

氏 名	たか 高	はし 橋	ひろし 博
授 与 学 位	博 士 (工 学)		
学位授与年月日	平成 8 年 10 月 9 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 2 項		
最 終 学 歴	昭 和 62 年 3 月 秋田大学大学院鉱山学研究科燃料化学専攻修士課程修了		
学 位 論 文 題 目	電気透析法を用いる分離プロセスの解析		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 寶澤 光紀	東北大学教授 鈴木 睦	
	東北大学教授 新井 邦夫	東北大学教授 米本 年邦	

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

電気透析法は、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り、電解質の分離・濃縮に関する研究が古くから行われてきた。また、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。

ところで、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速度を知ること、およびその定量的な評価が重要となる。膜透過速度の測定に関しては従来から様々な系を対象に研究が行われてきたが、そ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る。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。そのため、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側へ第 3 成分を添加して選択性の向上を図ることが不可欠であると考えられる。また、電気透析法における膜透過速度の定量的な評価は、主に選択透過係数を基にして行われている。しかし、選択透過係数は基本的には 2 成分の選択透過性を示すパラメータであるため、錯体などを形成する複雑なイオン種を含む場合には、実験的あるいは定性的な評価しか行われていない。そのため、錯体あるいは両性電解質など、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、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、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り、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。

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

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径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、分別沈澱法、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、ホエーの脱灰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ためと考えられる。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. 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ため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なされておらず、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。

はじめに、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の相互分離を行った結果、錯化剤を用いない場合には希土類金属間の相互分離はほとんど進行しなかったが、錯化剤としてEDTAあるいはDTPAを用いた場合には、明らかな分離の効果が認められた。また、さらに希土類金属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群分離が達成されることがわかった。

次に分離特性に与える操作条件の影響について検討を行った結果、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。

また、実験から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。その結果、提出したモデルは分離に与える錯化剤種類、濃度、溶液のpHなどの操作条件の影響をほぼ説明することができ、モデル解析により各種操作条件における膜透過速度の推算が可能となった。

第3章 金属置換反応速度の差を利用した電気解析法による希少金属の分離

第2章において、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機能が向上することを明らかにし、分離特性に与える各種操作条件の影響を調べてきたが、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を用いた分離法を考案した。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。

第3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い、さらに、本手法に対するモデル解析を行い、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。

はじめに、分離の原理を確認するために、EDTA-コバルト、EDTA-ニッケル各単成分錯体からの金属の分離を行った。その結果、EDTA-金属単成分錯体からの金属の分離は、ほぼ原理通りに進行するものの、金属種間では膜透過速度に差があり、各金属の金属置換反応速度に違いがあることが明らかになった。また、EDTA-コバルト、EDTA-ニッケル混合錯体を用いてコバルトとニッケル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し、分離が良好に進行した。

次に、本手法を希土類金属の分離に応用した。はじめにEDTA-ランタン、EDTA-イットリウム混合錯体を用いて分離実験を行った結果、はじめにランタンのみが優先的に分離され、次いでイットリウムが分離される結果を得た。さら

に、本系にガドリニウムを加え、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。その結果、はじめはランタンのみが優先的に膜を透過し、次いでガドリニウムが、さらに遅れてイットリウムが透過し、本手法が希少金属さらには希土類金属の分離法として有効であることがわかった。

さらに、銅とEDTA-金属錯体との金属置換反応を測定し、中間体を考慮した反応モデルにより解析を行い、反応速度定数を決定した。

また、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、本手法における分離のシミュレーションを行った。その結果、モデルによる計算値と実験値の傾向はほぼ一致し、シミュレーションにより膜透過速度の推算が可能となった。解析結果より、本手法においては、高電流密度において最も金属置換反応速度の差による分離の効果が現れることが明らかになった。

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—

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。近年イオン交換膜を用いるアミノ酸分離について多くの報告が行われているが、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。また、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や、新規に合成した膜を用いた場合の分離特性の評価に関するものである。

第4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、イオン交換平衡およ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。

はじめに、陽イオン交換膜および陰イオン交換膜に対するリシン、メチオニン、グルタミン酸の収着特性を調べた結果、各アミノ酸の膜への収着特性はイオン交換平衡により説明できることが明らかになり、各アミノ酸、各イオン種についてイオン交換平衡定数を決定した。

次に、電気透析法によりリシン、メチオニン、グルタミン酸の分離を行った結果、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が良好に進行することが明らかとなった。また、各アミノ酸の膜透過速度に与える水素イオン濃度、電流密度などの各種操作条件の影響についても検討を行った。

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提案し分離特性の説明を試みた。その結果、実験結果と計算値の傾向はほぼ一致し、本モデルによって膜透過速度の推算が可能となった。

第5章 総括

電気透析法を用いる分離プロセスの解析に関する本研究の成果をまとめ、総括とした。

審査結果の要旨

イオン交換膜の膜透過の推進力として、電位差を利用する電気透析法は、工業プロセスとして発展が期待されている。電気透析法の選択性を高める手段として、分離対象溶液に第3成分を添加する方法が注目されているが、そのプロセスの設計のためには、複雑な系における分離特性を定量的に評価することができる数学的なモデルの構築が課題である。著者は、錯体あるいは両性電解質を含む複数のイオン種が存在する系で電気透析実験を行い、操作条件と分離特性との関係を明らかにするとともにプロセス設計の基礎となるモデルを提出した。本論文はこれらの成果をまとめたものであり、全文5章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では、錯化剤のマスキング効果を利用した希土類金属の分離を行い、金属間の相互分離および群分離特性に与える操作条件の影響について述べるとともに、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、膜内の透過速度を考慮に入れたモデルを提出して定量的な解析を行い、実験結果と一致することを示した。解析に用いた諸物性値はすべて別の実験で測定されたものであり、モデルの信頼性が確認されている。

第3章では、銅とEDTA-金属錯体との金属置換反応を電気透析法に応用し、希少金属の分離を行った結果について述べ、高電流密度下においては金属間の金属置換反応速度の差が分離に大きく影響を与えることを見いだした。また、金属置換反応速度を測定するとともにイオン交換平衡、膜内の透過速度を考慮に入れたモデルを構築し、定量的な考察を加えている。

第4章では、溶液内で複雑な荷電状態を示すアミノ酸の相互分離をとりあげ、3種類のアミノ酸の分離特性に与える諸因子の影響について定量的な検討を行うとともにモデル解析の基礎となるイオン交換平衡、膜内の拡散係数について測定を行っている。また、得られた結果を基にアミノ酸分離に関するモデルを構築し、液性によって荷電状態の変化する化学種を対象にした分離プロセスを設計する上で有効な指針を与えている。

第5章は、総括である。

以上、本論文は電気透析法を用いる分離プロセス設計の基礎となる膜透過速度の評価を、諸物性値の測定を含む工学的な視点に立脚したモデルによって行ったものであり、化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。