

助成番号 0707

海水からの臭素イオン回収を目的とした高選択的分離手法の開発

西浜 章平

北九州市立大学国際環境工学部

概要 1. 研究目的 近年、資源の枯渇が危惧される中、我が国は四方を海に囲まれた国家であることから、豊富にある海水を利用した資源の回収がなされてきた。海水中には様々な鉱物資源が溶存しており、その絶対量の大きさから、これらの資源回収方法を確立することにより、資源枯渇問題が解決することが期待されている。本研究では、臭素イオン等の無機アニオン類を分離可能な四級アンモニウム塩を官能基とした抽出剤ならびにイオン交換剤を用いて、臭素イオンの高選択的分離回収のための基礎研究を行い、選択的な臭素イオンの分離プロセスの設計指針の確立を行うことを目的として研究を進めた。

2. 実験方法 本研究では溶媒抽出法およびイオン交換法の定法を用いて実験を行った。溶媒抽出法においては、四級アンモニウム塩型の抽出剤である塩化トリ-*n*-オクチルメチルアンモニウム(以下 TOMAC, 広栄化学製)を、イオン交換法においては、四級アンモニウム塩の置換基を有する強塩基性陰イオン交換樹脂 OT-K 1020 および OT-K 1021 (室町ケミカル製)を用いた。

3. 結果と考察

3.1 溶媒抽出法 溶媒抽出法においては、全てのpH領域において、高い臭素イオンの抽出特性を示した。しかしながら、塩素イオンが共存する系においては、臭素イオンの抽出阻害が確認された。従って、海水からの臭素イオンの分離回収を想定した場合、連続操作や多段操作を行うことにより、分離能・抽出能を向上させる必要があることが示唆される。

3.2 イオン交換法 イオン交換法においても、用いた吸着剤は臭素イオンの高い吸着特性を示した。また、吸着はラングミュア型で進行することが示された。カラム法による連続操作を行った場合、吸着破過後も、イオン交換樹脂中に塩素イオンが残留しており、溶離において塩素イオンが混在して溶離されてくることが示された。また、バッチ法においては、吸着剤のカウンターアニオンをOH型に変更した吸着剤は、塩素イオンの吸着を抑制し、高い分離性能を示したが、カラム法においては、OH型からCl型へ変換されたため、溶離液中には塩素イオンが含まれる結果となった。

4. まとめと今後の予定 本研究では、溶媒抽出法およびイオン交換法を用いた臭素イオン分離手法に関する基礎研究を行った。いずれの場合においても、臭素イオンの抽出能・吸着能は高く、分離剤としてのポテンシャルは高いものであった。しかしながら、分離剤による分離能のみで高度分離を達成することはできなかった。今後は、プロセス設計において、洗浄工程の導入などを含めた最適化を行い、高度分離プロセスの設計を行う。

1. 研究目的

近年、資源の枯渇が危惧される中、我が国は四方を海に囲まれた国家であることから、豊富にある海水を利用した資源の回収がなされてきた(図1)^[1]。海水中には表1に示すように様々な鉱物資源が溶存しており^[2]、その絶対

量の大きさから、これらの資源回収方法を確立することにより、資源枯渇問題が解決することが期待されている。しかし、海水中の鉱物資源は陸上の推定埋蔵量より大きい、一般的に海水中に存在する元素の濃度は希薄であるため、経済的かつ高純度に回収することが極めて困難であ

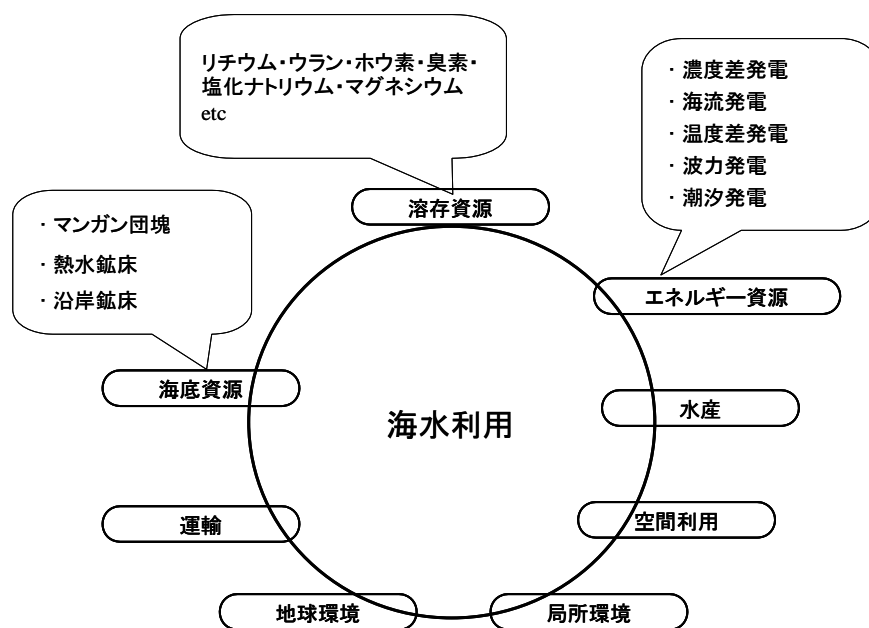


図 1. 海水の利用の概要

表 1. 海水の主な溶存成分^[2]

元素	平均濃度 (ppm)	元素	平均濃度 (ppm)
Cl	19,360	Rb	0.12
Na	10,780	P	0.062
S	2,710	I	0.058
Mg	1,280	Ba	0.016
Ca	417	Mo	0.011
K	399	U	0.0032
Br	67	V	0.002
C	26	As	0.0017
N	8.27	Ni	0.00047
Sr	7.8	Zn	0.00039
B	4.5	Cs	0.00031
Si	3.1	Cr	0.00026
O	2.8	Sb	0.00024
F	1.3	Kr	0.00023
Ar	0.48	Fe	0.00016
Li	0.17	Au	0.03×10^{-6}

る。そのため、現在実用的に回収・利用されている海水中の成分は、塩化ナトリウム(食塩)、塩化マグネシウム(にがり)、臭素などに限られており、リチウム、ウラン、金などの

希少金属資源の回収技術については実用化には至っていない^[3-5]。

現在の海水からの臭素イオンの回収は、塩素ガス添加により臭素イオンを酸化する方法であり、装置上の問題等から、これに代わる新規な臭素イオンの分離回収プロセスの構築が求められている。海水中から臭素イオンを直接的に分離回収する手法として、イオン交換法や溶媒抽出法があるが、これらによる臭素イオンならびに共存のアニオンの吸着(抽出)特性については、これまでに詳細な検討がなされていない。

そこで本研究では、臭素イオン等の無機アニオン類を分離可能な四級アンモニウム塩を官能基とした抽出剤ならびにイオン交換剤を用いて、臭素イオンの高選択的分離回収のための基礎研究を行い、選択的な臭素イオンの分離プロセスの設計指針の確立を行うことを目的として研究を進めた。

2. 実験方法

臭素イオンの分離実験は、溶媒抽出法およびイオン交換法を用いて行った。溶媒抽出法においては、四級アンモニウム塩型の市販の抽出剤である塩化トリ-*n*-オクチルメチルアンモニウム(以下 TOMAC, 広栄化学製)を用いた。抽出剤は以下のように精製して用いた。入手した TOMAC

(純度 80.8%)を分液ロート中において、ヘキサンと混合・振盪し、ヘキサンに可溶な不純物を除去した。次に、TOMAC を分液ロート中で、0.05 mol/L の NaCl 水溶液と混合・振盪し、不純物を除去した。洗浄した TOMAC を 90°C で 1 時間真空乾燥させた。精製後の TOMAC をトルエンに溶解し有機相とした。水相は臭素イオン単独系では、酸性側は (H, Li) Br、アルカリ性側は Li (Br, OH) を用いて調製した。また、臭素イオン-塩素イオン混合溶液では酸性側は (H, Li) Br および (H, Li) Cl、アルカリ性側は Li (Br, OH) および Li (Cl, OH) を用いて調製した。抽出実験は、水相と有機相を 10 mL ずつ共栓付き三角フラスコへ入れ、25°C の恒温水槽中で 3 時間以上振盪することで行った。振盪後、水相と有機相を分離した後、水相の pH を pH メーターで、各イオン濃度をイオンクロマトグラフィ(ダイオネクス・DX-120)によって測定した。分配比 (D) は抽出後の有機相中のイオン濃度を水相中のイオン濃度で除することで算出した。

イオン交換法においては、四級アンモニウム塩の置換基を有する強塩基性陰イオン交換樹脂 OT-K 1020 および OT-K 1021 (室町ケミカル製) を用いた。吸着実験は、吸着剤 20 mg と溶媒抽出の場合と同様に調製した水溶液 10 mL を共栓付き三角フラスコに入れ、25°C の恒温水槽中で 2 時間以上振盪することで行った。本吸着剤中の四級アンモニウム塩のカウンターアニオンは塩素イオンである。カウンターアニオンの影響を検討するため、カウンターアニオンを 1 mol/L の LiOH や HNO₃ を用いて OH や NO₃ に変換した吸着剤についても検討を行った。吸着後の水溶液は、溶媒抽出法の場合と同様に pH と各イオン濃度を測定した。吸着量 (q) は吸着剤 1 g あたりに吸着された各イオンの物質質量として算出した。

イオン交換樹脂をカラム内に封入し、カラム分離実験を行った。吸着剤を長さ 5 cm のカラムに充填し、初期 pH を 8.1 付近 (海水の pH) に調製した水溶液 ($[Br] = [Cl] = 100$ ppm) を 0.4 mL/min の速度で流して吸着実験を行った。溶出液は一定時間ごとにフラクションコレクターを用いて採取した。吸着後のカラムをイオン交換水で洗浄した後、溶離液 (1 mol/L の LiOH) を 0.4 mL/min の速度で流し、溶離実験を行った。ベッドボリューム (B.V.) は、流れた溶液量を用いた吸着剤の湿潤体積で除して算出した。

3. 結果と考察

3.1 溶媒抽出法

様々な TOMAC 濃度を用いて、臭素イオン単独系からの抽出挙動について検討を行った。図2に pH に対する分配比の影響を示す。これより、TOMAC による抽出は pH の影響をほとんど受けず、一定して高い分配比を示すことが明らかとなった。

次に、臭素イオン/塩素イオンの共存系において、臭素イオンの溶媒抽出を行い、塩素イオンの影響について検討を行った。結果を図3に示す。

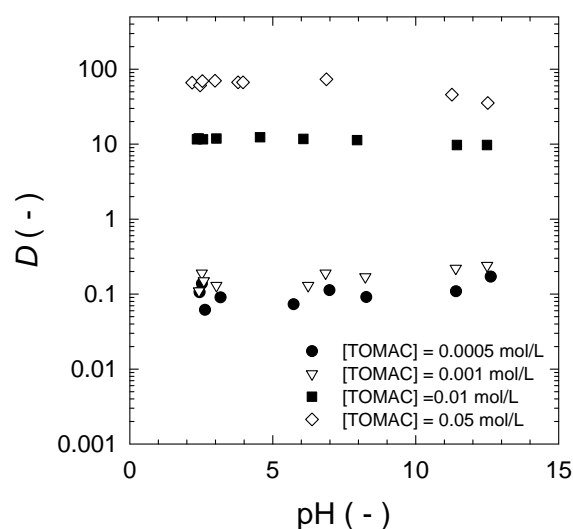


図 2. TOMAC/トルエンによる臭素イオンの溶媒抽出における pH と分配比の関係 ($[Br]_{\text{feed}} = 0.005$ mol/L)

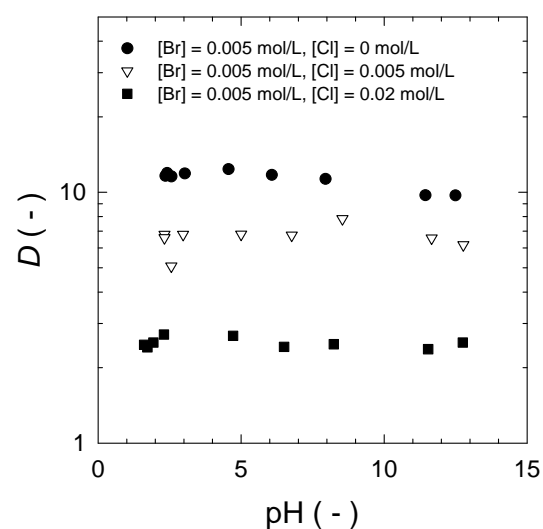


図 3. TOMAC/トルエンによる臭素イオンの溶媒抽出における塩素イオンの影響 ($[TOMAC] = 0.01$ mol/L)

分配比に対する pH の影響は、臭素イオン単独系の場合と同様にほとんど無かったが、水溶液中の塩素イオンの増加に伴い、分配比が低下する結果となった。従って、海水からの臭素イオンの分離回収を想定した場合、連続操作や多段操作を行うことにより、分離能・抽出能を向上させる必要があることが示唆される。

3. 2 イオン交換法

3. 2. 1 バッチ吸着

吸着剤と臭素イオン水溶液を振盪し、平衡 pH が 4.9 となる条件において吸着等温実験を行った。吸着は、水溶液中の臭素イオンと吸着剤表面のイオン交換基中の塩素イオンのイオン交換で進行すると考えられる。このような化学反応を介した化学吸着の場合、吸着剤表面において単層で吸着することから、ラングミュア型の吸着挙動であると考えられる。ラングミュア型の吸着は、

$$q_{Br} = \frac{q_{max} \times K \times [Br]}{1 + K \times [Br]}$$

で定義される。これを変形すると、

$$\frac{[Br]}{q_{Br}} = \frac{1}{q_{max}} [Br] + \frac{1}{q_{max} \times K}$$

となる。実際のデータを上式に従ってデータ整理すると、 $[Br]$ と $[Br]/q_{Br}$ には良好な直線関係が得られたことから、本吸着系はラングミュア型の吸着が進行していることが明らかとなった。得られた吸着平衡定数(K)と最大吸着量(q_{max})を表 2 に示す。両吸着剤は非常に高い最大吸着量を有していることが明らかとなった。

表 2. 臭素イオンに対する最大吸着量と吸着平衡定数 ($pH_{eq} = 4.9$)

	q_{max}	K
OT-K-1020	2.82 mmol/g	1.90 L/mmol
OT-K-1021	2.77 mmol/g	2.29 L/mmol

図 4 に OT-K 1020 および 1021 による臭素イオン単独系の吸着挙動を示す。臭素イオンの吸着は pH が 4 から 9 までは一定であるが、これよりも高 pH になると吸着率が減少することが示された。従って、吸着後の臭素イオンはアルカリ水溶液により溶離可能であると考えられる。

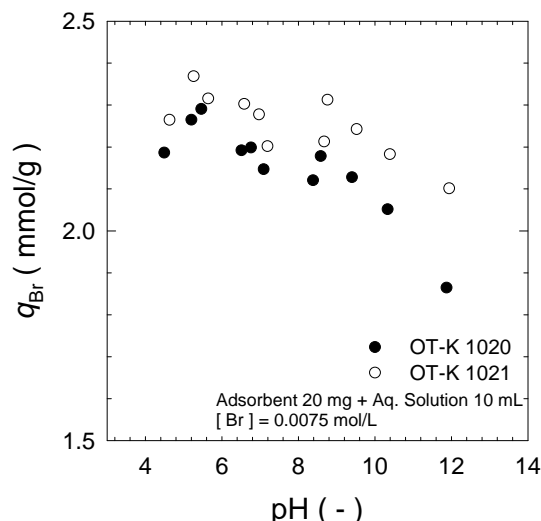


図 4. Br 単独水溶液からの Br のバッチ吸着

図 5 に供給溶液中の臭素イオン濃度を一定にした条件下で、塩素イオンの濃度を増加させた場合の臭素イオンの吸着量の変化を示す。塩素イオン濃度の増大に伴い、臭素イオンの吸着量が減少することが示された。これは、供給溶液中の塩素イオンにより、イオン交換が阻害されたためであると考えられ、バッチ吸着を基礎とした海水からの臭素イオンの吸着分離は困難であることが示唆される。従って、カラム吸着法を行い、連続操作による臭素イオンの選択的分離について検討を行った。

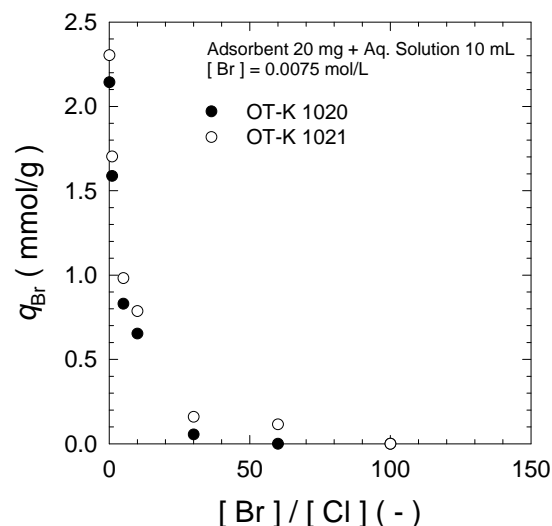


図 5. 臭素イオンの吸着に対する共存塩素イオンの影響

3. 2. 2 カラム吸着分離

海水からの吸着を想定し、初期 pH = 8.1 の臭素イオン/塩素イオン混合水溶液から、OT-K1020 を用いてカラム吸着を行った(図 6)。その後、1 mol/L の LiOH により吸着後のカラムを溶離した(図 7)。これより、カラム操作においても、臭素イオンと塩素イオンのイオン交換により吸着が進行しているものの、臭素イオンの破過後も吸着剤中に塩素イオンが残留しており、溶離時に塩素イオンが同時に溶離してくることが示された。

同様に OT-K 1021 による破過曲線と溶離曲線を図 8、9 に示す。OT-K 1021 の場合、吸着時において、完全に吸

着された状態が長く、OT-K 1020 と比較して効率的に臭素イオンの吸着が進行したものと考えられる。しかしながら、溶離時においては、ピーク時(B.V. = ca. 6)においては、塩素イオンの濃度の方が高い結果となった。従って、吸着における流速等の条件の最適化に加え、スクラビング(洗浄)工程の導入などプロセスの最適化も今後必要になると考えられる。

3. 2. 3 カウンターアニオンを変更した吸着剤による臭素イオンの吸着分離

吸着剤を LiOH あるいは HNO₃ により処理し、カウンターアニオンが OH あるいは NO₃ の吸着剤を調製した。OT-K

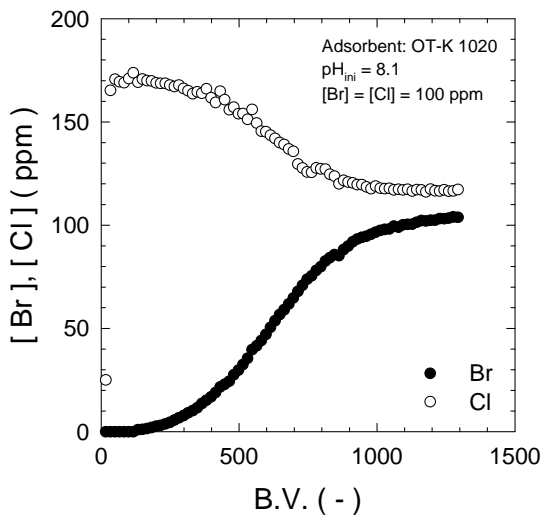


図 6. OT-K 1020 による破過曲線

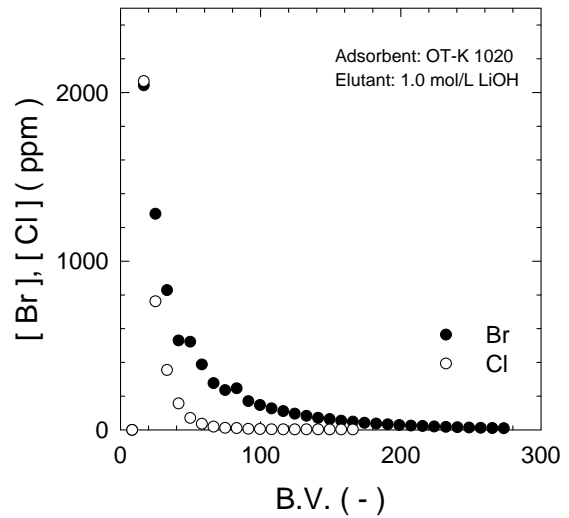


図 7. OT-K 1020 による溶離曲線

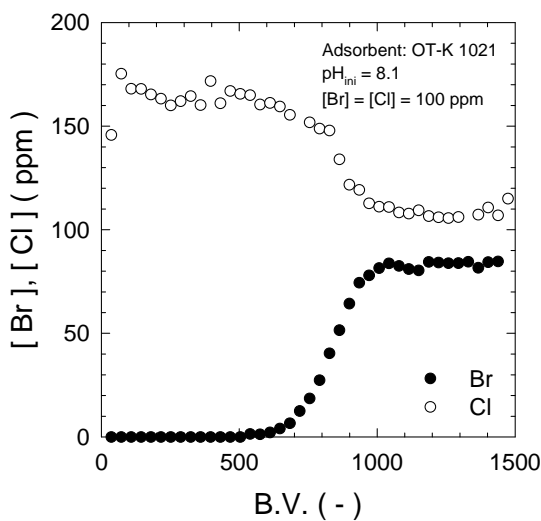


図 8. OT-K 1021 による破過曲線

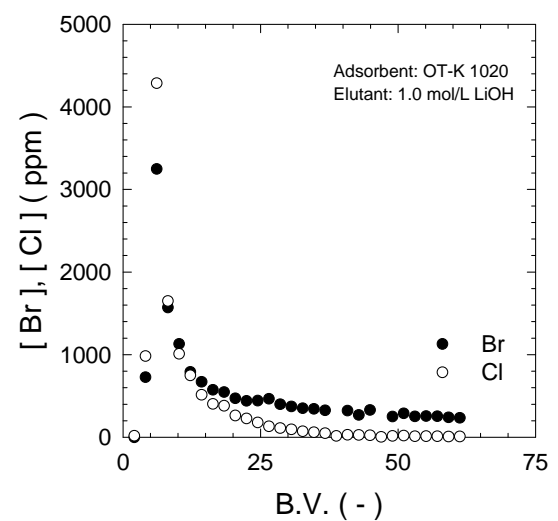


図 9. OT-K 1021 による溶離曲線

1020 のカウンターアニオンを変更した吸着剤を用いて、臭素イオン/塩素イオン混合水溶液から両イオンを吸着した際の吸着挙動を図 10、11 に示す。これより、OH 型の吸着剤では塩素イオンはほとんど吸着されず、臭素イオンの選択的な吸着が進行した。一方で、NO₃ 型では臭素イオンと塩素イオンの双方が吸着された。そこで、OH 型の吸着剤を用いてカラム実験を行った。

OT-K 1020 のカウンターアニオンを OH 型に変更した吸着剤を用いた破過曲線を図 12 に溶離曲線を図 13 に示す。吸着時においては、初期段階において、臭素イオンと塩素イオンが吸着された後、塩素イオンが破過した。破過後

の塩素イオンはオーバーフローし、最終的に初期濃度である 100 ppm となった。これより、吸着開始時において、カウンターアニオンである OH が臭素イオンおよび塩素イオンと交換された後、吸着された塩素イオンがさらに臭素イオンと交換されたと考えられる。従って、溶離時においては Cl 型吸着剤の場合と同様に両イオンが混在して溶離された。また、これらの結果は OT-K 1021 の場合(図 14, 15)も同様であった。即ち、OH 型吸着剤は、吸着初期に OH 型から Cl 型へと再変換されるために、溶離挙動は Cl 型と同様に塩素イオンが混在することとなった。

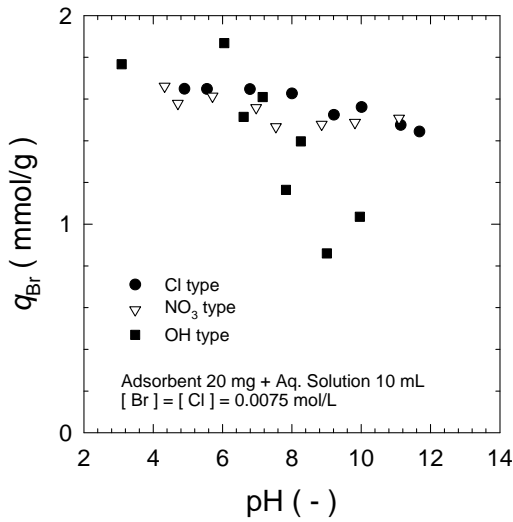


図 10. 各吸着剤による二成分系からの吸着時の臭素イオンの吸着挙動

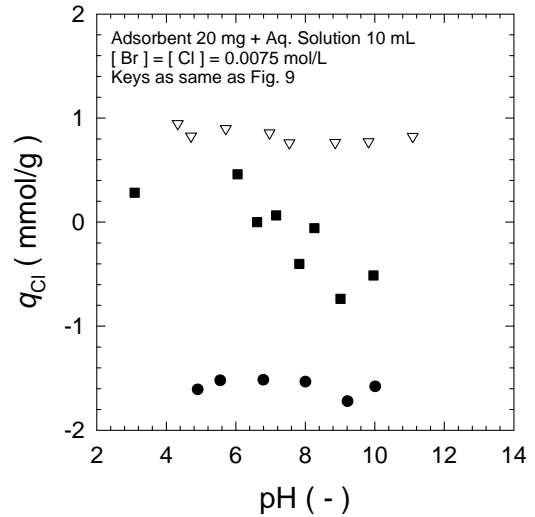


図 11. 各吸着剤による二成分系からの吸着時の塩素イオンの吸着挙動

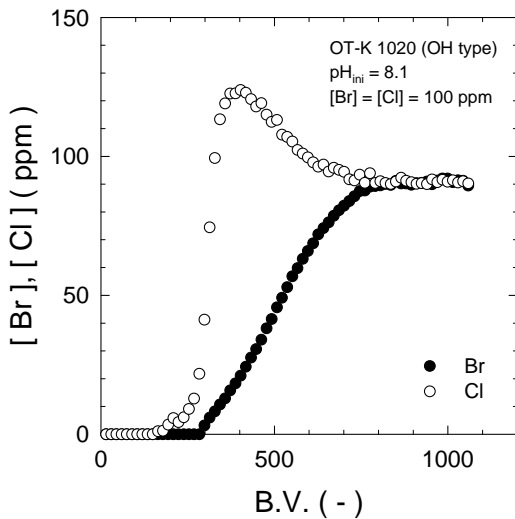


図 12. OH 型 OT-K 1020 による破過曲線

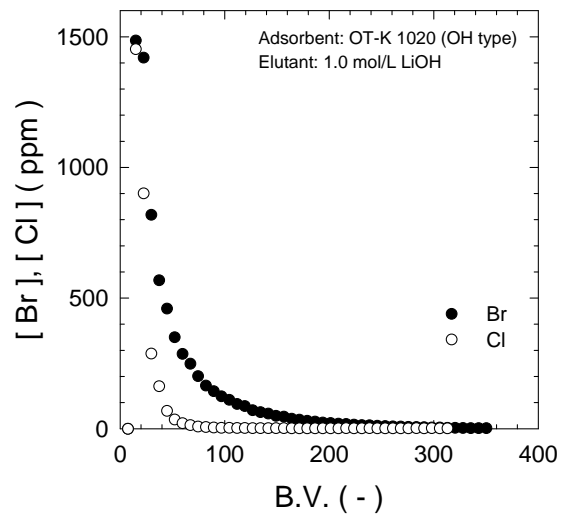


図 13. OH 型 OT-K 1020 による溶離曲線

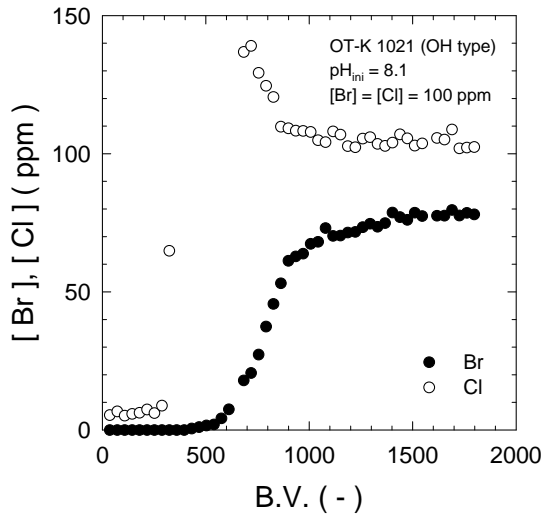


図 14. OH 型 OT-K 1021 による破過曲線

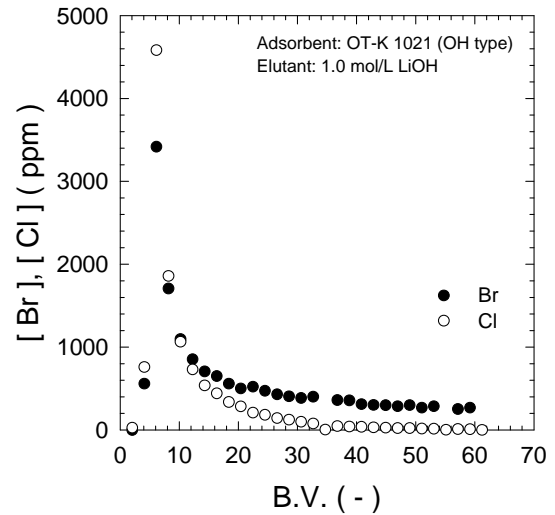


図 15. OH 型 OT-K 1021 による溶離曲線

4. まとめと今後の課題

本研究では、溶媒抽出法およびイオン交換法を用いた臭素イオン分離手法に関する基礎研究を行った。いずれの場合においても、臭素イオンの抽出能・吸着能は高く、分離剤としてのポテンシャルは高いものであった。しかしながら、分離剤による分離能のみで高度分離を達成することはできなかった。今後は、プロセス設計において、洗浄工程の導入などを含めた最適化を行い、高度分離プロセスの設計を行う。

参考文献

- [1] 大澤弘敬; *Eco Industry*, **10**(2), 17 (2005)
- [2] 吉塚和治; 喜田條鮎子; *Eco Industry*, **10**(2), 25 (2005)
- [3] 片貝秋雄; 瀬古典明; 川上尚志; 斉藤恭一; 須郷高信; 日本原子力学会誌, **40**, 878 (1998)

No. 0707

Selective Recovery of Bromine from Seawater

Syouhei Nishihama

The University of Kitakyushu

Summary

Bromide ion is well known to be useful as raw materials for refrigerant and drugs. In the materials of the bromide, lithium bromide is one of the attractive ones as the alternative heat pump refrigerant. Bromide ion is presently recovered from seawater, bittern and industrial waste containing the bromide ion. The present recovery method of bromide ion from seawater is that bromine gas is obtained by adding chlorine gas into seawater, and free bromine gas obtained is then treated with alkaline or sulfur gas. This method, however, is required chlorine gas, which is corrosive and toxic, and thus there are issues which should be cleared from the safety operational point of view. Alternative recovery method of bromide ion is therefore one of the important topics for the modern industry. In the present work, the separation method of bromine, such as solvent extraction and ion exchange, has been investigated to construct the selective recovery process of bromine from seawater. Quaternary ammonium salt type extractant and adsorbents were chosen as the separation reagents.

In the case of solvent extraction method, tri-*n*-octylmethylammonium chloride (TOMAC) was used as the extractant followed by dilution to toluene. The extractability of bromine with TOMAC was sufficient in all pH range of the feed solution. The extraction of bromine was, however, suppressed with the existence of chloride ion in the aqueous solution. The continuous process is therefore required for the separation process of bromine from the seawater.

In the case of ion exchange method, commercial ion exchangers (OT-K 1020 and OT-K 1021 supplied by Muromachi Chemical), which possess quaternary ammonium salt group, were used. The adsorbents have sufficient adsorption ability for bromine and it follows with the Langmuir type adsorption mechanism. The pH value hardly affects the adsorption ability for bromide in the range of pH = 4 - 9 and that the adsorption decreases in the range of pH > 10. The elution of loaded bromide ion with alkaline solution is therefore expected to be achieved. When the counter anion of the adsorbents was changed from chloride to hydroxide, the adsorption of bromide progresses as well as chloride type, while the adsorption of chloride hardly occurs. The column operation for the separation of bromine and chloride revealed that the chloride was also contained in the effluent at the elution step. The optimization of the condition and the process is therefore required to construct of the separation process.