-16) で与えられる。

$$\bar{C}_{REi} = K_H^{REi} \bar{C}_H^3 \left(\frac{C_{REi^{3+}}}{C_H^3} \right)^{0.8} \quad (2-15)$$

$$\bar{C}_{Na} = K_H^{Na} \bar{C}_H \left(\frac{C_{Na}}{C_H} \right) \quad (2-16)$$

ここで、溶液濃度は本来界面濃度であるが実験を限界電流密度以下の電流密度で行ったこと、及び各希土類金属イオンの St 数⁴⁾が 10^{-4} 程度であることから、膜表面近傍

の境膜内拡散抵抗が無視できると考え、液本体濃度と同一であると仮定した。

透過の基礎式 膜内の各イオン種の透過速度は、Nernst-Planck の式に従うと仮定すると Eqs.(2-17)~(2-19)で与えられる。

$$\bar{J}_{REi} = -D_{REi} \left(\frac{d\bar{C}_{REi}}{dx} + 3\bar{C}_{REi} \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (2-17)$$

$$\bar{J}_{Na} = -D_{Na} \left(\frac{d\bar{C}_{Na}}{dx} + \bar{C}_{Na} \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (2-18)$$

$$\bar{J}_H = -D_H \left(\frac{d\bar{C}_H}{dx} + \bar{C}_H \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (2-19)$$

また、膜内の電的中性条件より

$$Q = 3 \sum_{i=1}^n \bar{C}_{REi} + \bar{C}_{Na} + \bar{C}_H \quad (2-20)$$

また、一定の電流 I が流れるとして

$$I = F \sum_{i=1}^{n+2} (z_i \bar{J}_i) \quad (2-21)$$

($i=1\sim n$:希土類金属イオン, $i=n+1$:Na, $i=n+2$:H)

さらに、イオンの透過は擬定常状態であり膜内の溶質量が溶液内の溶質量に比べて無視できるとし、イオン種 i について電気透析槽内の物質収支をとると

$$-V_F \frac{dC_i}{dt} = V_S \frac{dC_{Si}}{dt} = S \bar{J}_i \quad (2-22)$$

いま、Eq.(2-21)を用いて Eqs.(2-17)-(2-19)から電位勾配の項を消去すると Eq.(2-23) が得られる。

$$\bar{J}_i = -D_i \frac{d\bar{C}_i}{dx} + \frac{z_i D_i \bar{C}_i}{\sum_{i=1}^{n+2} z_i^2 D_i \bar{C}_i} \left(\frac{I}{F} + \sum_{i=1}^{n+2} z_i D_i \frac{d\bar{C}_i}{dx} \right) \quad (2-23)$$

ここで、電流密度が高いことから拡散の影響が無視できると仮定すると Eqs. (2-22),(2-23)を用いて Eqs.(2-24)~(2-26)が得られる。

$$-V_F \frac{dC_i}{dt} = S \frac{z_i D_i \bar{C}_i}{\sum_{i=1}^{n+2} z_i^2 D_i \bar{C}_i} \frac{I}{F} \quad (2-24)$$

$$V_F C_i + V_S C_{Si} = V_F C_{i0} + V_S C_{Si0} \quad (2-25)$$

$$C_i = C_{i0}, \bar{C}_i = \bar{C}_{i0} \quad \text{at } t=0 \quad (2-26)$$

この Eq.(2-24)を Eqs.(2-25),(2-26)の条件のもとで、Eqs.(2-3)～(2-8) (あるいは Eqs.(2-9)～(2-14)) 及び Eqs.(2-15),(2-16) と合わせて解くと、各イオン濃度の経時変化、流束などが得られる。

2. 8. 2 膜内の拡散係数の測定

モデル解析に用いた膜内の拡散係数についてはドナン透析法で得られる膜内の透過速度から算出した¹¹⁾。回分循環型ドナン透析装置を用いて膜内拡散律速となる操作条件で膜透過速度を測定する場合、溶液の濃度差基準の見かけの拡散係数は Eq.(2-27)で与えられる。

$$D_{app} = \frac{1}{(C_M - C_{M,s})} \left(\frac{2D_H D_M}{3D_M - D_H} (\bar{C}_M - \bar{C}_{M,s}) + \frac{(D_M - D_H) D_H D_M Q}{(3D_M - D_H)^2} \ln \frac{3(3D_M - D_H) \bar{C}_M + D_H Q}{3(3D_M - D_H) \bar{C}_{M,s} + D_H Q} \right) \quad (2-27)$$

拡散係数の算出にあたっては、透析実験から溶液の濃度差基準の見かけの拡散係数を定め、その値にあうような膜内の拡散係数を Marquardt 法によって定めた。

Fig. 2-16 に、ドナン透析法によって定めた希土類金属の膜内の拡散係数を水和イオン半径で整理した結果を示す。図より、希土類金属の膜内の拡散係数は水和イオン半径との間に良好な相関関係が見られ、この関係を用いることにより希土類金属の膜内の拡散係数の推算を行った。

2. 8. 3 解析結果

2. 8. 1のモデルにおいて $n=2$ ($i=1:Pr, i=2:Nd$)とし Runge-Kutta-Gill 法を用いて数値的に解いた結果を Figs. 2-8 ~ 2-10 中に実線で示す。また、計算に用いた各パラメータの数値を Tables 2-2,2-3 に示した。なお、希土類金属イオンの膜内拡散係数は推算式¹³⁾から求めた値を用い、イオン交換平衡定数については、Na, La, Yを除き、Fig.2-15 のイオン交換平衡実験の結果を用いてカーブフィッティングにより求めた値を使用した。

Fig.2-8 はストリップ室に透過する各イオンの濃度の経時変化を計算した一例であるが、錯体を含む多成分系における膜透過の傾向を比較的よく説明している。Fig. 2-9 はプラセオジムとネオジムの流束と錯化剤濃度との関係を示した図であるが、本モデルは実験結果の傾向をほぼ説明づけている。Fig. 2-10 は透過速度及び流束比の pH 依存性を示した図であるが、計算結果は pH が低い領域から pH が 4 付近までにおけ

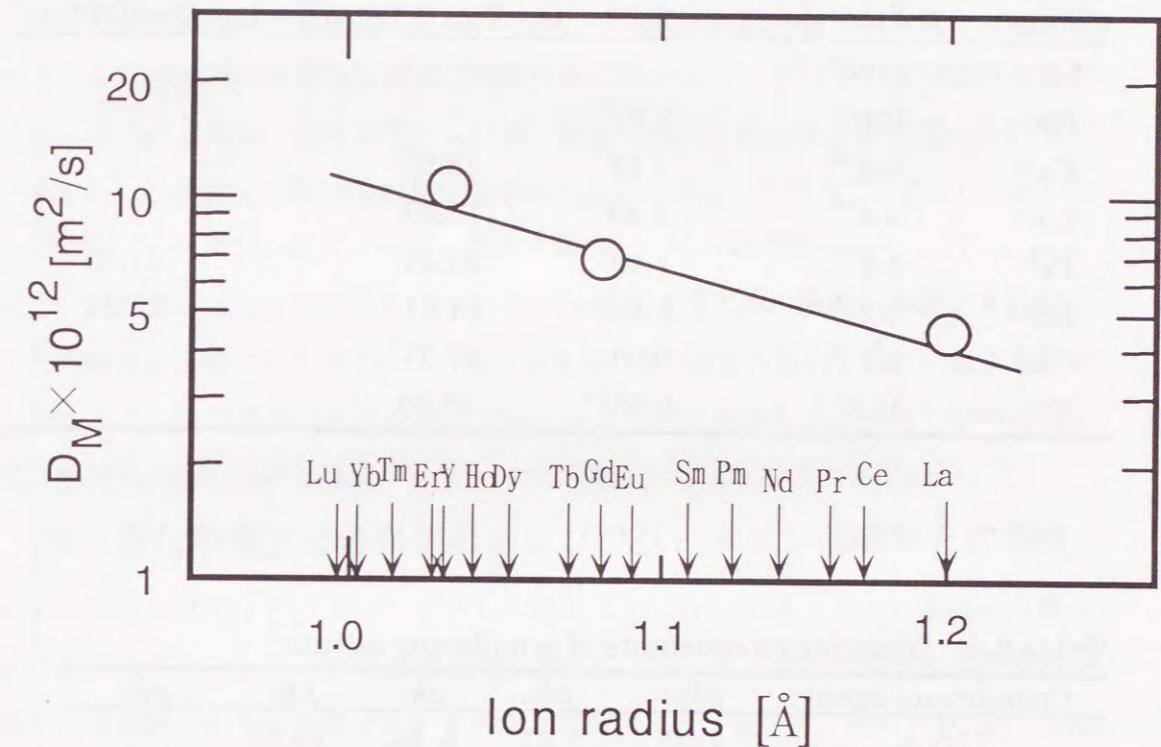


Fig. 2-16 Relation between diffusivity in a cation-exchange membrane and ion radius.

Table 2-2 Parameters used for simulation

Cation	$D \times 10^{13}$ [m ² /s]	K_H^i	$\log K_{ABS}(\text{EDTA})^{(9)}$	$\log K_{ABS}(\text{DTPA})^{(7)}$
H ⁺	1100 ^(5,11)			
Na ⁺	190 ⁽³⁾	1.19 ⁽³⁾		
Ce ³⁺	4.4 ⁽¹³⁾	1.57	15.98	
La ³⁺	4.4 ⁽¹¹⁾	1.49 ⁽¹¹⁾	15.50	
Pr ³⁺	4.8 ⁽¹³⁾	1.40	16.40	21.85
Nd ³⁺	5.2 ⁽¹³⁾	1.15	16.61	22.24
Gd ³⁺	6.5 ⁽¹³⁾	0.91	17.37	
Y ³⁺	11.0 ⁽¹¹⁾	0.66 ⁽¹¹⁾	18.09	

Table 2-3 Dissociation constants of complexing agents⁽⁷⁾

Complexing agent	pk_1	pk_2	pk_3	pk_4	pk_5
EDTA	2.00	2.67	6.16	10.26	-
DTPA	1.79	2.56	4.42	8.76	10.42

る各イオンの透過速度及び分離挙動を比較よく説明づけていることがわかる。また、錯化剤の種類の違いによる分離の効果もよく説明されている。さらに、Figs. 2-11~2-14 は希土類金属間の群分離特性を調べた結果であるが、希土類金属の成分数が多い場合でも、計算結果は実験結果の傾向を良好に説明づけている。これらの結果より、本モデルは、錯化剤を用いた電気透析法による分離特性を説明するのに妥当なモデルであることがわかった。

このモデルを他の希土類金属の系に用いるには拡散係数や平衡定数等を知る必要があるが、もし錯化剤の安定度定数等の溶液平衡に関するデータのみから分離特性が推定できれば便利である。実験結果によれば、錯化されていない希土類金属イオン（フリーイオン）の濃度と分離特性が密接な関係があると考えられるので、2.8.1 に示した手法によりフリーイオン濃度を計算し関係を調べた。その結果を Figs. 2-17, 2-18 に示す。プラセオジウムとネオジウムのフリーイオン濃度は錯化剤の濃度の増加と共に減少し、その傾向は実験により得られた Figs. 2-9, 2-13 の流束の傾向とほぼ一致する。また、フリーイオンの濃度比と流束比は傾向のみならず絶対値もほぼ一致していることから分離特性のおおよその傾向はフリーイオン濃度から知り得ることがわかった。

2. 9 錯化剤濃度と分離係数およびフリーイオン回収率との関係

モデル解析の結果より、フリーイオン（錯化されていない金属イオン）濃度が分離を大きく左右することから、加える錯化剤の濃度は、ストリップ室に透過する金属の透過量や分離係数に大きく影響を与えるものと考えられる。そこで、それぞれ Eq.(2-28), Eq.(2-29) で定義される分離係数およびフリーイオン収率と錯化剤の濃度との関係について、上述のモデルにより計算し考察を行なう。

$$S_{J(M)} = J_M / J_{RE} \quad (2-28)$$

$$S_{R(M)} = V_S(C_{SM} - C_{SM0}) / V_F C_{M0} \quad (2-29)$$

Fig. 2-19 はセリウム-ガドリニウム-イットリウム系における分離係数およびフリーイオン収率と EDTA 濃度との関係を示した図である。混合希土類金属からセリウムあるいはセリウム-ガドリニウムの混合物として分離を行う場合、分離係数は錯化剤の濃度の増加とともに上昇するが、フリーイオン収率は徐々に低下する傾向を示す。このため、得られる製品の純度と収率の面から考えると錯化剤の使用量を少なくし、多段に分けた操作が望ましいと考えられる。そこで、錯化剤の濃度の一つの日安として、各段における錯化剤の濃度をマスキングを行いたい希土類金属イオンの濃度に設

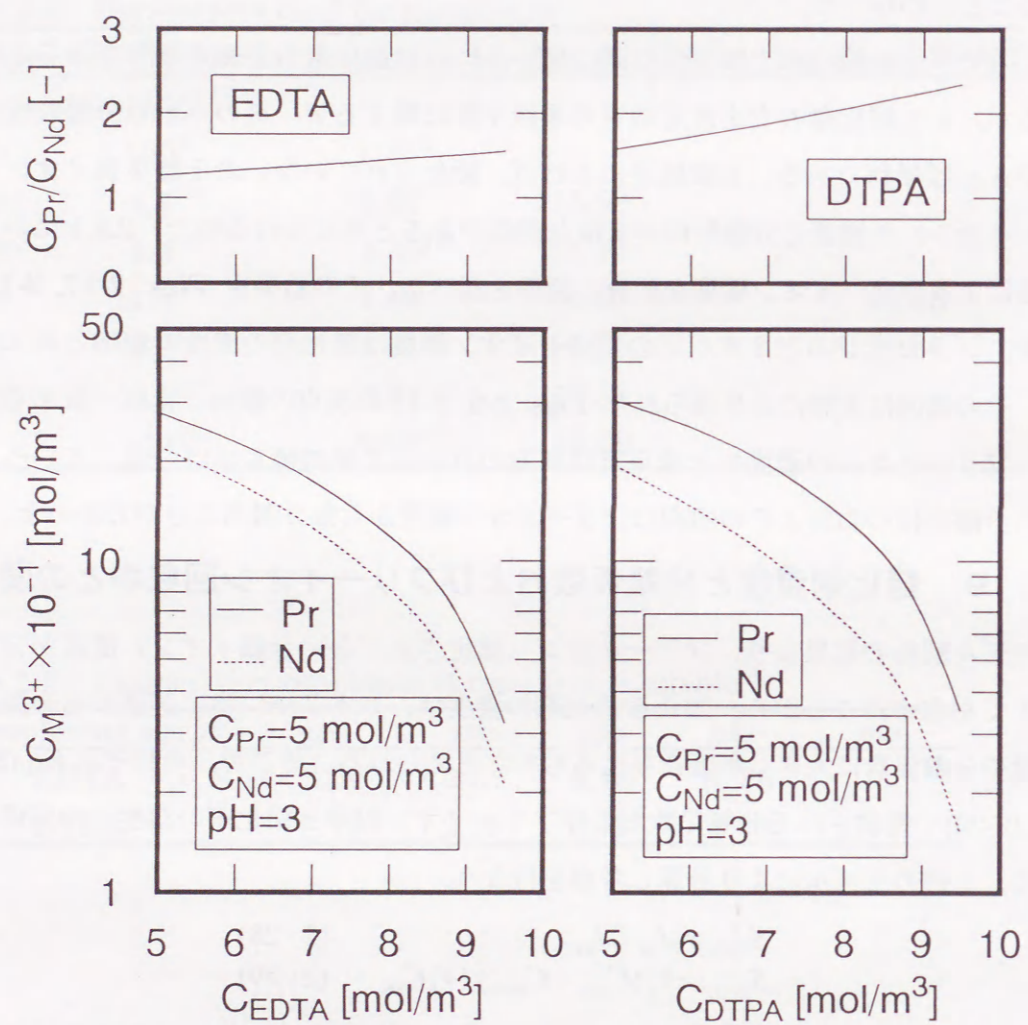


Fig.2-17 Relationship between concentrations of complexing agents and free(uncomplexed) element-ions.

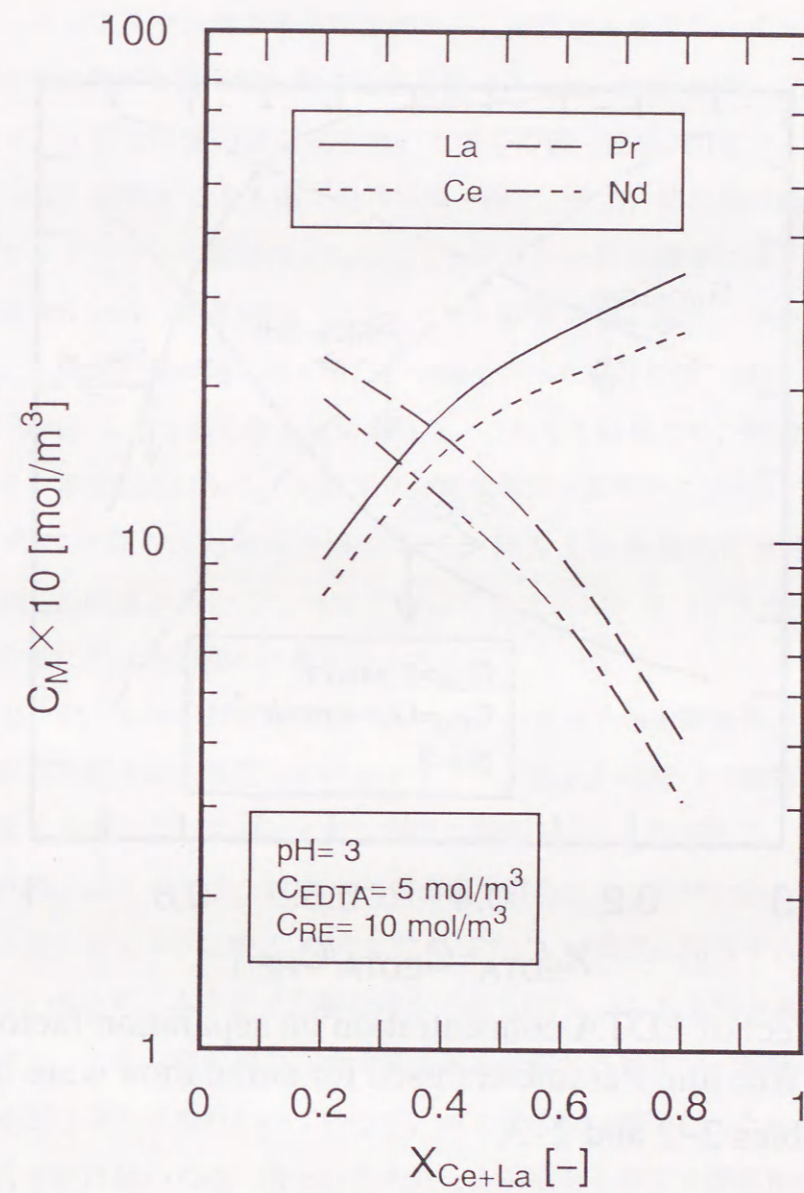


Fig.2-18 Free-ion concentration calculated with Eqs.(2-9)-(2-14), corresponding to Fig.2-13.

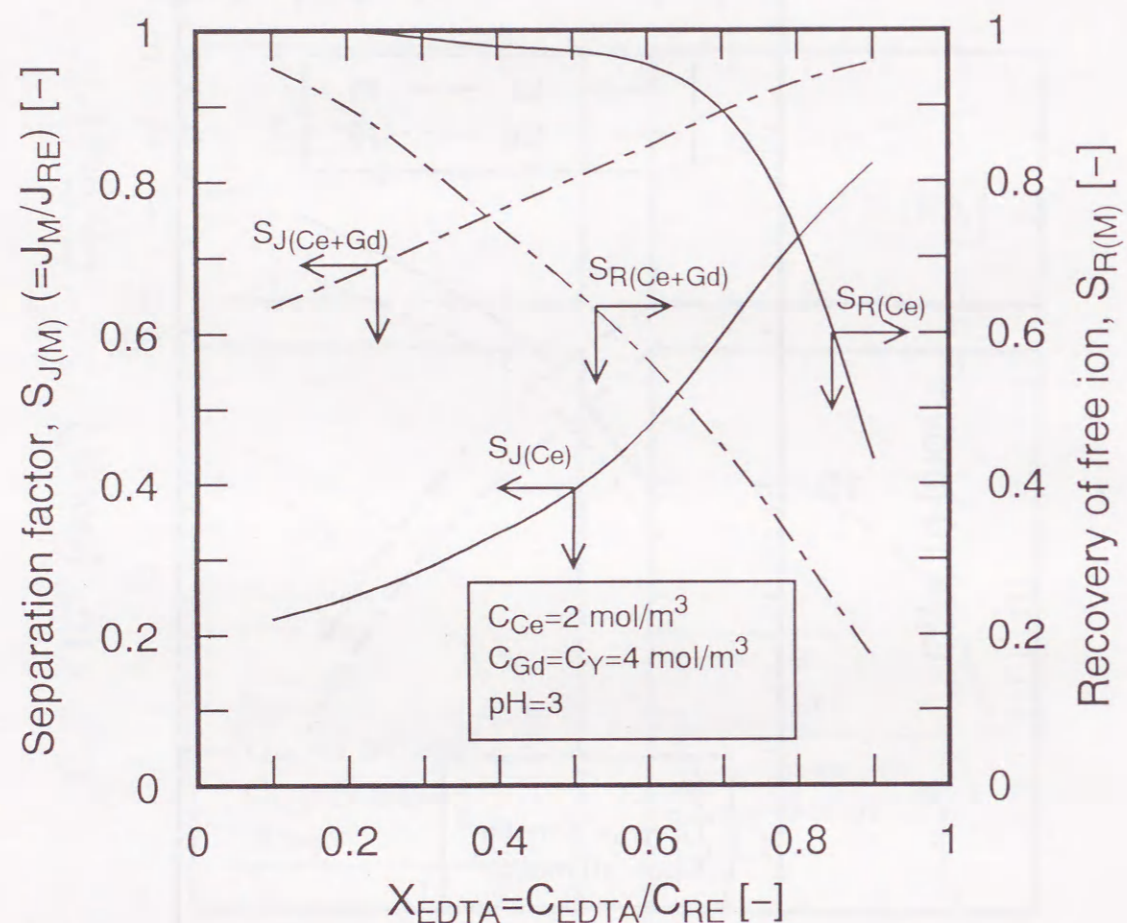


Fig.2-19 Effect of EDTA concentration on separation factor and recovery of free ion. Parameters used for simulation were listed in Tables 2-2 and 2-3.

定し、電気透析槽を直列運転した場合の、所要段数と分離係数およびフリーイオンの収率の計算を行った。

Fig. 2-20 に、電気透析槽の各段におけるストリップ溶液の組成（分離係数）および1段目の仕込み量を基準としたフリーイオン収率の関係を示した。セリウム-ガドリニウム-イットリウム混合希土類金属から、セリウムをフリーイオンとして分離する場合、所要段数が3段で錯化剤の総使用量 8.7 mol, 組成 94%, フリーイオン収率 61%となり、1段で同量の錯化剤を用いた場合の値（組成 80%, フリーイオン収率 53%(Fig. 2-19 参照) よりも高くなる結果を得た。また、錯化剤の濃度を変えて、セリウムとガドリニウムの混合物としてフリーイオンを得る場合には、4段程度で錯化剤総使用量 6.6 mol, 組成 92%, フリーイオン収率 53%となり、この場合も多段操作を行わずに1段で同量の錯化剤を用いて分離を行った場合の値（組成 87%, フリーイオン収率 50%）よりも高くなる結果を得た。これらの結果より、同量の錯化剤を用いる場合でも、多段化をはかることにより分離効率が上昇することがわかる。

次に、ここで得られた知見を基にして、軽希土類金属の含有率が非常に高い Bastnaesite の組成を用いて、（セリウム-ランタン）と（プラセオジウム-ネオジウム）の群分離における同様の計算を行った。

Fig. 2-21 は、各段の錯化剤の濃度をマスキングする希土類金属の濃度と同じにして計算を行った場合の、各段におけるストリップ溶液の組成（分離係数）および1段目の仕込み量を基準としたフリーイオン収率の関係を示した図である。図より、5段程度で組成 91%, フリーイオン収率 54%の溶液が得られることがわかる。

また、各段のフィードに残る EDTA には EDTA の濃度に相当する量の希土類金属が配位しているため、本手法で分離を行うには EDTA から希土類金属を分離する操作を必要とする。この、錯化剤から希土類金属を分離する操作は、現在イオン交換樹脂法、溶媒抽出法などでも行われているが、本手法で群分離を行った後の溶液中の軽希土類金属含有率は低いため、得られたキレート溶液をそのまま溶媒抽出法などの既存プロセスの出発原料として供給すると負荷が軽減され、所要段数が少なくなるあるいはより高純度化がはかれるなどの効果が期待できるものと考えられる。

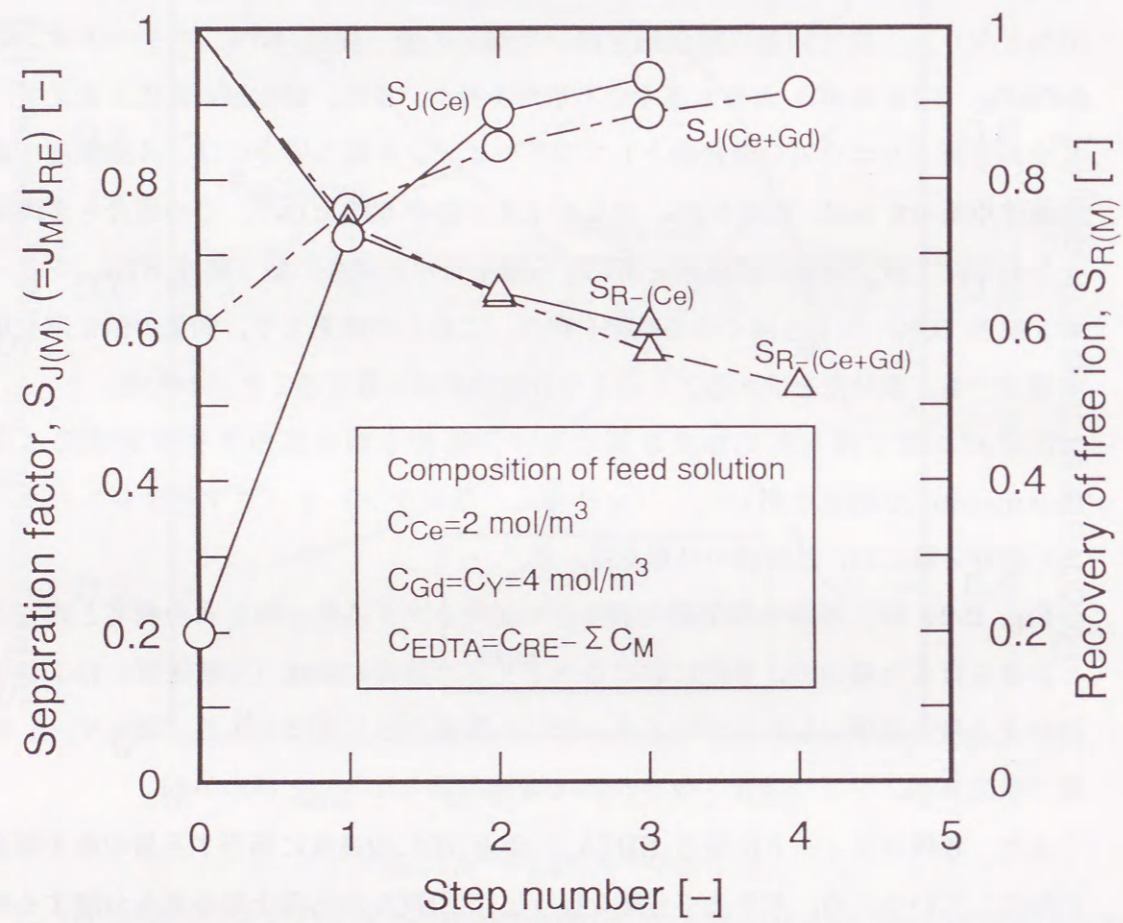


Fig.2-20 Change in separation factor and free ion with step number of separation.

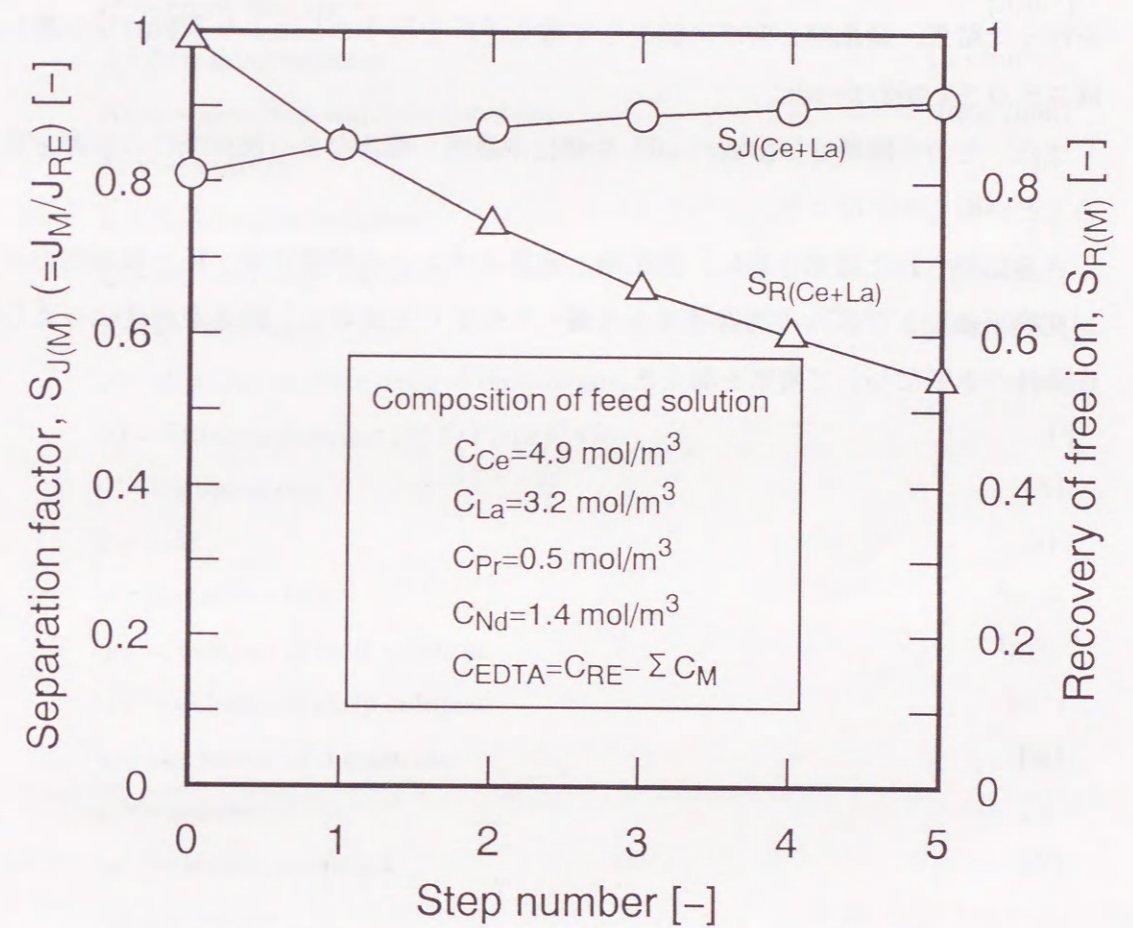


Fig.2-21 Change in separation factor and recovery of free ion with step number of separation.

2. 10 結言

本章では、錯化剤を添加した系におけるイオンの膜透過特性を明らかにすることを目的として、難分離性金属の一つである希土類金属をとりあげ、希土類金属間の相互分離あるいは群分離特性に与える操作条件の影響を検討した。

その結果、錯化剤として EDTA あるいは DTPA を用いてイットリウムとランタンあるいはプラセオジウムとネオジウムとの相互分離、さらには希土類金属 4 成分系で群分離を行った結果、錯化剤を溶液に添加して電気透析を行うことにより選択的な分離が達成されることがわかった。

また、その分離特性は溶液の pH や錯化剤濃度、種類などの操作条件の影響を受けることが明らかになった。

さらに得られた結果を基に、錯化剤と金属イオンとの解離平衡、膜と溶液間のイオン交換平衡および膜内の透過速度を考慮したモデルを提案し、膜透過速度に与える操作条件の影響について考察を加えた。

使用記号

C	= concentration in desalting solution	[mol/m ³]
C_s	= concentration in strip compartment	[mol/m ³]
\bar{C}	= concentration in membrane	[mol/m ³]
D	= self-diffusivity in membrane	[m ² /s]
F	= Faraday constant	[C/mol]
I	= current density	[A/m ²]
J	= flux in membrane	[mol/m ² s]
K_{ABS_i}	= absolute stability constant	[dm ³ /mol]
K^j	= selectivity	[-]
k	= dissociation constant	[-]
Q	= ion-exchange capacity	[mol/m ³]
R	= gas constant	[J/(mol K)]
S	= effective surface area of membrane	[m ²]
St	= Stanton number $(= (I/F)/(z C v))$	[-]
T	= temperature	[K]
t	= time	[s]
v	= liquid velocity	[m/s]
V_F	= volume of feed solution	[m ³]
V_S	= volume of strip solution	[m ³]
x	= thickness of membrane	[m]
z	= valence	[-]
ϕ	= electric potential	[V]
<Subscripts>		
app.	= apparent	
H	= hydrogen	
i	= ionic species	
L	= complexing agent	
M	= metal element	
Na	= sodium	
RE	= rare-earth element	
T	= total	
0	= initial	

引用文献

- 1) Brill, K. and S. Brill : *J. Phys. Chem.*, 63, 256 (1958)
- 2) Inoue, S., N. Soma and T. Ishida : *Bull. Soc. Sea Water Sci. Japan*, 45, 11 (1991)
- 3) "Kagakukougaku Benran, fifth edition", Maruzen, p.615 (1988)
- 4) Kitamoto, A. and Y. Takashima : *J. Chem. Eng. Japan*, 3, 54 (1970)
- 5) Kojima, T., S. Furusaki and K. Saito : *Can. J. Chem. Eng.*, 60, 650 (1982)
- 6) Matsuda, S. and S. Hanamura : *Bunseki Kagaku*, 26, 34 (1977)
- 7) Moeller, T., D. F. Martin, L. C. Thompson, R. Ferrus, G. R. Feistel and W. J. Randoall : *Chemical Review*, 65, 1 (1965)
- 8) Sata, T. : *Pure & Appl. Chem.*, 58, 1613 (1986)
- 9) Schwartzenbach, G., R. Gut and G. Anderegg : *Helv. Chim. Acta.*, 37, 937 (1954)
- 10) Takahashi, H., K. Miwa and K. Kikuchi : *Int. J. Mater. Eng. for Resources*, 1, 132 (1993)
- 11) Takahashi, H., K. Kikuchi and T. Sugawara : *Kagakukougaku Ronbunshu*, 19, 99 (1993)
- 12) Takahashi, H., K. Miwa and K. Kikuchi : *Kagakukougaku Ronbunshu*, 19, 418 (1993)
- 13) Takahashi, H. and K. Kikuchi : *Scientific and Technical Reports of the Mining College, Akita University*, 13, 31 (1992)
- 14) Takahashi, H., S. Hirawatari, K. Miwa and K. Kikuchi : *Bull. Soc. Sea Water Sci. Japan*, 48(2), 112 (1994)
- 15) Takahashi, H., K. Miwa and K. Kikuchi : *J. Ion-exchange*, 4, 183 (1994)
- 16) Torii, Y. and T. Kou : "Teiryoubunsekikagaku", Baifukan, p. 177, (1982)

第3章 金属置換反応速度の差を利用した電気透析法による希少金属の分離^{8),9)}

3.1 緒言

希土類金属は分離が困難な資源であり、現在工業的には溶媒抽出法あるいはイオン交換法によって複雑な操作の下で行われており、新しい分離法の開発が望まれている。ところで、電気透析法は、操作の簡便さから電解質の分離・濃縮法として工業的に有用なプロセスであるが、分離能はイオン交換膜の選択性によって大きく影響を受けるため、希土類金属のような膜内の拡散係数やイオン交換選択係数が似ている物質の分離にはあまり効果的でない。しかしながら前章にて、希土類金属の混合溶液に EDTA や DTPA などの錯化剤を添加して電気透析を行うと分離能が向上することを明らかにし⁴⁾、分離特性に与える各種操作条件の影響を調べてきたが^{5),6)}、電気透析法による希土類金属の分離プロセスの実現には錯化剤に配位した希土類金属錯体を解離させる操作が必要となる。

そこで、著者らは解離操作として EDTA-希土類金属錯体の存在している電気透析槽内の室に、他室から銅イオンを透過させ、EDTA-希土類金属錯体との金属置換反応を生じさせ、反応によって生成した希土類金属イオンを他室に選択的に透過させるという電気透析法による新しい分離法を考案した⁸⁾。この手法によれば、従来、膜の選択透過性のみを利用してきた電気透析法に新たに反応を組み合わせ、さらに反応速度の差も利用することによって希土類金属の回収を行いながら分離することができるものと考えられる。

本章では、EDTA に配位した金属を回収しながら相互分離を行う上記の分離技術の開発を目的とし、銅との金属置換反応を電気透析法に応用し、ニッケル-コバルト、ランタン-イットリウムおよびランタン-ガドリニウム-イットリウムの相互分離を行う。また、分離特性に与える電流密度、溶液の pH などの操作条件の影響を明らかにするとともに反応速度解析を行う。さらに、本手法におけるイオンの移動に関してモデル解析を行い、実験面および理論の面から分離に及ぼす諸因子の影響について考察を行う。

3.2 分離の原理

Fig. 3-1 に、電気透析槽内のイオンの流れを示す。図のような系に電圧を印加すると、銅イオンがフィード室から反応室へ透過し、反応室内では金属置換反応を生じ、フリーな金属イオンが生成する。また、生成した金属イオンの一部はさらに陽イオン交換膜を介してストリップ室へ透過する。このとき、EDTA が多種類の金属の混合錯体を形成し

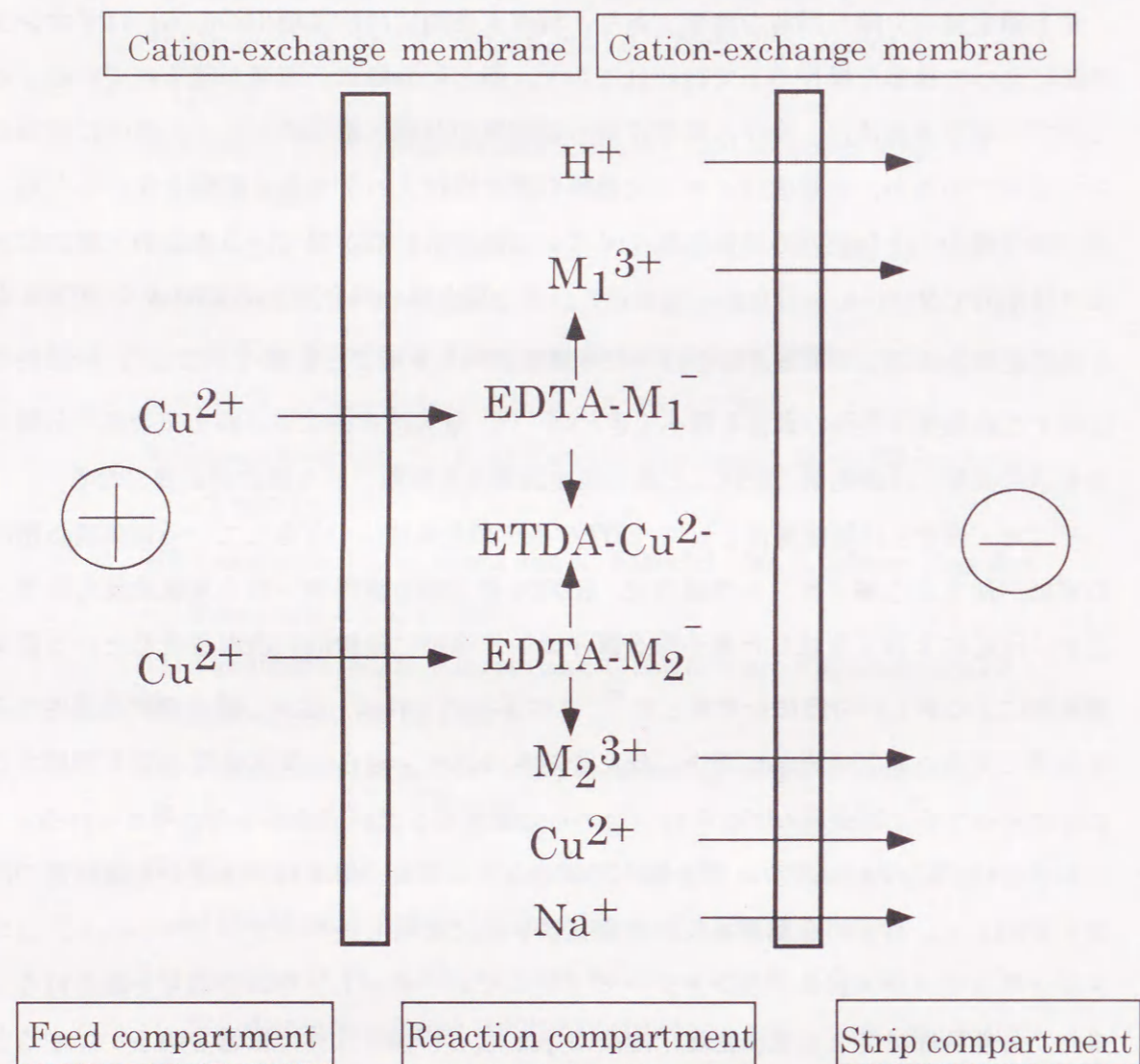


Fig. 3-1 Transport of ionic species in electro dialyzer

ている場合、各金属間で銅イオンとの金属置換反応の速度や膜の選択性に差があるため、ストリップ室へ透過してくる金属イオンの透過速度にも差が生じる。したがって、各金属は EDTA から分離回収されると同時に相互にも分離されることになる。

3. 3. 実験方法

3. 3. 1 電気透析実験

実験装置は Fig. 3-2 に示すような5室からなる回分循環型電気透析槽であり、反応室の両側は旭硝子社製陽イオン交換膜 SELEMION CMV で仕切られている。なお、膜の有効面積は $5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ である。実験は、フィード室に塩化銅水溶液を、反応室には希土類金属（あるいはレアメタル）-EDTA 錯体水溶液を流し、一定の液速度および電流密度の下で行い、透析開始後一定時間ごとに各室の溶液を採取し、液中の金属イオンの濃度を定量した。分析は、金属に関してはキレート滴定法または逆相クロマトグラフィーで、ナトリウムイオンに関しては原子吸光法で行った。実験に使用した金属は軽希土類金属のランタン、中希土類金属のガドリニウム、重希土類金属のイットリウムの塩化物で、レアメタルとしてはニッケルとコバルトの塩化物を使用した。また、錯化剤としては EDTA-2Na（エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム塩）を用いた。試料溶液は塩酸または水酸化ナトリウム水溶液によって所定の pH に調整し、全金属が完全に錯化されたものを使用した。

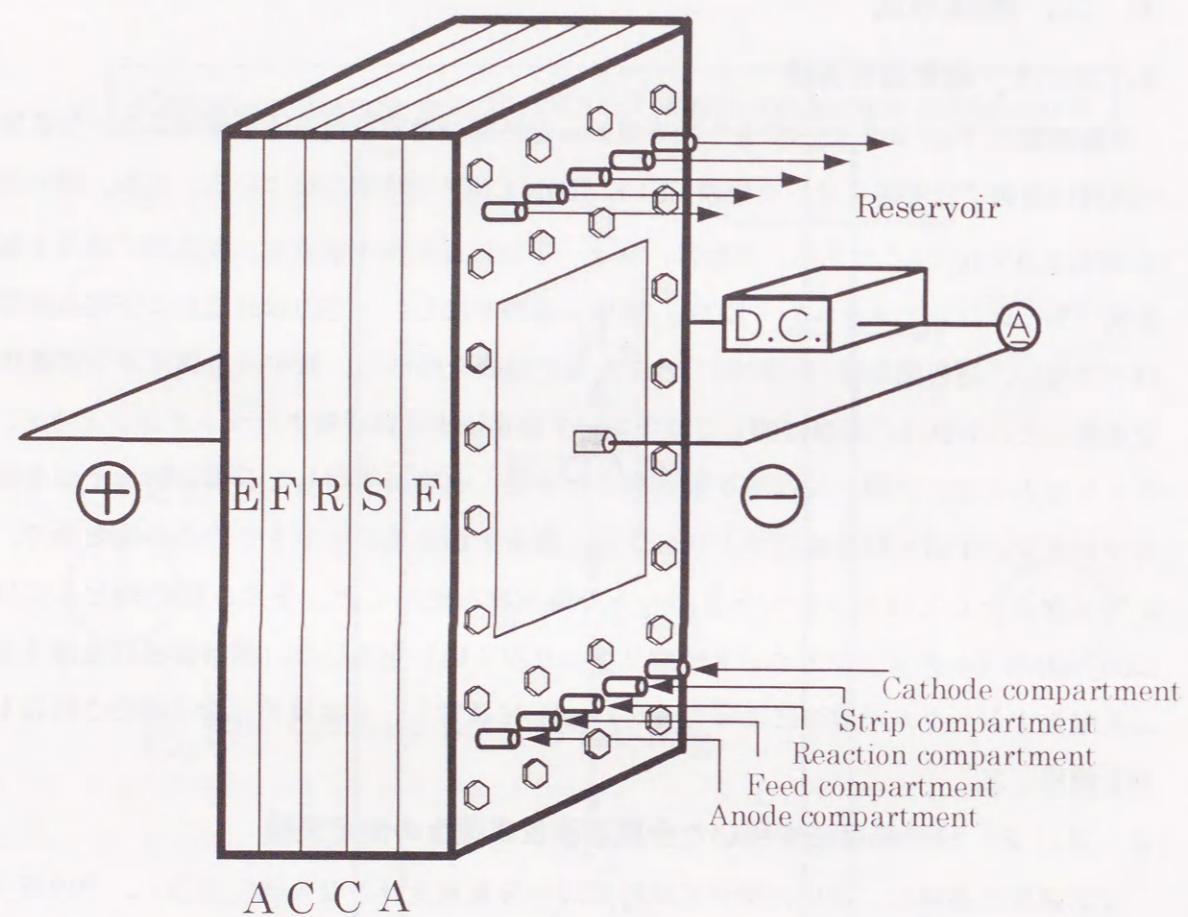
3. 3. 2 分光光度法を用いた金属置換反応速度の測定実験

反応速度の追跡は、反応に供する試料溶液を分光光度計のセル内で混合し、その吸光度の経時変化を追跡する方法²⁾により行った。測定に使用した分光光度計は、EDTA-Ni の場合は日立 U-2000 型分光光度計を、EDTA-La, EDTA-Gd, EDTA-Y 系の場合は反応速度が高速であると考えられるため、日本分光（株）社製高速度反応測定装置（ストップフロー型）KS-100 を用いて、一定温度のもとで行った。

3. 4 コバルトとニッケルの分離

3. 4. 1 EDTA-レアメタル単成分錯体からのレアメタルの分離

Fig. 3-3 に、コバルト-EDTA 単成分錯体を用いて電気透析を行った場合における、各室における濃度の経時変化を示す。図より、時間の経過と共にフィード室から反応室に向かって銅イオンが透過し、反応室では金属置換反応を生じてフリーなコバルトイオンが生成していることがわかる。また、生成したフリーなコバルトイオンの一部はさらにストリップ室へ透過し、EDTA 錯体から金属イオンが分離されることがわかる。また、



A : Anion-exchange membrane
 C : Cation-exchange membrane
 E : Electrode compartment
 F : Feed compartment
 R : Reaction compartment
 S : Strip compartment

Fig. 3-2 Schematic diagram of Electro dialyzer.

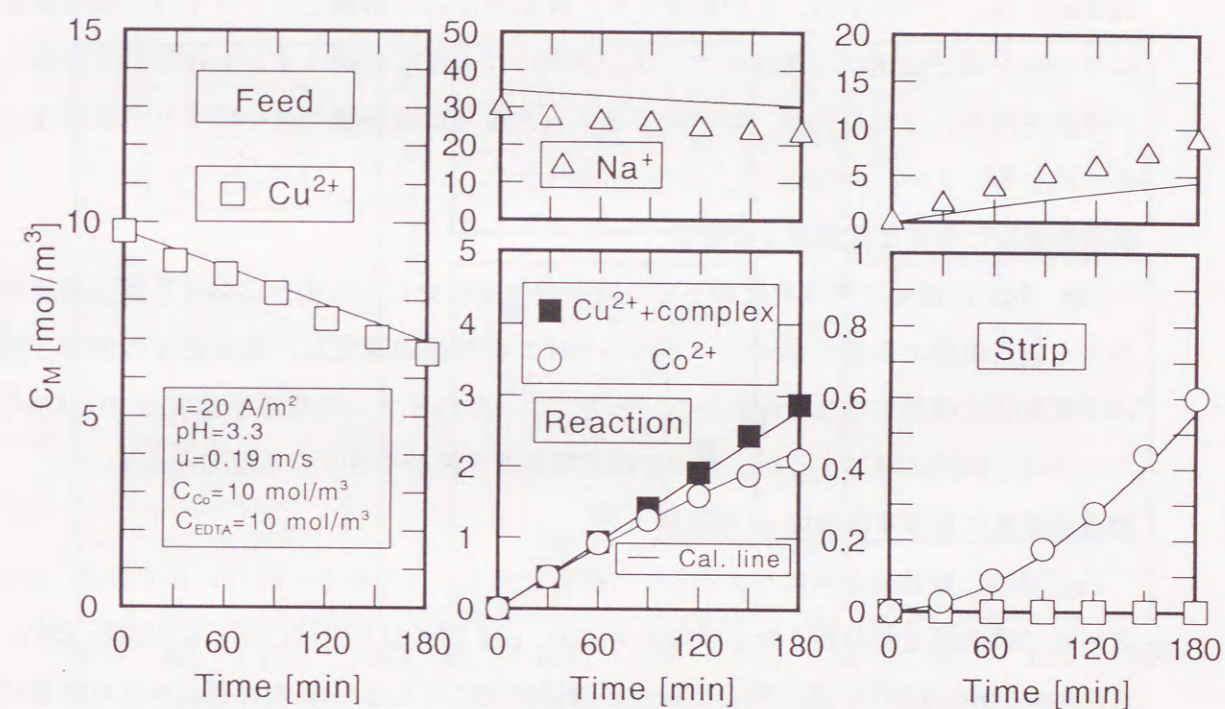


Fig.3-3 Time course of concentration of ions for EDTA-Co system. The lines were calculated with the model.

この系の場合、フィード室から反応室へ透過した銅イオンは、ストリップ室へは透過しないことがわかる。この結果より、本手法による金属イオンの分離は、ほぼ原理通りに進行していることがわかる。

Fig. 3-4 に、ニッケル-EDTA 単成分錯体の場合の各室の濃度の経時変化を示す。この系の場合もほぼ原理通りに EDTA 錯体から金属が分離されることがわかる。しかし、コバルトの場合とは異なり、ストリップ室側には、ニッケルイオンの他に銅イオンも一部透過することがわかる。この結果より、反応室における銅とニッケルの金属置換反応はコバルトほど迅速には進行せず、反応室内には未反応の銅イオンも存在していることが推測される。これらより、コバルトとニッケルでは金属種の違いにより分離特性が大きく異なることがわかる。

膜透過速度に与える電流密度の影響

Fig. 3-5 に種々の電流密度の下で3時間電気透析を行った場合における膜透過速度に与える電流密度の影響を示す。コバルトイオンの膜透過速度は、電流密度の増加と共にほぼ直線的に増加することがわかる。一方、ニッケルイオンの膜透過速度は 10 A/m² まではほぼ直線的に増加するが、その後電流密度依存性が小さくなる傾向を示す。

膜透過速度に及ぼす溶液の pH の影響

Fig. 3-6 に膜透過速度に与える pH の影響を示す。コバルト-EDTA 系の場合、pH が 2 付近で膜透過速度が高くなる傾向を示すが、pH が 3 以上ではほぼ一定の値を示す。また、ニッケル-EDTA 系の場合には、膜透過速度に与える pH の影響はあまり顕著に見られない。コバルトの場合に見られる低 pH における膜透過速度の上昇は、EDTA から解離して存在している初期のフリーイオンの濃度が高いためであると考えられる。

3. 4. 2 金属置換反応を伴う電気透析法によるコバルトとニッケルの分離

3. 4. 1 における結果より、コバルトとニッケルでは膜透過特性が大きく異なることから、これらの差を利用すれば効果的に分離が進行するものと考えられる。そこで、(コバルト+ニッケル)-EDTA 混合錯体を用いてコバルトとニッケルの相互分離を試みた。

Fig. 3-7 に、実験結果の一例として、電流密度が 20 A/m² において9時間電気透析を行った場合の各室における金属イオンの濃度の経時変化を示す。図より、時間の経過と共にフィード室から反応室に銅イオンが透過し、反応室ではコバルトが選択的に銅と金属置換反応を生じストリップ室に透過することがわかる。また、ニッケルについて着目してみると、ニッケルのストリップ室への透過には長い誘導期が存在し、この間、コバ

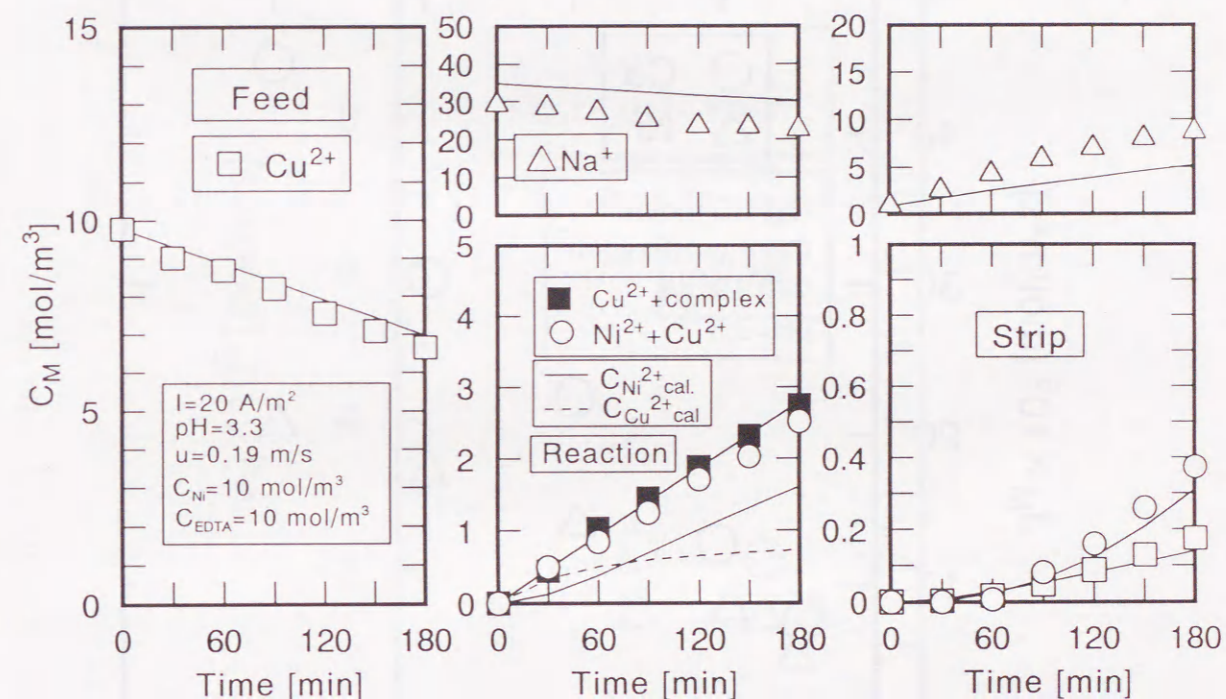


Fig.3-4 Time course of concentration of ions for EDTA-Ni system. The lines were calculated with the model.

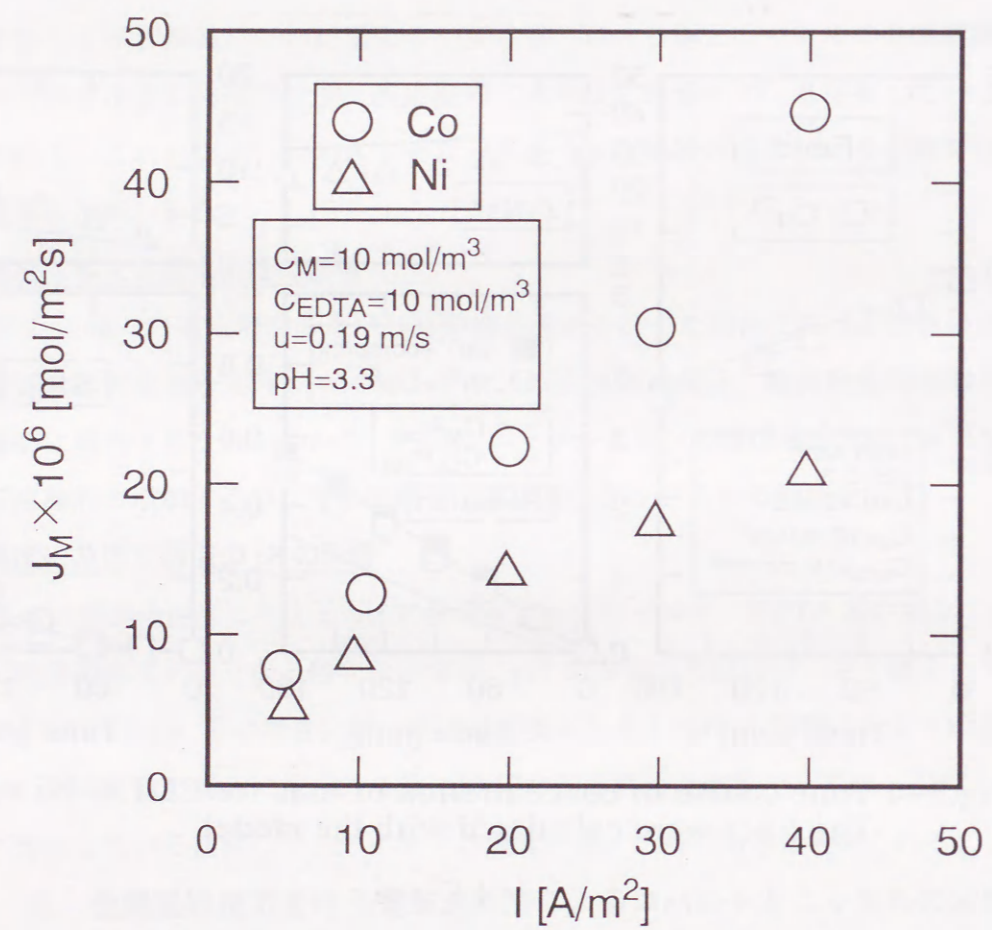


Fig.3-5 Effect of current density on flux.

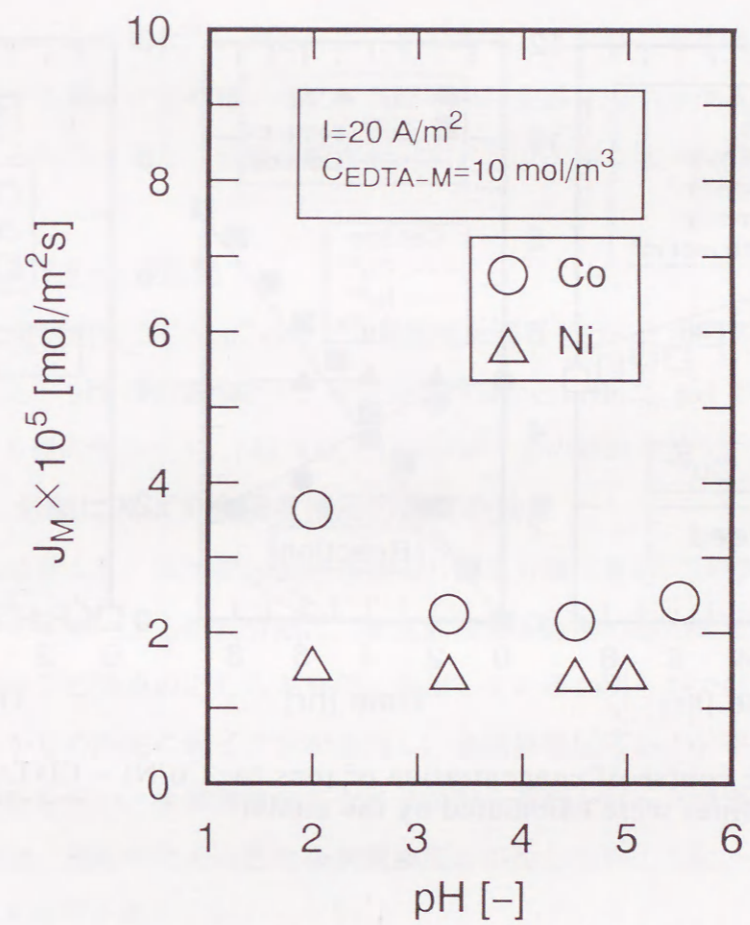


Fig.3-6 Effect of pH on flux.

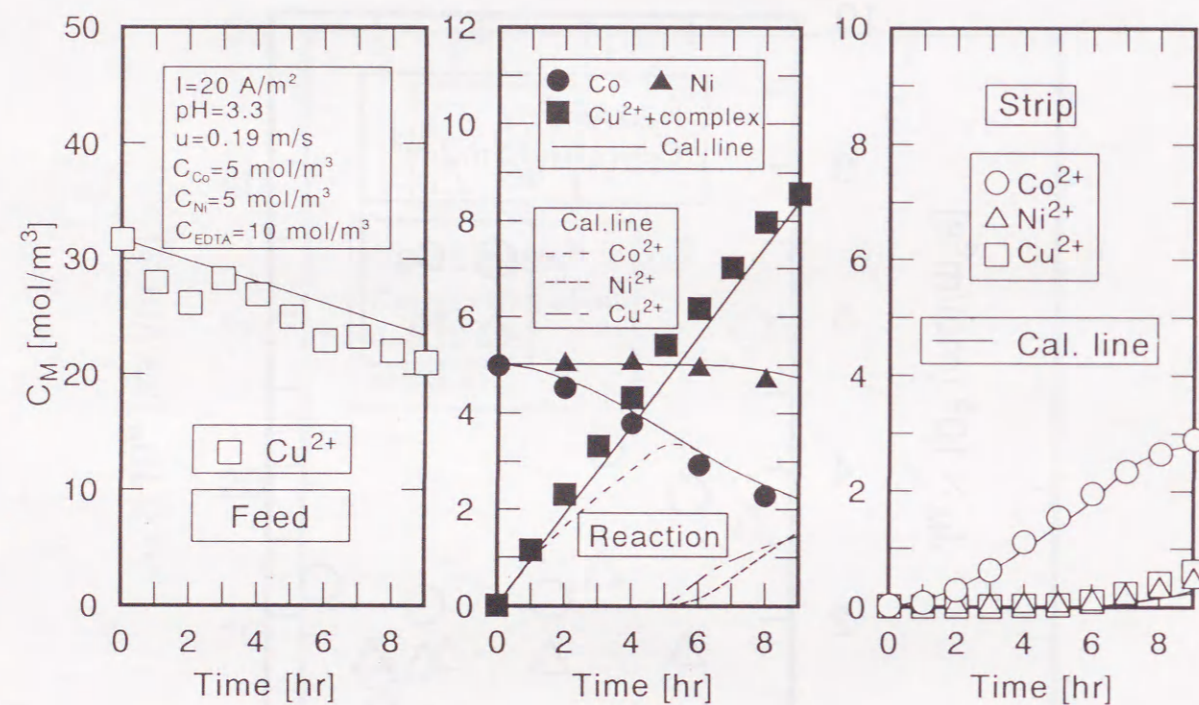


Fig.3-7 Time course of concentration of ions for Co/Ni - EDTA system. The lines were calculated by the model.

ルトとニッケルの分離は良好に進行していることがわかる。また、7時間過ぎからは、ニッケルと共に銅イオンが透過し始める。

膜透過速度に及ぼす電流密度の影響

Fig. 3-8 にコバルト+ニッケル混合錯体の系で3時間電気透析を行った場合における膜透過速度と電流密度の関係を示す。図より、コバルトおよびニッケルの膜透過速度は電流密度の増加と共に上昇する傾向を示す。しかし、ニッケルの膜透過速度の電流密度依存性はコバルトとは異なり、大きいことがわかる。これは、電流密度の増加に伴い、反応室に透過する銅イオンの量が増え、3時間内に生成するニッケルの生成量が上昇したためと考えられる。また、分離の程度を示すフラックスの比は100倍以上を示している。

膜透過速度に及ぼす pH の影響

Fig. 3-9 に電流密度 20 A/m² の下で3時間電気透析を行った場合の各金属イオンの膜透過速度に与える pH の影響を示す。単成分系の場合と同様に、pH が2以下では膜透過速度が増加する傾向を示すが、pH 3以上ではほぼ一定の傾向を示す。

3. 4. 3 分離に及ぼす金属置換反応速度の効果

これまでの結果より、本手法における金属の相互分離は良好に進行することがわかった。しかし、本手法による相互分離は、金属置換反応速度の差による分離の効果と、安定度定数の差による効果のどちらが有効に作用しているか明らかではない。そこで、試料溶液にあらかじめ所定の銅イオンを添加し、金属置換反応が十分平衡に達した溶液を用いて電気透析を行い、金属置換反応をさせながら透析を行った場合と比較検討した。なお、実験では、透析中にあらたな金属置換反応が生じないように、フィード室には塩化ナトリウム水溶液を満たした。

Fig. 3-10 に、添加した銅の濃度と各金属イオンの分離係数との関係を示す。図より、銅の濃度分率が0.2よりも小さい場合には、いずれの濃度分率においても金属置換反応を行わせながら電気透析を行ったほうが分離係数は高いことがわかる。これらより、金属置換反応を生じさせながら電気透析を行った場合に見られる、透析初期における高度な分離は、主に金属置換反応の速度差によって生じているものと考えられる。

以上の結果より、金属置換反応を伴う電気透析法によるコバルトとニッケルの分離は、主に金属置換反応の速度差によって進行し、EDTA から金属イオンを回収しながら、さらに良好な相互分離が可能であることが実験的に示された。

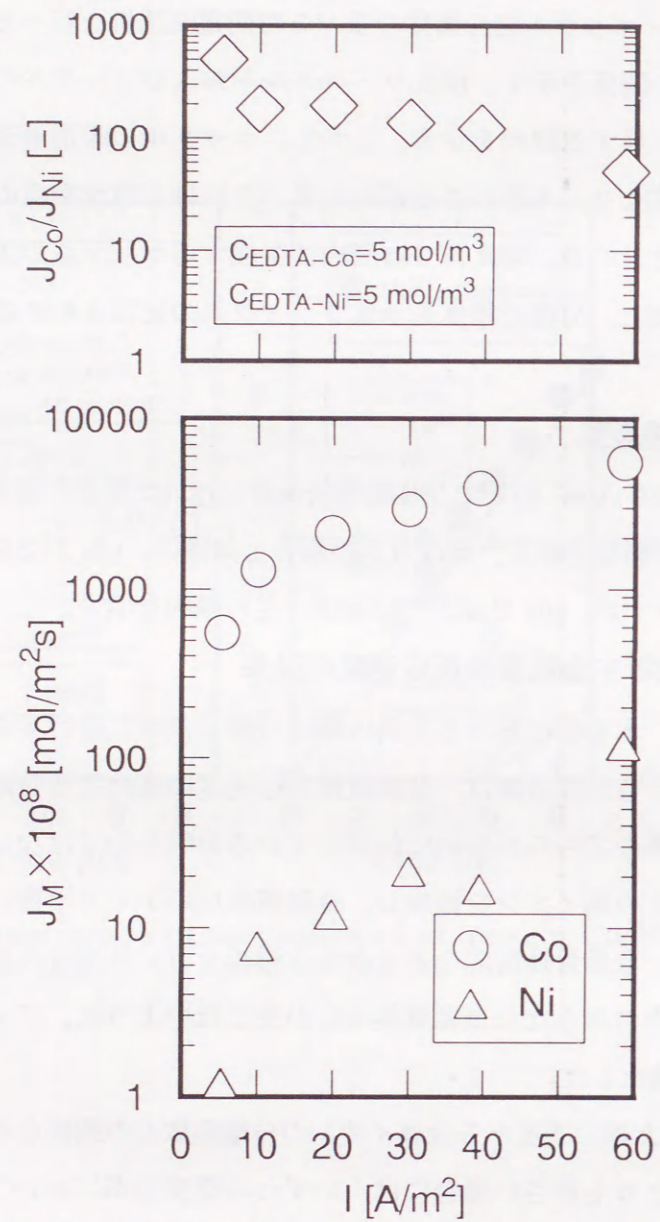


Fig.3-8 Effect of current density on flux.

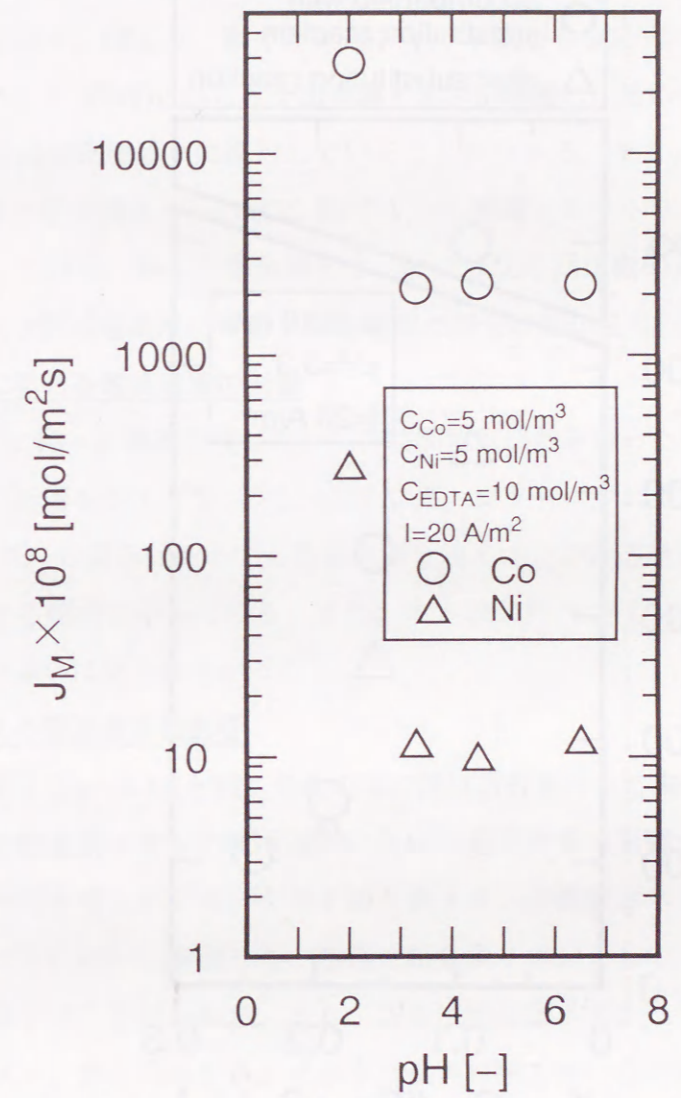


Fig.3-9 Effect of solution pH on flux for Co/Ni-EDTA system.

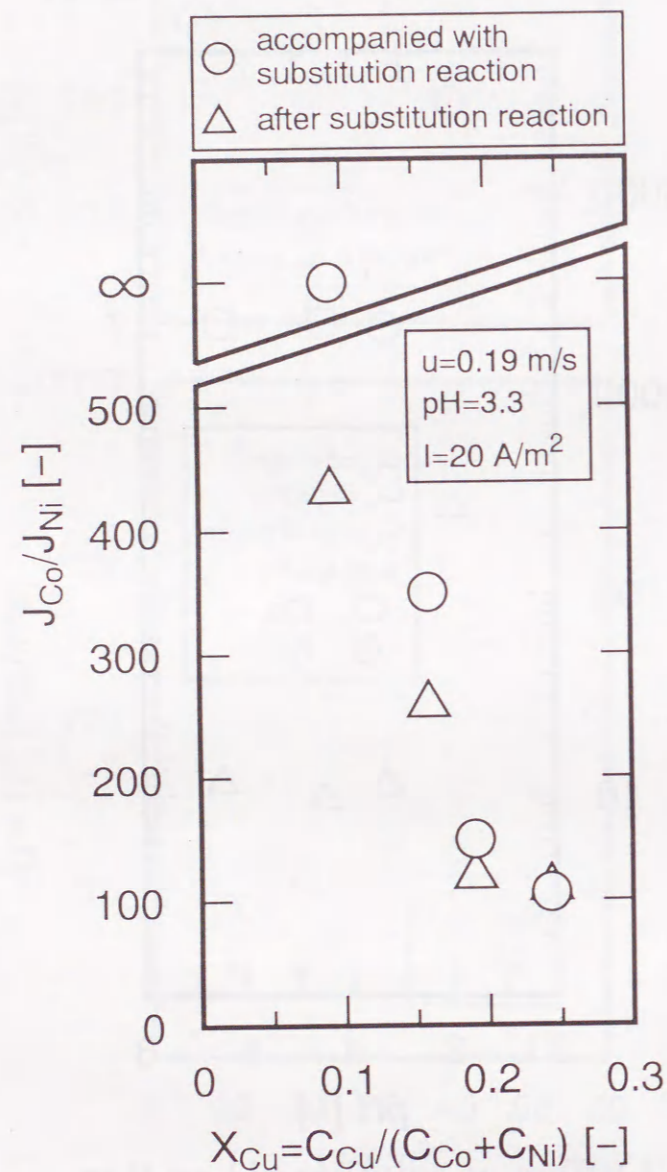


Fig.3-10 Relation between flux ratio and X_{Cu} .

3. 5 希土類金属の分離

3. 5. 1 EDTA-希土類単成分系錯体からの希土類金属の分離

Figs. 3-11~3-13 に実験結果の一例としてランタン-EDTA 系, ガドリニウム-EDTA 系およびイットリウム-EDTA 系各単成分系において電気透析を行った場合の各室の濃度の経時変化を示す。図より, 銅イオンはフィード室から反応室へ透過し, 反応室では銅の透過に対応して EDTA から希土類金属イオンが解離し, その一部がストリップ室へ透過し, 分離はほぼ原理通りに進行していることがわかる。また, 反応室からは, 解離したフリーな希土類金属イオンの他に EDTA から解離したナトリウムイオン, 水素イオンなども透過している。各希土類金属イオンの生成反応は比較的迅速に進行しているが, 生成速度および膜透過速度には希土類金属間で若干の差が見られることがわかる。

膜透過速度に与える電流密度の影響

Fig. 3-14 に種々の電流密度において3時間電気透析を行った場合の膜透過速度に与える電流密度の影響を示す。ランタン-EDTA 系, ガドリニウム-EDTA 系, イットリウム-EDTA 系いずれの場合においても各希土類金属イオンの膜透過速度は電流密度の増加に伴って上昇する傾向を示している。また, 本実験条件内では, 希土類金属間の膜透過速度には大きな違いは見られなかった。

置換率に与える電流密度の影響

Fig. 3-15 に Fig. 3-14 と同じ条件の下で電気透析を行った場合における, 反応室内で生成する希土類金属イオンの生成速度に及ぼす電流密度の影響を示す。なお, 生成速度は, 反応室内で生成したフリーな希土類金属イオンの濃度とストリップ室に透過した希土類金属イオンの和から算出した。各希土類金属イオンとも生成速度は電流密度の増加に伴って増加することがわかる。また, 各希土類金属イオンの生成速度には若干の差があり, ランタン, ガドリニウム, イットリウムの順で速いことがわかる。このように, 生成速度が電流密度の増加に伴って増加するのは, 電流密度の増加によって, フィード室から反応室へ透過する銅イオンの透過量が増加し, 反応室内での金属置換反応が促進されたためと考えられる。そこで, 生成速度の銅濃度依存性を調べるために, 生成速度をフィード室から透過する銅イオンの膜透過速度で規格化して置換率として整理を行った。その結果を Fig. 3-16 に示す。生成速度と銅の膜透過速度の比(置換率)は, 電流密度が 10 A/m^2 以上ではいずれの金属イオンにおいてもほぼ一定値を示していることがわかる。また, 置換率は, ランタンで90%以上であるのに対して, ガドリニウムでは

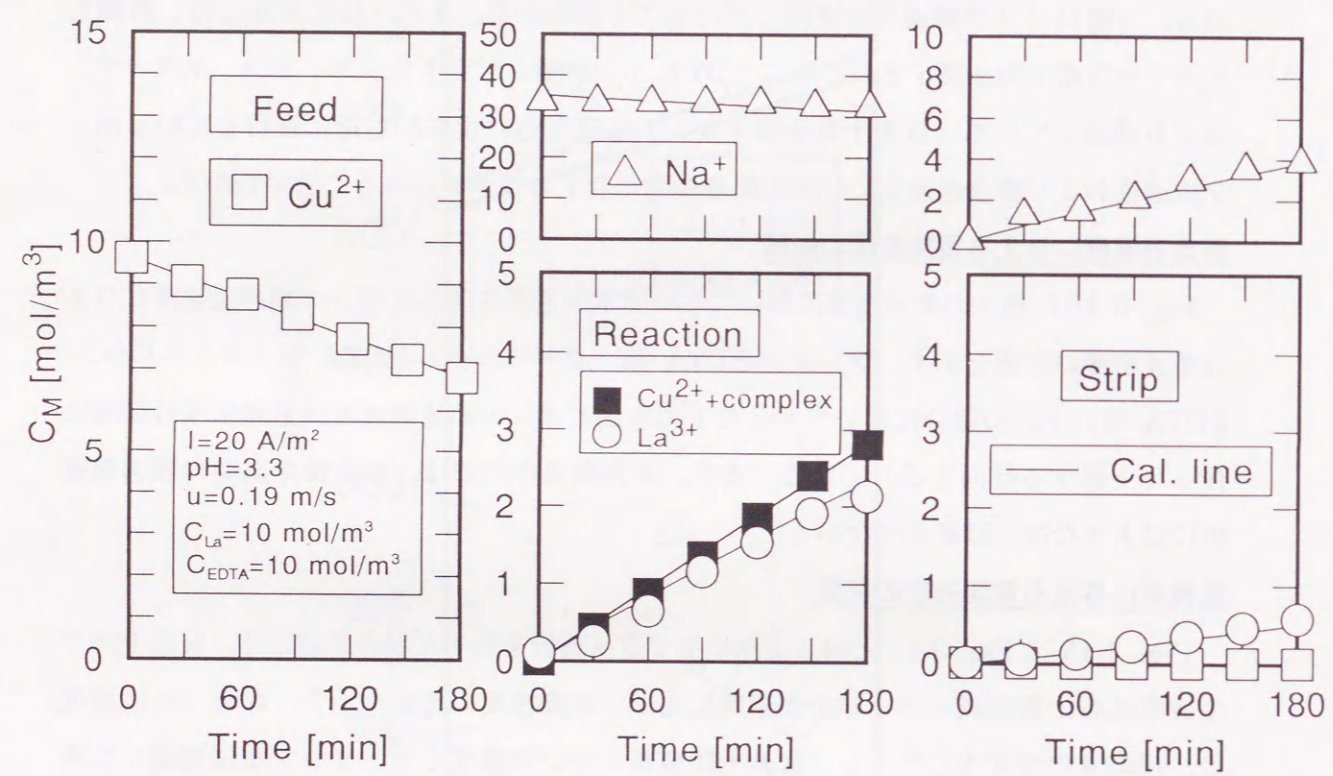


Fig.3-11 Time course of concentration of ions for EDTA-La system.
The lines were calculated with model.

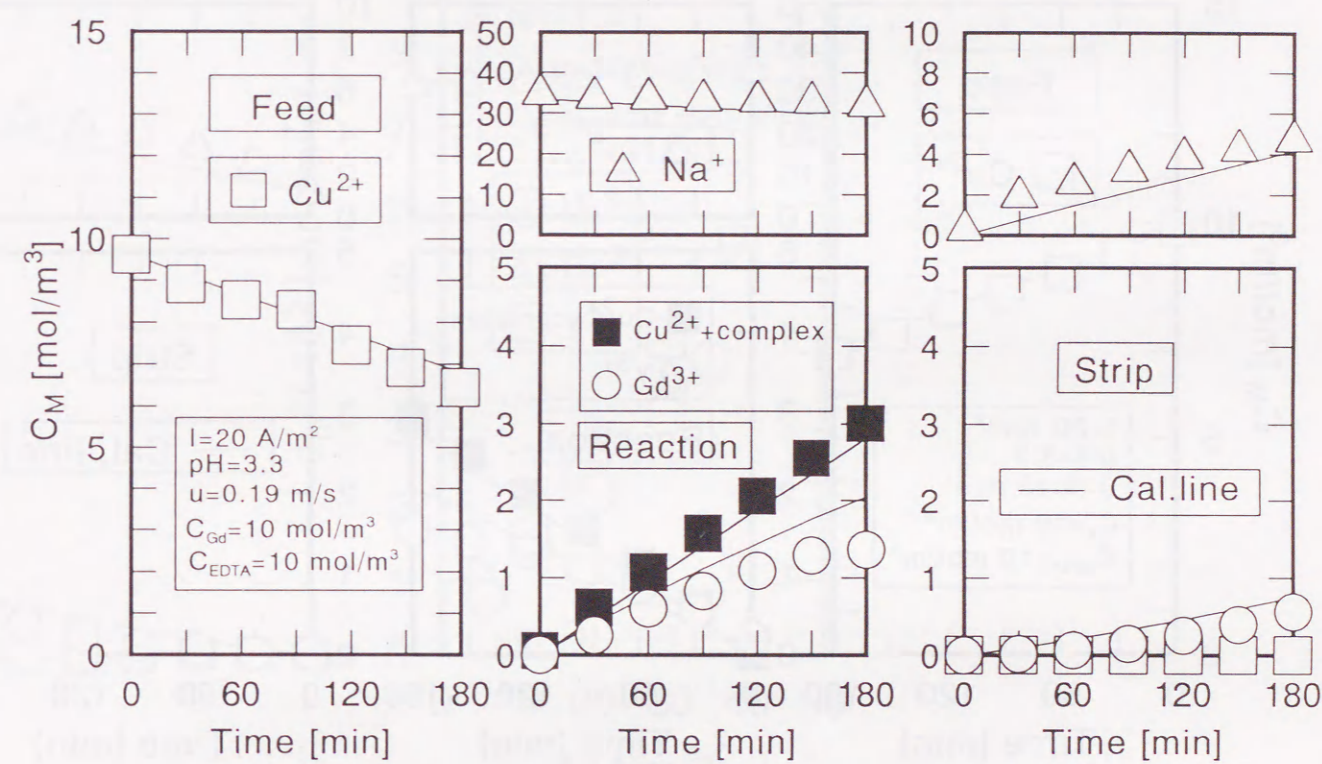


Fig.3-12 Time course of concentration of ions for EDTA-Gd system.
The lines were calculated with model.

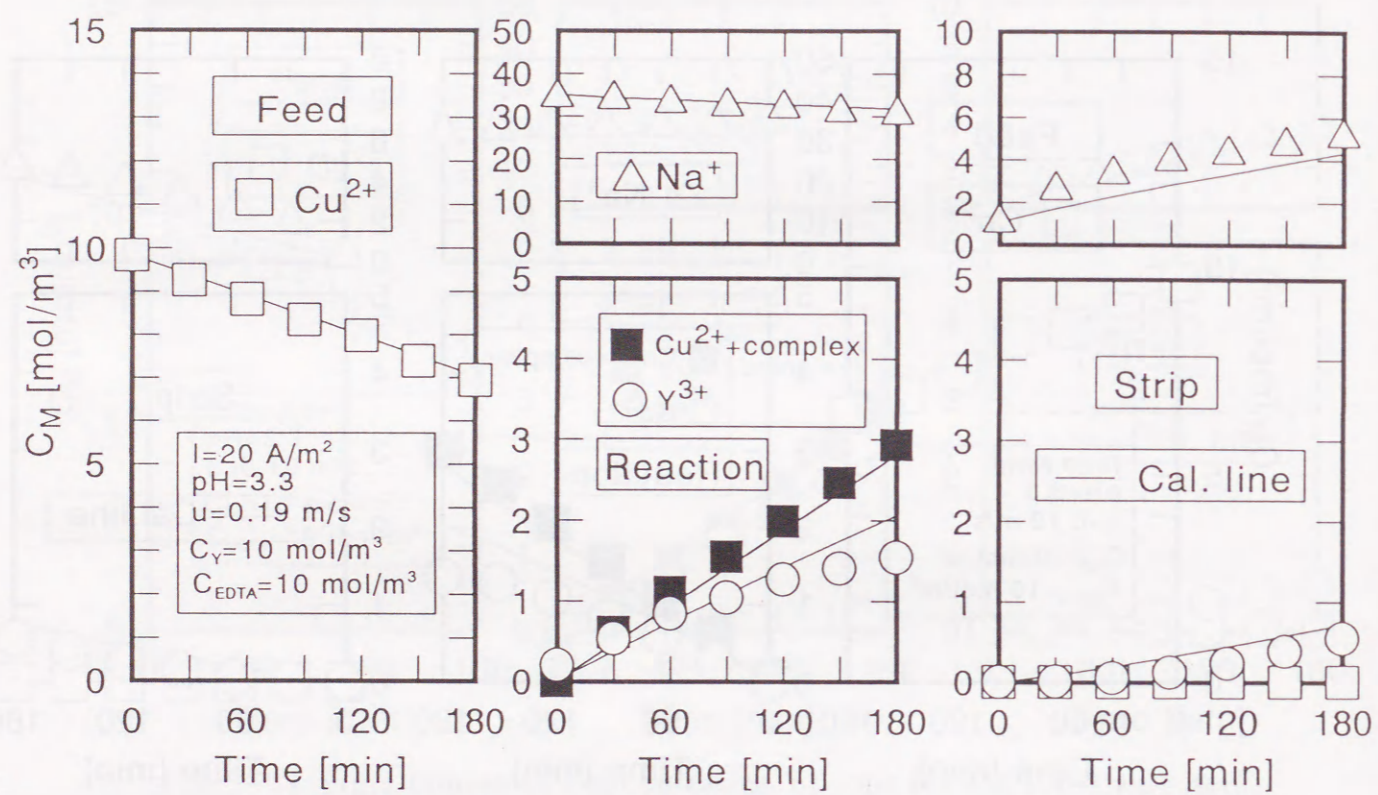


Fig.3-13 Time course of concentration of ions for EDTA-Y system. The lines were calculated with model.

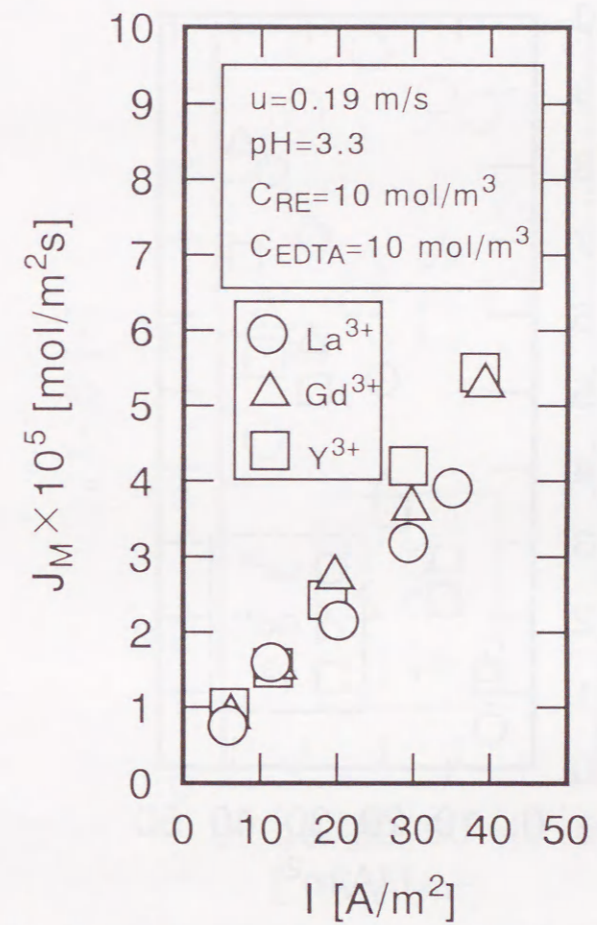


Fig.3-14 Effect of current density on flux.

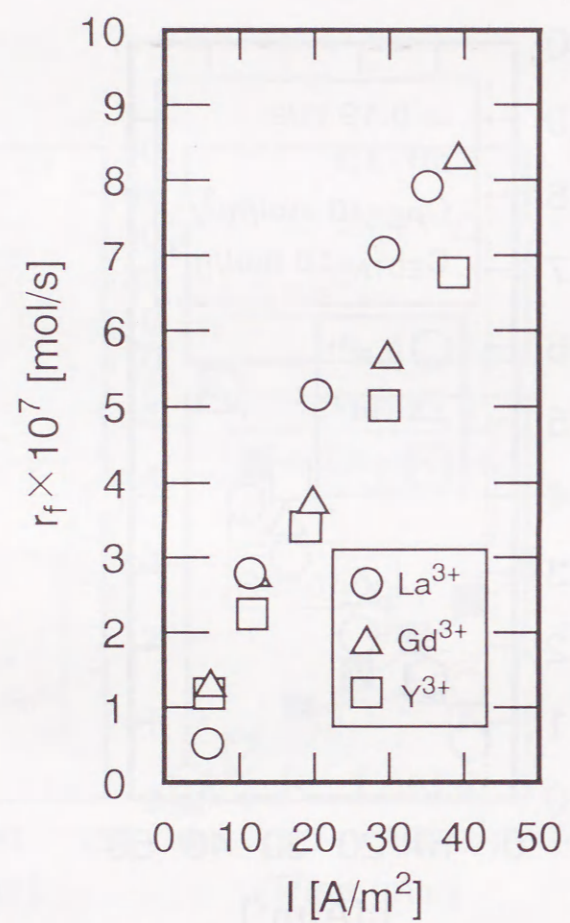


Fig.3-15 Relation between r_f and current density.

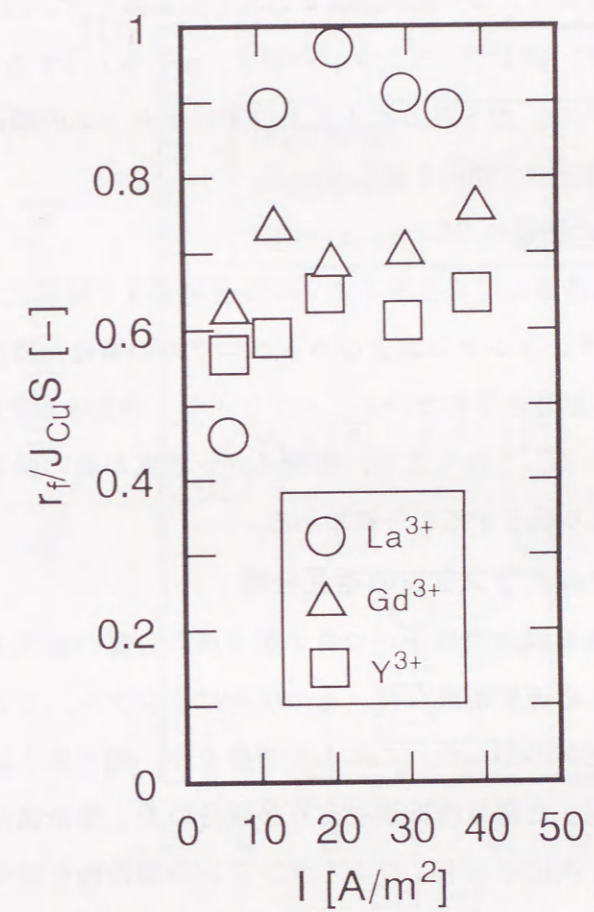


Fig.3-16 Relation between r_f/J_{CuS} and current density.

70%程度、イットリウムについては60%前後であり、希土類金属間で生成速度に違いが見られる。また、置換率が電流密度に対してほぼ一定の値を示すことから、銅イオンと希土類金属-EDTA 錯体との金属置換反応速度は銅イオンの濃度に関して1次であると推察される。

膜透過速度に与える溶液の pH の影響

Fig. 3-17 に反応室からストリップ室へ透過する希土類金属イオンの膜透過速度に与える溶液の pH の影響を示す。図より、ランタンの場合、pH が上昇すると膜透過速度は若干低下する傾向を示すものの、ガドリニウムおよびイットリウムの膜透過速度は、各金属イオンともほぼ一定の値を示す傾向を示している。

置換率に与える溶液の pH の影響

Fig. 3-18 に、反応室に透過してくる銅イオンの膜透過速度で規格化した置換率に与える溶液の pH の影響を示す。ランタンおよびガドリニウムの場合、置換率は本実験範囲内の pH においてはあまり影響を受けないが、イットリウムの生成速度は低 pH 側で急激に減少する傾向を示している。これらより、水素イオン濃度が高い場合、イットリウムの金属置換反応速度はかなり低下することがわかる。

3. 5. 2 イットリウムとランタンの相互分離

3. 5. 1 の希土類金属単成分錯体からの希土類金属の分離の結果より、希土類金属によって銅との金属置換反応速度が異なり、その序列はランタン、ガドリニウム、イットリウムの順序で速いことがわかった。これらの結果より、銅と希土類金属錯体との金属置換反応の速度差を利用した電気透析法により多成分の希土類金属の分離が可能であると考えられる。そこで、次にイットリウムとランタンの混合物を完全に錯化した系で金属置換反応を利用した電気透析法により分離実験を行い、各イオンの分離特性に及ぼす操作条件の影響について調べた。

Fig. 3-19 に実験結果の一例として、ランタン-イットリウム-EDTA 系で12時間電気透析を行った場合のストリップ室へ透過する各金属イオンの濃度の経時変化を示す。図より、ランタンは時間にほぼ比例して増加しているが、イットリウムは5時間まではほとんど透過せず、イットリウムとランタンの分離が良好に進行していることがわかる。また、銅イオンが9時間以降にわずかながら透過する傾向を示している。12時間後の希土類金属の回収率は、ランタンで64%、イットリウムは24%である。なお、反応室へ透過した銅イオンは初期の全希土類金属の89%程度である。また、Fig. 3-20 に Fig.3-19 と同じ条件で実験を行った場合の各金属イオンの膜透過速度の経時変化を示す。

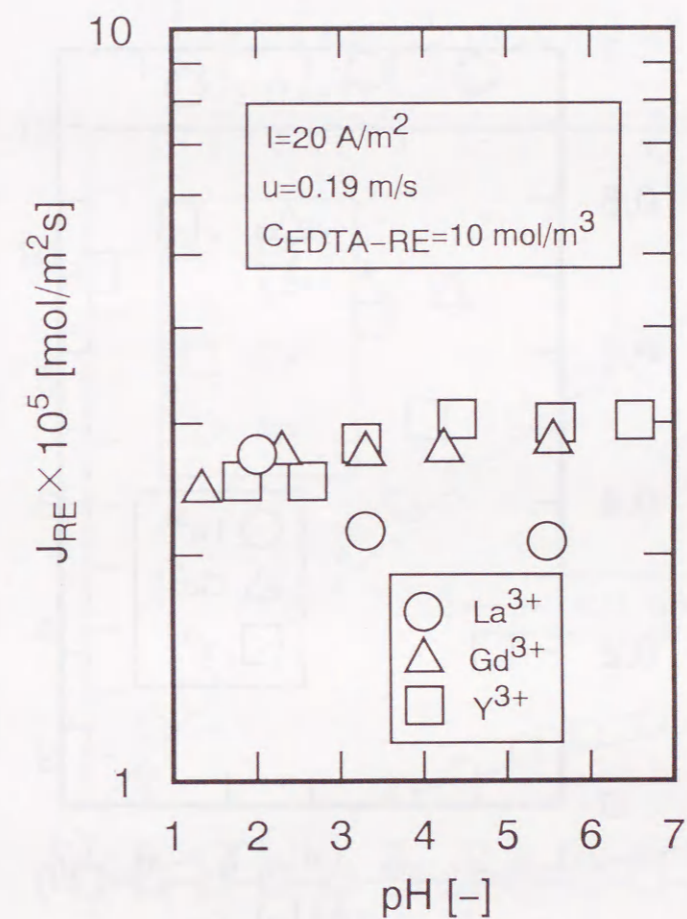


Fig.3-17 Effect of pH on fluxes.

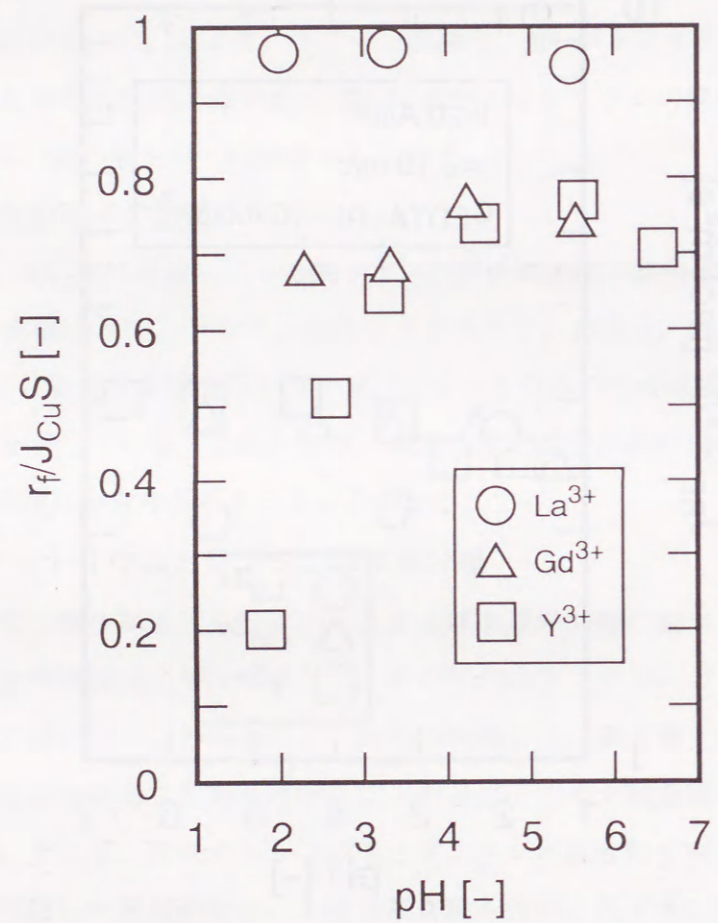


Fig.3-18 Relation between $r_f/J_{Cu} S$ and pH.

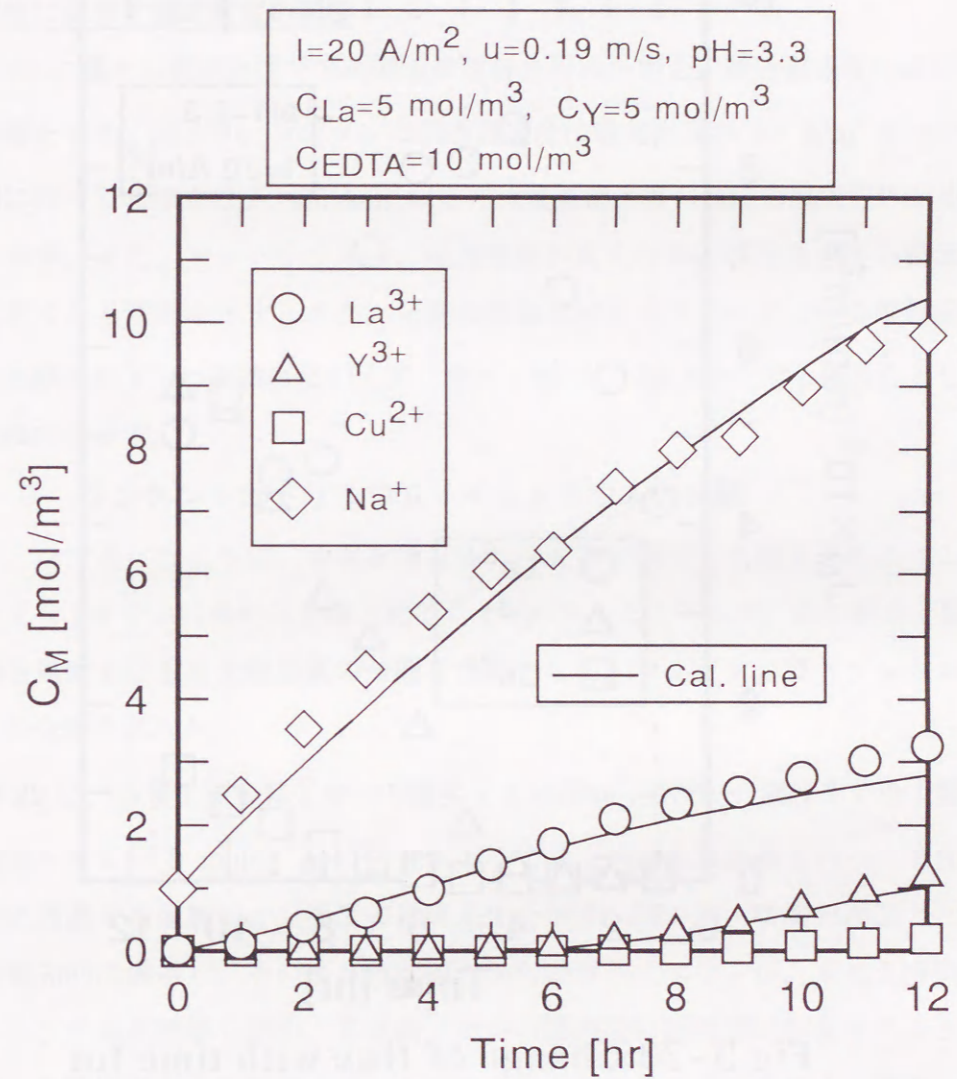


Fig.3-19 Change of concentration of ions with time in strip compartment. The lines were calculated with the model.

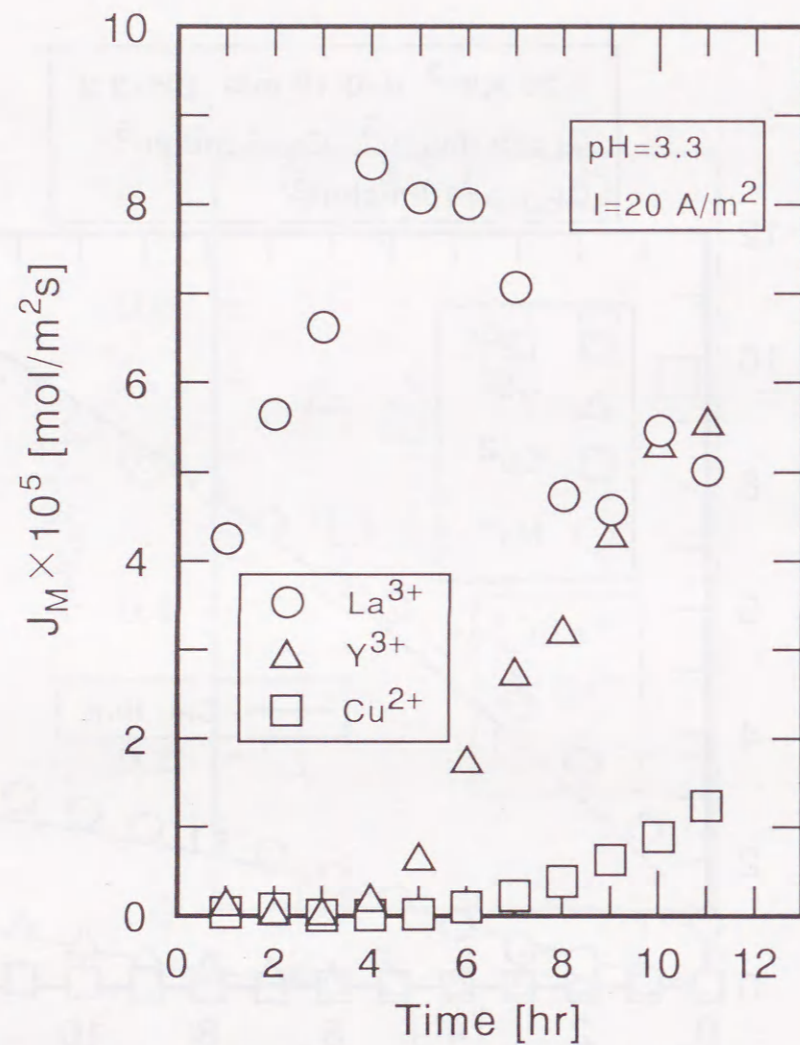


Fig.3-20 Change of flux with time for (La+Y)-EDTA/Cu system.

図より、4時間まではランタンの膜透過速度はほぼ直線的に増加しているが、その後イットリウムが透過し始めると減少し始めることがわかる。これらより、ストリップ側の液を連続的に供給した場合、本実験条件下では4時間まではランタンの純度が高い溶液を得ることができるものと考えられる。

膜透過速度に及ぼす電流密度の影響

Fig. 3-21 に種々の電流密度で3時間電気透析を行った場合の膜透過速度に及ぼす電流密度の影響を示す。図より、ランタンの膜透過速度は電流密度が 30 A/m² までは電流密度の増加に伴って増加するが、30 A/m² 以上では膜透過速度の電流密度依存性が小さくなる傾向を示す。また、イットリウムは、電流密度が高くなると膜透過速度の電流密度依存性も大きくなる傾向を示す。また、分離の程度を示すパラメータである膜透過速度の比は、本実験条件下では電流密度の上昇に伴って増加し 30 A/m² で 1.25 を示した後、減少する傾向を示す。

3. 5. 3 ランタン-ガドリニウム-イットリウムの分離

3. 5. 2 で述べたように、金属置換反応の速度差を利用した電気透析法により、ランタンとイットリウムは良好に分離されることがわかった。そこで、次に軽希土類金属、中希土類金属および重希土類金属の分離を目的として、ランタン、ガドリニウム、イットリウムの分離を試みた。

Fig. 3-22 に、各希土類金属イオンの濃度を 3 mol/m³, EDTA の濃度を全希土類金属イオンの濃度と等しい 9 mol/m³, pH を 3.3 として12時間電気透析を行った場合のストリップ室に透過する金属イオン濃度の経時変化を示す。図より、時間の経過とともにランタンが優先的に透過し、その後5時間過ぎからはガドリニウムが、また7時間過ぎからはイットリウムが透過し始め、各金属イオンの膜透過に誘導期が存在することがわかる。また、8時間過ぎからは銅イオンも一部透過し始めることがわかる。また、透過し始める時間は Table 3-1 に示す EDTA との安定度定数が小さい金属ほど短時間で透過し始める傾向がみられる。

膜透過速度に及ぼす電流密度の影響

Fig. 3-23 に種々の電流密度の下で3時間電気透析を行った場合の膜透過速度に及ぼす電流密度の影響を調べた結果を示す。各希土類金属イオンとも、電流密度が増加するにつれて膜透過速度も増加するが、電流密度の増加に伴い希土類金属間で膜透過速度の差が小さくなることがわかる。これは、電流密度を増加させると、フィード室から反応室

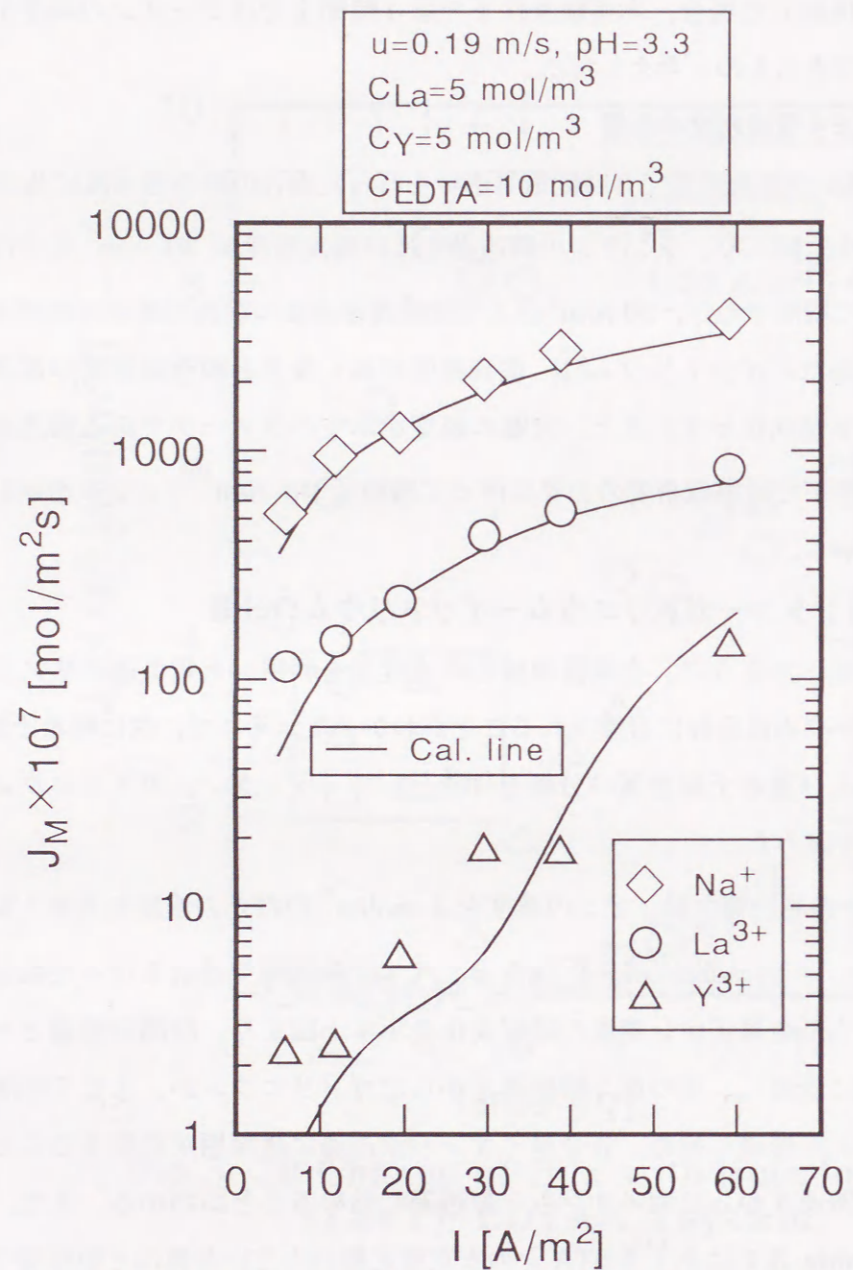


Fig.3-21 Effect of current density on fluxes. The lines were calculated with the model.

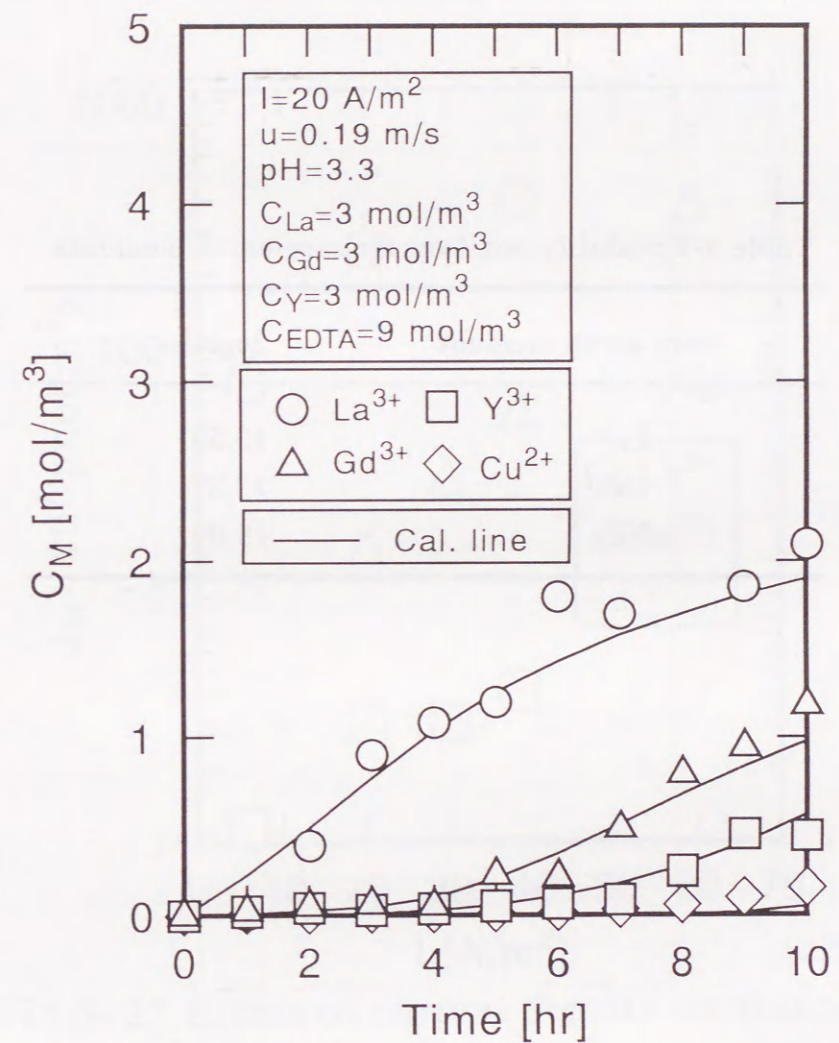


Fig.3-22 Time course of concentration of ions in strip compartment.

Table 3-1 Stability constant for rare-earth elements

rare-earth element	$\log K_{\text{ABS}}$
La^{3+}	15.50
Gd^{3+}	17.37
Y^{3+}	18.09

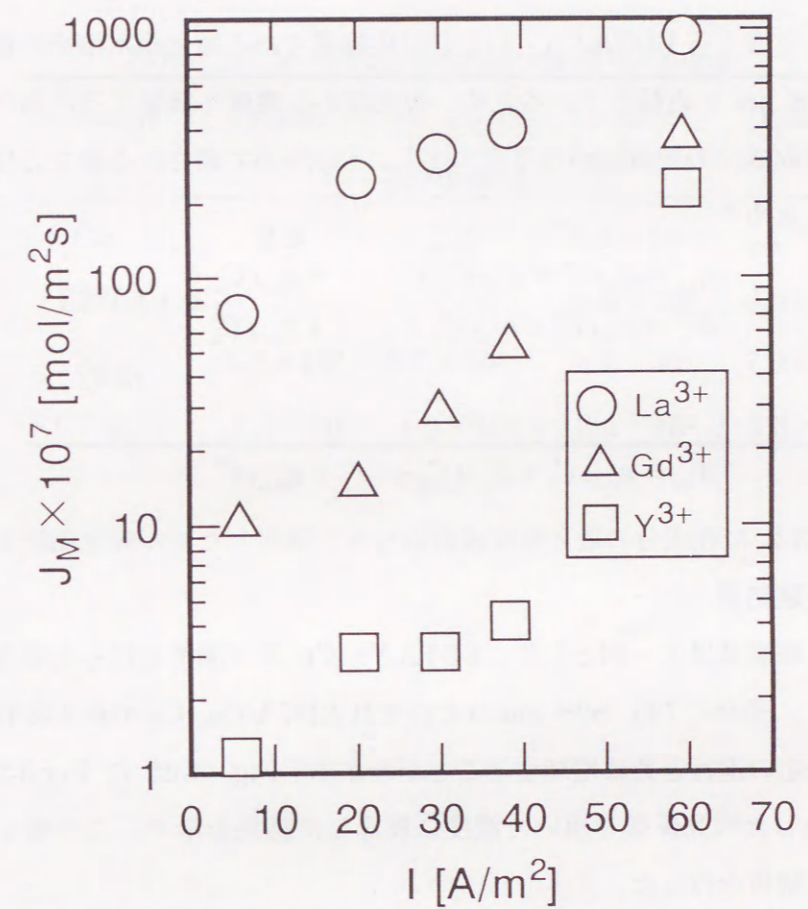


Fig.3-23 Effect of current density on fluxes.

へ透過する銅イオンの膜透過速度が上昇するため、反応室内での金属置換反応が銅イオンによって促進されたためと考えられる。また、本実験系のような回分循環型の電気透析槽を用いて分離操作を行った場合、高電流密度の下では分離係数が低下することがわかる。

3. 6 EDTA-金属錯体と銅との金属置換反応速度

3. 6. 1 解析方法

反応によって生成する EDTA-Cu, および反応物質である塩化銅水溶液の最大吸収波長は 735 nm, 808 nm と近接しているため、吸光度から濃度へ換算するにあたり、各波長の吸収は、被吸収成分の加和則が成り立つとし、Eq.(3-1)で表される連立方程式を解くことにより濃度を求めた。

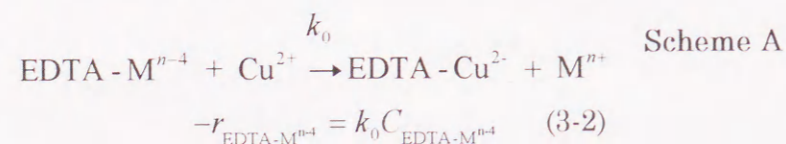
$$\begin{aligned} A_{\lambda 1} &= \varepsilon_{1,1} l C_1 + \varepsilon_{1,2} l C_2 + \dots + \varepsilon_{1,n} l C_n \\ A_{\lambda 2} &= \varepsilon_{2,1} l C_1 + \varepsilon_{2,2} l C_2 + \dots + \varepsilon_{2,n} l C_n \\ &\vdots \\ A_{\lambda m} &= \varepsilon_{m,1} l C_1 + \varepsilon_{m,2} l C_2 + \dots + \varepsilon_{m,n} l C_n \end{aligned} \quad (3-1)$$

また、Table 3-2 に各成分の最大吸収波長のもとで測定したモル吸光係数を示す。

3. 6. 2 実験結果

Fig. 3-24 に測定結果の一例として、EDTA-Y+ Cu 系で測定を行った場合の吸光度の経時変化を示す。図中の 735, 808 nm はそれぞれ EDTA-Cu, Cu の最大吸収波長であるが、吸光度は反応の進行と共に増加することがわかる。Fig. 3-25 に Fig.3-24 の結果を Table 3-2 に示した吸光係数を用いて濃度に換算した結果を示す。この様な各成分の濃度から反応速度解析を行った。

はじめに、金属置換反応の特性を調べるために、Scheme A で示されるような経路で反応が進行すると仮定し、反応速度が錯体濃度の一次に比例するとした Eq.(3-2)を用いて積分法により解析を行った。



Figs. 3-26~3-29 に積分法による解析結果を示す。図より、EDTA-La と銅との金属置換反応速度は他の金属種に比べ非常に高速であることがわかる。また、他の金属種においては 1.5 秒付近までの速い反応とその後の遅い反応の 2 段階で進行し反応の中間体が

Table 3-2 Molar absorptivities of elements

element	ε_{379}	ε_{394}	ε_{735}	ε_{808}
[m ² /kmol]				
Cu	2.9	2.3	8.8×10^2	1.1×10^3
EDTA-Cu	-	-	8.3×10^3	6.5×10^3
Ni	3.5×10^2	5.0×10^2	2.1×10^2	7.9×10^1
EDTA-Ni	1.3×10^3	1.0×10^3	2.1×10^2	5.8×10^2

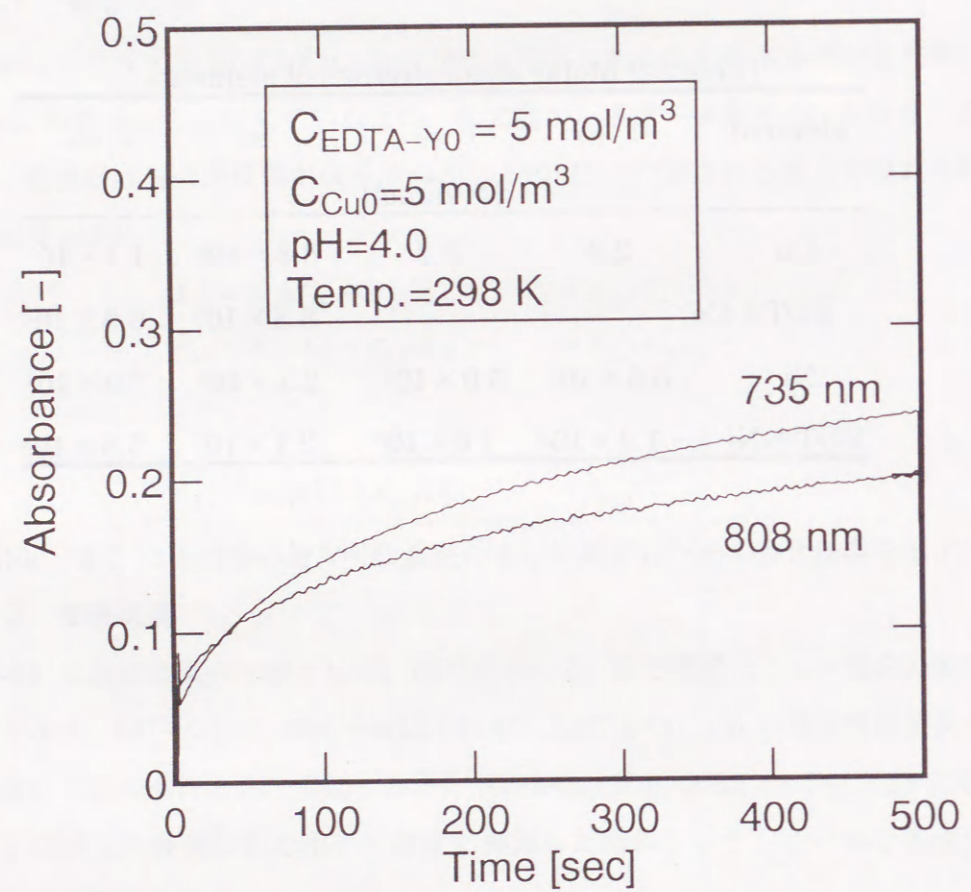


Fig.3-24 Change in absorbance with time for EDTA-Y / Cu system.

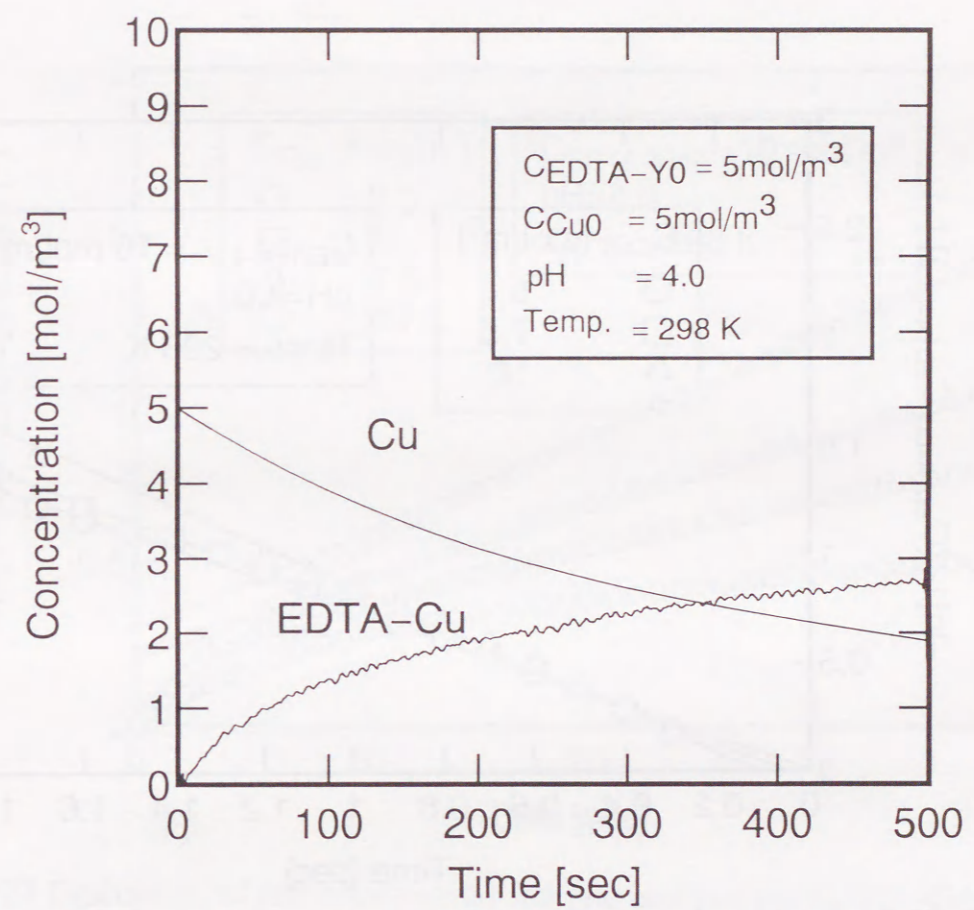


Fig.3-25 Time course of concentrations of EDTA-Cu and Cu for EDTA-Y / Cu system.

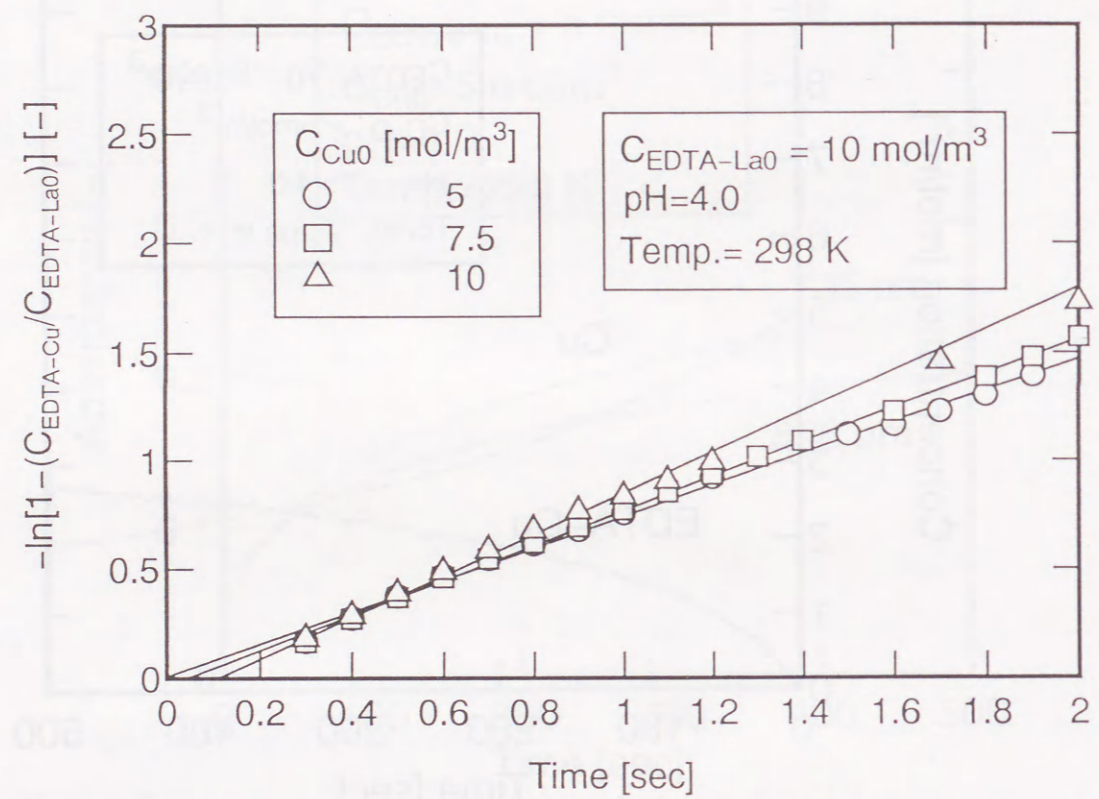


Fig.3-26 Evaluation of rate constants by integral analysis for EDTA-La/Cu system.

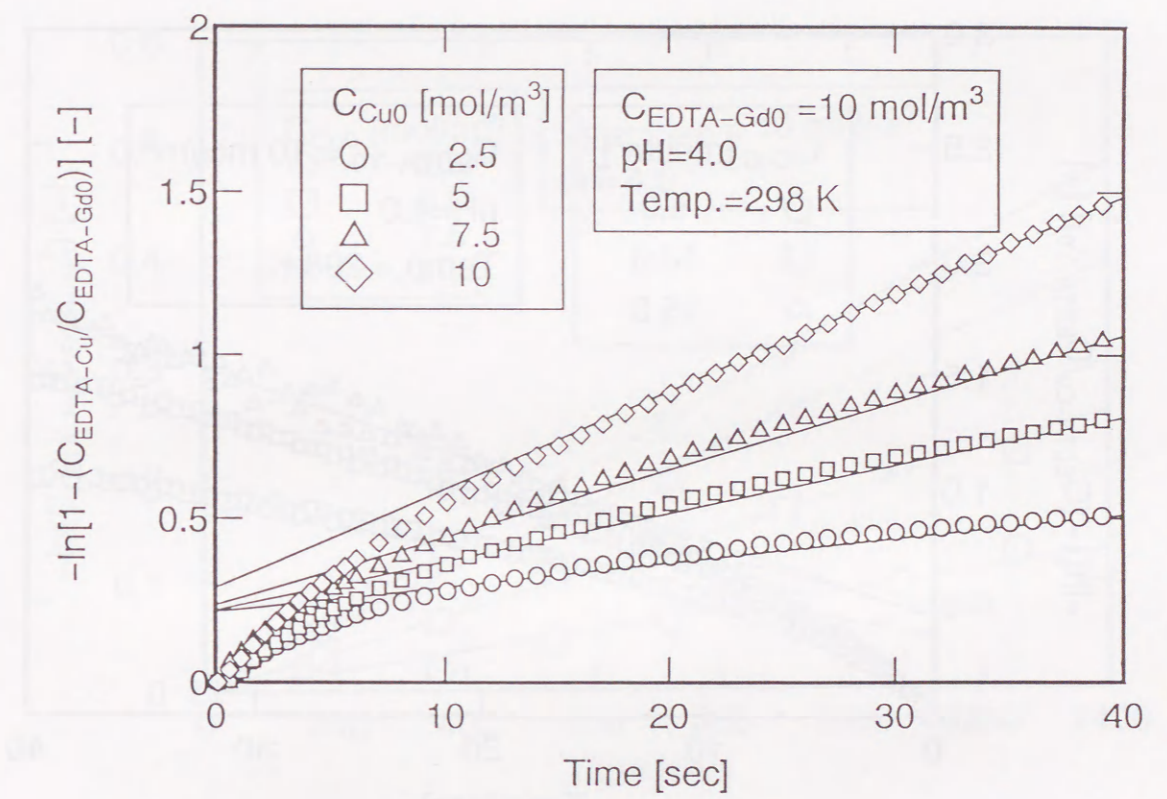


Fig.3-27 Evaluation of rate constants by integral analysis for EDTA-Gd/Cu system.

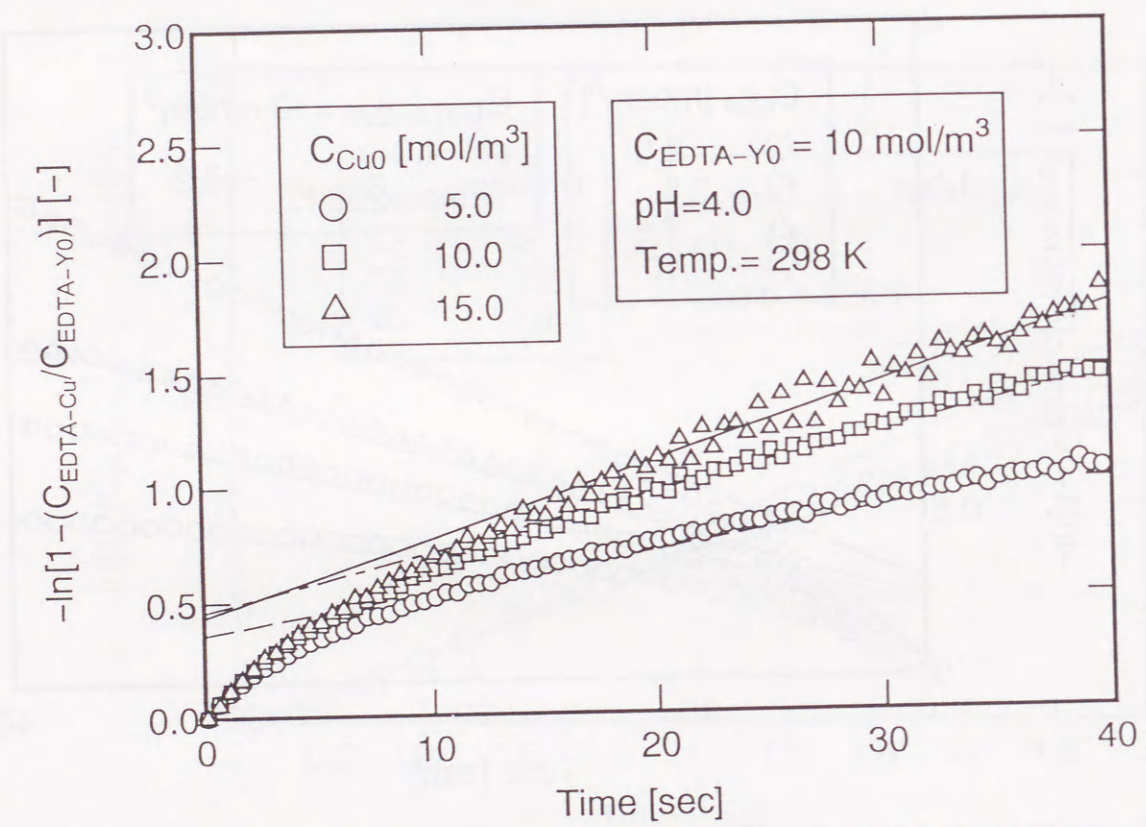


Fig.3-28 Evaluation of rate constants by integral analysis for EDTA-Y/Cu system.

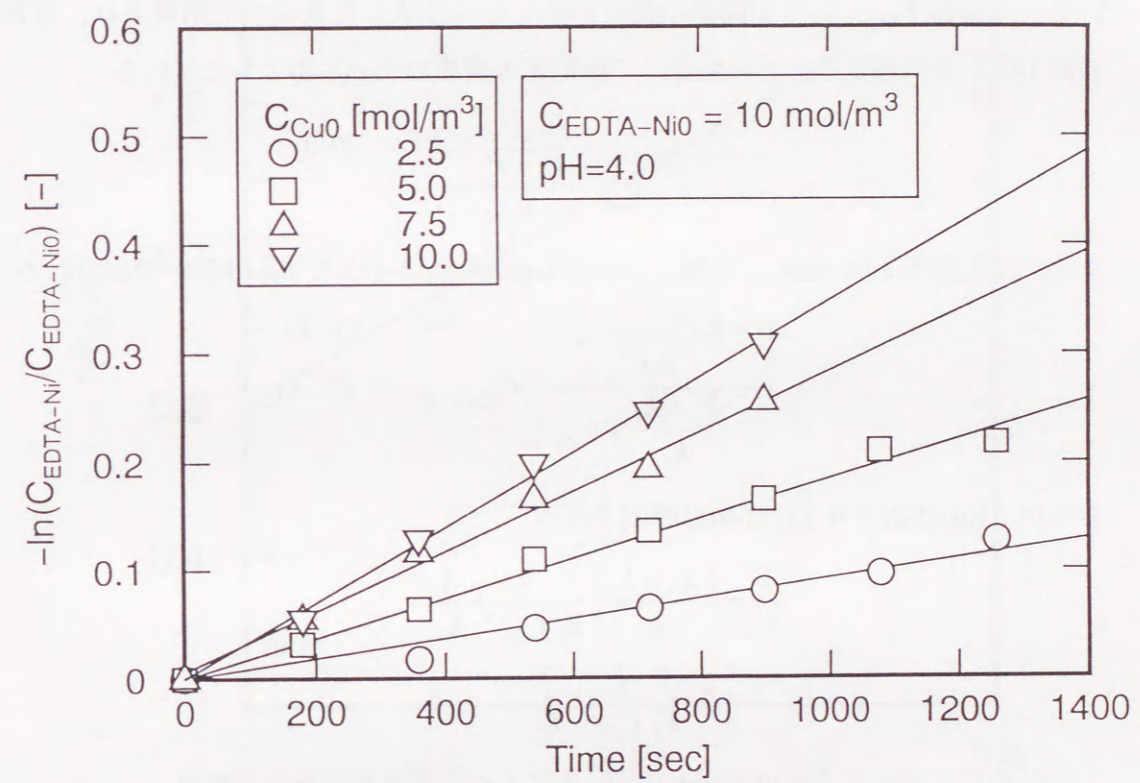
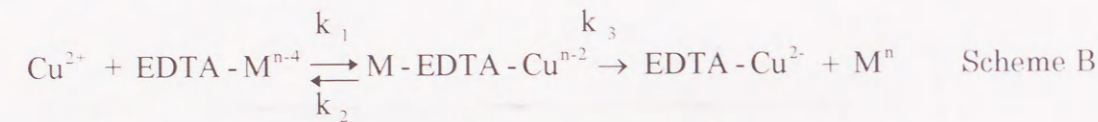


Fig.3-29 Evaluation of rate constants by integral analysis for EDTA-Ni/Cu system.

存在することが伺われる。

3. 6. 3 金属置換反応速度の解析

金属置換反応速度の解析は中間体として Scheme B に示すような EDTA に金属種が 2 種類配位した二核錯体を考慮し解析を行った²⁾。



いま、二核錯体について中間体の濃度が低くかつ生成した量はすぐ消費され、定常状態近似が成り立つとする。この場合、二核錯体の濃度は Eq.(3-3) で与えられる。

$$C_{\text{M-EDTA-Cu}} = \frac{C_{\text{Cu}} C_{\text{EDTA-MT}}}{\frac{k_2 + k_3}{k_1} + C_{\text{Cu}}} \quad (3-3)$$

また、反応速度 r は $r_{\text{EDTA-Cu}}$ と等しいので Eqs.(3-3),(3-4) より Eq.(3-5) が導出される。

$$r = k_3 C_{\text{M-EDTA-Cu}} \quad (3-4)$$

$$r = \frac{k_3 C_{\text{Cu}}}{\frac{k_2 + k_3}{k_1} + C_{\text{Cu}}} \times C_{\text{EDTA-MT}} \quad (3-5)$$

さらに、Eq.(3-2) より Eq.(3-6) が導出される。

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_0} &= \left(\frac{k_2 + k_3}{k_1} \right) \frac{1}{k_3 C_{\text{Cu}}} + \frac{1}{k_3} \\ &= k_e \frac{1}{k_3 C_{\text{Cu}}} + \frac{1}{k_3} \end{aligned} \quad (3-6)$$

この(3-6)式を用いて Lineweaver-Burk 法によって各速度定数を定めた。

Figs. 3-30~3-33 に Lineweaver-Burk プロットを、また Table 3-3 に定めた各速度定数の値を示す。表より、 k_3 の値は安定度定数が銅の値に近づくほど小さくなり、逆に k_e は大きくなる傾向が見られ、銅との安定度定数に近い金属種ほどその金属置換反応速度は遅くなることわかる。そこで、各速度定数と EDTA との安定度定数の関係について調べた。Figs. 3-34, 3-35 に安定度定数と速度定数の関係を示す。図より、 k_e は安定度定数が大きくなるにつれて増加、 k_3 は減少する傾向を示し安定度定数との間に良好な相関関係が見られる。また、最小二乗法により実験式を求めた結果、 k_e に関しては Eq.(3-7) を、 k_3 に関しては Eq.(3-8) を得た。

$$k_e = \exp(-1.99 \times 10^1 + 1.39 \times \log K_{\text{ABS}}) \quad (3-7)$$

$$k_3 = 7.33 - 3.93 \times 10^{-1} \times \log K_{\text{ABS}} \quad (3-8)$$

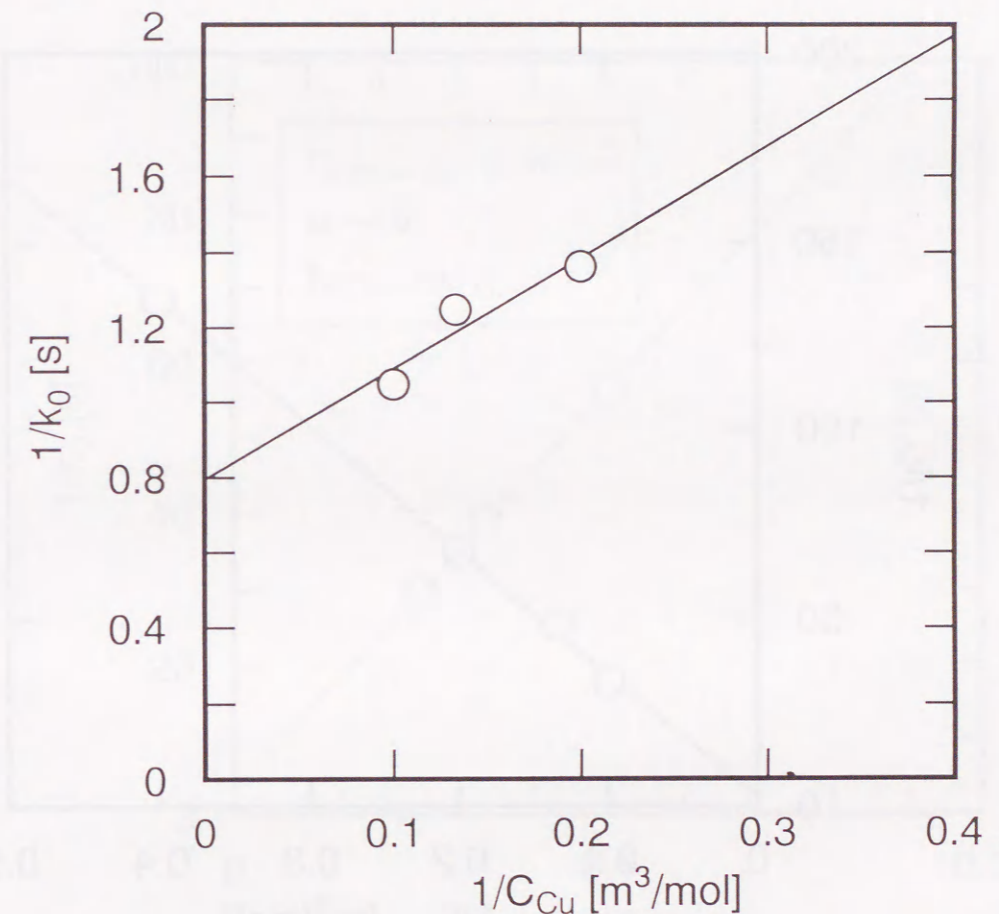


Fig.3-30 Lineweaver-Burk plot for EDTA-La / Cu system.

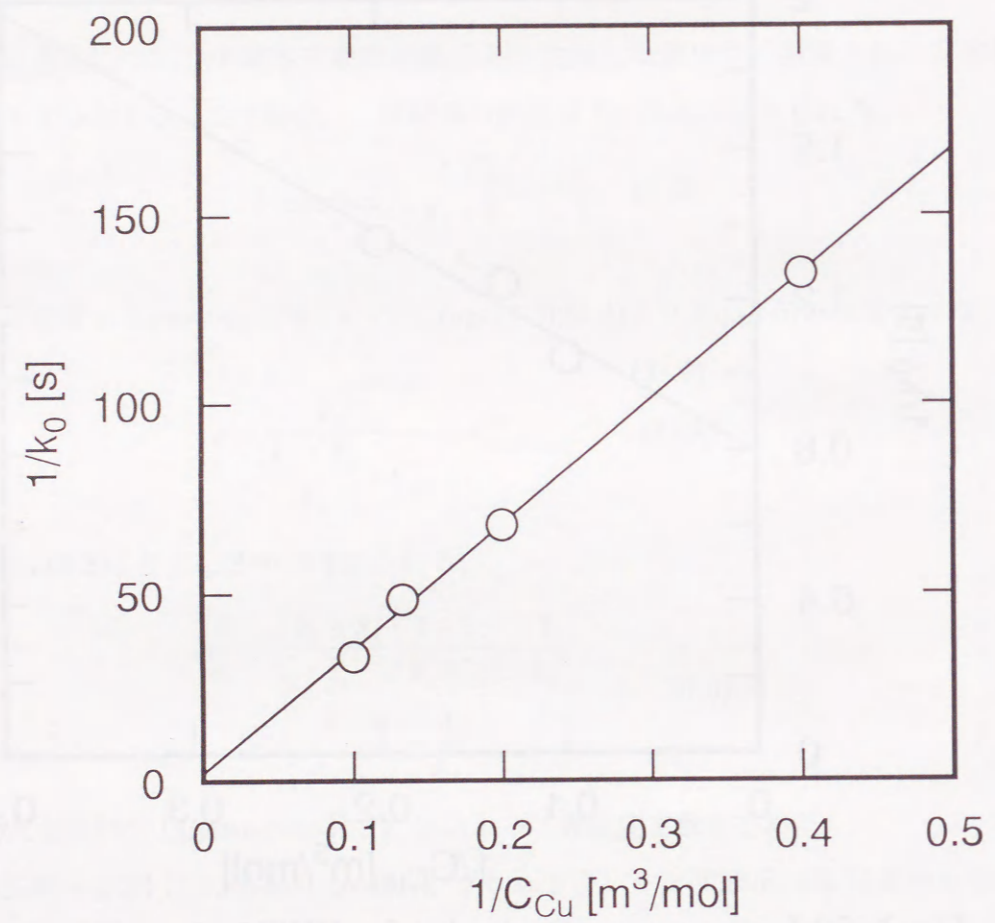


Fig.3-31 Lineweaver-Burk plot for EDTA-Gd / Cu system.

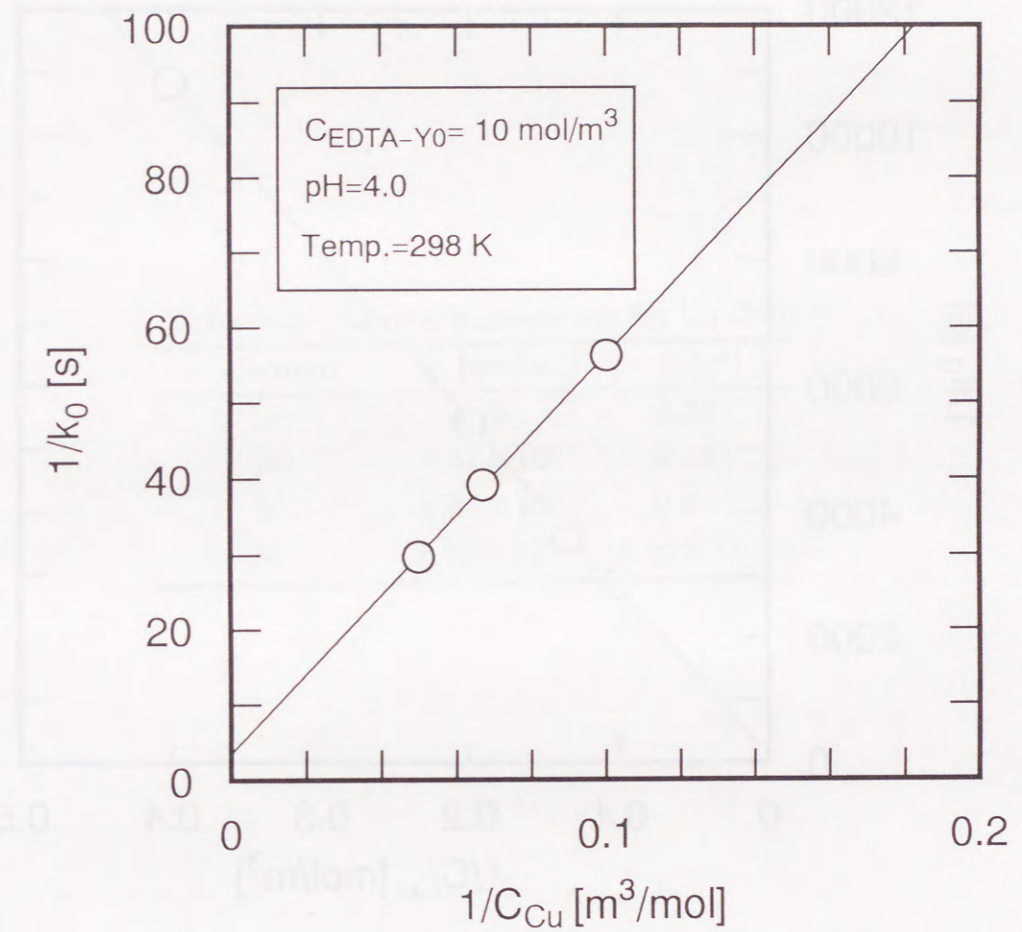


Fig.3-32 Lineweaver-Burk plot for EDTA-Y / Cu system.

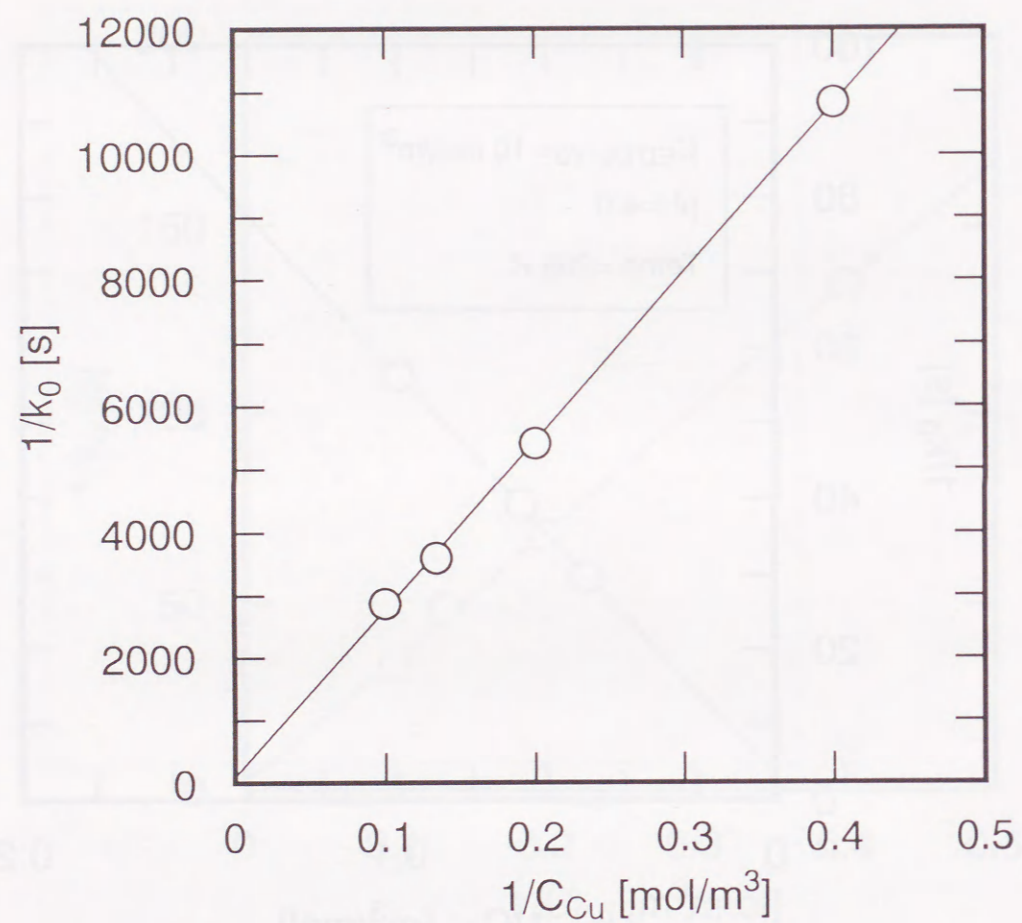


Fig.3-33 Lineweaver-Burk plot for EDTA-Ni / Cu system.

Table 3-3 Kinetic parameters for Eq.(3-6)

element	$k_e \text{ [mol/m}^3\text{]}$	$k_3 \text{ [s}^{-1}\text{]}$
La	3.70	1.26
Gd	1.52×10^2	0.46
Y	1.47×10^2	0.24
Ni	2.72×10^2	8.39×10^{-3}

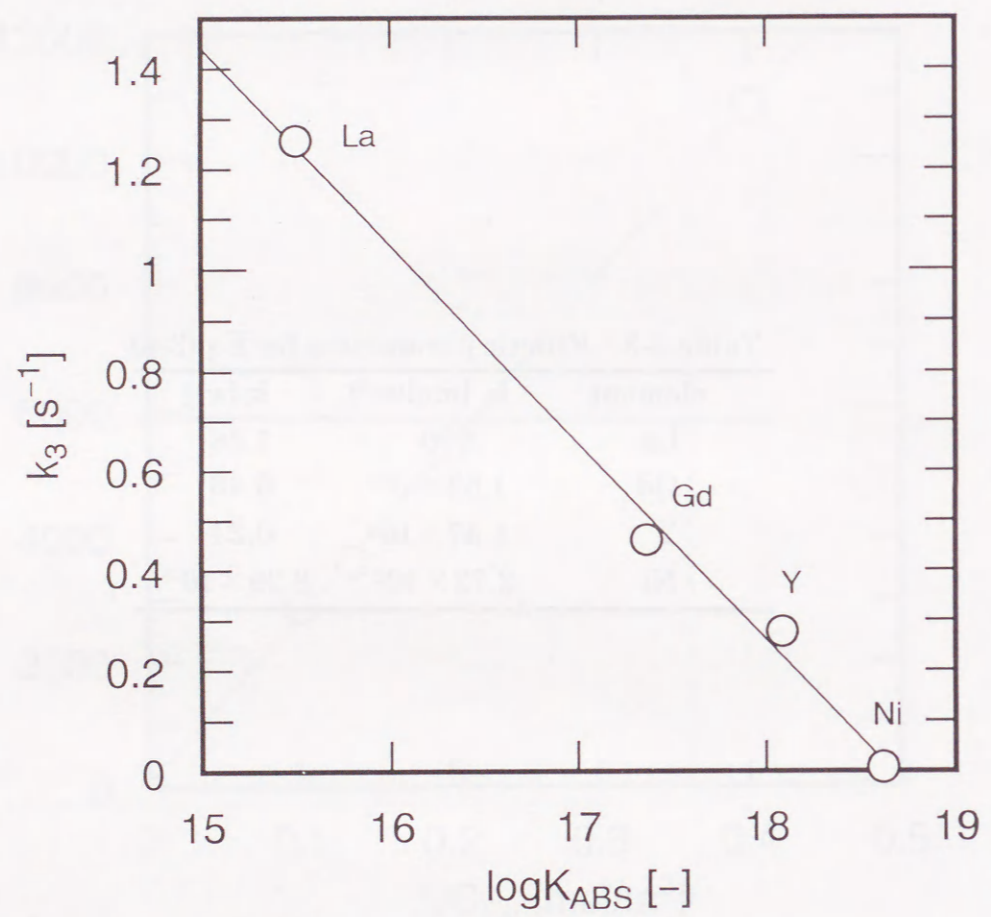


Fig.3-34 Relation between k_3 and stability constant.

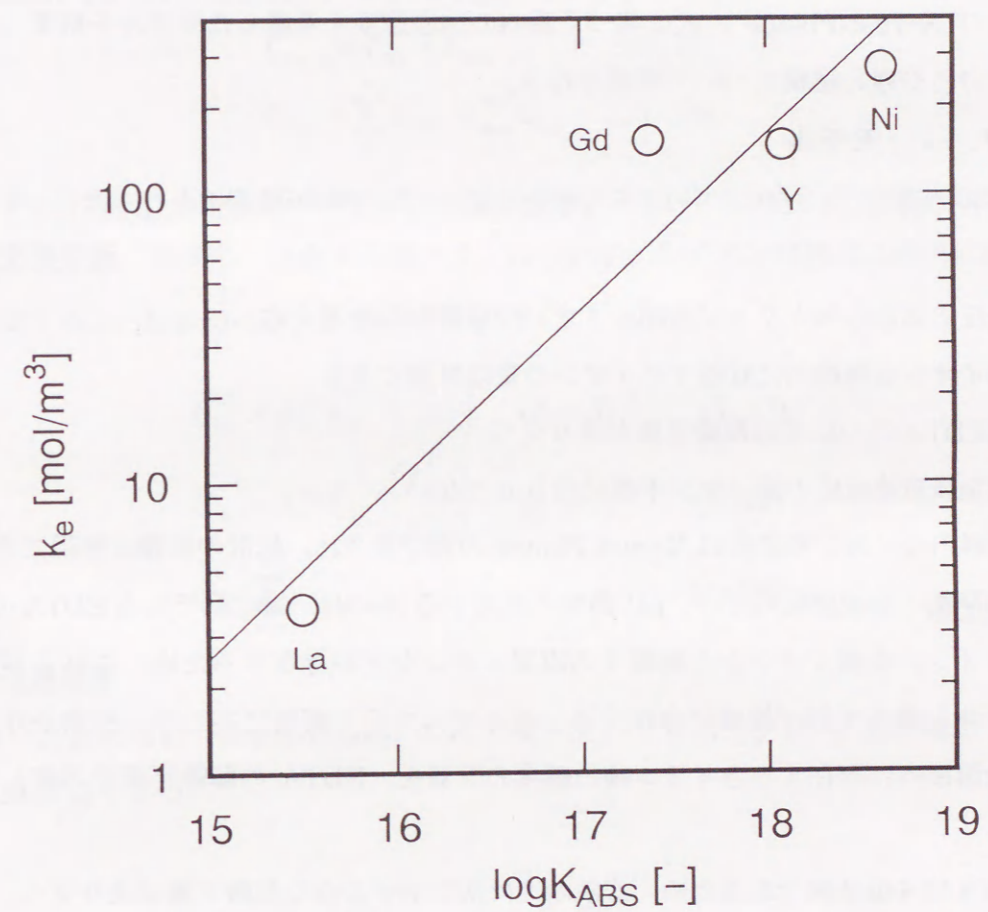


Fig.3-35 Relation between k_e and stability constant.

これらの式を用いることにより、他の金属に関しても銅との金属置換反応の速度定数が推算できるものと考えられる。

3. 7 金属置換反応を伴う電気透析法のモデル解析

これまでに得られた結果より、本方法による金属の分離は反応室内の金属置換反応の速度差および膜の選択性により大きく影響を受けているものと考えられる。そこで、3. 6で測定した金属置換反応速度を考慮し、さらに溶液の解離平衡、溶液-膜間の分配平衡および Nernst-Planck の式に基づく膜内の透過速度を考慮したモデルを構築し、本手法における分離の機構について考察を行う。

3. 7. 1 モデル

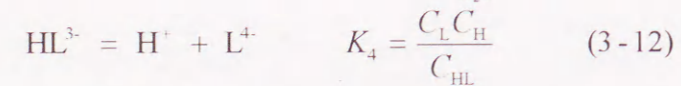
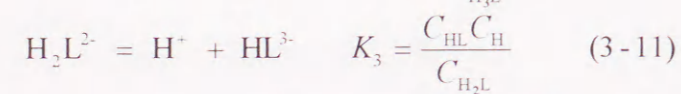
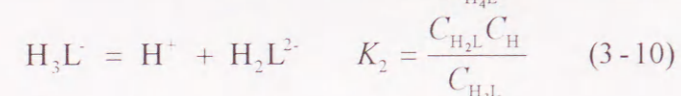
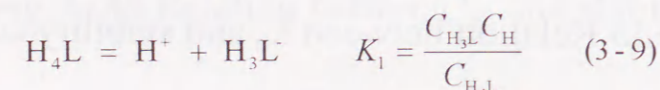
モデルの構築にあたり以下のような仮定を設けてモデルの簡素化を行った。

仮定

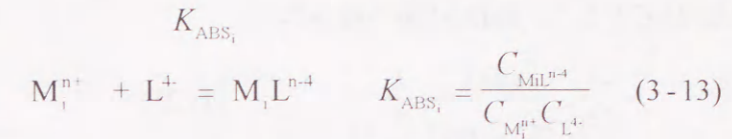
- 1) 反応室からストリップ室間のイオンの移動のみを考える。
- 2) イオン交換膜内に収着するイオンの量は無視できる。
- 3) EDTA については解離平衡が成り立つ。
- 4) 金属置換反応の錯イオン平衡は成り立たない。
- 5) 膜内のイオンの移動は Nernst-Planck の式で表され、拡散の影響は無視できる。

溶液の平衡 溶液調整時には、pH 調整に使用する NaOH、錯化剤である EDTA の他に、金属イオン、金属イオンから解離する塩素イオンなどが存在するため、これらが電気的中性条件を満たす形で複雑に存在する。そこで、モデル解析にあたり、初期条件として必要な溶液内に存在する各イオン種の濃度の計算を、EDTA の解離平衡を考慮して算出する。

EDTA は4塩基酸であるため、溶液内では次に示すような解離平衡が成り立つ。



また、金属と EDTA との錯イオン平衡は Eq.(3-13) で表される。



溶液内の電気的中性の条件は Eq.(3-14) で与えられる。

$$\sum_{i=1}^n z_i C_{\text{M}_i} + C_{\text{Na}} + C_{\text{H}} = 4C_{\text{L}^{4-}} + 3C_{\text{HL}^{3-}} + 2C_{\text{H}_2\text{L}^{2-}} + C_{\text{H}_3\text{L}^-} + C_{\text{Cl}} + \sum_{i=1}^n z_i C_{\text{M}_i\text{L}} \quad (3-14)$$

一方、金属、EDTA の物質収支は Eqs.(3-15),(3-16) で与えられる。

$$C_{\text{M}_i\text{T}} = C_{\text{M}_i} + C_{\text{M}_i\text{L}} \quad (3-15)$$

$$C_{\text{L,T}} = \sum_{i=1}^n C_{\text{M}_i\text{L}} + \sum_{k=1}^4 C_{\text{L}_k} \quad (3-16)$$

これら Eq.(3-9) から Eq.(3-16) を解くことにより溶液内に存在する各イオン種が定まる。

イオン交換平衡 溶液内に存在する陽イオンについて、各イオンは独立に膜内に吸着すると仮定すると、Eqs.(3-17)~(3-19) が得られる⁷⁾。

$$\bar{C}_{\text{M}_i} = K_{\text{H}}^{\text{M}_i} \bar{C}_{\text{H}}^{-z_i} \left(\frac{C_{\text{M}_i}}{C_{\text{H}}^{z_i}} \right)^{0.8} \quad (z_i = 3) \quad (3-17)$$

$$\bar{C}_{\text{M}_i} = K_{\text{H}}^{\text{M}_i} \bar{C}_{\text{H}}^{-z_i} \left(\frac{C_{\text{Cu}}}{C_{\text{H}}^{z_i}} \right) \quad (z_i < 3) \quad (3-18)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n z_i \bar{C}_{\text{M}_i} \quad (3-19)$$

膜内の透過速度

膜内の透過速度は Nernst-Planck の式が成り立つとすると、M イオン種について Eq.(3-20) が成り立つ。

$$\bar{J}_{\text{M}_i} = -D_{\text{M}_i} \left(\frac{d\bar{C}_{\text{M}_i}}{dx} + z_i \bar{C}_{\text{M}_i} \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (3-20)$$

また、膜内の電気的中性条件 Eq.(3-19) 及び電流が流れる条件 Eq.(3-21) を用いて Eqs.(3-20) の電位勾配の項を消去すると、Eq.(3-22) が得られる。

$$I = F \sum_{i=1}^{n+3} (z_i \bar{J}_i) \quad (3-21)$$

$$\bar{J}_i = -D_i \frac{d\bar{C}_i}{dx} + \frac{z_i D_i \bar{C}_i}{\sum_{i=1}^{n+3} z_i^2 D_i \bar{C}_i} \left(\frac{I}{F} + \sum_{i=1}^{n+3} z_i D_i \frac{d\bar{C}_i}{dx} \right) \quad (3-22)$$

また電流密度が高く、さらに各イオンの流束が大きいことから拡散の影響が電流の項に

比べて無視できると仮定すると, Eq.(3-23)が得られる。

$$\bar{J}_1 = \frac{z_1 D_1 \bar{C}_1}{\sum_{i=1}^{n+3} z_i^2 D_i \bar{C}_i} \frac{I}{F} \quad (3-23)$$

(i = n+1 : Na, n+2 : H, n+3 : Cu)

電気透析槽内の反応室における物質収支

電気透析槽内の反応室における各イオンの物質収支をとると, Eqs.(3-24)-(3-29)が得られる。

$$V_R \frac{dC_{Mi}}{dt} = -S \bar{J}_{Mi} + V_R r_{Mi} \quad (3-24)$$

$$V_R \frac{dC_{Cu}}{dt} = S \bar{J}_{CuF} - S \bar{J}_{Cu} - V_R \sum_{i=1}^n r_{Mi} \quad (3-25)$$

$$V_R \frac{dC_{Na}}{dt} = -S \bar{J}_{Na} \quad (3-26)$$

$$V_R \frac{dC_H}{dt} = -S \bar{J}_H \quad (3-27)$$

$$-V_R \frac{dC_{MiL}}{dt} = V_R r_{Mi} \quad (3-28)$$

$$V_R \frac{dC_{CuL}}{dt} = V_R \sum_{i=1}^n r_{Mi} \quad (3-29)$$

$$r_{Mi} = \frac{k_3 C_{Cu}}{k_e + C_{Cu}} C_{MiL} \quad (3-30)$$

(M: metal element, MiL: complex)

また, 初期条件は Eq.(3-31)で与えられる。

at $t = 0$

$$\begin{aligned} C_{Mi} &= C_{Mi0}, C_{Na} = C_{Na0}, C_{Cu} = C_{Cu0}, \\ C_H &= C_{H0}, C_{MiL} = C_{MiL0} \\ C_{Mi} &= C_{Mi0}, C_{Na} = C_{Na0}, \\ C_{Cu} &= C_{Cu0}, C_H = C_{H0} \end{aligned} \quad (3-31)$$

従って, Eqs.(3-24)~(3-30)を Eqs.(3-9)~(3-23), (3-31)と併せて解くと各イオンの濃度の経時変化などを求めることができる。

3. 7. 2 解析結果

希土類金属の分離に関するシミュレーション結果

3. 7. 1のモデルにおいて, n=1 として R.K.G.法によってランタン-EDTA 単成分系, ガドリニウム-EDTA 系あるいはイットリウム-EDTA 系について数値計算を行った

Table 3-4 Parameters used for simulation

Cation	$D \times 10^{13}$ [m ² /s]	K_H^i	k_e [mol/m ³]	k_3 [s ⁻¹]
H ⁺	1100 ⁷⁾	-	-	-
Na ⁺	190 ⁵⁾	1.10 ¹⁰⁾	-	-
La ³⁺	4.4 ⁷⁾	1.49 ⁷⁾	3.70	1.26
Gd ³⁺	6.5 ⁶⁾	0.91 ⁶⁾	1.52×10^2	0.46
Y ³⁺	11.0 ⁷⁾	0.66 ⁷⁾	1.47×10^2	0.24
Co ²⁺	110 ¹⁰⁾	2.45 ¹⁰⁾	1.51×10^1	9.42×10^{-1}
Ni ²⁺	140 ¹⁰⁾	2.61 ¹⁰⁾	2.72×10^2	8.39×10^{-3}
Cu ²⁺	89 ¹⁾	2.49 ¹⁰⁾	-	-

結果を Figs. 3-10~3-13 中に実線で示す。また、計算に用いたパラメータを Table 3-4 に示す。なお、膜内の拡散係数およびイオン交換平衡定数は第 2 章の解析で使用したもの、また銅については文献値を使用した。計算結果は実験値と比較的良好に一致しており、各イオンの透過挙動をほぼ説明づけていることがわかる。特に、ガドリニウムに関しては反応速度定数を推算値を用いているにも関わらず良好に一致した。

Fig. 3-19 に (ランタン+イットリウム)-EDTA 混合系について計算を行った結果を示す。この場合も、計算結果は実験値とほぼ一致していることがわかる。また、イットリウムが長い誘導期を経て透過し始める傾向もよく表されている。

Fig. 3-22 に、(ランタン+ガドリニウム+イットリウム)-EDTA 3成分混合系の計算結果を示す。ガドリニウムの反応速度定数は推算値を用いているにも関わらず、各成分の透過傾向は比較的良好に説明されている。

コバルト-ニッケル系の解析結果

Figs. 3-3, 3-4 にコバルト-EDTA 系およびニッケル-EDTA 系について解析を行った結果を示す。コバルト-EDTA 系の場合、各金属の透過傾向の計算値と実験値の傾向はほぼ一致している。また、ニッケル-EDTA 系の場合も計算値と実験値はほぼ一致し、ストリップ室側に透過する銅イオンの傾向も一致している。さらに、解析結果より、反応室では、透析の初期の段階においてはニッケルよりも銅イオンの濃度が高いにもかかわらず、膜の選択性によりストリップ室側への透過は抑制されていることがわかる。

Fig. 3-7 に (コバルト+ニッケル)-EDTA 混合系における解析結果の一例を示す。図より、この場合もコバルトの反応速度定数が推算値であるにも関わらず、ニッケルが長い誘導期を経た後にストリップ室側へ透過する傾向をほぼ説明づけていることがわかる。また、反応室では、コバルトの生成反応の選択性が高く、ニッケルは 5 時間付近まではほとんど生成されないことがわかる。

これらの結果より、金属置換反応速度および膜の選択透過性を考慮した本モデルによる解析は、ほぼ妥当であることがわかる。

3. 7. 3 メカニズムについての考察

3. 7. 2 においてモデル解析を行い、モデルの妥当性の評価を行ったが、さらにモデル解析を進め、本手法における分離機構について考察する。

これまでの解析結果より、本分離法は、反応の選択性、および膜の選択性により大きく影響を受けることがわかった。しかし、操作条件により反応室に透過する銅イオンの膜透過速度も変わるため、分離対象金属の反応速度の差が分離に及ぼす影響も異なると

考えられる。そこで次にフィード室から透過する銅イオンと EDTA 金属錯体との金属置換反応が瞬間に平衡に達すると仮定し、EDTA と金属種の安定度定数を用いて各金属種の濃度および反応速度を Eq.(3-32) で表される式で数値的に近似し、先のモデルによる解析を行い、金属置換反応速度の差がどの程度分離に影響を及ぼすか検討を行った。

$$r_{M_i} = \left(\frac{C_{M_{i,t}} - C_{M_{i,t+\Delta t}}}{\Delta t} \right) \quad (3-32)$$

ここで、 $C_{M_{i,t}}$ 、 $C_{M_{i,t+\Delta t}}$ は、安定度定数を用いて計算したフリーな各金属イオンの濃度である。

Fig. 3-36 に、(ランタン+イットリウム)-EDTA 系について、電流密度を変えた場合の各金属の膜透過速度を調べた結果を計算値と共に示す。電流密度が低い領域すなわち 20 A/m^2 以下においては、金属置換反応が瞬間的に平衡に達すると仮定して計算した点線の値と反応速度を考慮した結果はほぼ一致していることがわかる。しかし、電流密度を増すと、実験値と瞬間反応を仮定した計算値は大きくずれる傾向を示している。これらより、電流密度が低い領域では、膜の選択性により、銅イオンが反応室内に滞留する時間が長くとれるため、膜透過速度よりも生成速度の方が大きくなり、反応は平衡に達しているものと推察される。しかし、電流密度が高い領域では、反応による生成速度よりも膜透過速度が大きくなるため、瞬間反応と仮定した場合より低くなるものと考えられる。これらより、希土類金属の分離については電流密度をある程度高く設定することにより金属置換反応速度の差による分離の効果が顕著に現れることがわかる。しかしながら、本実験系のように回分循環型電気透析槽により分離操作を行うと、高電流密度の下では分離係数が低下するため、連続操作による運転が望ましいものと考えられる。

本解析結果より、生成速度よりも高い膜透過速度を得られる条件で分離を行うと、金属置換反応の速度差による分離の効果が顕著に現れることが示唆された。

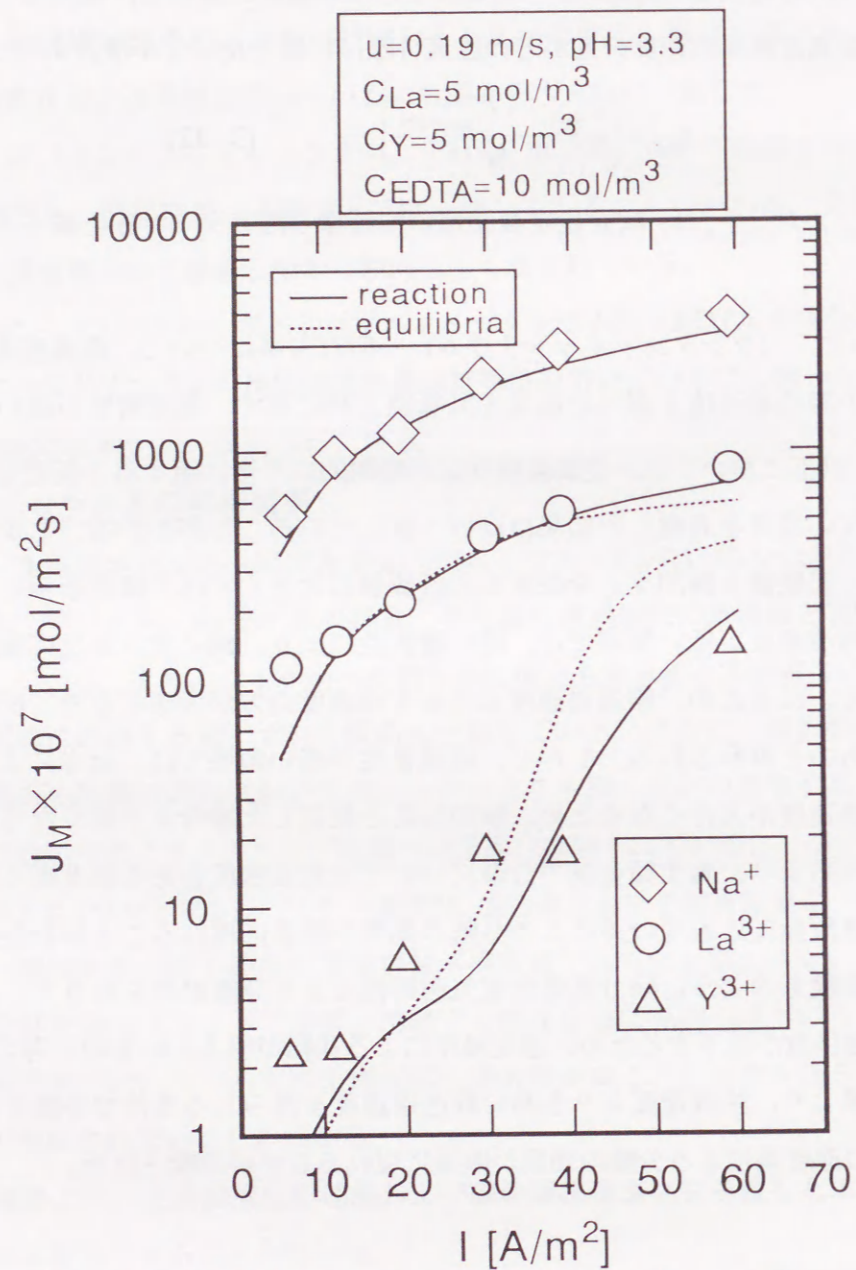


Fig.3-36 Effect of current density on fluxes.

3. 8 結言

本章では、EDTA に配位した金属を回収しながら相互分離を行う分離技術の開発を目的とし、銅との金属置換反応を利用した新しい電気透析法を提案した。そして、コバルト-ニッケル、ランタン-イットリウム、ランタン-ガドリニウム-イットリウムの相互分離を行った結果、各金属間の膜透過にはそれぞれ誘導期が存在するため、分離が良好に進行し、本手法が希少金属の分離法として有効であることがわかった。

また、金属置換反応を中間体を考慮した反応モデルにより解析を行い、反応速度定数を金属と EDTA との安定度定数で関連した推算式を提出した。

さらに、金属置換反応速度、錯化剤と金属イオンの解離平衡、膜と溶液間のイオン交換平衡および膜内の透過速度を考慮に入れたモデルを構築して解析を行い、定量的な考察を加えた。

使用記号

C = concentration in solution	[mol/m ³]
\bar{C} = concentration in membrane	[mol/m ³]
D = diffusivity in membrane	[m ² /s]
F = Faraday constant	[C/mol]
I = current density	[A/m ²]
J = flux	[mol/m ² s]
K_{ABS} = absolute stability constant	[dm ³ /mol]
K_{H}^i = selectivity	[-]
K = dissociation constant	[-]
k_0 = rate constant	[s ⁻¹]
k_1 = rate constant	[mol ⁻¹ m ⁻³ s ⁻¹]
k_2 = rate constant	[s ⁻¹]
k_3 = rate constant	[s ⁻¹]
k_e = rate constant	[mol/m ³]
l = length of optical cell	[m]
Q = ion-exchange capacity	[mol/m ³]
R = gas constant	[J/(molK)]
r = rate of reaction	[mol/m ³ s ⁻¹]
S = effective surface area of membrane	[m ²]
T = temperature	[K]
t = time	[sec]
V = volume of solution	[m ³]
x = thickness of membrane	[m]
z = valency	[-]
ϵ = molar absorptivity	[m ² /kmol]
ϕ = electric potential	[V]
Subscripts	
F = feed compartment	
i = ionic species	
L = complexing agent	

M = metal element

R = reaction compartment

s = strip compartment

T = total

0 = initial

引用文献

- 1) Kojima, T., S. Furusaki and K. Saitoh : *Can. J. Chem. Eng.*, 60, 650(1982)
- 2) Margerum, D. W., D. L. Janes and H. M. Rosen : *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4463(1965)
- 3) Schwarzenbach, G., R. Gut and G. Anderegg: *Helv. Chim. Acta.*, 37, 937(1954)
- 4) Takahashi, H., K. Miwa and K. Kikuchi: *Int. J. of The Soc. of Mat. Eng. for Resources*, 1(1), 132(1993)
- 5) Takahashi, H., K. Miwa and K. Kikuchi : *Kagakukougaku Ronbunshu*, 19(3), 418(1993)
- 6) Takahashi, H., K. Miwa and K. Kikuchi : *J. Ion-Exchange*, 4(3), 183(1994)
- 7) Takahashi, H., K. Kikuchi and T. Sugawara : *Kagakukougaku Ronbunshu*, 19(1), 99(1993)
- 8) Takahashi, H., S. Hirawatari and K. Kikuchi : Preprint of 2nd Inter. Conf. on Mater. Eng. For Resources(Akita Japan), 105(1994)
- 9) Takahashi, H. : *The Salt Sci. Res. Found. Anu. Res. Rep.* 1993, Vol. 1, 265(1995)
- 10) The Soc. Chem. Eng. of Japan, "Kagakukougaku Benran, 5 th Edition", p.615, Maruzen, Japan

第4章 電気透析法による両性電解質の分離^{8,9,10)}

— 電気透析法による酸性, 中性, 塩基性

アミノ酸の相互分離 —

4. 1 緒言

アミノ酸は食品, 医学, 薬学などの分野で調味料, 動物の成長促進添加剤あるいは, 薬理物質として用いられている。これらの物質は重要であることから, アミノ酸の需要は年々増加している。また, アミノ酸は主に微生物発酵により生産されているが, 発酵液からのアミノ酸の回収などの下流側の工程は複雑でかつ効率も悪い。たとえば, 発酵法によるアミノ酸製造のダウンストリームは, 遠心分離, 限外濾過, イオン交換, 晶析などの多数の分離工程から成り立ち, さらに最終の精製は, クロマトグラフ法, 結晶分別によって行われている。しかし, どちらの方法も複雑化した回分操作で行われているため, 効果的な分離法との置き換えは, 工程の簡素化のみならず, アミノ酸製造にかかるコストの低下をもたらすものと考えられる。その中の一つの方法が, イオン交換膜を用いた透析法あるいは電気透析法である。

この手法については, これまでに多くの報告が行われているが^{19,20,24,25,27)}, その大部分は分離特性を定性的に説明したものである。そのため, アミノ酸の膜透過特性に関する定量的なモデルの構築は, 分離プロセスの最適化およびその可能性を検討する上では必要不可欠なものである。しかし, 現在, そのような解析を行うための十分なデータ, 例えばイオン交換膜への収着平衡に関する報告は, 無機金属イオンに関するもの^{4,22,23,26)}は見られるもののアミノ酸に関するものはほとんど見あたらない。これは, 溶液中に存在するイオン性のアミノ酸の収着特性の複雑さによるものであると考えられる。一方, イオン交換樹脂はアミノ酸の工業的な分離操作として広く用いられ, 系統的な研究がCarta^{1),5)}らによって行われている。この研究は, イオン交換膜への収着平衡に関する研究に対して貴重な情報を与えている。

アミノ酸は両性電解質であるため, pHに依存して様々な荷電の形態を取り得る。そのため, これらをイオン交換膜を用いた透析法あるいは電気透析法によるアミノ酸分離に関する研究では, Yamabe et al.^{24,25,27)}は, アミノ酸分離への電気透析法の応用について実験的に検討している。また近年, バイオテクノロジーの発展に伴い, アミノ

酸分離に関する新しい手法の必要性が増加しているため、アミノ酸の膜分離に関する多くの研究が行われている。これらの中には、Sikdar et al.^{19,20}, Kikuchi et al.⁸)による透析に関する研究、あるいはGolubev and Benamara,² Shaposhnic et al.¹⁷), Martinez et al.¹³), Miyawaki et al.¹⁴), Ohya et al.¹⁶)によっておこなわれた電気透析法による研究なども見られるが、これらの大部分は、市販の膜を用いた新規分離手法の開発に関するもの^{2,13,19,20})や、新規に合成した膜を用いた場合の分離特性の評価^{12,14})に関するものである。しかしながら、アミノ酸の膜透過の工学的解析を報告しているのはわずかである^{9,15})。アミノ酸の移動特性を明らかにすることは、膜分離の効率が膜を介した移動速度に依存することから、電気透析槽を設計するうえで重要である。アミノ酸の透過機構に立脚した定量的なモデルもまた、実証実験や分離プロセスの最適化の際に必要となる。

本章では、溶液内で複雑なイオンの形態を示す両性電解質の一つであるアミノ酸をとりあげ、電気透析法におけるイオンの膜透過特性を明らかにすることを目的として3種類のアミノ酸（リシン、メチオニン、グルタミン酸）の相互分離を行う。また、イオン交換平衡実験を行い、アミノ酸のイオン交換膜に対する収着特性を調べる。さらに、本手法によるアミノ酸の分離に関して、アミノ酸の解離平衡、イオン交換平衡及び膜内の透過速度を考慮に入れたモデルを構築し、アミノ酸分離に及ぼす操作条件の影響について検討を加える。

4. 2 分離の原理

アミノ酸は溶液中で解離するため、2価の陰イオン A^{2-} 、1価の陰イオン A^- 、両性イオン A^0 、1価の陽イオン A^+ 、2価の陽イオン A^{2+} などの様々なイオン種を発生し、これらの濃度は溶液のpHにより大きく影響を受ける。そのため、pH調整したアミノ酸水溶液を、Fig.4-1に示すような透析槽で電気透析を行うと、陰イオン性のアミノ酸はフィード室からストリップI室へ透過し、陽イオン性のアミノ酸はストリップII室へ透過し、アミノ酸を選択的に分離することができるものと考えられる。

4. 3 実験方法

4. 3. 1 収着平衡実験

本研究で用いたイオン交換膜は、旭硝子社製強酸性型陽イオン交換膜SELEMION CMVおよび強塩基性陰イオン交換膜SELEMION AMVであり、イオン交換樹脂で行

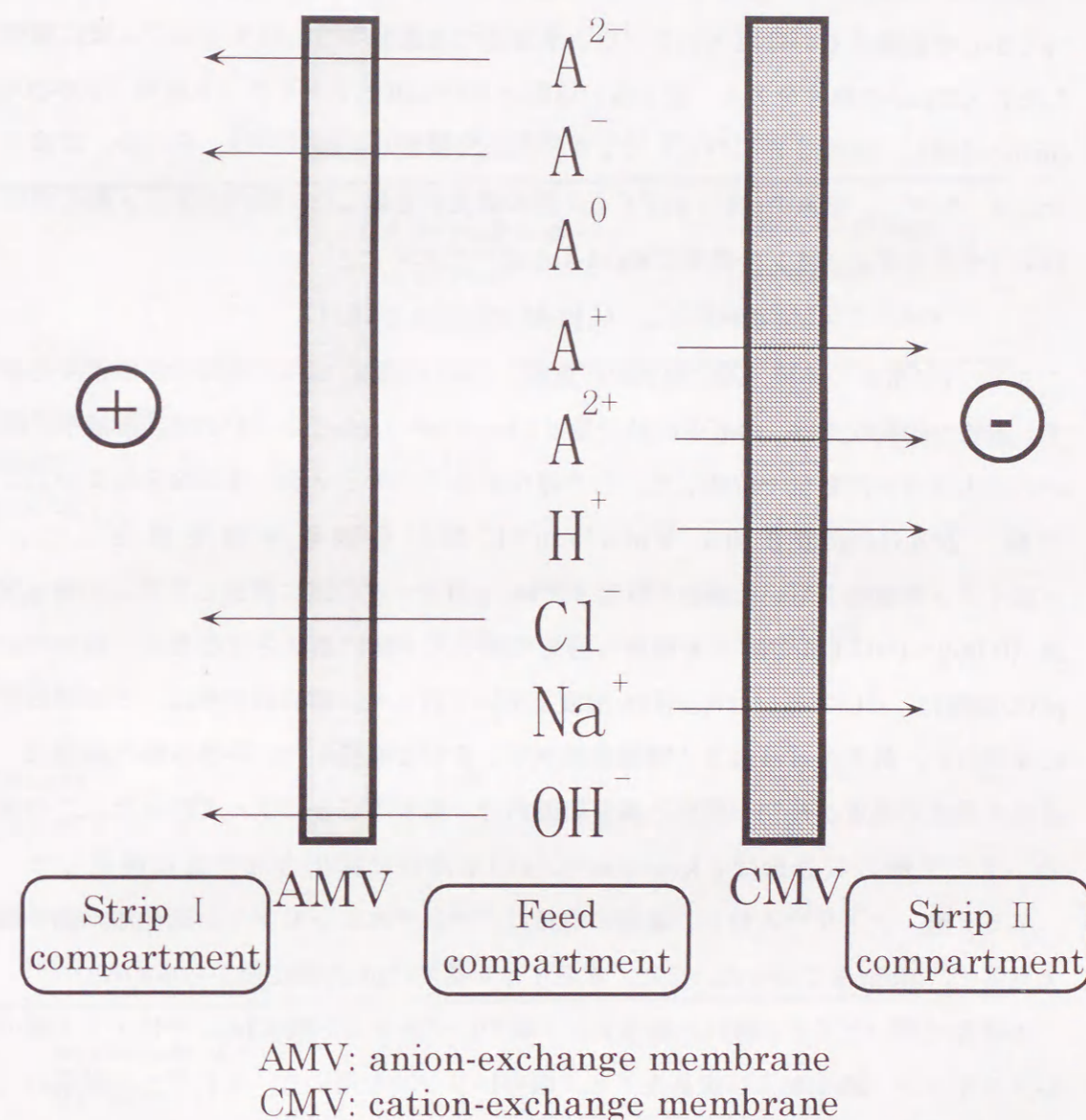


Fig. 4-1 Ionic transport across ion-exchange membranes.

われる一般的な手法でナトリウム型と水素型で測定したイオン交換容量ならびに膜の厚さ、含水率をTable 4-1に示す。湿潤膜の厚さは写真撮影より、また、含水率は湿潤膜と60°C、100 mmHgの下で24時間乾燥させた膜の重量差から求めた。

陽イオン交換膜を用いた場合のイオン交換平衡実験は、回分法で行った。実験では、あらかじめ塩酸あるいは塩化ナトリウム水溶液で水素型あるいはナトリウム型に調整した3×3cm²の膜片をアミノ酸を含む塩酸あるいは塩化ナトリウム水溶液(100-200cm³)に浸漬し、温度25°Cのもとで24時間以上振盪し平衡にした。その後、溶液をサンプリングし、溶液のpHおよびアミノ酸の濃度を定量した。膜内のアミノ酸の濃度およびナトリウムイオンの濃度はEq.(4-1)を用いて求めた。

$$q_i = V(C_{i0} - C_i) / M \quad (4-1)$$

ここで、 V は溶液の体積、 M は湿潤膜の重量、 C_{i0} は初濃度、 C_i は平衡時の溶液濃度を表す。溶質の物質収支は、溶液中の減少量と1 kmol/m³のNaClあるいはHCl溶液中に膜から排出させた溶質量で確認した。この様な手法で、アミノ酸-HCl溶液およびアミノ酸-NaCl溶液0.01 kmol/m³における収着平衡を測定した。

陰イオン交換膜を用いた場合の収着平衡は、pHを一定の値に調整したアミノ酸水溶液(0.002~0.01 kmol/m³)を何度も液を交換して平衡に達せさせる方法で行った。pHの調整は、HClあるいはNaOH水溶液を用いて行った。溶液の交換は、3時間おきに4回行い、最後の溶液は24時間接触させ25°Cで振盪した。平衡状態の確認は、最後の溶液の濃度が最初の濃度と誤差範囲内で一致することによって行った。この場合、アミノ酸の収着量は1 kmol/m³のHCl水溶液に排出させた後に測定した。

アミノ酸、ナトリウムおよび塩素の定量は、それぞれニンヒドリン比色法、原子吸光度法、Mohr法で行った。また、水素イオン濃度はpHの測定値から求めた。

本研究で用いたアミノ酸は、酸性アミノ酸のL-グルタミン酸(Glu)、中性アミノ酸のL-メチオニン(Met)および塩基性アミノ酸のL-リシンを用いた。それぞれの試薬は、市販特級品を用いた。Table 4-2に用いたアミノ酸の物性を示す。

4. 3. 2 電気透析実験

本研究で使用した電気透析槽は、アクリル製の5室からなり、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜で交互に仕切られている。有効膜面積は5×10 cm²で、膜間の距離は2 cmである。陽極と陰極はニッケル板であり、膜面積と同じ大きさのものを用いた。溶液は、温度25°Cでポンプによりリザーバータンクからオリフィスマータを通り各室

Table 4-1 Physical properties of membranes

	Cation-exchange membrane** (SELEMION-CMV)	Anion-exchange membrane*** (SELEMION-AMV)
Ion-exchange capacity [mol/kg*]	1.67	1.64
Water content [kg/kg*]	0.168	0.169
Density [Mg/m ³]	1.29	1.43
Thickness [mm]	0.108	0.114

* wet membrane

** Na⁺ form

*** Cl⁻ form

Table 4-2 Physical properties of amino acids

Amino acid	Molecular weight	Isoelectric point pI	Dissociation constants pK_j				
			pK_2	pK_3	pK_4	pK_5	
L-Glu	143.13	3.22	9.67	4.25	2.19		
L-Met	149.21	5.74		9.28	2.13		
L-Lys	146.20	9.74	10.28	8.90	2.20		

K_j refers to Eq.(4-3) and Table 4-3

Table 4-3 Ionic species of amino acids.

Amino acids	Ionic species A^j					
	j	1	2	3	4	5
	z_j	= -2	-1	0	+1	+2
		= 2-	-	0	+	2+
L-Glu		A^{2-}	A^{-}	A^0	A^{+}	
L-Met			A^{-}	A^0	A^{+}	
L-Lys			A^{-}	A^0	A^{+}	A^{2+}

に流入し、再びタンクに戻る。液速度は一定の値、0.1 m/sに保った。

電気透析実験に先立ち、 1 kmol/m^3 の塩化ナトリウム水溶液を循環し、陽イオン交換膜をNa型に、陰イオン交換膜をCl型に調製した。その後、蒸留水で系を洗浄し、透析溶液を各室に満たした。なお、フィード室にはpHを調整したアミノ酸水溶液を、ストリップI、II室には塩化ナトリウム水溶液を、また電極室には水酸化ナトリウム水溶液を満たした。溶液の体積は 2 dm^3 、また溶液の濃度は 10 mol/m^3 である。透析は、電極間に電圧を印加して行い、透析時間中一定の電流密度になるように調整した。また、透析中に溶液の一部をサンプリングし、pHやアミノ酸の濃度、ナトリウムイオン濃度などを定量した。ナトリウムイオンの定量は原子吸光法、アミノ酸についてはニンヒドリン比色法および液体クロマトグラフィーで行った。

4. 4 イオン交換膜におけるアミノ酸の収着特性

4. 4. 1 酸性、中性、塩基性アミノ酸の溶液内解離平衡

アミノ酸は両性電解質であるため、溶液中で様々なイオン種に解離する。 z_j 値を有するアミノ酸のイオン種を A^j と表すと、本研究で使用したアミノ酸のイオン種は Table 4-3 に示す様に定義できる。これらの荷電 z_j は溶液のpHの増加とともに減少する。

溶液中のアミノ酸の解離は、Eq.(4-2) で与えられる。

$$A^j = A^{j+1} + H^+ \quad (4-2)$$

この解離反応における解離定数は、Eq.(4-3) で与えられる。

$$K_j = C_{A^{j+1}} C_{H^+} / C_{A^j} \quad (4-3)$$

アミノ酸の濃度 C_A は Eq.(4-4) で与えられる。

$$C_A = \sum_j C_{A^j} \quad (4-4)$$

また、水の解離は Eq.(4-5) で与えられる。

$$K_w = C_{H^+} \times C_{OH^-} \quad (4-5)$$

アミノ酸および同量のナトリウムと塩素を含む溶液の電気的中性条件は Eq.(4-6) で与えられる。

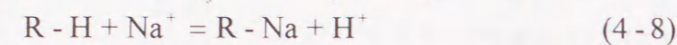
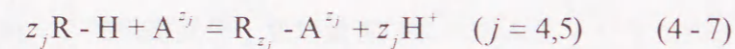
$$C_{H^+} + C_{Na^+} + \sum_j z_j C_{A^j} - C_{OH^-} - C_{Cl^-} = 0 \quad (4-6)$$

Eqs.(4-3)-(4-6)を用いることで、溶液中の各イオン種の濃度を求めることができる。また、Fig. 4-2にナトリウムと塩素の濃度を0として計算を行った場合の、各アミノ酸のイオン種とpHの関係を示す。図より、pHはこれらのアミノ酸から発生するイオン種の濃度に大きく影響を及ぼすことがわかる。

ここで、 Q_c , Q_A はそれぞれ陽イオン交換膜および陰イオン交換膜の交換容量を表す。

4. 4. 2 陽イオン交換膜に対するアミノ酸の収着特性

Na^+ -Clを含むアミノ酸水溶液と陽イオン交換膜間のイオン交換平衡は、陽イオン種のみが膜に収着すると仮定するとEqs.(4-7),(4-8)で与えられる。



また、これらのイオン交換選択係数はEqs.(4-9),(4-10)で与えられる。

$$S_H^{A^j} = \frac{\bar{C}_{A^j} C_{H^+}^{|z_j|}}{\bar{C}_{H^+} C_{A^j}^{|z_j|}} \quad (4-9)$$

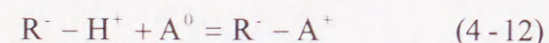
$$S_H^{\text{Na}} = \frac{\bar{C}_{\text{Na}^+} C_{H^+}}{\bar{C}_{H^+} C_{\text{Na}^+}} \quad (4-10)$$

また、膜内の電気的中性の条件はEq.(4-11)で与えられる。

$$\bar{C}_{H^+} + \bar{C}_{\text{Na}^+} + \bar{C}_{A^+} + 2\bar{C}_{A^{2+}} = Q_c \rho_c \quad (4-11)$$

ここで、上線は膜内の濃度を表す。

Fig. 4-3に、グルタミン酸の陽イオン交換膜に対する収着平衡実験の結果を示す。実験では、グルタミン酸の濃度と塩酸（あるいは塩化ナトリウム）の濃度の和を、 0.01 kmol/m^3 に保って行った。Fig. 4-3-a)に示す様に、膜内のグルタミン酸の収着量は、溶液の濃度の増加に比例して増加することがわかる。しかし、Fig. 4-3-b)に示すGlu-NaCl系においては、膜内のグルタミン酸の収着量はグルタミン酸濃度が増加しても少ない。また、Fig. 4-2-a)より、グルタミン酸はpHが2から3.5の範囲では、1価のイオンの形を示す。そのため、このpHの範囲では、主にEq.(4-7)のj=4に相当する形で収着しているものと推測される。しかし、Glu-HCl系では、次のような反応も生じていると考えられる。



実際、この反応は、j=4として、Eq.(4-3)をEq.(4-9)に代入することで得られるEq.(4-13)によって推算されている。

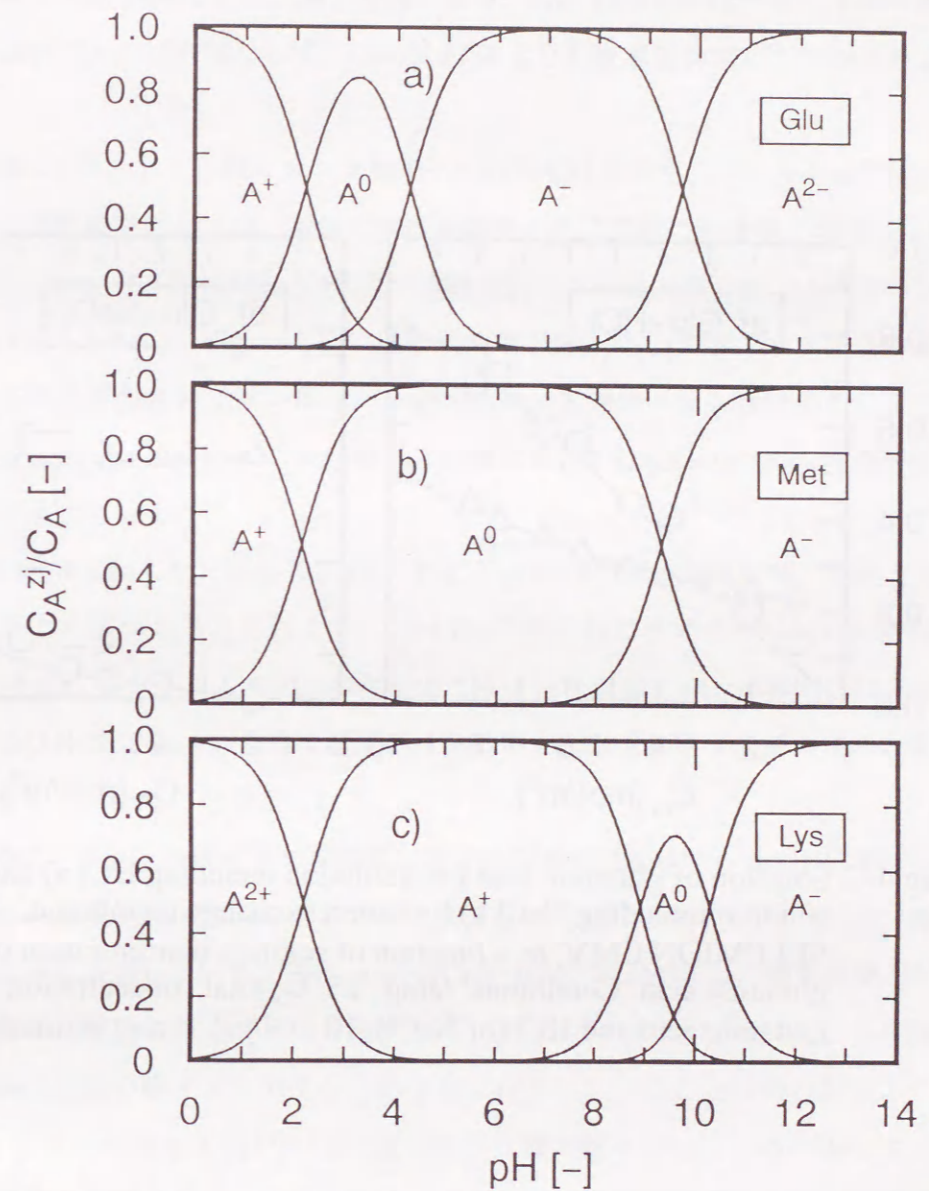


Fig.4-2 pH dependence of concentrations of ionic species of amino acids: a) glutamic acid; b) methionine; c) lysine.

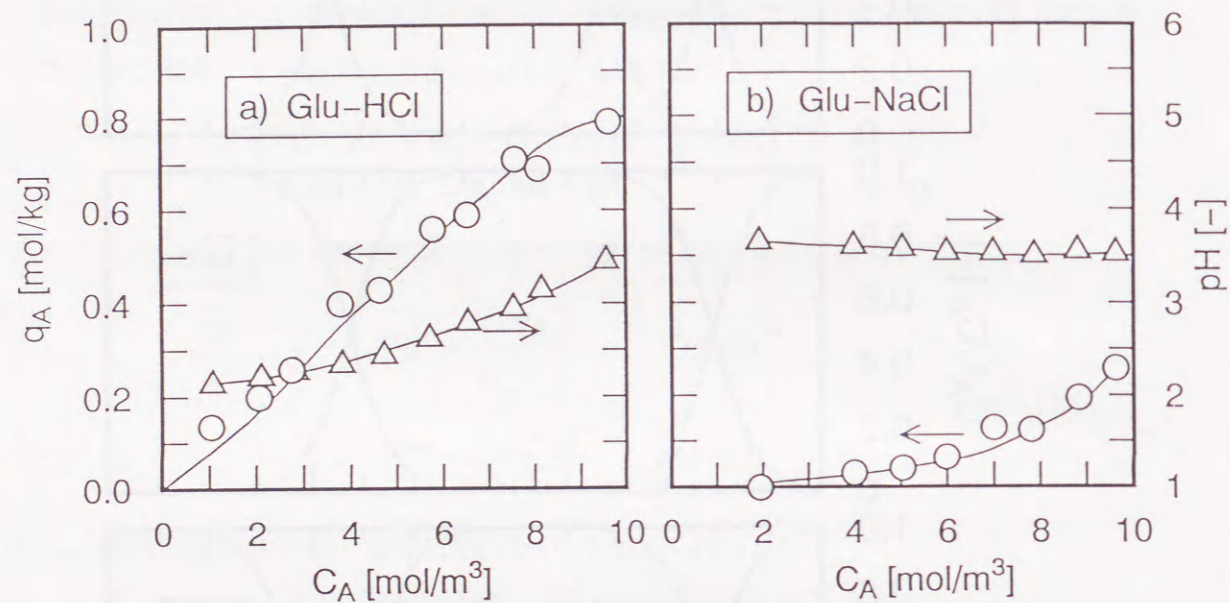


Fig.4-3 Sorption of glutamic acid from solution including HCl a) and from solution including NaCl b) by cation exchange membrane, SELEMION CMV, as a function of solution concentration of glutamic acid. Conditions: temp., 25 °C; total concentration of glutamic acid and HCl (or NaCl), 10 mol/m³. Lines: estimated with model.

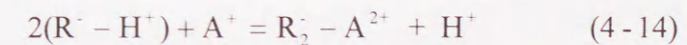
$$\frac{S_H^{A^+}}{K_4} = \frac{\bar{C}_{A^+}}{\bar{C}_{H^+} C_{A^+}} \quad (4-13)$$

このグルタミン酸の両性イオン種の存在により、Glu-HCl系ではナトリウムの選択係数が小さな値であるにも関わらず、Glu-NaCl系よりも収着量が増したものと考えられる。

Fig. 4-4にメチオニンの陽イオン交換膜への収着特性を示す。Fig. 4-4-a)はMet-HCl系における実験結果であるが、溶液の濃度の増加と共に急激に収着量が増している。これに対し、Fig. 4-4-b)はMet-NaCl系で実験を行った結果であるが、メチオニンの膜への収着は見られない。Fig. 4-2-b)に示した解離平衡より、pHが2～5.5の範囲において存在割合が大きいイオン種は、1価のイオンと両性イオン種である。これらより、この系においてもGlu-HCl系の場合と同様にEq.(4-7)とEq.(4-12)の収着が生じていることを示している。

さらに、Fig. 4-2-b)より、Met-NaCl系におけるpH 5.8では、両性イオン種が主なイオン種であることがわかる。これより、Met-NaCl系におけるメチオニンの収着は高いpHにおいては、ナトリウムイオンの存在により十分な水素イオンが膜内には存在しないため、Eq.(4-12)で表される様な両性イオンの形では収着できず、そのため収着量が極めて小さくなったものと考えられる。

Fig. 4-5は、リシンの陽イオン交換膜に対する収着特性を示す。Lys-HCl系では(Fig. 4-5-a)), 広い濃度範囲においてもイオン交換容量の半分ほど収着し、pHが高い領域ではわずかながら増加している。またLys-NaCl系 (Fig. 4-5-b))では、濃度の増加とともにほぼ直線的に膜内に収着することがわかる。Fig.4-2-c)より、pHが2から3の範囲では、1価と2価の陽イオンのリシンが十分に存在していることは明らかであり、したがって、リシンはEq.(4-7)でj=4,5で表される1価の陽イオンと二価の陽イオンの両方が十分な量の水素イオンとともにEq.(4-14)で表される形で収着し、その収着量は、Eqs.(4-3),(4-9)(j=5)から導出されるEq.(4-15)で表される。



$$\frac{S_H^{A^+}}{K_5} = \frac{\bar{C}_{A^{2+}} \bar{C}_{H^+}}{\bar{C}_{H^+}^2 \bar{C}_{A^+}} \quad (4-15)$$

しかしながら、膜内では、膜の交換容量の半分で吸着しているため、リシンは2価のイオンとして存在していると考えられる。

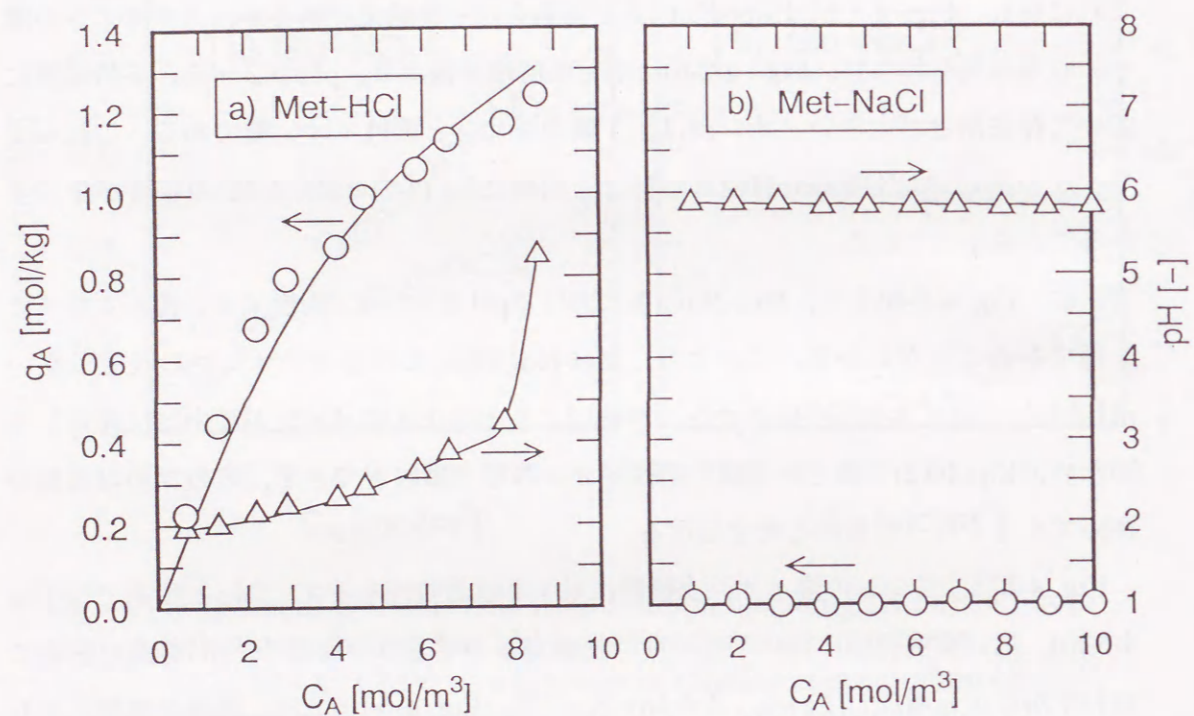


Fig.4-4 Sorption of methionine from solution including HCl a) and from solution including NaCl b) by cation exchange membrane, SELEMION CMV, as a function of solution concentration of methionine. Conditions: temp., 25 °C; total concentration of methionine and HCl (or NaCl), 10 mol/m³. Lines: estimated with model.

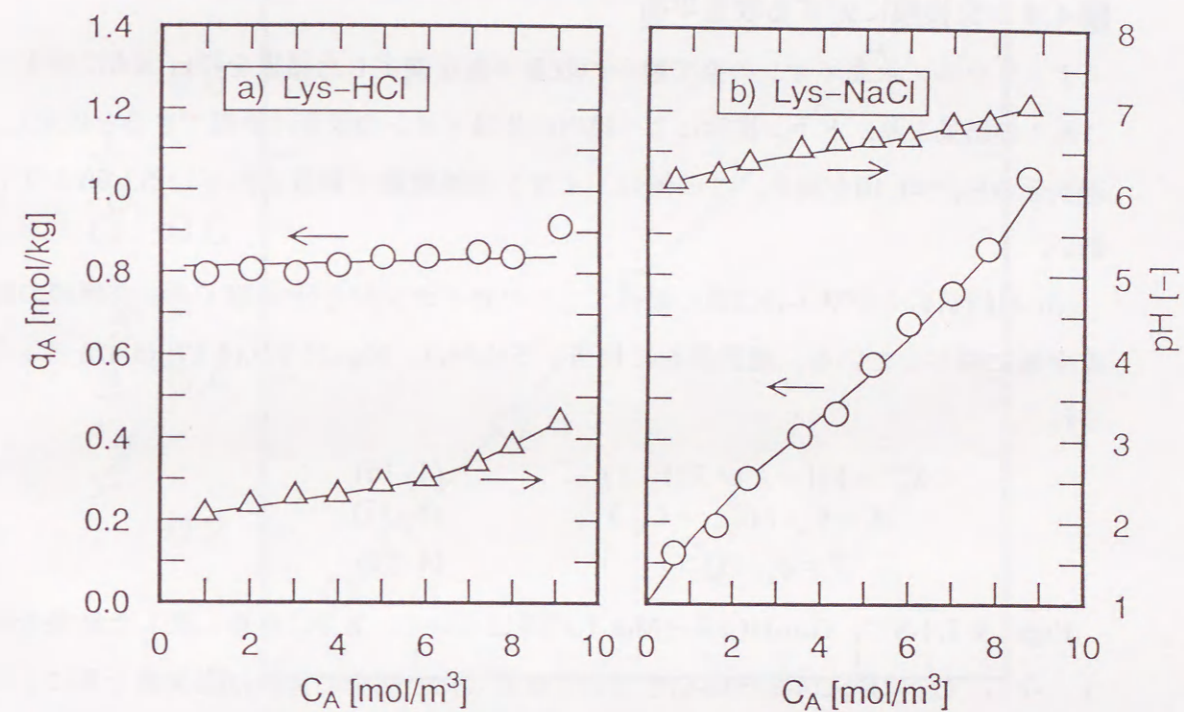


Fig.4-5 Sorption of lysine from solution including HCl a) and from solution including NaCl b) by cation exchange membrane, SELEMION CMV, as a function of solution concentration of lysine. Conditions: temp., 25 °C; total concentration of lysine and HCl (or NaCl), 10 mol/m³. Lines: estimated with model.

したがって、2価イオンの膜に対する強い選択性により、Fig. 4-5-a)に示す様な収着特性を示したものと考えられる。Lys-NaCl系では、pHが高いため、大部分のリシンは1価のイオンとして存在する。したがって、ナトリウムイオンと1価のリシンの収着が、Eq.(4-13)で表される収着機構もわずかながら寄与しながら競争的に起こる。このため、溶液の濃度の増加に伴いリシンの収着量が直線的に増加したものと考えられる。

陽イオン交換膜に対する収着平衡

ナトリウム/水素イオンの系で膜への収着平衡を測定した結果をFig. 4-6に示す。これらの結果より、ドナン排除により膜内の非対イオンの収着は無視できると仮定し、選択係数 $S_{H^{Na}}=1.10$ を得た。この値は、イオン交換樹脂で報告されている1.56よりも低い。

Glu-HCl系およびMet-HCl系の場合、二つの対イオン A^+ と H^+ が陽イオン交換膜の収着平衡に関与している。選択係数に相当する $S_{H^{A^+}}$ は、Eqs.(4-16),(4-17),(4-18)で与えられる。

$$S_{H^{A^+}} = Y(1-X) / X(1-Y) \quad (4-16)$$

$$X = C_{A^+} / (C_{H^+} + C_{A^+}) \quad (4-17)$$

$$Y = q_{A^+} / Q_c \quad (4-18)$$

Figs. 4-7,4-8に、Glu-HCl系とMet-HCl系について、X,Yに換算し直した結果を示す。なお、 C_{A^+} はEqs.(4-3)~(4-6)を用いて推算した。図中の実線は実測値を基にしてEq.(4-9)で $j=4$ とした値と、Marquardt法により推算した選択係数0.75(Glu-HCl)、3.20(Met-HCl)を用いてEq.(4-16)より得られた計算値である。図より、一定の選択係数でも実験値とよく一致している。また、Figs.4-3-a), 4-4-a)中の実線も同じ値の選択係数を用いて計算を行った結果である。

Glu-NaCl系およびMet-NaCl系では、 A^+, Na^+, H^+ の3つの対イオンが収着平衡に関与する。解析では、アミノ酸の濃度および塩酸の濃度を任意に与え、Eq.(4-3)~Eq.(4-6)とEq.(4-11)およびEq.(4-9)で $j=4$ としてさらにEq.(4-10)を連立して膜相の濃度、溶液中の各イオン濃度を推算した。選択係数の値は、Glu $^+$ /H $^+$ 系、Met $^+$ /H $^+$ 系、およびNa $^+$ /H $^+$ 系の2成分系で得た値を使用した。収着平衡の定量的な解析は、Fig.4-3-b)とFig.4-4-b)に示している計算値と実験値の良好な一致により、その妥当性が立証された。

リシンの場合、2価のイオンも含まれるため解析はより複雑になる。Lys-HCl系の

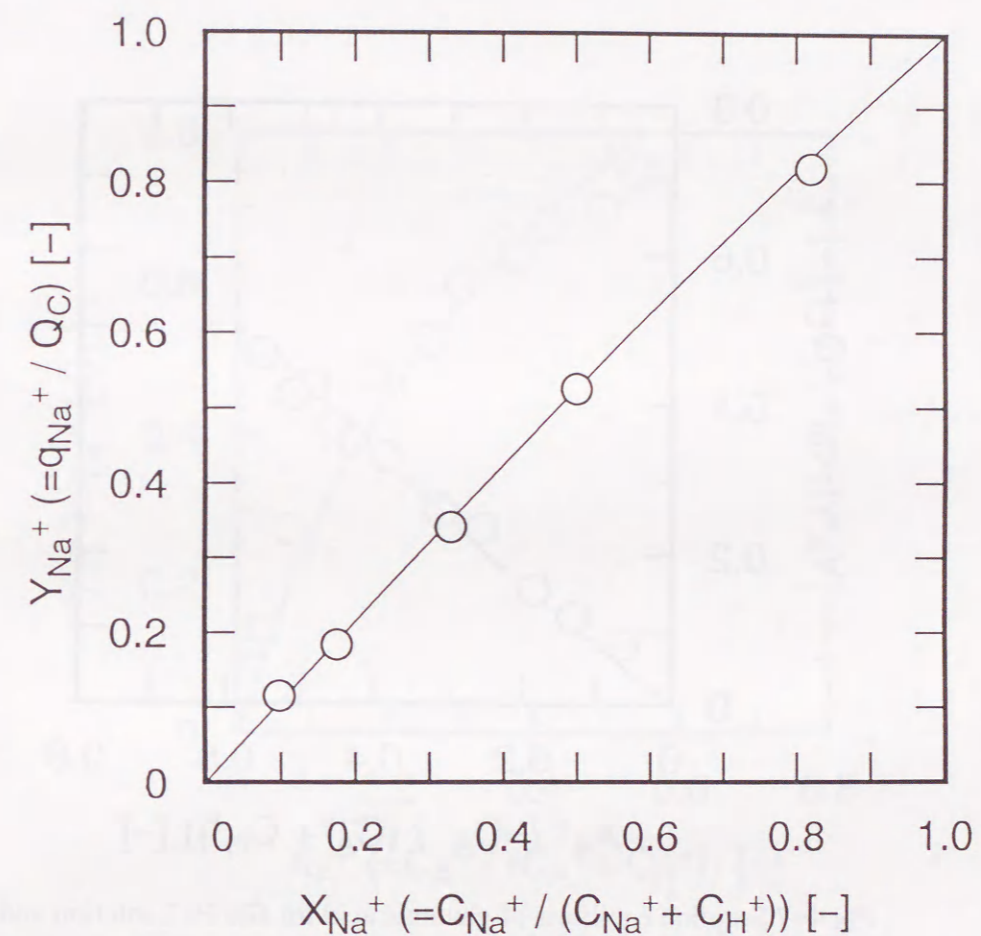


Fig.4-6 Sorption equilibrium for NaCl/HCl solution and cation-exchange membrane, SELEMION CMV. Conditions: temp., 25 °C; total concentration of NaCl and HCl, 10 mol/m³.

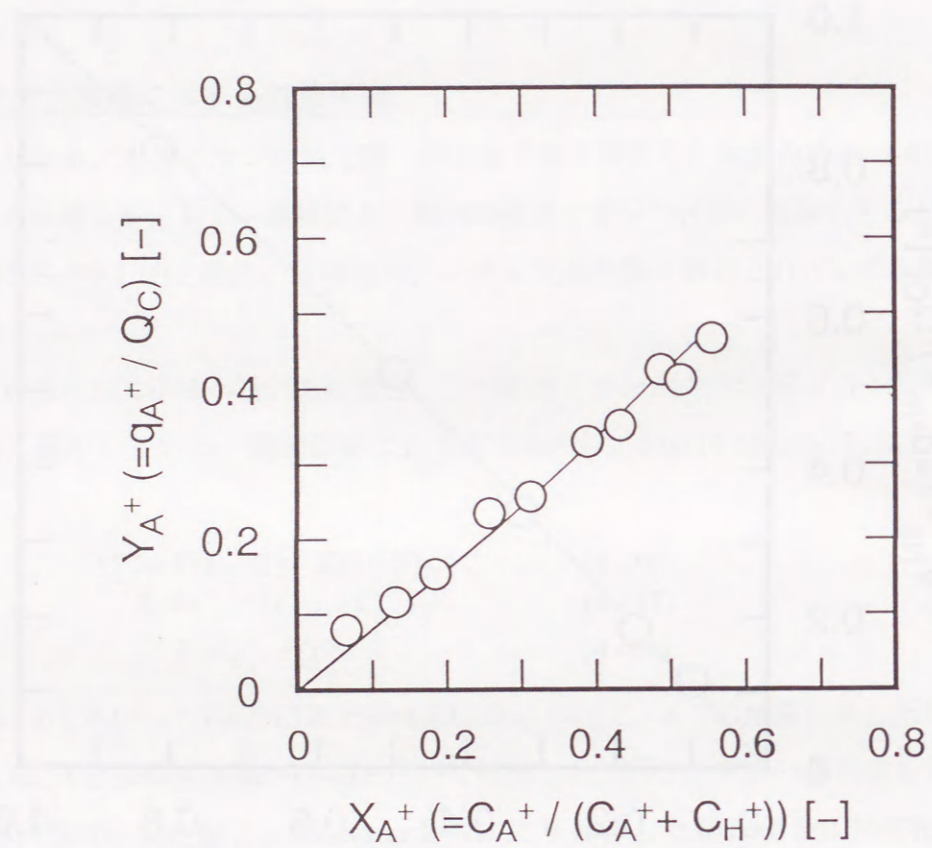


Fig.4-7 Sorption equilibria of glutamic acid for Glu/HCl solution and cation-exchange membrane, SELEMION CMV. Data: identical with those in Fig.4-3-a). Line: estimated with model.

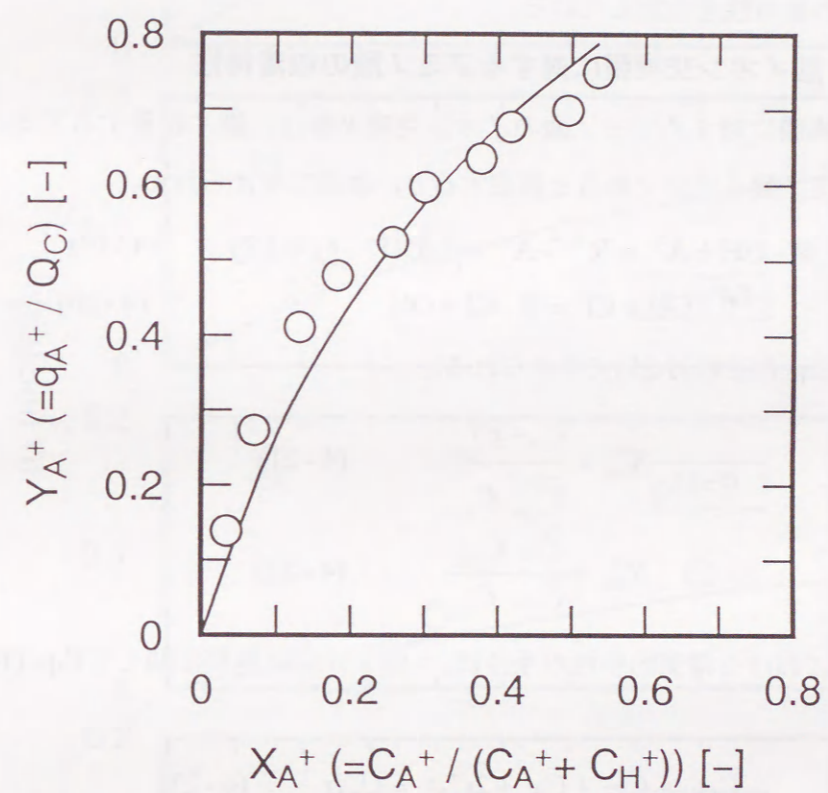
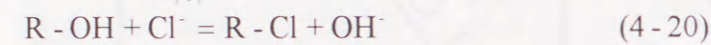
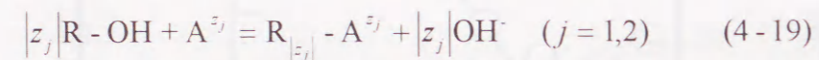


Fig.4-8 Sorption equilibria of methionine for Met/HCl solution and cation-exchange membrane, SELEMION CMV. Data: identical with those in Fig.4-4-a). Line: estimated with model.

場合, A^+, A^{2+}, H^+ の三種類の対イオンが存在し, Lys-NaCl系では前者の3つに加え Na^+ も存在し, 4つの対イオンが存在する。計算方法はグルタミン酸やメチオニンの場合と同様に, 任意のアミノ酸, 塩酸の濃度を与え, Eqs.(4-3)~(4-6),(4-9),(4-10),(4-11)($j=4,5$)を連立することにより, 膜相および溶液中の各イオン種の濃度を定めた。また, ナトリウムの選択係数 $S_{HNa}=1.10$ を用いて, Marquardt法により $S_{HA^4}=0.35, S_{HA^5}=54.9$ を得た。実験値と計算値を比較した結果をFig. 4-5に示すが, この場合も解析の妥当性を立証している。

4. 4. 3 陰イオン交換膜に対するアミノ酸の収着特性

陰イオン交換膜に対するアミノ酸のイオン交換平衡は, 膜に収着するアミノ酸は陰イオン性のアミノ酸イオンであると仮定すると, 次式で与えられる。



選択係数は, Eqs.(4-21),(4-22)で与えられる。

$$S_{OH}^{A^j} = \frac{\bar{C}_{A^{z_j}} C_{OH^-}^{|z_j|}}{\bar{C}_{OH^-}^{|z_j|} C_{A^{z_j}}} \quad (4-21)$$

$$S_{OH}^{Cl} = \frac{\bar{C}_{Cl^-} C_{OH^-}}{\bar{C}_{OH^-} C_{Cl^-}} \quad (4-22)$$

さらに, 膜相における電気的中性の条件は, 陰イオン交換膜に関してEqs.(4-23)で与えられる。

$$\bar{C}_{OH^-} + \bar{C}_{Cl^-} + \bar{C}_A + 2\bar{C}_{A^2} = Q_A \rho_A \quad (4-23)$$

陰イオン交換膜を用いてグルタミン酸, メチオニンおよびリシンの収着実験を行った場合の結果をFigs. 4-9,10,11に示す。これらの実験結果は, NaClの濃度を0.01 kmol/m³とし, リシンの濃度を0.002から0.01 kmol/m³, pHを8から11まで変えて得た結果である。この場合, アミノ酸の収着量は, 溶液の濃度の増加あるいはpHの増加と共に増加している。

Fig. 4-2の結果より, pHが8から11の範囲においてはグルタミン酸では1価および2価の陰イオン, メチオニンでは両性イオンと1価の陰イオン, リシンでは1価の陽イオン, 両性イオンおよび1価の陰イオンとして存在する。陰イオンのアミノ酸のみが膜内に収着すると仮定すると, 収着特性はメチオニンとリシンの溶液の濃度で説明できると考えられる。すなわち, 溶液中のアミノ酸の濃度が高い場合, pHがアニオン

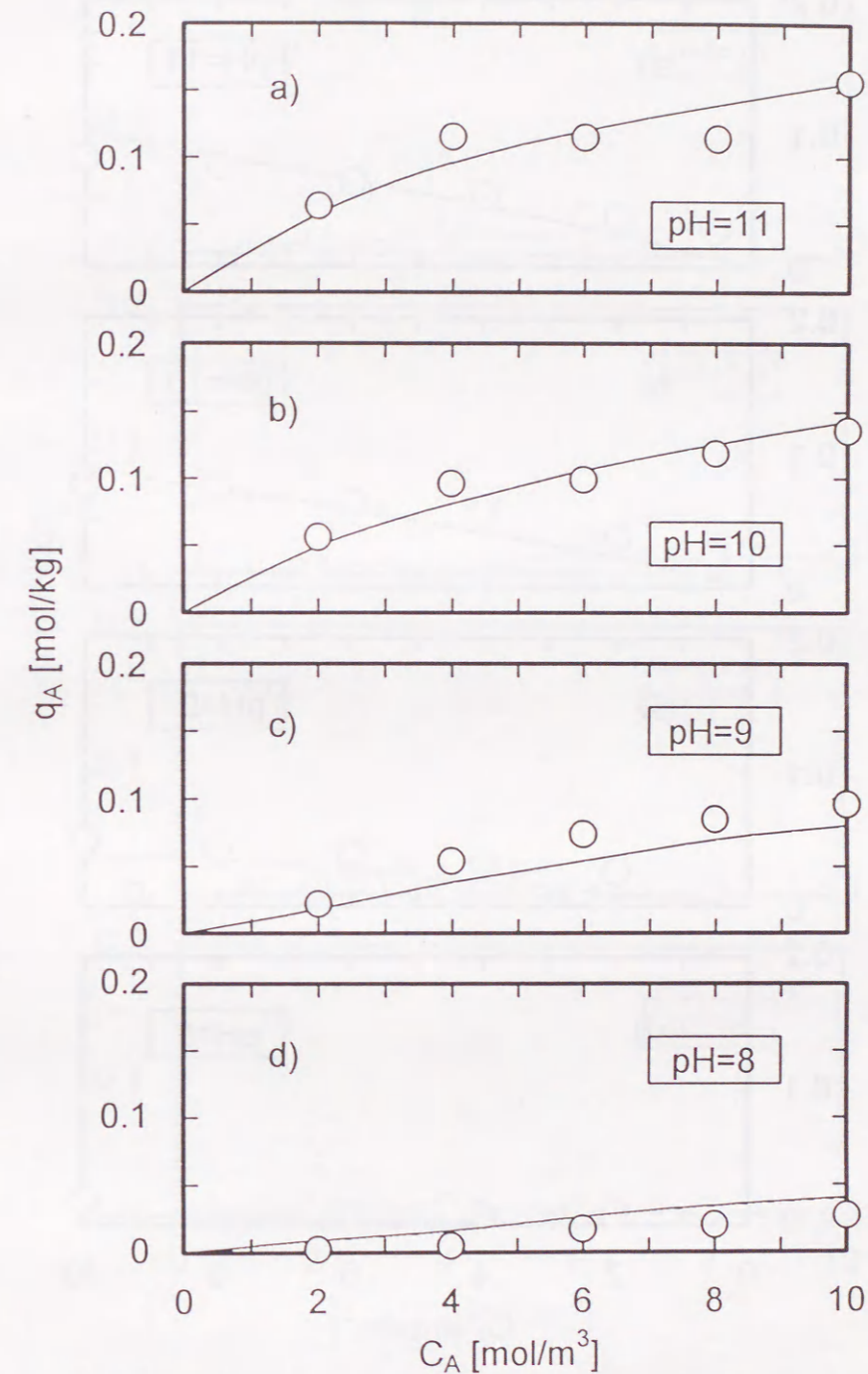


Fig.4-9 Sorption of glutamic acid from solution including NaCl by anion exchange membrane, SELEMION AMV, as a function of glutamic acid solution concentration and pH. Conditions: temp., 298 K; concentration of NaCl, 10 mol/m³; concentration of glutamic acid, 2 to 10 mol/m³. Lines: estimated with model.

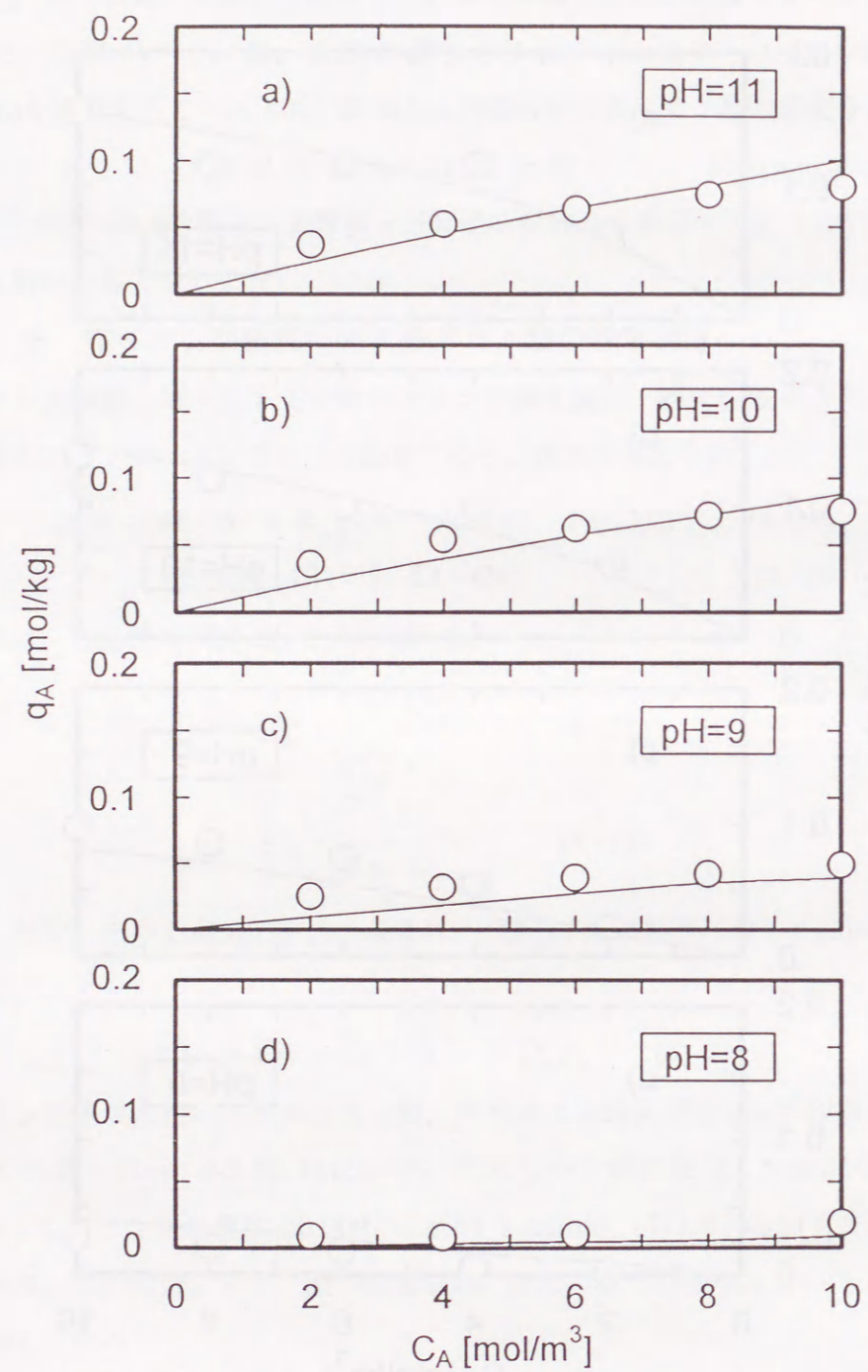


Fig.4-10 Sorption of methionine from solution including NaCl by anion exchange membrane, SELEMION AMV, as a function of methionine solution concentration and pH. Conditions: temp., 298 K; concentration of NaCl, 10 mol/m³; concentration of methionine, 2 to 10 mol/m³. Lines: estimated with model.

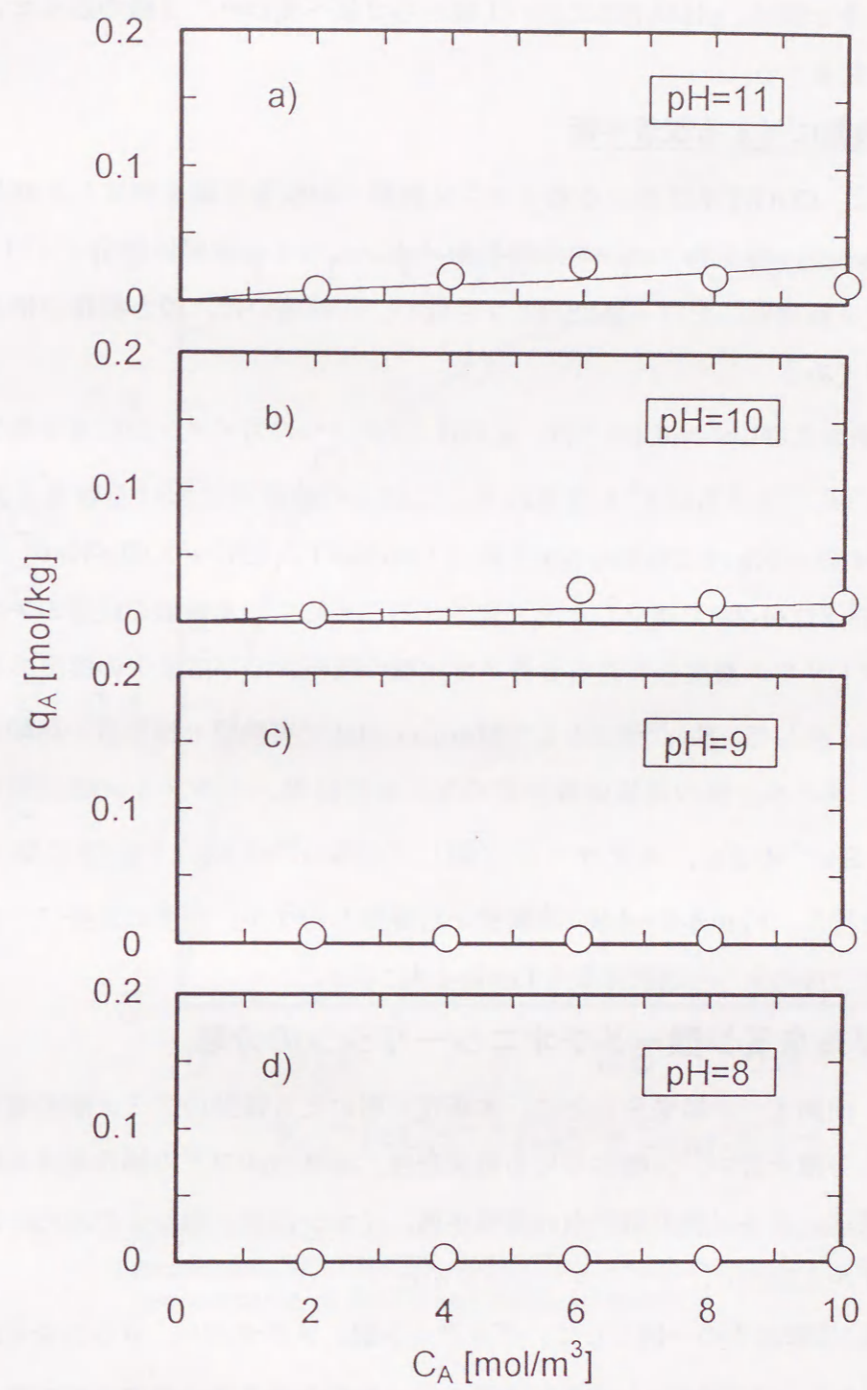


Fig.4-11 Sorption of lysine from solution including NaCl by anion exchange membrane, SELEMION AMV, as a function of lysine solution concentration and pH. Conditions: temp., 298 K; concentration of NaCl, 10 mol/m³; concentration of lysine, 2 to 10 mol/m³. Lines: estimated with model.

の生成に十分な値である限り、膜内に多量のアミノ酸が収着する。グルタミン酸の場合、主な陰イオン種は、pHの増加に伴い1価から2価へ変わり、2価の陰イオンは選択的に膜内へ収着する。

陰イオン交換膜に対する収着平衡

Fig. 4-12は、Cl⁻/OH⁻系における陰イオン交換膜への収着平衡を測定した結果を示す。この結果より、塩化物イオンの水酸化物イオンに対する選択係数 $S_{OH^{Cl}}$ は9.3であり、陰イオン交換樹脂における値22.0よりも低い。この違いは、膜と樹脂の構造の違いによるものである。

Met-NaCl系およびLys-NaCl系では、A⁻, OH⁻, Cl⁻の3つの対イオンが収着平衡に関与し、Glu-NaCl系ではさらにA²⁻も含まれる。これらの溶液系における収着平衡は、Eqs.(4-3)～(4-6)とEq.(4-23)(Met-NaCl系とLys-NaCl系ではj=2, Glu-NaCl系ではj=1,2)をEqs.(4-21),(4-22)と連立した形で表される。そして、実験値の任意のアミノ酸濃度、塩化ナトリウム濃度を与えると各イオン種の膜相および溶液中の濃度の推算値が求められる。そして、 $S_{OH^{Cl}}=9.3$ としてMarquardt法で実験値と推算値の比較をすることにより、各イオン種の選択係数を定めた。その結果、グルタミン酸に関しては $S_{OH^{A2}}=0.39$, $S_{OH^{A1}}=0.2$ を、メチオニンに関しては $S_{OH^{A2}}=1.32$, リシンに関しては $S_{OH^{A2}}=0.41$ を得た。Figs.4-6～4-8に実験値と計算値を示すが、両者は良好に一致している。本研究で得た全ての選択係数をTable 4-4に示す。

4. 5 グルタミン酸-メチオニン-リシンの分離

本節では、前節までの結果をもとに、本研究で用いた3種類のアミノ酸の電気透析法による相互分離を行い、分離に与える電流密度、溶液のpHなどの操作条件の影響を検討すると共に、アミノ酸の溶液内の解離平衡、イオン交換平衡および膜内の拡散に基づいたモデルを提出し、シミュレーションを行う。

Fig. 4-13に実験結果の一例として、グルタミン酸、メチオニン、リシンをそれぞれ 3.33 mol/m^3 とし、pHを6にして電気透析を行った場合の各室の濃度の経時変化を示す。図より、ストリップI室におけるグルタミン酸の濃度は、時間の経過とともに直線的に増加するが、メチオニンとリシンはほとんど透過しない。したがって、グルタミン酸のみが陰イオン交換膜をストリップI室に透過している。同じように Fig. 4-13-dより、リシンのみが陽イオン交換膜を介してストリップII室へ透過する。これら

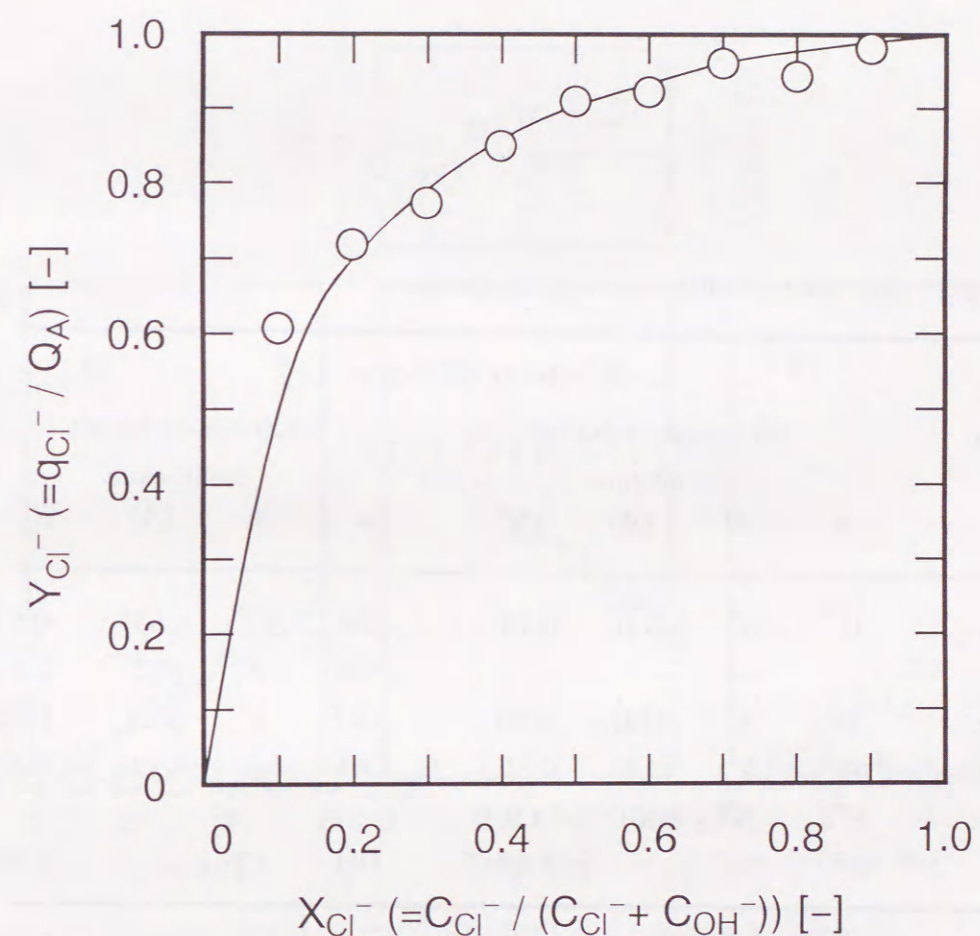


Fig.4-12 Sorption equilibrium for NaOH/NaCl solution and anion-exchange membrane, SELEMION AMV. Conditions: temp., 25 °C; total concentration of NaOH and NaCl, 10 mol/m³.

Table 4-4 Selectivity coefficients of ionic species

Solute	Selectivity coefficient S_{α}^{β}							
	for cation-exchange membrane				for anion-exchange membrane			
	α	β	(A _i)	S_{α}^{β}	α	β	(A _j)	S_{α}^{β}
L-Glu	H ⁺	A ⁺	(A4)	0.75	OH ⁻	A ²⁻	(A1)	0.20
					OH ⁻	A ⁻	(A2)	0.39
L-Met	H ⁺	A ⁺	(A4)	3.20	OH ⁻	A ⁻	(A2)	1.32
L-Lys	H ⁺	A ⁺	(A4)	0.35	OH ⁻	A ⁻	(A2)	0.41
					A ²⁺	(A5)	54.9	
NaCl	H ⁺	Na ⁺		1.10	OH ⁻	Cl ⁻		9.30

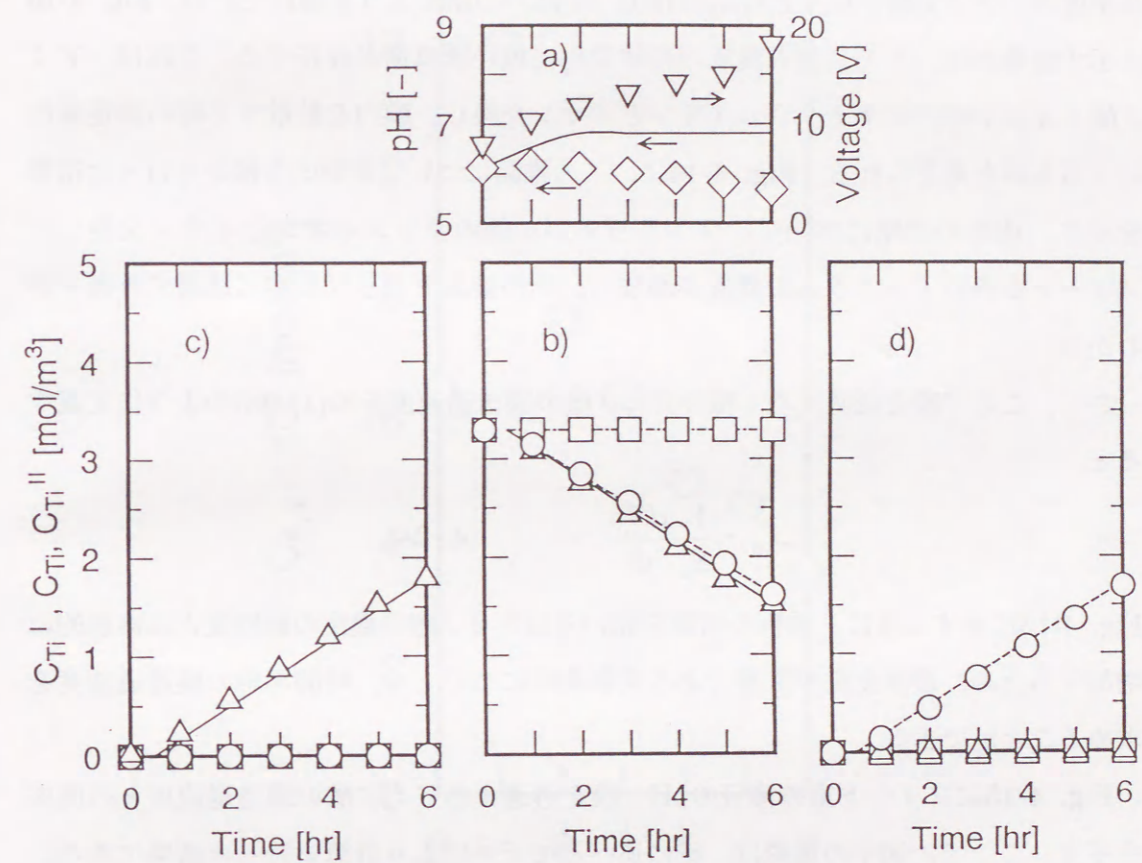


Fig.4-13 Change in pH of Feed solution and applied voltage a), and in concentration of amino acids in Feed solution b), in Strip I solution c) and in Strip II solution d). Conditions: initial pH of Feed solution, 6; current density, 5 A/m². Keys: Δ , Glu; \square , Met; \circ , Lys. Lines: estimated with the model.

の実験結果より、電気透析法によりアミノ酸の分離が選択的に行われることがわかる。本実験条件におけるpHの範囲では、グルタミン酸、メチオニン、リシンは、ほとんどが1価の陰イオン、両性イオン、1価の陽イオンとして存在しているため、Fig.4-13に示すような分離特性が観測されたものと考えられる。

Fig. 4-13に示した分離実験の結果は、中性アミノ酸としてバリンを用いて、高い電流密度のもとで実験を行ったShaposhnik et al.¹⁷⁾の結果よりも優れている。Fig. 4-13に示す結果には、アミノ酸の濃度の経時変化に短い誘導期が存在する。これは、アミノ酸イオンが膜内のナトリウムイオンとイオン交換し、膜内を拡散する際の非定常性によるものと考えられる。Fig. 4-14に、この推論について実験的な検証を行った結果を示す。透析の初期において、ナトリウムが1価のリシンイオンとイオン交換してフィード室内のナトリウムの濃度が増加し、その後ストリップII室に透過する様子がわかる。

さて、ここで膜を透過する*i*種のアミノ酸の膜透過速度をEq.(4-24)のように定義すると、

$$J_{Ai} = \frac{V}{S_m} \frac{dC_{Ti}}{dt} \quad (4-24)$$

Fig. 4-13に示すように、透析の初期を除いてはアミノ酸の濃度の経時変化は直線的に増加するため、濃度変化が直線である実験条件については、時間平均の膜透過速度を求めることができる。

Fig. 4-15にフィード室の溶液のpHと膜を透過するアミノ酸の膜透過速度との関係を示す。ここで、図中の実線は、後に述べるモデルにより計算を行った結果である。図より、膜透過速度は溶液のpHにより大きく影響を受けることがわかる。しかし、いずれのpHにおいてもアミノ酸の選択的な分離が行われている。グルタミン酸とリシンの膜透過速度はpH6で最大値を示した後、pHの増加と共に急激に減少することがわかる。また、これらの実験結果は、各イオン種の濃度分布と密接に関係している。グルタミン酸の膜透過速度が速いのは、 Glu^- と Glu^{2-} の濃度が高いことに起因し、リシンの場合は、 Lys^+ の濃度が高いことによるものである。これらのイオン種は、アミノ酸の膜透過に大きく寄与している。

Fig. 4-16は、pHを6とした場合のアミノ酸の膜透過速度に与える電流密度の影響を表した図である。陰イオン交換膜を透過するグルタミン酸と、陽イオン交換膜を透

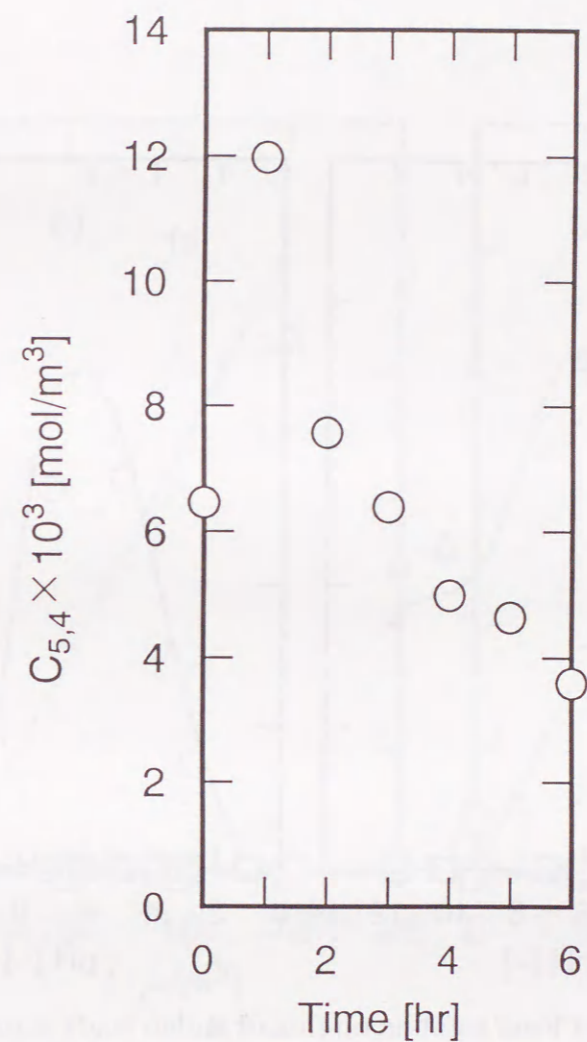


Fig.4-14 Change in concentration of Feed solution with time. Conditions: pH of Feed solution, 6; current density, 5 A/m².

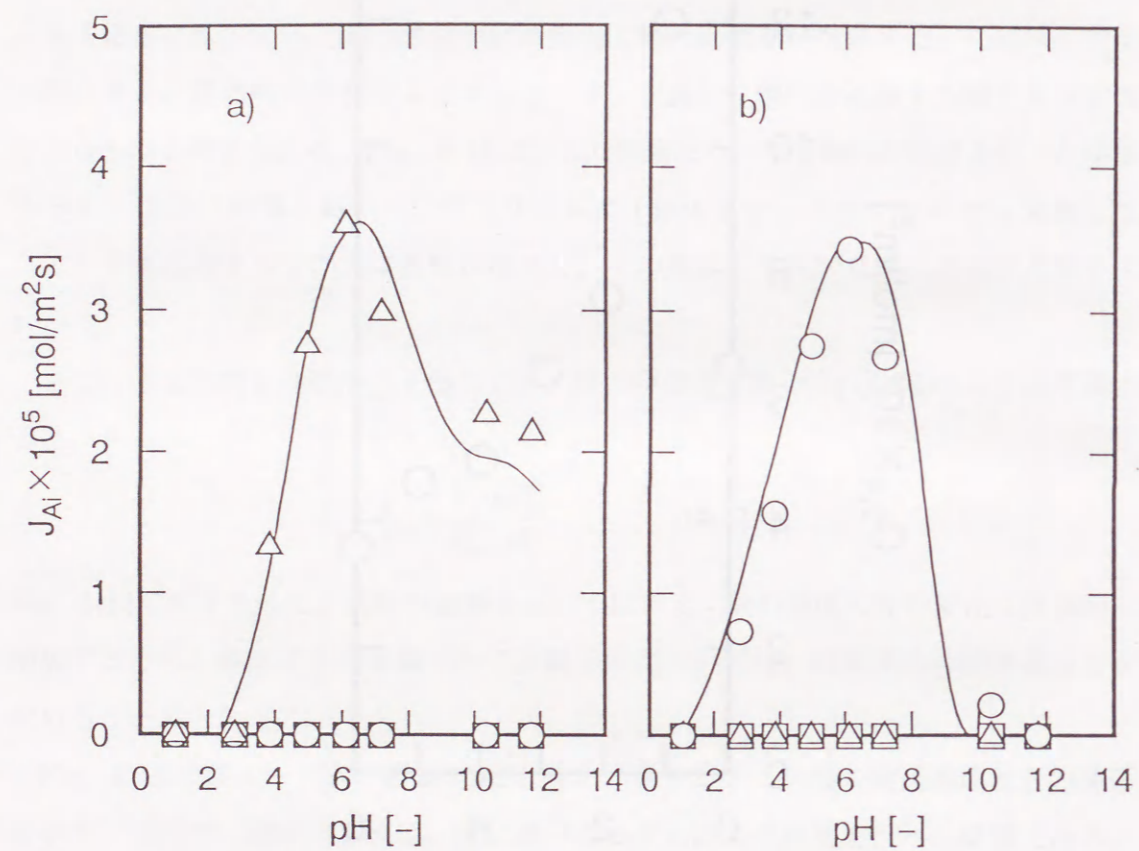


Fig.4-15 Effect of pH of Feed solution on flux of amino acids across anion exchange membrane a) and cation exchange membrane b) at 5 A/m² of current density. Keys: Δ , Glu; \square , Met; \circ , Lys. Lines: estimated with the model.

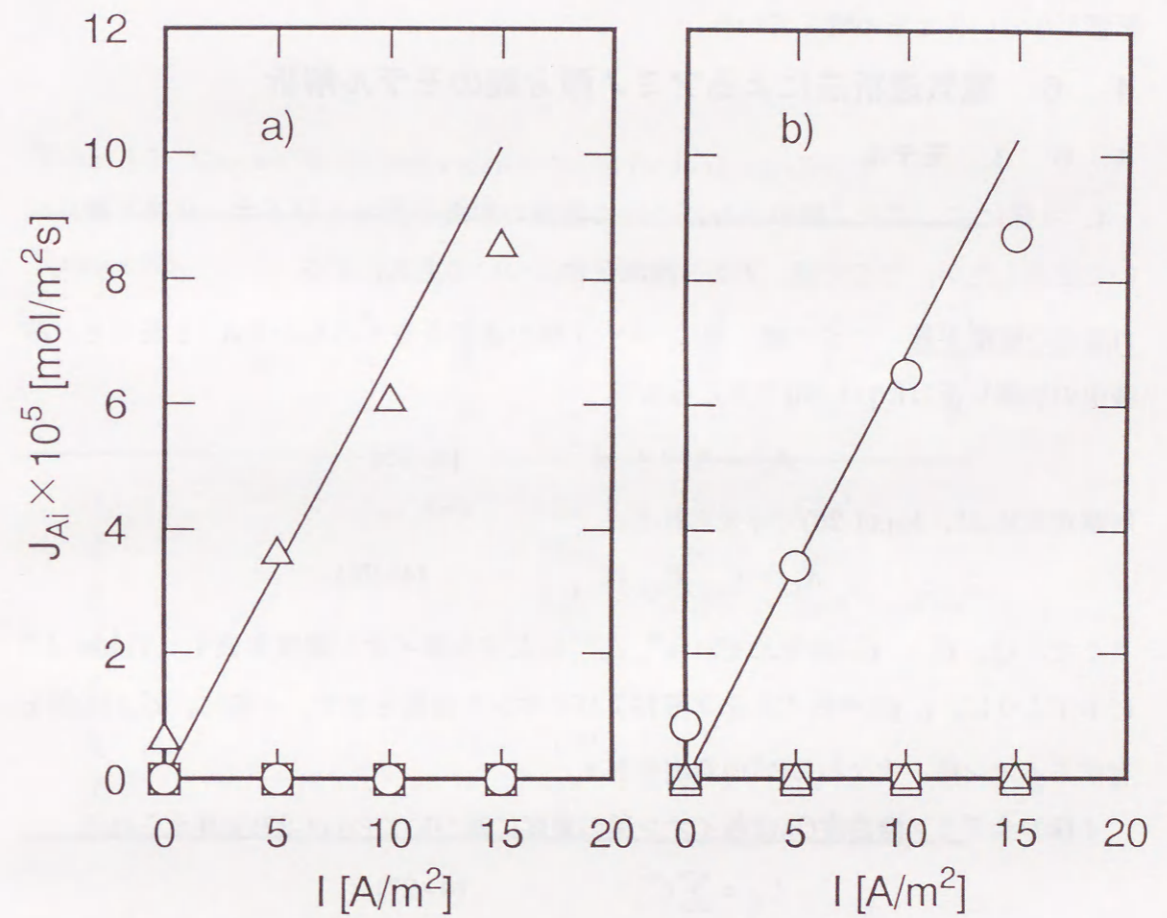


Fig.4-16 Effect of current density on flux of amino acids across anion exchange membrane a) and cation exchange membrane b) at pH 6 of Feed solution. Keys: Δ , Glu; \square , Met; \circ , Lys.

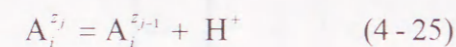
過するリシンの膜透過速度は、電流密度が10 A/m² までは直線的に増加するが、他のアミノ酸の膜透過速度は無視できる程度である。したがって、本実験条件内のいずれの電流密度においても、本手法により分離が進行していることがわかる。また、Fig. 4-16には電流密度が0、すなわちドナン透析における結果についても示した。電流密度が0における膜透過速度が小さいことより、膜透過速度に対するドナン透析による影響が小さいことを示唆している。

4. 6 電気透析法によるアミノ酸分離のモデル解析

4. 6. 1 モデル

4. 4節にて、アミノ酸単成分について溶液の解離平衡およびイオン交換平衡について記述したが、ここでは、アミノ酸混合物について定式化する。

1)溶液の解離平衡 アミノ酸*i*種について*z_j*価の価数を有するものをA_{*i*}^{*z_j*}と表すと、溶液中の解離平衡はEq.(4-25)で与えられる。



解離定数K_{*i,j*}は、Eq.(4-26)で与えられる。

$$K_{i,j} = C_{i,j-1}C_{4,4} / C_{i,j} \quad (4-26)$$

ここで、C_{*i,j*}、C_{*i,j-1*}、C_{4,4}はそれぞれA_{*i*}^{*z_j*}、A_{*i*}^{*z_{j-1}*}および水素イオン濃度を表す。Table 4-5に示すように、*i*、*j*はそれぞれ化学種およびイオンの価数を表す。一般に、C_{*i,j*}は*z_j*価を有するイオン種*i*すなわちB_{*i*}^{*z_j*}の濃度を表す。

*i*種の全アミノ酸濃度C_{*Ti*}は各イオン種の濃度に基づいてEq.(4-27)で与えられる。

$$C_{Ti} = \sum_j C_{i,j} \quad (4-27)$$

また、水の解離はEq.(4-28)で与えられる。

$$K_w = C_{4,4}C_{6,2} \quad (4-28)$$

さらに、溶液内の電気的中性の条件はEq.(4-29)で与えられる。

$$\sum_i \sum_j z_j C_{i,j} = 0 \quad (4-29)$$

2)フィード室の溶液とイオン交換膜とのイオン交換平衡 水素イオンと*z_j*価の陽イオン種*i*の陽イオン交換膜におけるイオン交換平衡は、Eq.(4-30)で与えられる。

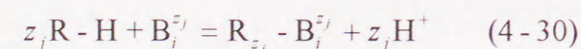


Table 4-5 Species No.(i) and valence No.(j) for ionic species B_{*i*}^{*z_j*}

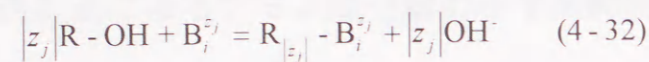
Species No.	Valence No.					
	<i>j</i>	= 1	2	3	4	5
	<i>z_j</i>	= -2	-1	0	+1	+2
		= 2-	-	0	+	2+
1		Glu ²⁻	Glu ⁻	Glu ⁰	Glu ⁺	
2			Met ⁻	Met ⁰	Met ⁺	
3			Lys ⁻	Lys ⁰	Lys ⁺	Lys ²⁺
4					H ⁺	
5					Na ⁺	
6			OH ⁻			
7			Cl ⁻			

選択係数はEq.(4-31)で与えられる。

$$S_H^{i,j} = \frac{\bar{C}_{i,j} C_{4,4}^{|z_j|}}{\bar{C}_{4,4}^{|z_j|} C_{i,j}} \quad (4-31)$$

ここで \bar{C} は、 $i=1\sim 3,5$ と $j=4,5$ の膜内の濃度を表す。

水酸化物イオンと z 価の陰イオン種 i の陰イオン交換膜に対するイオン交換平衡は、Eq.(4-32)で表される。



このイオン交換反応の選択係数はEq.(4-33)で与えられる。

$$S_H^{i,j} = \frac{\bar{C}_{i,j} C_{6,2}^{|z_j|}}{\bar{C}_{6,2}^{|z_j|} C_{i,j}} \quad (4-33)$$

ここで、 $i=1\sim 3, j=1,2$ である。

Eq.(4-31)とEq.(4-33)中の濃度は、溶液と膜間の界面濃度を用いなければならない。しかし、液境膜内の電解質の拡散抵抗は無視できるほど小さいため、液側の界面濃度は液本体の濃度と等しいと仮定できる。この仮定は、本実験の低い電流密度、高い液速度の条件では St 数が 10^{-4} と低いことから妥当である¹²⁾。

3)膜内の拡散 膜内の電解質の拡散は、以下に示すNernst-Planckの式で表される。

$$\bar{J}_{i,j,k} = -\bar{D}_{i,j,k} \left(\frac{d\bar{C}_{i,j}}{dx} + z_j \bar{C}_{i,j} \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (4-34)$$

ここで、 $\bar{J}_{i,j,k}$ 、 $\bar{D}_{i,j,k}$ はそれぞれ $B_i^{z_j}$ 種の k 膜内の透過速度 ($k=1$,陰イオン交換膜, $k=2$,陽イオン交換膜), 膜内拡散係数を表す。

膜内の電気的中性の条件は、Eq.(4-35)で表される。

$$\rho_k Q_k = \sum_i \sum_j |z_j| \bar{C}_{i,j} \quad (4-35)$$

ここで、 ρ_k 、 Q_k はそれぞれ湿潤膜の密度、イオン交換容量を表す。

k 膜を介して流れる電流密度 I_k はEq.(4-36)で表される。

$$I_k = F \sum_i \sum_j z_j \bar{J}_{i,j,k} \quad (4-36)$$

$$|I_1| = |I_2|$$

Eq.(4-34)からEq.(4-36)において、両性イオン種と非対イオンは、膜内に存在しない

と仮定する。すなわち、陰イオン交換膜については $i=1,2,3,6,7$, $j=1,2$, $k=1$, 陽イオン交換膜に関しては、 $i=1-5$, $j=4,5$, $k=2$ について着目する。なお、 i と j の組み合わせについてはTable 4-5に示す。

4)電気透析槽内の物質収支 アミノ酸($i=1-3$), ナトリウムイオン, 塩化物イオンについてフィード室, ストリップI室, ストリップII室について物質収支をとると、フィード室については、

$$-V \frac{dC_{T_1}}{dt} = (\bar{J}_{1,1,1} + \bar{J}_{1,2,1} + \bar{J}_{1,4,2} + \bar{J}_{1,5,2}) S_m \quad (4-37)$$

$$-V \frac{dC_{5,4}}{dt} = \bar{J}_{5,4,2} S_m \quad (4-38)$$

$$-V \frac{dC_{7,2}}{dt} = \bar{J}_{7,2,1} S_m \quad (4-39)$$

ストリップI室の溶液については、

$$V^I \frac{dC_{T_1}^I}{dt} = (\bar{J}_{1,1,1} + \bar{J}_{1,2,1}) S_m \quad (4-40)$$

$$V^I \frac{dC_{7,2}^I}{dt} = -V \frac{dC_{7,2}}{dt} \quad (4-41)$$

ストリップII室の溶液については、

$$V^{II} \frac{dC_{T_1}^{II}}{dt} = (\bar{J}_{1,4,2} + \bar{J}_{1,5,2}) S_m \quad (4-42)$$

$$V^{II} \frac{dC_{5,4}^{II}}{dt} = -V \frac{dC_{5,4}}{dt} \quad (4-43)$$

ここで、Eqs.(4-37)~(4-43)において、 $i=1-3$ のアミノ酸の中でいくつかのアミノ酸の膜透過速度については省いた。また、膜内の電解質の量は無視できるほど小さいと仮定した。

5)式の解法 Fig.4-16において、電流密度が0におけるアミノ酸の膜透過速度は無視できるほど小さいことがわかる。これより、本手法においてはアミノ酸の膜透過は電位勾配の効果による拡散が支配的であることがわかる。したがって、Eq.(4-34)で表されるNernst-Planckの式の第1項を省略することができる。また、Eq.(4-36)を用いて式を変形すると、Eq.(4-44)が得られる。

$$\bar{J}_{i,j,k} = \frac{z_j \bar{D}_{i,j,k} \bar{C}_{i,j}}{\sum_i \sum_j z_j^2 \bar{D}_{i,j,k} \bar{C}_{i,j}} \left(\frac{I_k}{F} \right) \quad (4-44)$$

膜透過速度 $\bar{J}_{i,j,k}$ は膜内の拡散が擬定常状態であるという仮定の下では一定である。

Eq.(4-44)をEqs.(4-37)~(4-43)に代入し、 C_{Ti} , C_{Ti}^I , C_{Ti}^{II} , $C_{5,4}$, $C_{5,4}^{II}$, $C_{7,2}$, $C_{7,2}^I$ の初期値を用いるとEqs.(4-26)~(4-36)と連立したEqs.(4-37)-(4-43)を解くことができる。

4. 6. 2 解析結果

Eqs.(4-37)-(4-43)をR.K.G.法により数値的に解いた。計算に際して、選択係数は前報で得られた値を用いた。 H^+ , Na^+ , Met^+ , Glu^+ の拡散係数はドナン透析実験から得た値を用いた。 Lys^+ と Lys^{2+} の拡散係数の値は、Fig. 4-11-b)の結果に基づいて決定した。陰イオンの拡散係数はFig.4-11-a)に示す膜透過流束を用いて、pH 2-6の範囲では Cl^- と Glu^- を、pH 6~10の範囲では Glu^{2-} を、pH 10-11の範囲では OH^- の値を推算した。 Met^- と Lys^- は膜をほとんど透過しないが、 Met^+ と Lys^+ の値と等しいと仮定した。各イオン種の拡散係数の値をTable 4-6に示す。これらのアミノ酸の拡散係数の値のオーダーは、イオン交換樹脂内の値と同じである。

Figs. 4-13,15,16中に、これらのパラメータを用いて解析を行った結果を実線で示す。Fig. 4-13において、モデル計算における時間 0 は、実験時の誘導期が終わる時間としたが、モデルによる計算結果はアミノ酸の濃度の経時変化とよく一致している。しかし、pHに関する計算値は、観測値から若干ずれる傾向を示している。これは、膜で水の解離が生じているためと考えられ、中性領域でpHがかなり変化している。低電流密度においては、水の解離によるアミノ酸の膜透過への影響は見られない。しかし、高電流密度においては、水の解離による影響は無視できなくなる。そのため、高い電流密度の領域では水素イオンと水酸化物イオンが水の解離によって生成し、これらのイオンが電解質の代わりに電流を運ぶため、膜透過速度の計算値と実測値が一致しなかったものと考えられる。

Fig. 4-15における膜透過速度のpHの影響については、計算値は実験値の傾向をよく説明している。陰イオン交換膜を透過するアミノ酸イオン種は、 Glu^- , Glu^{2-} 、陽イオン交換膜を透過するアミノ酸イオン種は、 Lys^+ , Lys^{2+} である。これらのイオン種の膜透過速度を実験的に求めることは困難であるが、モデル解析では、これらの膜透過速度のpH依存性についてFig.4-17に示すようなEq.(4-45)で定義される輸率として求めることができる。

$$T_{i,j,k} = F z_j \bar{J}_{i,j,k} / I_k \quad (4-45)$$

Fig. 4-17-a)の陰イオン交換膜に関しては、 Glu^+ の濃度が低い低pHの領域において

Table 4-6 Diffusivities of ionic species in membrane

Ionic species	Diffusivity $\times 10^{12}$ [m ² /s]	
	in cation-exchange membrane	in anion-exchange membrane
Glu^{2-}		1.5
Glu^-		3.0
Glu^+	3.0*	
Met^-		0.5
Met^+	0.5*	
Lys^-		0.4
Lys^+	0.4	
Lys^{2+}	0.07	
Na^+	19*	
Cl^-		5
H^+	110*	
OH^-		10

* refer to literatures ^{8,21,22)}

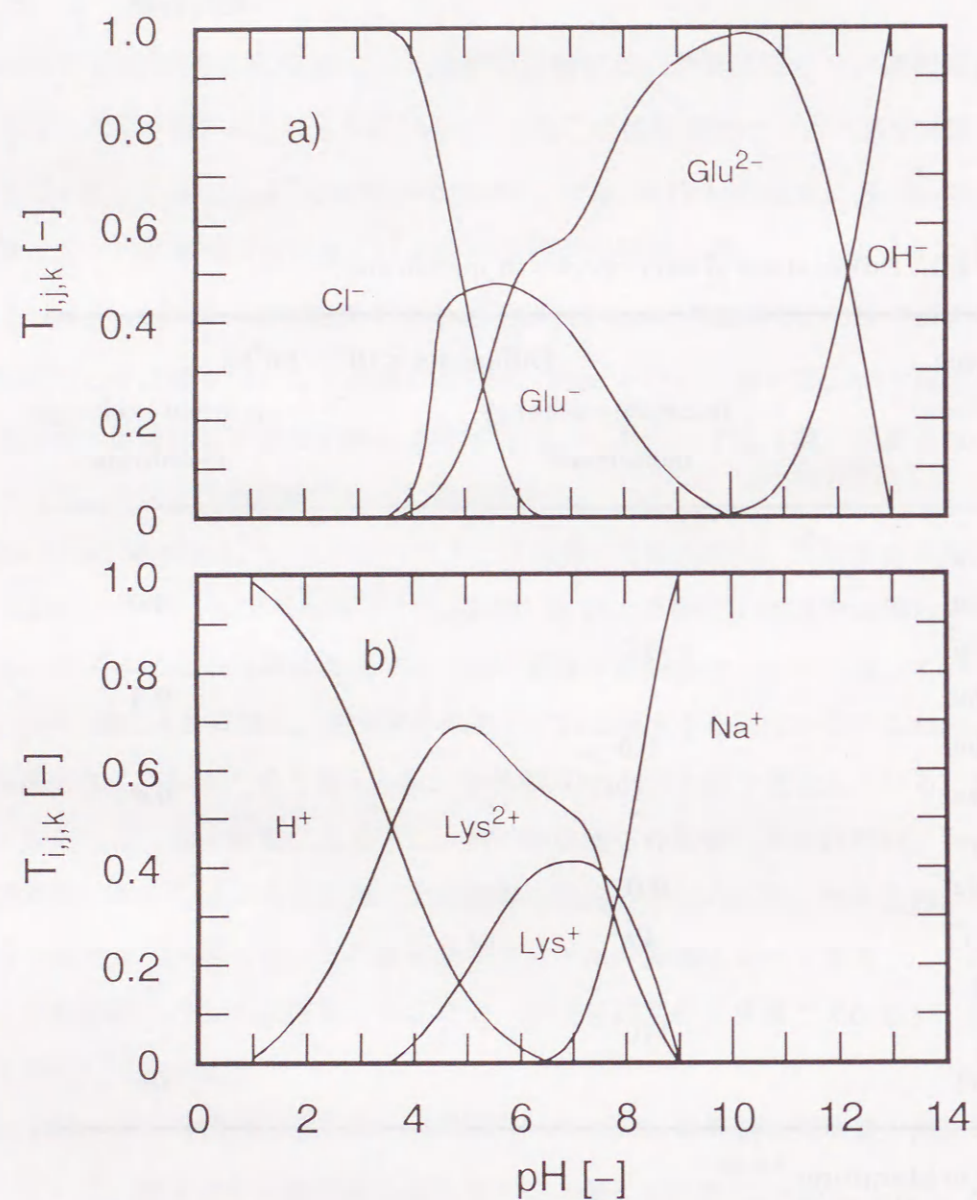


Fig.4-17 Theoretical results for pH dependency of transport number of ionic species for anion exchange membrane a) and cation exchange membrane b) at 5 A/m^2 of current density.

は、pH調整に用いた塩酸に由来する塩化物イオンにより大部分の電流が流れている。pHが増加すると、 Glu^- により電流が流れ、さらにpHを高くすると Glu^{2-} が電流を運び、その結果、Fig. 4-15-a)に見られるアミノ酸の膜透過速度のpH依存性の曲線が得られる。Fig.17-b)の陽イオン交換膜に関しては、pHの増加に伴い電流を運ぶイオン種が変わり、その序列は H^+ 、 Lys^{2+} 、 Lys^+ 、pH調整時に加えたNaOH由来の Na^+ の順で変わる。しかし、 Lys^+ と Lys^{2+} の輸率が最大となるpHの値は、互いに近いいため、陽イオン交換膜を透過するアミノ酸の膜透過速度のpH依存性には、緩い傾きは現れない。

4. 7 結言

本章では、溶液内で複雑なイオンの形態を示すアミノ酸の電気透析をとりあげ、イオンの膜透過特性を明らかにすることを目的として3種類のアミノ酸（リシン、メチオニン、グルタミン酸）の相互分離を行った。その結果、溶液のpHを調整することにより、3種類のアミノ酸の相互分離は良好に進行し、pH 6付近でもっとも分離の効率が高くなることが明らかになった。

また、アミノ酸のイオン交換膜に対する収着特性を調べた結果、各アミノ酸の収着特性はイオン交換平衡で説明できることができ、各アミノ酸に関してイオン交換平衡定数を決定した。

さらに、アミノ酸の解離平衡、イオン交換平衡および膜内の透過速度を考慮に入れたモデルを構築して解析を行った。その結果、pHの増加に伴う電荷移動に関わるイオン種は、陰イオン交換膜に関しては Cl^- 、 Glu^- 、 Glu^{2-} 、 OH^- の順で、また陽イオン交換膜に関しては、 H^+ 、 Lys^{2+} 、 Lys^+ 、 Na^+ の順で変わることが明らかになった。

使用記号

$A_i^{z_j}$	= species of amino acid i having z_j - valence	
$B_i^{z_j}$	= species i having z_j - valence	
$C_{i,j}$	= solution concentration of species i having z_j - valence	[mol/m ³]
C_k	= total concentration of ionic species in Feed solution	[mol/m ³]
C_{T_i}	= total concentration of amino acid i in solution	[mol/m ³]
$\overline{C}_{i,j}$	= wet-membrane-phase concentration of species i having z_j - valence	[mol/m ³]
$\overline{D}_{i,j,k}$	= diffusivity of species i having z_j - valence in membrane k	[m ² /s]
F	= Faraday constant	[C/mol]
Glu^{z_j}	= z_j - valent ionic species of glutamic acid	
I_k	= current density	[A/m ²]
\overline{J}_{A_i}	= flux of total species of amino acid i across the membrane	[mol/m ² s]
$\overline{J}_{i,j,k}$	= flux of species i having z_j - valence in the membrane k	[mol/m ² s]
$K_{i,j}$	= dissociation constant of species of amino acid i , $A_i^{z_j}$	[-]
K_w	= dissociation constant of water	[-]
Lys^{z_j}	= z_j - valent ionic species of lysine	
M	= mass of membrane	[kg]
Met^{z_j}	= z_j - valent ionic species of methionine	
q	= concentration in membrane	[mol/kg]
Q_k	= ion-exchange capacity of membrane, k	[mol/kg]
R	= fixed ion group in membrane	
R	= gas constant	[J/molK]
S	= selectivity coefficient	[-]
S_m	= effective area of membrane	[m ²]
St	= Stanton number(= I_k/FuC_k)	[-]
t	= time	[s]
T	= temperature	[K]
$T_{i,j,k}$	= transport number for species i having z_j - valence across the membrane, k	[-]
u	= liquid velocity through compartment	[m/s]
V	= liquid volume	[m ³]

X	= fraction of ionic species in solution	[-]
x	= distance in direction of membrane width from interface between feed solution and membrane	[m]
Y	= fraction of ionic species in membrane	[-]
z_j	= valence of ionic species (Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5) = (-2, -1, 0, 1, 2) or (2-, -, 0, +, 2+)	[-]
ρ_k	= density of wet membrane, k	[kg/m ³]
ϕ	= electric potential	[V]

Subscripts

F	= Feed compartment
i	= chemical species
j	= number for valence of chemical species
k	= membrane: k=1, anion-exchange membrane; k=2, cation-exchange membrane

Superscripts

I	= Strip I compartment
II	= Strip II compartment

引用文献

- 1) Dye, S. R., J. P. DeCarli II, and G. Carta : *I. E. C. Res.*, 29, 849(1994)
- 2) Golubev, V. N. and S. Benamara : *Ind. Aliment. Agric.*, 108,1075(1991)
- 3) Helfferich, F. : " Ion Exchange", McGraw-Hill, NewYork, 135(1962)
- 4) Huang, T. C. and P. Lian : *Ind. Eng. Fundam.*, 18, 221(1979)
- 5) Jones, I. L. and G. Carta : *I. E. C. Res.*, 32, 107(1993)
- 6) "Kagaku Benran Kisohen- I", The Chem. Soc. Jpn., 5th Ed., Maruzen,395(1984)
- 7) "Kagaku kougaku Benran", The Soc. Chem. Engrs. Jpn., 5 th Ed., Maruzen, 615(1988)
- 8) Kikuchi, K., S. Miyata, H. Takahashi and T. Sugawara : Proceedings of the International Conference on Ion Exchange, ICIE '91, Tokyo, Japan, 471(1991)
- 9) Kikuchi, K., S. Miyata, H. Takahashi and T. Gotoh, T. Sugawara and J. S. Dranoff: *J. Chem. Eng. Jpn.*, 27,291(1994)
- 10) Kikuchi, K., T. Gotoh, H. Takahashi, S. Higashino and J. S. Dranoff: *J. Chem. Eng. Jpn.*, 28,103(1995)
- 11) Kim, U.-R., B. J. Jeong, M. J. Lee and K. S. Min : *J. Korean Chem. Soc.*, 37,10(1993)
- 12) Kitamoto, A. and Y. Takashima : *J. Chem. Eng. Jpn.*, 3, 54(1970)
- 13) Martinez, D., R. Sandaux, J. Sandeaux and N. N. G. Gavach : *J. Membr. Sci.*, 69,273(1992)
- 14) Miyawaki, O., T. Fujii and T. Yano : *Maku*, 14, 217(1989)
- 15) Nonaka, T., T. Takeda and H. Egawa : *J. Membr. Sci.*, 76,193(1993)
- 16) Ohya, H., M. Kuromoto, N. Watanabe, K. Matsumoto and Y. Negishi : *Maku*, 14,329(1989)
- 17) Shaposhnik, V. A., V. F. Selemenev and N. N. Polyanskaya Khel'dt : *Zh. Pronkl. Khim.*, 63, 206(1990)
- 18) Sounders, M. S., J. B. Vierow and G. Carta : *AIChE J.*, 35, 53(1989)
- 19) Sikdar, S. K. : *J. Membr. Sci.*, 24, 59(1985)
- 20) Sikdar, S. K. : *I. E. C. Res.*, 26, 170(1987)
- 21) Takahashi, H., K. Miwa and K. Kikuchi : *Kagakukougaku Ronbunshu*, 19, 418(1993)

- 22) Takahashi, H., K. Kikuchi and T. Sugawara : *Kagakukougaku Ronbunshu*, 19, 99(1993)
- 23) Takahashi, H. and K. Kikuchi : *Scientific and Technical Reports of Mining College, Akita university*, 13, 31(1992)
- 24) Takai, S., M. Seno and T. Yamabe : *Kogyo Kagaku Zasshi*, 67, 893(1964)
- 25) Takai, S., M. Seno and T. Yamabe : *Kogyo Kagaku Zasshi*, 68, 415(1965)
- 26) Wen, C. P. and H. F. Hamil : *J. Membr. Sci.*, 8, 51(1981)
- 27) Yamabe, T., M. Seno and S. Takai : *Kogyo Kagaku Zasshi*, 64, 556(1961)

第5章 総括

本論文では、電気透析法による選択的分離を行なうにあたって、錯化剤のマスクング効果を利用した電気透析法、金属置換反応速度の差を利用した電気透析法、電気透析法による両性電解質の相互分離をとりあげ、それぞれの分離法について膜透過速度および分離特性に与える各種操作条件の影響について明らかにすることを目的とし、実験面ならびに理論の面から検討を行った。本章では、その内容について総括を行う。

第1章 緒論

電気透析法による分離技術の現状およびイオンの選択透過性の評価について概説するとともに本研究の目的と概要を述べた。

第2章 錯化剤のマスクング効果を利用した電気透析法による希土類金属の相互分離及び群分離

錯化剤を添加した系におけるイオンの移動特性を明らかにすることを目的として、難分離性物質の一つである希土類金属の分離をとりあげ、錯化剤存在下における希土類金属の相互分離および群分離特性に与える操作条件の影響を検討した。そして、錯化剤と金属イオンとの解離平衡、膜と溶液間のイオン交換平衡および膜内の透過速度を考慮したモデルを提出し、膜透過速度あるいは分離特性に与える操作因子の影響について定量的に検討を行った。

第3章 金属置換反応速度の差を利用した電気透析法による希少金属の分離

EDTAに配位した金属を回収しながら金属種間で相互分離を行う分離技術の開発を目的として、銅との金属置換反応を利用した新しい電気透析法を提案した。そしてこの手法によりコバルト/ニッケル、ランタン/イットリウム、ランタン/ガドリニウム/イットリウムのEDTA錯体に対し相互分離実験を行った。その結果、各金属の膜透過には誘導期が存在し、分離が良好に進行することが明らかになった。

また、銅とEDTA-金属錯体との金属置換反応を中間体を考慮に入れた反応モデルにより解析を行い、反応速度定数を安定度定数で相関した推算式を提出した。

さらに、金属置換反応速度、膜と溶液間のイオン交換平衡及び膜内の透過速度を考慮

に入れたモデルを構築して解析を行い、膜透過特性に与える操作因子の影響について定量的な検討を加えた。

第4章 電気透析法による両性電解質の分離 —電気透析法による酸性、中性、塩基性アミノ酸の相互分離—

溶液中で複雑なイオンの形態を示すアミノ酸の電気透析をとりあげ、3種類のアミノ酸の相互分離を目的として分離特性に与える諸因子の影響について検討を行った。その結果、グルタミン酸、メチオニン、リシンの相互分離についてはpH6付近でもっとも分離の効率が高まることがわかった。

また、3種類のアミノ酸のイオン交換膜への取着特性を調べ、その取着特性はイオン交換平衡で整理できることを明らかにした。

さらに、アミノ酸の解離平衡、膜と溶液間のイオン交換平衡および膜内の透過速度を考慮に入れたモデルを構築し電気透析法によるアミノ酸分離に関する定量的な考察を加えた。

以上、本研究では、電気透析法による選択的分離を行なうにあたって、実験的および理論的な検討を加え、イオンの膜透過特性に及ぼす各種操作条件の影響について明らかにすることができた。

また、分離特性の定量的な評価を行うためには、従来行われてきた2成分系を対象とした選択透過係数を用いる手法ではなく、溶液内に存在するすべてのイオン種を考慮に入れた多種多様な成分に対しても適用ができるモデルの構築が重要であるが、本論文の各章で提出したモデルは、複雑なイオン種を含む溶液を対象とした電気透析法においても、膜透過速度の推算に十分役立つものと考えられる。

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたって、終始ご親切なるご指導、ご鞭撻を頂きました秋田大学鉱山学部 菊地賢一教授、菅原拓男教授ならびに東北大学反応化学研究所 宝沢光紀教授、東北大学工学部 鈴木 睦教授、新井邦夫教授、米本年邦教授に心より感謝申し上げます。

とくに、菊地賢一教授には初期の頃からすべての面で親身なご指導を頂きました。ここにあらためて御礼申し上げます。

さらに、宝沢光紀教授には本論文をまとめる上で貴重なご助言、ご指導を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

また、日頃から暖かいご助言、ご激励を頂きました秋田工業高等専門学校 荻原宏二郎教授、船山 斉助教授、秋田大学鉱山学部 菅原勝康助教授、後藤 猛講師に深く感謝申し上げます。

さらに、秋田大学大学院鉱山学研究科 燃料化学専攻、資源化学工学専攻の三輪広治、木田成信、東野修一、平渡末二の諸兄、ならびに燃料化学科、資源化学工学科、物質工学科学生 宇佐美 至、輪島功志郎、岡田 隆、金子未央子、荻野彰広、大久保裕弘、蔡 金崇、設楽雅之、高橋 美佐子、成田浩司、小関義晃、木村重保、大平 毅、伴 政史、林 貴子、北林 治、大蔵祐司の諸兄には実験の面で絶大なるご援助を頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

また、実験装置の製作などご協力いただきました秋田大学鉱山学部 猿田眞司技官、山谷孝裕技官、佐藤幸保技官および希土類金属試薬を提供頂きました信越化学工業(株)、分析用 ODS カラムを提供頂きました綜研化学(株)に感謝申し上げます。

最後に、種々のご指導、ご援助いただきました秋田大学鉱山学部物質工学科、ならびに資源・素材工学科教職員の皆様に深く感謝申し上げます。

