

9318 金属置換反応速度の差を利用した電気透析法による希土類金属の分離

助成研究者:高橋 博(秋田大学 鉱山学部)

研究目的 希土類金属は難分離性の金属であり、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いる。著者らは、これまでに錯化剤を用いた電気透析法により種々の希土類金属の分離を行い、操作条件と分離特性の関係について報告してきたが、このプロセスを達成するには錯化剤に配位した希土類金属を解離させる操作を必要とする。そこで本研究では、新規分離技術の開発を目的として、金属置換反応速度の差を利用した電気透析法により希土類-EDTA錯体からの希土類金属の分離を行い、特に操作条件と分離特性の関係について明らかにする。

実験装置および方法 実験装置はFig.1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。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-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った。

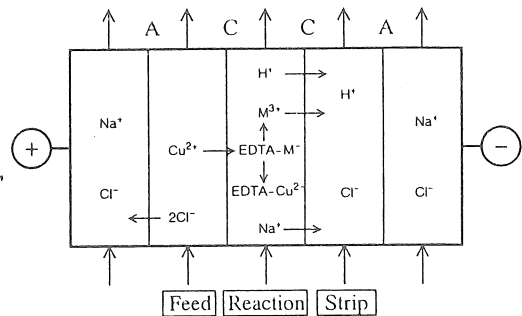


Fig.1 Transport of ionic species in electro-dialyzer.

実験結果および考察 Fig.2に、希土類金属単成分錯体からの希土類金属の分離を行った実験結果の一例として、ランタン-EDTA系で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からランタンが解離し、その一部がストリップ室へ透過していることがわかる。またガドリニウム-

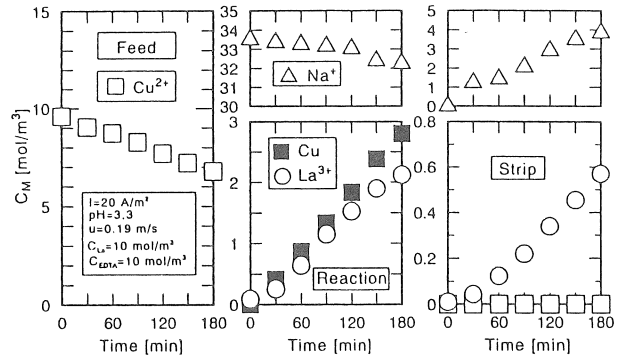


Fig.2 Sequential changes in concentration of ions for EDTA-La system.

EDTA系、イットリウム-EDTA系でも同様の傾向がみられた。Fig.3に希土類金属混合系錯体を用いた実験の一例として、(イットリウム-ランタン)-EDTA系で電気透析を行った場合のストリップ室に透過する各イオンの濃度の経時変化を示す。図より、ランタンの濃度は時間とともに増加するが、イットリウムの透過には誘導期が存在し、5時間まではほとんど透過していないことがわかる。これらより、本方法によりイットリウムとランタンの分離は良好に進行していることがわかる。このような各イオンの膜透過特性は、主に金属置換反応速度の違いおよび膜の選択性によって生じているものと考えられる。

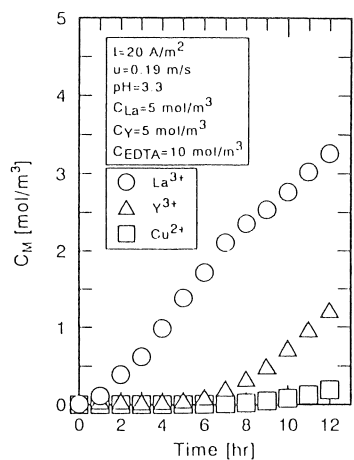


Fig. 3 Sequential change in concentration of ions in strip compartment.

9318 金属置換反応速度の差を利用した電気透析法による希土類金属の分離

助成研究者:高橋 博(秋田大学 鉱山学部)

1. 研究目的

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自己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、著者らは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¹⁾、これまで分離特性に与える各種操作条件の影響を調べてきたが^{2),3)}、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。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。

本研究では、上記の分離技術の開発を目的として、特に電流密度、溶液のpHなどの操作条件と分離特性の関係を明らかにしようとするものである。

2. 実験

2. 1 実験装置および方法

実験装置はFig.1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-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、希土類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。また、均一系における反応速度の追跡は、日本分光社製高速反応測定装置KS-100を用いて行った。

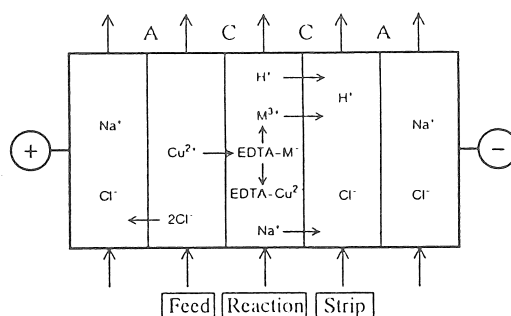


Fig.1 Transport of ionic species in electro-dialyzer.

2. 2 試料

実験に使用した希土類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塩化物である。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，全希土類金属が完全に錯化されたものを使用した。

3. 実験結果および考察

3. 1 希土類単成分系錯体からの希土類金属の分離

Figs.2~4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。

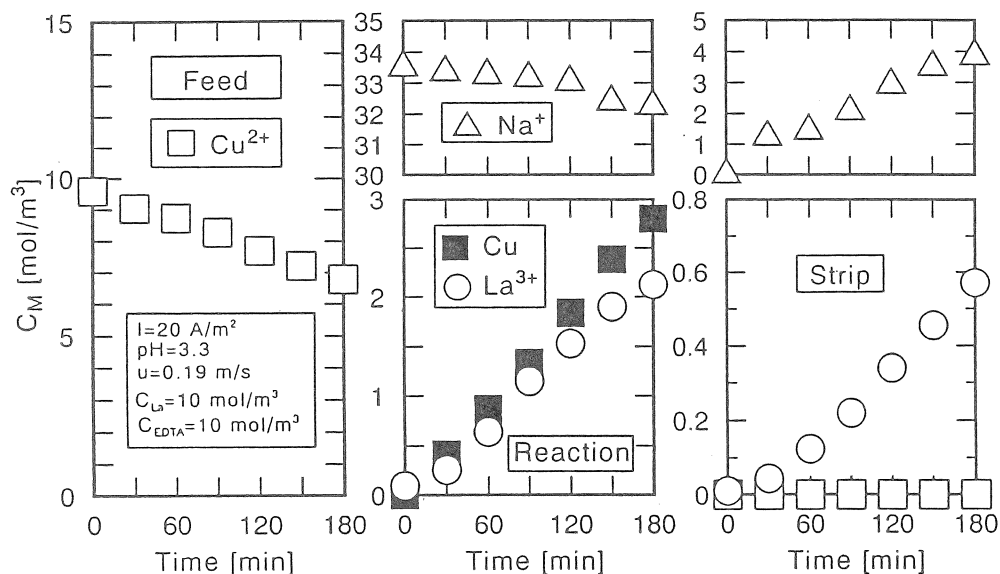


Fig.2 Sequential changes in concentration of ions for EDTA-La system.

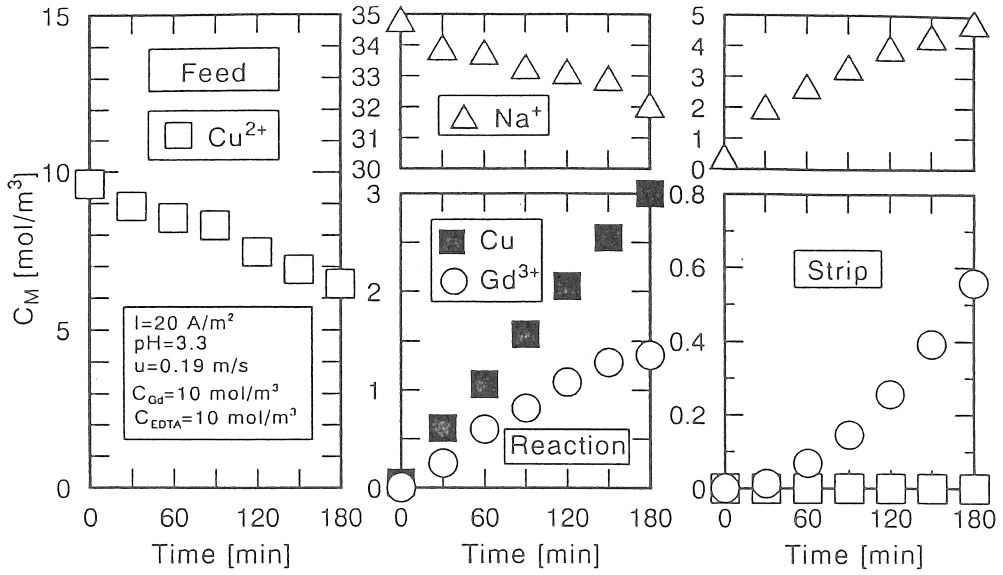


Fig.3 Sequential changes in concentration of ions for EDTA-Gd system.

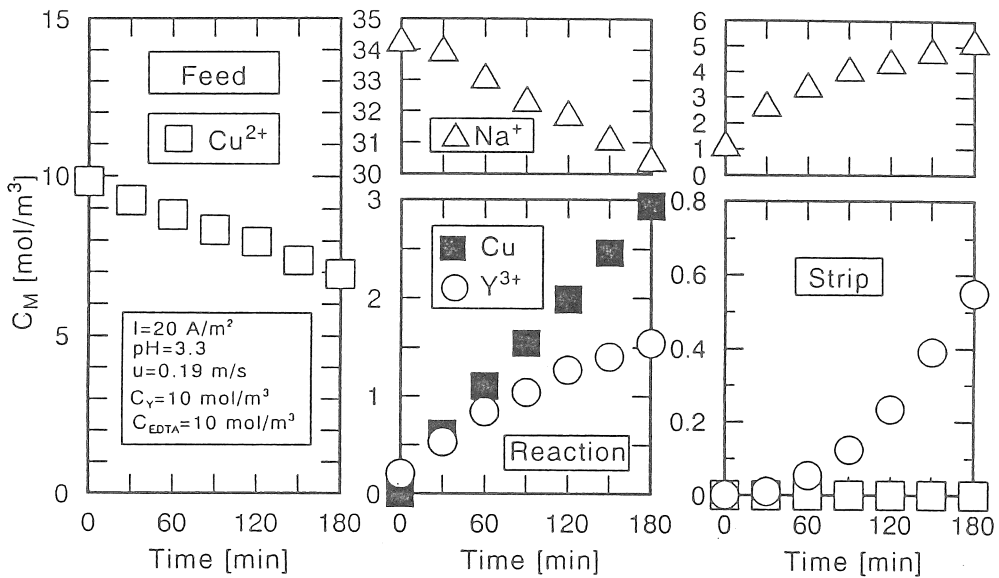


Fig.4 Sequential changes in concentration of ions for EDTA-Y system.

Fig.5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。

生成速度に与える電流密度の影響

Fig.6にFig.5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整理を行った。その結果をFig.7に示す。生成速度と銅の膜透過速度の比は、電流密度が10 A/m²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、生成速度と銅イオンの膜透過速度の比は、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、生成速度と銅イオンの膜透過速度の比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.8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が、ガドリニウムおよびイットリウムの膜透過速度は、pHの上昇に伴いわずかながら増加する傾向を示している。

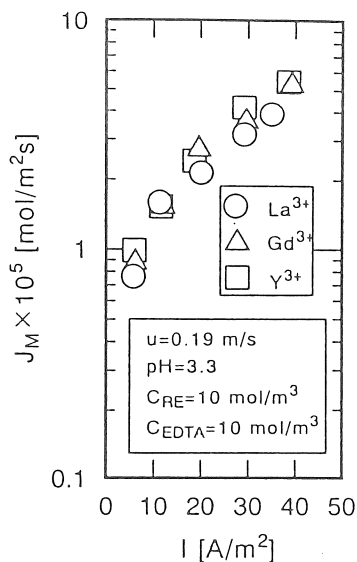
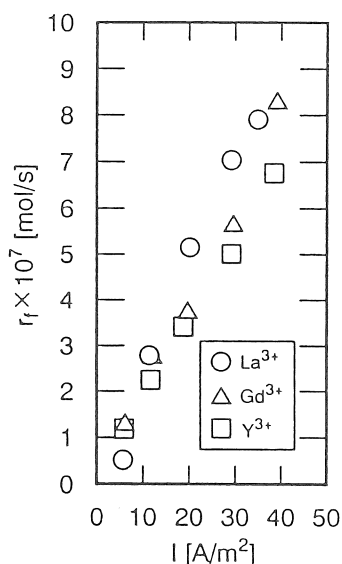


Fig.5 Effect of current density on flux.

Fig.6 Relation between r_f and current density.

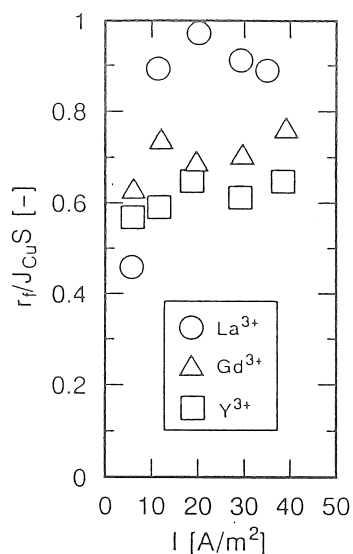


Fig.7 Relation between r_f/J_{CuS} and current density.

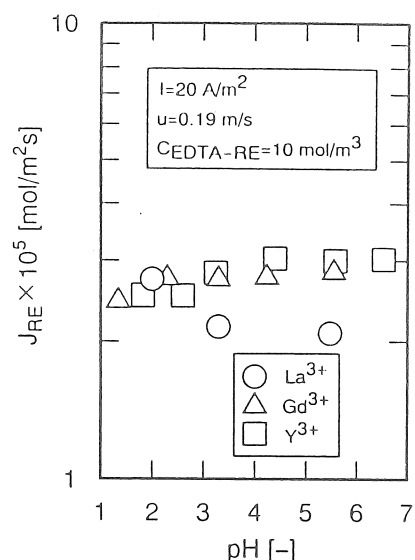


Fig.8 Effect of pH on fluxes.

生成速度に与える溶液のpHの影響

Fig.9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各希土類金属イオンの生成速度に与える溶液のpHの影響を示す。ランタンおよびガドリニウムの場合、生成速度は本実験範囲内の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. 2 イットリウム-ランタン混合系錯体の場合

3. 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。

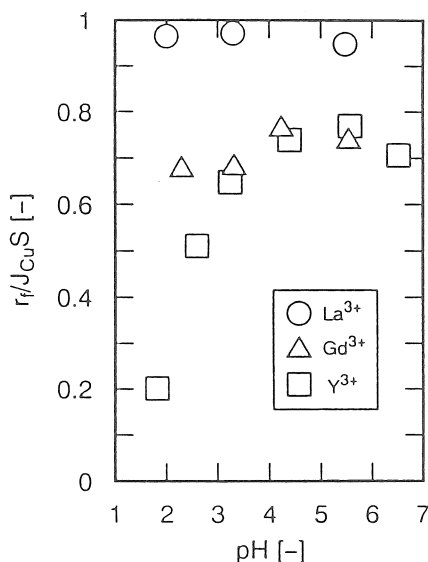


Fig.9 Relation between r_f/J_{CuS} and pH.

Fig.10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時間以降に僅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.11にFig.10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。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.12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

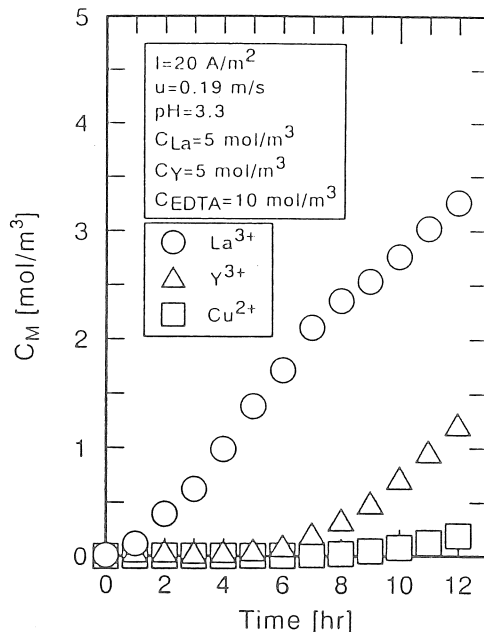


Fig.10 Sequential change in concentration of ions in strip compartment.

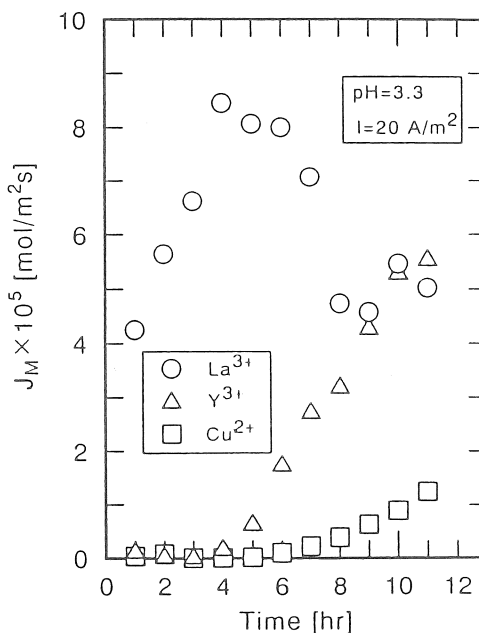


Fig.11 Sequential change in flux.

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. 3 ランタン-ガドリニウム-イットリウム混合系錯体の場合

3. 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.13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、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透過し始めることがわかる。また、透過し始める時間はTable 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.14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

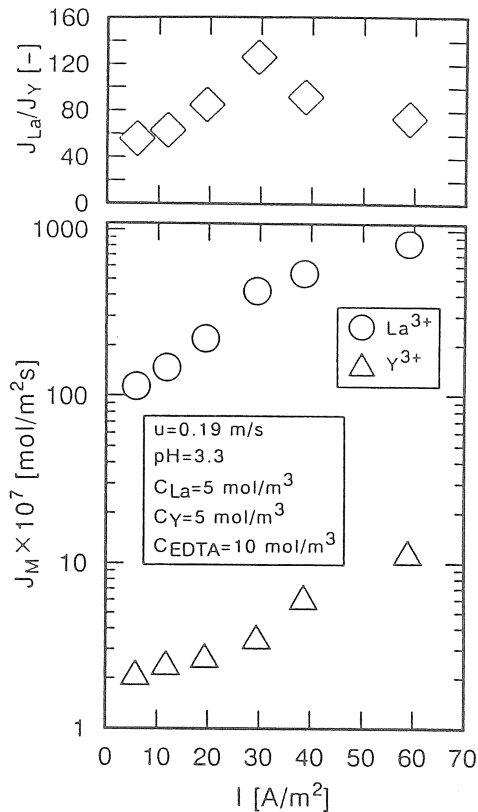


Fig.12 Effect of current density on fluxes.

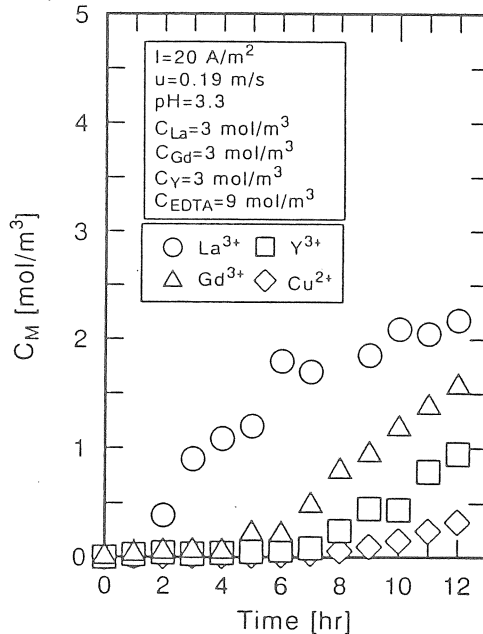


Fig.13 Sequential change in concentration of ions in strip compartment.

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。

3. 4 考察

これまでに得られた結果より、本方法による希土類金属の分離は、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と考えられる。そこで、希土類金属間の金属置換反応速度の違いを調べるため、ストップドフロー型分光光度計を用いて反応速度の追跡を行った。Fig.15に、金属置換反応によって生成する

Table 1. Stability constant for EDTA-rare earth elements.⁴⁾

Element	logK _{ABS}
La	15.50
Gd	17.37
Y	18.09
Cu	18.70

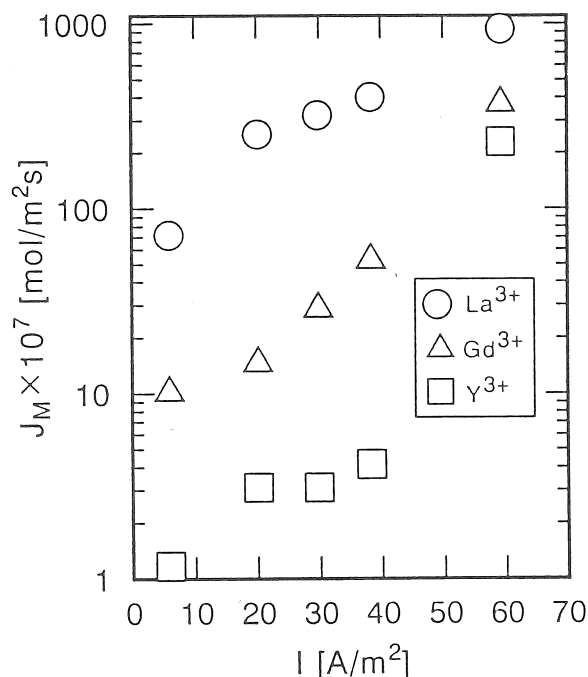


Fig.14 Effect of current density on fluxes.

EDTA-Cu錯体の最大吸収波長735 nmにおいて、吸光度の時間変化を追跡した結果の一例を示す。図より、本実験条件下では、ランタンと銅との金属置換反応は短時間のうちに平衡に達するのに対して、ガドリニウム及びイットリウムは反応が平衡に達するまでかなり時間を要し、ランタンと比較して遅い反応であることがわかる。また、反応速度はEDTAとの安定度定数が小さいものほど速いことがわかる。一方、混合系の反応速度を追跡した結果の一例として、Fig.16にランタン-イットリウム混合系錯体と銅を金属置換させた場合の、EDTA-Cuの紫外部における最大吸収波長270 nmで、吸光度の終時変化を測定した結果を示す。なお、参考のため、ランタン、イットリウム単成分錯体で測定した結果も図中にあわせて示す。混合系錯体の場合、混合直後からランタン単成分錯体の場合と同様に吸光度のはやい立ち上がりが見られるが、30秒を過ぎた付近から吸光度の時間変化は急速に緩やかになることがわかる。これを、単成分系で得られた結果と併せて考えると、はじめの吸光度の急激な増加はEDTA-Laから生成したEDTA-Cu錯体によるもの、また30秒過ぎから現れる吸光度の緩やかな増加は、EDTA-Yから生成

するEDTA-Cu錯体に起因するものと考えられる。したがって、混合系錯体の場合においてもランタンとイットリウムとの金属置換反応の速度の差はかなり大きいことが推察される。以上の結果より、金属置換反応を利用した電気透析法による希土類金属の分離は、膜の選択性のみならず反応速度の差による分離の効果が大きく影響を与えているものと考えられる。

4. 今後の課題

これまでに得られた知見から、金属置換反応のメカニズムに立脚した反応速度式を求め系全体についてモデル化を行う必要があると考えられる。また、反応速度を操作条件でコントロールし、分離条件の最適化を行う必要がある。

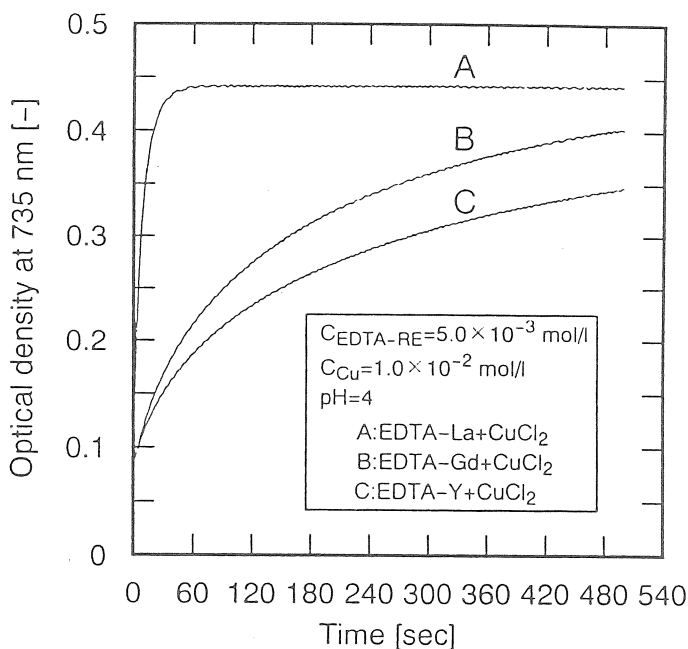


Fig.15 Sequential changes in optical density at 735 nm.

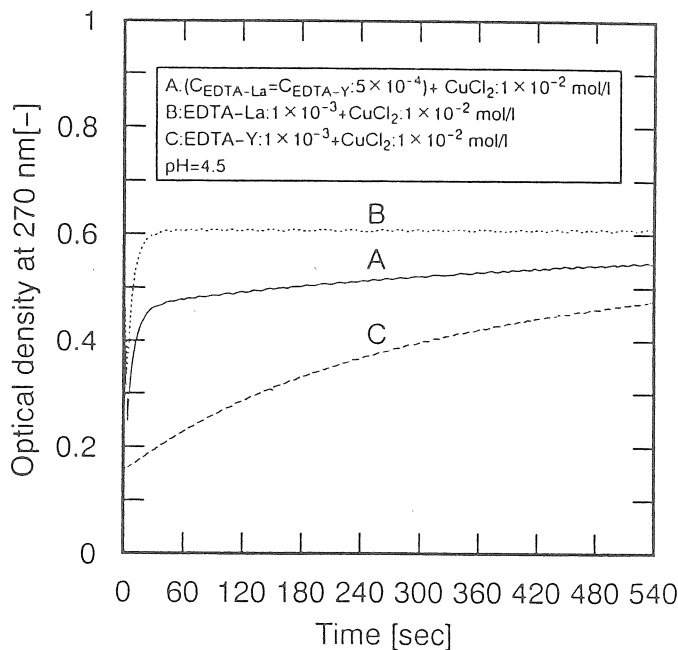


Fig.16 Sequential changes in optical density at 270 nm.

使用記号

- C = concentration in solution [mol/m³]
- I = current density [A/m²]
- J = flux [mol/m²s]

Subscripts

M = metal element

RE = Rare-earth element

引用文献

- 1) Takahashi, H., K. Miwa and K. Kikuchi: *Int. J. of The Soc. of Mat. Eng. for Resources*, 1(1), 132(1993)
- 2) 高橋 博, 三輪広治, 菊地賢 : 化学工学論文集, 19(3), 418(1993)
- 3) 高橋 博, 三輪広治, 菊地賢 : イオン交換学会誌, 4(3), 183(1994)
- 4) Schwarzenbach, G., R. Gut and G. Anderegg: *Helv. Chim. Acta.*, 37, 937(1954)

Selective Separation of Rare-earth Elements from their EDTA complex by use of Electrodialysis Accompanied with Metal-Substitution Reactions of different rates

Hiroshi TAKAHASHI

Department of Materials Engineering and Applied Chemistry,
Mining College, Akita University

Summary

A novel electrodialysis has been proposed for the separation of rare-earth element. The electrodialyzer used for experiment consists five compartments, divided with cation-exchange membrane, C(SELEMION CMV), and anion-exchange membrane, A(SELEMION AMV). The compartments are set in the order, Anode, Feed, Reaction, Strip, and Cathode compartments, which are divided with the A, C, C and A membranes, respectively. The Feed solution, the Reaction solution, and the Strip solution contains CuCl_2 , rare earth-EDTA complex and HCl, respectively. When such a electrodialysis system is applied a voltage, Cu^{2+} is expected to permeate from Feed compartment to the Reaction compartment and to be substituted for (Rare metal) $^{3+}$ in their EDTA complex. The resultant free(uncomplexed)-ions of rare-earths are transferred to the Strip compartment. The rare-earth ions may be selectively recovered owing to the differences in membrane selectivity and in substitution reaction rates between rare-earth elements.

The experiments for proof of the idea mentioned above have revealed the following: In the experiment for lanthanum-EDTA system, Cu^{2+} from the Feed compartment was immediately substituted for lanthanum, and a part of the resultant La^{3+} was transferred to the Strip compartment. No permeation of Cu-EDTA and free Cu^{2+} was observed during dialysis. The flux of La^{3+} increased with increasing current density. In the systems of gadolinium-EDTA and yttrium-EDTA, permeation behaviors were almost the same as that of lanthanum-EDTA systems. In the lanthanum-yttrium-EDTA system, lanthanum was selectively separated from lanthanum-yttrium-EDTA mixture solution: at the first, lanthanum was transferred from the Reaction compartment to the Strip compartment, yttrium followed after a long induction period. In the system of lanthanum-gadolinium-yttrium-EDTA, lanthanum was separated at first, gadolinium and yttrium followed with induction periods.

The reaction rate for metal substitution was measured by stopped-flow spectroscopic analyzer. The reaction rates decreased in the order, lanthanum, gadolinium and yttrium. The decreasing order of the reaction rates corresponded to the increasing order of the induction periods for permeation mentioned above. This suggested that the selective separation of rare-earth elements in this method was mainly caused by the difference in metal-substitution reaction between rare-earth elements.