



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102362009 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201080013010. 9

G25C 7/06(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 06. 18

G22B 3/24(2006. 01)

(30) 优先权数据

G22B 58/00(2006. 01)

2009-145361 2009. 06. 18 JP

G22B 59/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2011. 09. 21

US 3681056 , 1972. 08. 01, 说明书摘要, 第 1 栏第 55 行至第 2 栏第 19 行, 第 4 栏第 32-42 行, 附图 2.

(86) PCT国际申请的申请数据

W0 2008/062574 A1, 2008. 05. 29, 权利要求

PCT/JP2010/004089 2010. 06. 18

1 和 13, 说明书摘要.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/146876 JA 2010. 12. 23

审查员 胡新亮

(73) 专利权人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 金子达雄 金子麻衣子 河添宏

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 蒋亭

(51) Int. Cl.

G25C 1/00(2006. 01)

B01J 20/24(2006. 01)

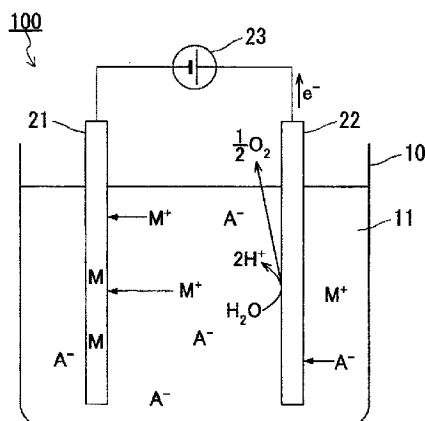
权利要求书1页 说明书10页 附图7页

(54) 发明名称

金属回收方法和金属回收装置

(57) 摘要

本发明的方法包括工序 (i) :在以与能够使离子移动的物质相接触的方式配置而成的第 1 电极 (21) 和第 2 电极 (22) 之间,以第 1 电极 (21) 为阴极的方式施加电压。该物质包含有吸附了金属离子的高分子的吸附剂 (凝胶 11)。该高分子为与从水前寺藻中提取的高分子含有相同的构成单元的高分子。在工序 (i) 中,第 1 电极 (21) 与吸附剂以接触的方式进行配置。通过工序 (i) 的施加电压,由此在第 1 电极 (21) 的表面使上述金属析出。



1. 一种金属回收方法,其包括

(i) 在以与吸附剂相接触的方式配置的多个第 1 电极、与第 2 电极之间,以所述多个第 1 电极分别成为阴极的方式施加电压,由此,使金属在所述多个第 1 电极的表面析出的工序,

(ii) 使析出所述金属后的所述多个第 1 电极依次从所述吸附剂分离,并从所述第 1 电极的表面回收所述金属,然后将所述第 1 电极返回至所述吸附剂中的工序,

所述吸附剂包含吸附了金属离子的高分子的吸附剂,

所述高分子为含有与从水前寺藻 *Aphanothece sacrum* 中提取的高分子相同的构成单元的高分子,

以含有所述金属的离子的溶液与所述吸附剂相接触的状态实施所述 (i) 的工序。

2. 如权利要求 1 所述的金属回收方法,其中,所述吸附剂为凝胶。

3. 一种金属回收装置,其是用于实施权利要求 1 的金属回收方法的金属回收装置,其包括容器、配置于所述容器中的包含能吸附金属离子的高分子的吸附剂、多个第 1 电极和第 2 电极,

所述多个第 1 电极能够以与所述吸附剂接触的方式配置,

所述吸附剂含有与从水前寺藻 *Aphanothece sacrum* 中提取的高分子相同的构成单元的高分子,

该装置还包括含金属的离子的溶液流过的流路,

所述吸附剂为放入所述溶液中时高分子不扩散到所述溶液的吸附剂,

所述流路以所述溶液与所述吸附剂相接触的方式连接于所述容器。

4. 如权利要求 3 所述的金属回收装置,其中,所述吸附剂为凝胶。

5. 如权利要求 3 所述的金属回收装置,还包含用于在所述第 1 电极和第 2 电极之间施加直流电压的电源。

金属回收方法和金属回收装置

技术领域

[0001] 本发明涉及金属回收方法和金属回收装置。

背景技术

[0002] 由于稀有金属等金属受贮藏量限制,所以使资源有效回收是非常重要的。另外,关于重金属等有害金属,需要从由工厂等排出的废液中回收。

[0003] 作为吸附溶液中的金属离子的方法,提出有使用藻类的方法。例如,使用小球藻等吸附稀土类元素的离子的方法(日本特开平 6-212309 号公报)。另外,报告有从作为淡水性蓝藻类的水前寺藻中提取的高分子吸附金属离子的方法(国际公开 W02008/062574 号公开文本)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1:日本特开平 6-212309 号公报

[0007] 专利文献 2:国际公开 W02008/062574 号公开文本

发明内容

[0008] 发明想要解决的问题

[0009] 但是,专利文献并没有公开对吸附后的金属进行回收的方法。因此,为了使金属有效再利用,而有必要对回收吸附后的金属的方法进行研究。

[0010] 用于解决问题的方法

[0011] 鉴于上述状况,本发明的目的之一在于提供用于从吸附了金属离子的吸附剂中回收金属的新型方法和装置。

[0012] 本件发明人等为了实现上述目的而进行研究,结果发现通过使用 SACRAN 的凝胶能够有效地回收在溶液中溶解的金属。本发明是基于该新见解的发明。

[0013] 即,本发明的金属回收方法,其包括(i)在以与能够使离子移动的物质接触的方式配置而成的第 1 电极和第 2 电极之间,以上述第 1 电极为阴极的方式施加电压的工序,其中,上述物质包含含有吸附了金属离子的高分子的吸附剂,上述高分子为与从水前寺藻中提取的高分子含有相同的构成单元的高分子,在上述(i)工序中,上述第 1 电极以与上述吸附剂接触的方式配置,在上述(i)工序中,通过施加上述电压,由此在上述第 1 电极表面使上述金属析出。

[0014] 另外,本发明的金属回收装置包括含有能够吸附金属离子的高分子的吸附剂、第 1 电极和第 2 电极,其中,上述第 1 电极能够以与上述吸附剂接触的方式进行配置,上述高分子为与从水前寺藻中提取的高分子含有相同的构成单元的高分子。

[0015] 发明的效果

[0016] 根据本发明,能够简便地回收溶解在溶液中的金属。

附图说明

- [0017] 图 1 为表示 SACRAN 的结构的一个例子的一部分的图。
- [0018] 图 2A 为示意性地表示本发明的装置的例子之一的图。
- [0019] 图 2B 为表示图 2A 所示的装置的工作状态的图。
- [0020] 图 2C 为示意性地表示本发明装置的另外的例子之一的图。
- [0021] 图 3 为示意性地表示本发明的装置其他的例子之一的图。
- [0022] 图 4 为 SACRAN 的水凝胶的照片。
- [0023] 图 5 为表示 SACRAN 和 SACRAN 的交联凝胶的金属离子的吸附率的曲线图。
- [0024] 图 6 为示意性地表示在实施例中进行金属回收实验的图。
- [0025] 图 7 为表示阴极中, (a) 析出物少的部分和 (b) 析出物多的部分的 XPS 光谱图。
- [0026] 图 8 为表示关于 SACRAN 的半互穿高分子网络凝胶的金属离子的吸附量的曲线图。

具体实施方式

[0027] 以下对本发明的实施方式进行了说明。需要说明的是, 本发明不限于以下的实施方式和实施例。以下的说明中, 虽然例示了特定的数值和特定的材料, 但只要能够得到本发明的效果, 也可适用其他的数值和其他的材料。

[0028] [金属回收方法]

[0029] 用于回收金属的本发明的方法, 其包括在以与能够使离子移动的物质接触的方式配置的第 1 电极和第 2 电极之间, 以第 1 电极为阴极 (阴极) 的方式施加电压的工序 (i)。能够使离子移动的物质包含含有吸附了金属离子的高分子的吸附剂。在工序 (i) 中, 第 1 电极以与吸附剂接触的方式配置。通过工序 (i) 中的施加电压, 由此使上述金属在第 1 电极的表面析出。

[0030] 以下, 有时将工序 (i) 中使用的、能够使离子移动的物质称为“物质 (I)”, 有时将吸附剂中的高分子称为“高分子 (P)”。另外, 以下, 有时将用本发明的方法回收的金属称为“金属 (M)”, 有时将金属 (M) 的离子 (阳离子) 称为“金属离子 (MI)”。

[0031] 需要说明的是, 电极与物质 (I) 接触的状态的典型例子是电极配置在物质 (I) 中。另外, 电极与吸附剂接触的状态的典型例子为电极配置在吸附剂中。本发明的典型的例子是第 1 电极配置在吸附剂中, 第 2 电极配置在物质 (I) 中。

[0032] 通过工序 (i) 施加电压, 在作为阴极的第 1 电极的表面, 金属离子 (MI) 被还原, 所以在第 1 电极的表面金属 (M) 析出。另一方面, 在作为阳极的第 2 电极的表面, 由水的电解产生的氢离子和氧气、和 / 或产生阴离子的吸附 / 氧化。

[0033] 根据本发明的方法, 能够回收被吸附剂吸附后的金属离子 (MI)。通过使吸附剂与含有金属离子 (MI) 的溶液接触, 并使金属离子 (MI) 吸附在吸附剂上, 回收吸附后的金属离子 (MI), 由此可以回收溶液中的金属离子 (MI)。

[0034] 在本发明的方法中, 根据金属离子 (MI) 的种类使用吸附效率变化的高分子 (P), 由此可以选择性地回收特定金属元素。例如, 后述的 SACRAN 具有容易选择性地吸附 3 价的金属离子的倾向, 尤其是具有容易吸附稀土类元素 (例如钕、镨、钆、铈、镱) 的 3 价的金属离子的倾向。

[0035] 金属 (M) 没有特别限定。金属 (M) 的例子中, 包含碱金属元素、碱土类金属元素、

过渡金属元素（包含稀土类元素）、12 族的金属元素、13 族的金属元素、14 族的金属元素。其中稀土类金属元素由于贮藏量少，所以回收再利用是特别重要的。

[0036] 物质 (I) 可以是仅由吸附剂构成的物质，也可以是由吸附剂和其他的物质（例如电解液）构成。在工序 (i) 中，第 2 电极可以以与吸附剂接触的方式配置，也可以以与吸附剂以外的物质 (I) 接触的方式配置。但是，第 1 电极和第 2 电极均以与连续的以使得离子能够移动的物质 (I) 接触的方式进行配置。在其他的观点中，第 1 电极和第 2 电极以在他们之间能够发生电解的方式与物质 (I) 接触。而且，至少第 1 电极以与吸附剂接触的方式配置。在一个例子中，吸附剂以与电解液接触的方式配置，第 1 电极以与吸附剂接触的方式配置，第 2 电极以与电解液接触的方式配置。在电解液的例子中，包括溶解有任意的离子（例如金属离子 (MI) 等）的水溶液。

[0037] 通常，工序 (i) 中，可在第 1 电极和第 2 电极之间施加直流电压。所施加的电压的大小并没有限定，可根据电极的种类和金属 (M) 的种类而选择。作为例子，所施加的电压可以在 1 伏～50 伏的范围。

[0038] [吸附剂]

[0039] 吸附剂中所含的高分子 (P) 包含可吸附金属离子 (MI) 的官能团。高分子 (P) 也可以包含第 1 官能团、和与第 1 官能团相比更容易吸附水分子且与第 1 官能团相比更难吸附金属离子 (MI) 的第 2 官能团。例如，高分子 (P) 也可以包含与水分子相比更容易吸附金属离子 (MI) 的第 1 官能团、和与金属离子 (MI) 相比更容易吸附水分子的第 2 官能团。这里，吸附水分子也包括吸附含有水分子的氧鎓盐离子 (H_3O^+)。根据金属 (M) 的种类，第 1 官能团的例子可包含羧基，第 2 官能团的例子可包含硫酸基和磺酸基。使用包含第 1 官能团和第 2 官能团的高分子 (P) 时，第 1 官能团吸附金属离子 (MI)，第 2 官能团吸附水。因此，即使吸附金属离子 (MI) 也可以维持高分子 (P) 的溶胀状态。即，高分子 (P) 即使吸附金属离子 (MI)，也可以维持吸附剂中能够电解的状态。

[0040] 高分子 (P) 可以是含有后述的硫酸化胞壁酸作为构成单元的高分子（例如多糖类）。另外，高分子 (P) 也可以是包含硫酸化胞壁酸和后述的糖醛酸的高分子（例如多糖类）。它们的比例的例子与后述的 SACRAN 中的比例的例子相同。

[0041] 只要得到本发明的效果并不限定高分子 (P) 的分子量，作为一个例子，高分子 (P) 的重均分子量可以在 1 万～2000 万的范围。

[0042] 高分子 (P) 优选的例子，为与从水前寺藻 (*Aphanothece sacrum*) 提取的高分子含有相同的构成单元的高分子。例如，高分子 (P) 可以是含有 6-脱氧糖（和 / 或戊糖）、糖醛酸、吡喃己糖、硫酸化胞壁酸这些单糖作为构成单元的多糖类。这样的高分子 (P) 的例子为从水前寺藻中提取的高分子（以下有时称为“SACRAN”）。对于从水前寺藻中提取 SACRAN 的方法的例子，记载在国际公开 W02008/062574 号公开文本中。

[0043] 作为一个例子，通过在 80℃ 的 0.1N-NaOH 水溶液中加入水前寺藻，进行数小时的搅拌，由此能够从水前寺藻提取 SACRAN。另外，其他的例子中，通过在高压釜中，将水前寺藻的水分散液在 135℃ 加热 30 分钟，由此能够从水前寺藻中提取 SACRAN。提取后的 SACRAN 可以利用离心分离、过滤、乙醇清洗等进行精制。另外，也可以进行如下的工序：在从水前寺藻中提取 SACRAN 前，将水前寺藻冻结之后使其溶解，然后除去色素。

[0044] SACRAN 为含有以 6-脱氧糖（和 / 或戊糖）、糖醛酸、吡喃己糖、硫酸化胞壁酸这些

单糖作为构成单元的多糖类。它们的连结的状态的例子示于图 1。需要说明的是,图 1 所示构成单元(单糖)的排列为一个例子,构成单元的排列不限于图 1 的排列。

[0045] 构成 SACRAN 的单糖的比例和平均分子量根据水前寺藻的采集时间和采集地点而变化。例子中的 SACRAN,硫酸化胞壁酸在全部构成单元中所占的比例在 1 摩尔%~30 摩尔%的范围,糖醛酸在全部构成单元所占的比例在 1 摩尔%~50 摩尔%范围。另外,例子中的 SACRAN 的重均分子量在 1 万~2000 万的范围。

[0046] 工序(i)中使用的吸附剂也可以使含有高分子(P)的凝胶(水凝胶:亲水性凝胶)。在这样的凝胶的例子中,包括通过交联高分子(P)得到的凝胶、通过其他的凝胶中使高分子(P)分散得到的凝胶。以下,关于使用了 SACRAN 的凝胶的制作方法,说明 2 个例子。

[0047] 对于制作凝胶的方法的第 1 个例子,通过使 SACRAN 所含的官能团(例如羧基、羟基)之间进行交联来制作凝胶。例如,向 SACRAN 的水溶液中添加使官能团之间进行交联的化合物,由此可以制作凝胶。使羧基之间进行交联的化合物的例子中,包含二胺(例如 L-(D-)赖氨酸、尸胺、精胺、己二酰肼)、二环氧基化合物(例如聚乙二醇二缩水甘油醚)。另外,使羟基之间进行交联的化合物的例子中,包含二乙烯基磺酸等二乙烯基化合物。

[0048] 对于制作凝胶的方法的第 2 个例子,在以 SACRAN 以外的材料形成的凝胶的内部配置 SACRAN。用第 2 个方法得的凝胶的例子中,包括具有半互穿高分子网络(semi-IPN)结构的凝胶。配置有 SACRAN 的凝胶的例子中,包括通过使聚乙烯醇进行交联得到的水凝胶。

[0049] 另外,吸附剂可以是在载体上担载高分子(P)而得到的吸附剂。另外,吸附剂也可以是使载体和高分子(P)的官能团的一部分反应得到的吸附剂。在载体的例子中,可举出微粒(例如二氧化硅凝胶、聚乙烯系微粒、丙烯酸系微粒、蜜胺树脂系微粒)。高分子(P)为含有羧基的高分子(例如 SACRAN)时,可以使用在表面具有与羧基反应的基团(例如氨基)的载体。

[0050] 工序(i)中使用的吸附剂,可以含有利用离子渗透膜和通过离子渗透膜而保持的高分子(P)。离子渗透膜为使金属离子(MI)透过但不使高分子(P)透过的膜。离子渗透膜中,例如,可以使用使离子透过但分子量为 500 以上的高分子不能透过的膜。在这样的离子渗透膜的例子中,可包含玻璃纸膜。另外,作为离子渗透膜,还可以使用微孔滤膜、超滤膜。在这些过滤膜的例子中,可包含聚偏氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈(PAN)、聚烯烃、聚乙烯醇等的有机系膜、二氧化硅、沸石、氧化铝、碳等无机系膜。这些膜可以基于对象、特性、寿命、成本等条件来选择。

[0051] 使用离子渗透膜的吸附剂的一个例子,通过在制成袋状的离子渗透膜的内部配置高分子(P)而得到。在离子渗透膜的内部所配置的高分子(P)也可以是凝胶或凝胶状。

[0052] 其他的观点中,本发明使用的吸附剂只要是具有放入电解液中时高分子(P)不扩散到电解液的特征即可,例如也可以是固化了的吸附剂。还有其他的观点中,本发明的吸附剂也可以是放入电解液中时不扩散在电解液中的溶胀体。

[0053] [第 1 电极和第 2 电极]

[0054] 只要得到本发明的效果,对第 1 电极和第 2 电极没有特别地限定。第 1 电极和第 2 电极中,可以应用以具有导电性的材料形成且施加电压时不溶出的电极。具有导电性的材料的例子,可包含金属、碳材料(例如石墨、活性炭)。第 1 电极和第 2 电极可以相同也可以

不同。金属 (M) 析出的第 1 电极可以使用由碳材料形成的电极, 第 2 电极可以使用容易产生水的电解的电极 (例如铂电极或表面以铂涂敷而成的金属电极)。本发明的方法可以使用多个第 1 电极, 也可以使用多个第 2 电极。另外, 第 1 电极和第 2 电极的形状可根据装置的设计而选择, 可以是棒状、平板状、圆筒状或网状等。本发明的方法中, 可以使平板状的第 1 电极和第 2 电极以它们对置的方式交替配置。

[0055] 本发明的方法的例子中, 在工序 (i) 之后, 还可以包括使析出有金属 (M) 的第 1 电极从吸附剂 (P) 分离, 从第 1 电极的表面回收金属 (M) 的工序 (ii)。例如, 可以通过从第 1 电极物理性地刮掉析出了的金属 (M), 由此回收金属 (M)。另外, 还可以通过电解精炼等的方法回收在第 1 电极的表面析出了的金属 (M)。

[0056] 本发明的方法的例子中, 工序 (i) 还可以包括以下工序 (i-a) 和工序 (i-b)。在工序 (i-a) 中, 使含有金属离子 (MI) 的溶液 (以下有时称为“溶液 (S)”)、与含有高分子 (P) 的吸附剂接触。“溶液 (S)”是含有例如金属离子 (MI) 的水溶液。通过工序 (i-a) 使金属离子 (MI) 吸附于高分子 (P)。通常, 与溶液 (S) 中的金属离子 (MI) 的浓度相比, 吸附剂中的金属离子 (MI) 的浓度高。因此, 工序 (i-a) 可以认为是通过使溶液 (S) 与吸附剂接触, 浓缩金属离子 (MI) 的工序。即, 可以通过工序 (i-a) 使每单位体积中存在的金属离子 (MI) 的量增加。

[0057] 在工序 (i-b) 中, 在与经过了工序 (i-a) 的吸附剂接触的方式配置第 1 电极且与物质 (I) 接触的方式配置了第 2 电极, 在此状态下, 以第 1 电极为阴极的方式向第 1 电极和第 2 电极施加电压。通过该施加电压, 使金属 (M) 在第 1 电极的表面析出。工序 (i-b) 可以直接在使吸附剂与溶液 (S) 接触的状态下进行, 也可以在将吸附剂从溶液 (S) 分离的状态下而进行。

[0058] 吸附剂可以制成滤芯 (cartridge) 式, 例如, 可以使用填充了吸附剂的柱子。通过滤芯中所含的吸附剂中的高分子 (P) 在某种程度地吸附了金属离子 (MI) 的时刻, 替换成新的滤芯, 由此可以有效地进行金属 (M) 的回收。对被替换后的滤芯的吸附剂实施工序 (i), 由此可以在第 1 电极的表面使金属 (M) 析出。需要说明的是, 各个滤芯可以具备电极, 也可以不具备电极。

[0059] 对本发明的例子而言, 在工序 (i) 中, 可以使吸附剂与含有金属离子 (MI) 的溶液 (S) 接触。在工序 (i) 中, 高分子 (P) 中吸附的金属离子被还原时, 溶液 (S) 中的金属离子 (MI) 扩散在吸附剂中并被高分子 (P) 吸附。被高分子 (P) 吸附后的金属离子 (MI) 通过施加电压而被还原。这样的操作, 使溶液 (S) 中的金属离子 (MI) 在第 1 电极的表面析出。

[0060] 对本发明的方法例子而言, 在工序 (i) 中, 除了第 1 电极和第 2 电极以外, 也可以与吸附剂接触的方式配置第 3 电极和第 4 电极。第 3 电极和第 4 电极以连结它们的线与连结第 1 电极和第 2 电极的线交叉的方式进行配置。在一个例子中, 以连结第 3 电极和第 4 电极的线与连结第 1 电极和第 2 电极的线在各自的中央附近正交的方式配置电极。工序 (i) 中, 可以在第 3 电极和第 4 电极之间施加交流电压。通过在第 3 电极和第 4 电极之间施加交流电压, 由此使原子量相对大的金属元素 (难以移动的金属元素) 的离子选择性地聚集在第 3 电极和第 4 电极的中间附近。这样, 通过使聚集后的金属元素的离子在第 1 电极析出, 可以选择性地回收原子量相对大的金属元素。例如, 能够选择性地回收稀土类元素、重金属。

[0061] [金属回收装置]

[0062] 本发明的金属回收装置为回收溶液(S)中存在的金属离子(MI)的装置。利用该金属回收装置,能够容易地实施本发明的金属回收方法。需要说明的是,对本发明的金属回收方法进行说明的事项能够应用于本发明的金属回收装置,对本发明的金属回收装置进行说明的事项能够应用于本发明的金属回收方法。

[0063] 本发明的金属回收装置包括含有能够吸附金属的离子的高分子(P)的吸附剂、第1电极和第2电极。而且,第1电极可以与吸附剂接触的方式进行配置。关于吸附剂、高分子(P)、第1电极和第2电极,由于上述的说明,所以省略重复的说明。吸附剂也可以用保持部件保持。只要能得到本发明的效果则不限定保持部件,可以使用形成有贯通孔的树脂制的容器、由树脂形成的网眼状的保持部件。

[0064] 本发明的装置未必需要用于保持物质(I)的容器。例如,通过使配置有第1电极的吸附剂和第2电极浸渍在含有金属离子(MI)的溶液(S)中,并施加电压,可以回收溶液(S)中的金属离子(MI)。

[0065] 另一方面,本发明的装置还可以包括配置有含有吸附剂且能够使离子移动的物质(I)的容器。第2电极可以与物质(I)接触的方式配置。此时,本发明的装置可以包括使含有金属离子(MI)的溶液(S)流通的流路,该流路以溶液(S)与吸附剂接触的方式连接于上述容器。利用该构成,能够连续地回收流过流路的溶液(S)中的金属离子。

[0066] 本发明的装置也可以包括用于在第1电极和第2电极之间施加直流电压的电源。电源既可以是将来自插座的交流电源转换成直流电源的AC-DC转换器,也可以是其他的电源。

[0067] 本发明的装置也可以具备用于控制电压施加的控制器。这样的控制器例子,具备记录有用于实施上述的工序的程序的存储器、以及用于执行该程序并控制装置的运算处理装置。

[0068] 另外,本发明的装置也可以具备施加交流电压的第3电极和第4电极。此时,本发明的装置也可以具备用于施加交流电压的电源。

[0069] 本发明的装置中,配置有吸附剂的容器可以为可替换的滤芯式。从其他的观点出发,本发明涉及使用了含有吸附剂的滤芯、和用于回收该滤芯内的高分子(P)所吸附的金属离子(MI)的回收装置的金属回收系统。回收装置包括上述的第1电极和第2电极以及电源。

[0070] 以下边参照附图边对本发明的方法和装置的例子进行说明。以下的说明中,有时对相同的部分标注相同的符号,省略了重复的说明。需要说明的是,以下的附图中,将所有价数的金属离子(MI)表示为“M⁺”,将所有的价数的阴离子表示为“A⁻”。

[0071] [实施方式1]

[0072] 实施方式1的装置100示于图2A。需要说明的是,省略了图2A和图2B的剖面线。装置100具备容器10、SACRAN的凝胶(吸附剂)11、多个第1电极21、多个第2电极22和电源23。凝胶11配置在容器10内。需要说明的是,图2A和图2B中,多个第1电极21和多个第2电极22中,各自仅图示1个。第1电极21和第2电极22配置在凝胶11内。第1电极21和第2电极22可从凝胶11内取出。第1电极21和第2电极22与电源23连接。SACRAN的凝胶11吸附有金属离子。

[0073] 在第 1 电极 21 和第 2 电极 22 之间,利用电源 23 以第 1 电极 21 为阴极(阴极)的方式施加电压。其结果,如图 2B 所示,吸附在 SACRAN 的金属离子(M⁺)被还原成为金属(M),并在第 1 电极 21 的表面析出。另一方面,作为阳极(阳极)的第 2 电极 22 中,产生氧气和氢离子。析出有金属(M)的第 1 电极 21 被从凝胶 11 中取出,由此金属(M)被回收。

[0074] 通过回收了金属(M)后的凝胶 11 与溶解有金属离子的溶液接触,可使金属离子再吸附。通过交替重复进行金属离子的吸附和由施加电压进行的金属(M)的回收,由此可以更多的回收金属(M)。

[0075] [实施方式 2]

[0076] 实施方式 2 中,对连续地回收金属离子的方法和装置的一个例子进行说明。实施方式 2 的装置 100a 示于图 2C。

[0077] 图 2C 的装置 100a 具备容器 20、SACRAN 的凝胶 11、流路 12、多个第 1 电极 21、多个第 2 电极 22、和电源(未图示)。容器 20 的上部为开口,底面上形成有多个贯通孔(未图示)。凝胶 11 保持在容器 20 内。流路 12 包括槽 12a、与槽 12a 连接的流入路 12b 以及排出路 12c。溶解有金属离子(MI)的溶液 25 被从流入路 12b 输送到槽 12a 之后,被从排出路 12c 排出。

[0078] 容器 20 的底面与槽 12a 接触。流过槽 12a 的溶液 25 可通过形成在容器 20 的底面的贯通孔浸透在容器 20 内。第 1 电极 21 和第 2 电极 22 配置在凝胶 11 内。第 1 电极 21 可从凝胶 11 内取出。第 1 电极 21 和第 2 电极 22 与电源连接。

[0079] 对使用了装置 100a 的金属回收方法进行说明。含有金属离子(MI)的溶液 25 被从流入路 12b 输送到槽 12a。通过溶液 25 的一部分浸透至容器 20 内,以及通过槽 12a 内存在的溶液 25 中的金属离子扩散到容器 20 内的凝胶 11 中,金属离子(MI)被吸附到凝胶 11 上。其结果,金属离子(MI)与溶液 25 中相比被浓缩并被凝胶 11 所保持。

[0080] 在第 1 电极 21 和第 2 电极 22 之间,利用电源以第 1 电极 21 为阴极施加直流电压。其结果与图 2B 同样,金属(M)在第 1 电极 21 的表面析出。依次将多个第 1 电极 21 从凝胶 11 中拔出,并回收在该表面析出了的金属(M)。回收金属(M)后的第 1 电极 21 被返回到凝胶 11 内。利用该构成,可以从溶液 25 中连续回收金属(M)。金属离子(MI)的浓度降低了的溶液 25 被从排出路 12c 排出。被从排出路 12c 排出了的溶液 25 也可以再次从流入路 12b 通入到槽 12a 中。根据该构成可以从溶液 25 中回收更多的金属(M)。

[0081] [实施方式 3]

[0082] 实施方式 3 中,对使用了离子渗透膜的方法和装置进行说明。实施方式 3 的装置示于图 3。

[0083] 图 3 的装置 100b 具备容器 10、离子渗透膜 31、含有 SACRAN 的吸附剂 32、电解液 33、第 1 电极 21、第 2 电极 22、和电源 23。在容器 10 内配置电解液 33,在电解液 33 中配置离子渗透膜 31,在离子渗透膜 31 中配置吸附剂 32。吸附剂 32 和电解液 33 构成能够使离子移动的物质(I)。第 1 电极 21 配置在吸附剂 32 中,第 2 电极 22 配置在电解液 33 中。吸附剂 32 在吸附了金属离子(MI)的状态下,在以第 1 电极 21 为阴极的方式在第 1 电极 21 和第 2 电极 22 之间施加电压,由此金属(M)在第 1 电极的表面析出。

[0084] 实施例

[0085] 以下通过使实施例对本发明的例子进行说明。

[0086] [SACRAN 的提取]

[0087] 对从水前寺藻中提取了 SACRAN 的一个例子进行说明。首先,使水前寺藻冻结后进行溶解。通过该操作,从水前寺藻的细胞中使水溶性的色素溶出,通过水洗除去其色素。接着,通过使用丙酮清洗水前寺藻,从而除去脂溶性的色素(叶绿素等)。

[0088] 然后,将清洗后的水前寺藻放入 80℃ 的 0.1N-NaOH 水溶液中搅拌 5 小时。由此,使水前寺藻所含的多糖类(SACRAN)溶出。接着,用纱布过滤该 NaOH 水溶液,由此除去杂质。对过滤后的 NaOH 水溶液使用 HCl 中和到 pH 约为 7~8。

[0089] 接着,将中和后的水溶液加入到丙酮和水的混合溶剂(以体积比计为丙酮:水=70:30),并进行搅拌,由此回收、精制 SACRAN。使该 SACRAN 溶解在水中,制备水溶液,并将该水溶液加入到丙酮中进行脱水。这样,得到了纤维化的 SACRAN。收率以干燥原料比计为 50~80 重量%。

[0090] [SACRAN 的结构解析]

[0091] 对如上述操作得到的 SACRAN,用紫外-可见分光光谱测定、光电子分光分析(XPS)、红外吸收光谱测定、FT-ICR 质量分析(FT-ICR-MS)、和气相色谱质量分析(GS-MS)之类的方法进行分析。该结果明显可知,(1)重均分子量为 1600 万左右,以及(2)作为构成单元含有多个种类的单糖。在构成的 SACRAN 的单糖中,含有 6-脱氧糖(和/或戊糖)、糖醛酸、吡喃己糖、硫酸化胞壁酸。更具体而言,通过多阶段水解 SACRAN 得到的糖残基为葡萄糖、甘露糖、半乳糖、岩藻糖、葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸、鼠李糖、木糖、半乳糖胺、N-乙酰基胞壁酸、和阿拉伯糖。在 SACRAN 中,硫酸基、羧基、氨基之类的官能团键合于这些糖残基的一部分。

[0092] 对构成 SACRAN 的单糖的比例,根据水前寺藻的产地和采集的季节而存在变动。对例子的 SACRAN 而言,全糖残基的 22 摩尔%键合有羧基,全糖残基的 10 摩尔%键合有硫酸基。

[0093] 可以认为 SACRAN 含有羧基和硫酸基,且金属离子优先被羧基吸附。在仅含有羧基作为亲水基团的高分子的情况下,有时羧基吸附金属离子则无法维持水合状态。但是,对 SACRAN 而言,除了羧基外由于还含有硫酸基,所以即便羧基吸附金属离子,也会维持高水合状态。因此,对 SACRAN 的水凝胶而言,即便是吸附了金属离子的状态,也可以电解。

[0094] [SACRAN 的水凝胶]

[0095] 通过利用二胺对 SACRAN 的羧基之间进行交联,由此制作水凝胶。首先,制作了 SACRAN 的水溶液(浓度:1 重量%)。接着,向 SACRAN 的水溶液中添加相对于 SACRAN 为 10 摩尔%的 L-赖氨酸。然后,将 SACRAN 的水溶液加入到离心分离器中进行脱气。

[0096] 然后,向 SACRAN 的水溶液中添加相对于 SACRAN 的重量为 3 倍重量的水溶性碳二亚胺。接着,将 SACRAN 的水溶液加入到离心分离器中进行脱气。之后,在 4℃ 静置 3 天时间使其进行反应。接着,将得到的反应生成物在蒸馏水中浸渍 4 天时间。这样,得到使用了 SACRAN 的水凝胶。将得到的水凝胶的照片示于图 4。

[0097] 对 SACRAN 的水凝胶,进行了研究金属离子的吸附性的实验。首先,制备了浓度不同的 5 种金属离子水溶液。金属离子为镱离子(Gd^{3+})或铟离子(In^{3+})。金属离子水溶液的浓度为 $10^{-3}M$ (mol/L)、 $2.5 \times 10^{-3}M$ 、 $5.0 \times 10^{-3}M$ 、或 $10^{-2}M$ 。

[0098] 然后,在 10ml 的金属离子水溶液中浸渍 SACRAN 的水凝胶(体积:1cm³),静置到金

属离子的吸附达到平衡（具体而言静置 5 天）。之后，采集金属离子水溶液的上清液，利用 ICP 发光分析法测定上清液的金属离子浓度。从该测定结果算出 SACRAN 的水凝胶所吸附的金属离子的量。另外，作为比较对象，将未凝胶化的 SACRAN 浸渍到仅与 SACRAN 的水凝胶所含 SACRAN 相同量的金属离子水溶液中，算出 SACRAN 所吸附的金属离子的量。测定结果示于图 5。

[0099] 图 5 的纵轴的吸附率表示相对于 SACRAN 所含的硫酸基的数量所吸附的金属离子的数量。假设硫酸基与金属离子完全键合时，由于金属离子为 3 价，所以 3 个硫酸基吸附 1 个金属离子。此时吸附率为 0.33。但是，对水凝胶而言，在金属离子浓度高的区域，吸附率一直高于 0.33。另外，与未凝胶化的 SACRAN 相比，已凝胶化的 SACRAN 的金属离子的吸附率非常高。比较镱离子和铟离子时，可看出作为稀土类元素的镱离子方面吸附率高的趋势。从这些结果可知，通过使用已凝胶化的 SACRAN，由此能以高效率回收金属离子（尤其是稀土类元素的离子）。

[0100] [金属离子的回收]

[0101] 利用上述的方法制作了 SACRAN 的水凝胶。在室温将该水凝胶（1cm³）在铈离子（Nd³⁺）的水溶液（浓度：10⁻²M）10ml 中浸渍 5 天。这样操作得到吸附了铈离子的水凝胶。

[0102] 然后，使用图 6 的装置从水凝胶回收了铈离子。图 6 的装置包括容器 10、电源 23、碳棒 61（第 1 电极）、铂电极 62（第 2 电极）、和筒 63（保持部件）。在容器 10 的内部配置有纯水 64。在筒 63 的下部和容器 10 之间存在间隙，在筒 63 的内部的水凝胶与筒 63 的外部的纯水 64 之间离子可移动。

[0103] 在碳棒 61 和铂电极 62 之间以碳棒 61 为阴极（阴极）施加了 10 伏的电压。然后在室温下继续施加 10 伏的电压 1 周。其结果是，碳棒 61 的表面析出了白色物质。另外，随着该白色物质的析出，水凝胶溶胀。

[0104] 为了分析析出物，对碳棒中的白色物质少的部分和白色物质多的部分，进行了光电分光分析（XPS）。测定结果示于图 7(a) 和图 7(b)。图 7(a) 为白色物质少的部分的结果，图 7(b) 为白色物质多的部分的结果。从图 7(a) 和 (b) 的结果可知，白色物质为铈。需要说明的是，可以认为是因为伴随着铈析出水凝胶溶胀，吸附有铈离子的羧基伴随着铈离子放出而进行水合。

[0105] [SACRAN 的半互穿高分子网络凝胶]

[0106] 制作在由其他的物质构成的水凝胶的内部配置有 SACRAN 的半互穿高分子网络凝胶（“IPN”是指“interpenetrating polymer network”）。首先，混合了聚乙烯醇的 5 重量%水溶液 10ml、和 SACRAN 的 1 重量%水溶液 10ml。向得到的水溶液中添加戊二醛（1, 5-戊二醛）。添加的戊二醛的量为乙烯醇单元的 1 摩尔%。然后，通过向水溶液中加入 1N 盐酸使水溶液的 pH 为 2 ~ 3 左右，并放置 24 小时以上。这样得到 SACRAN 的水凝胶（半互穿高分子网络凝胶）。

[0107] 将得到的水凝胶浸渍到浓度不同的金属离子的水溶液中，研究金属离子的吸附量。金属离子使用铈离子（Nd³⁺）和铟离子（In³⁺）。测定结果示于图 8。

[0108] 图 8 的纵轴表示每 1 摩尔负电荷所吸附的金属离子的摩尔数。与通过使羧基之间交联得到的水凝胶相比，半互穿高分子网络凝胶的方面吸附效率高。另外，与铟离子相比，作为稀土类元素的离子的铈离子方面吸附的效率。与通过使羧基之间交联得到的水凝胶

同样,即便是半互穿高分子网络凝胶,也可以利用本发明的方法和装置回收金属离子。需要说明的是,半互穿高分子网络凝胶的方面的金属离子的吸附效率高的理由虽然不明确,但有可能的原因是半互穿高分子网络凝胶方面羧基的量多。

[0109] 以上对本发明的实施方式举例进行说明,但本发明不限于上述实施方式,基于本发明的技术思想也可以适用于其他的实施方式。

[0110] 例如,上述的例中,对利用电解还原金属的方法进行了说明,但也可以通过向含有金属离子(MI)所吸附的高分子(P)的吸附剂加入还原剂还原金属离子(MI)。

[0111] 产业上的可利用可能性

[0112] 本发明能够利用于回收金属离子的方法和装置中,能够利用于例如回收溶液中存在的金属离子的方法和装置中。其他的观点中,本发明也可以作为使溶液中存在的金属离子的浓度减少的方法和装置来利用。根据本发明,也可以选择性地回收特定的金属。

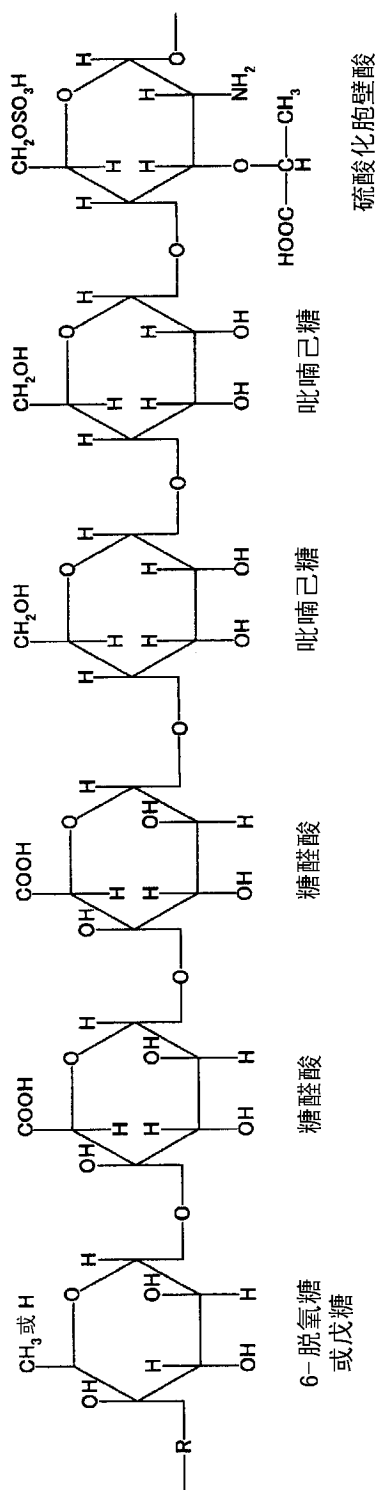


图 1

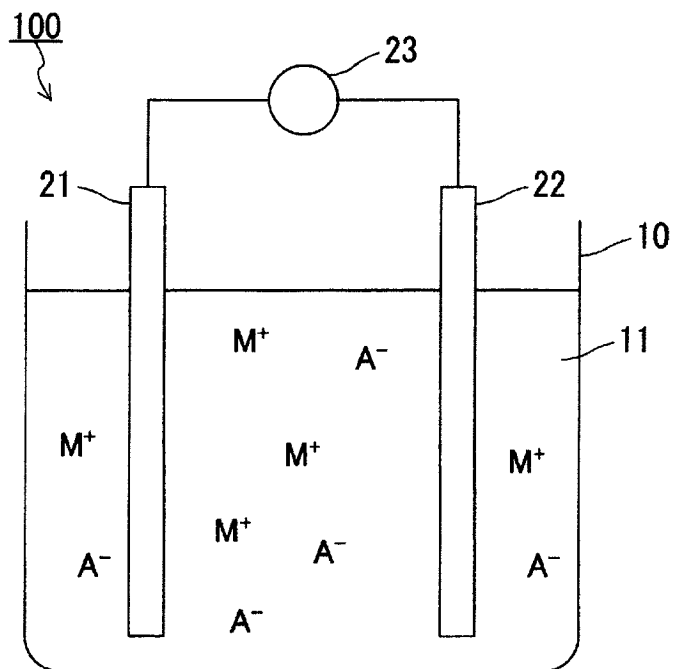


图 2A

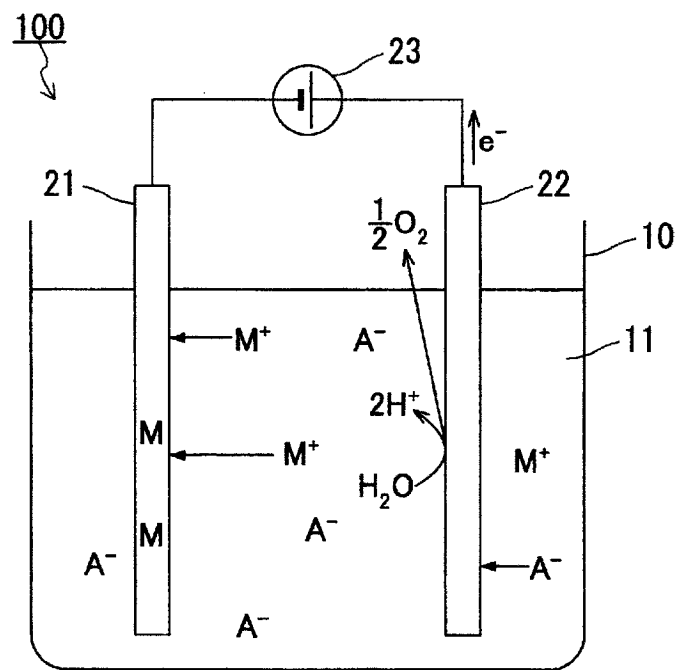


图 2B

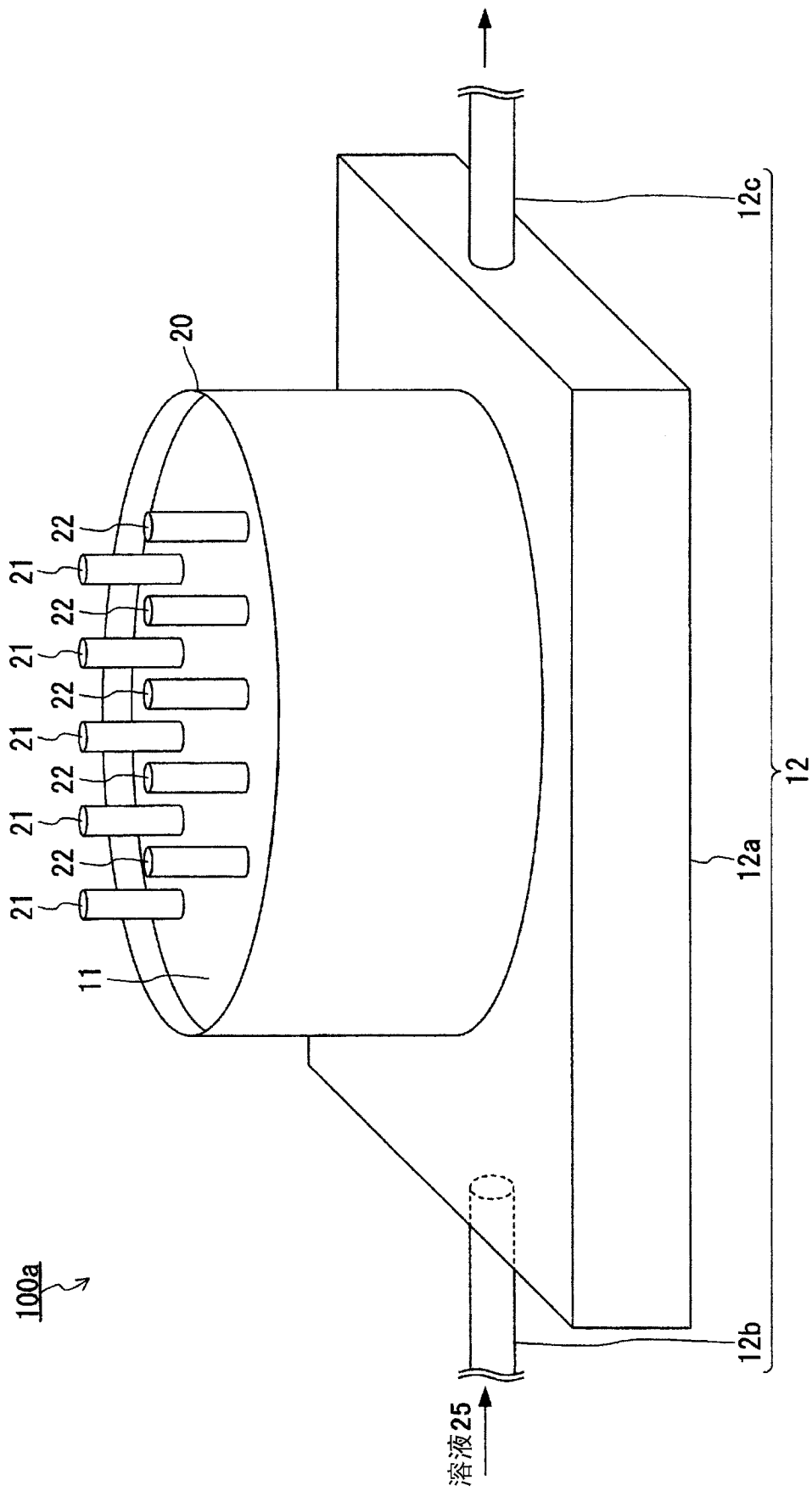


图 2C

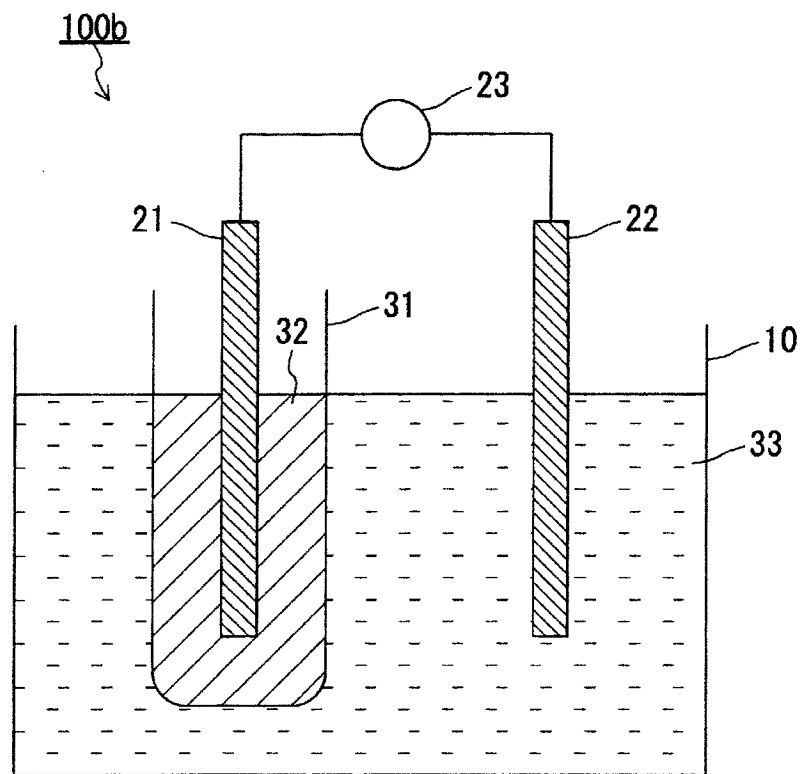


图 3



图 4

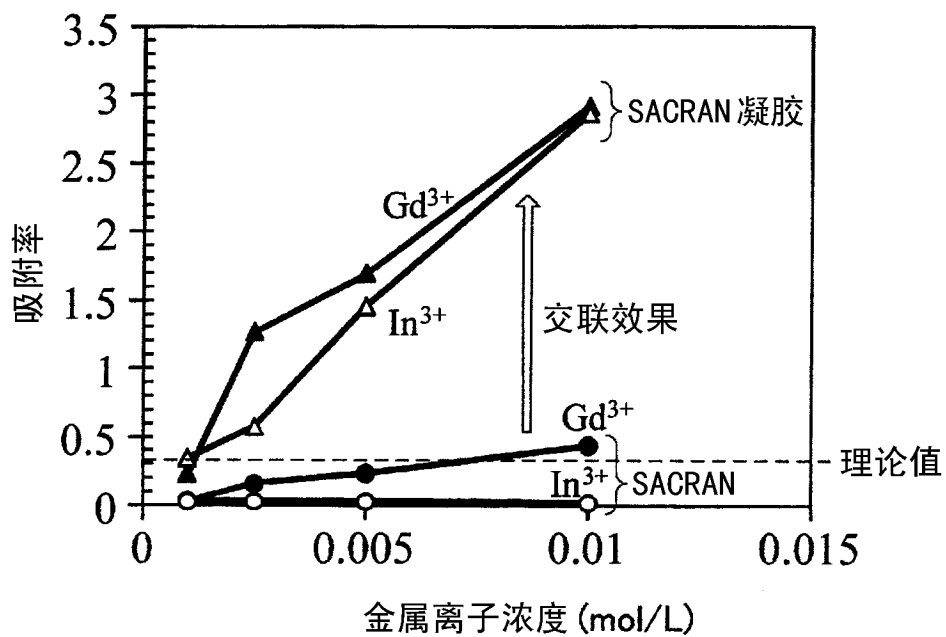


图 5

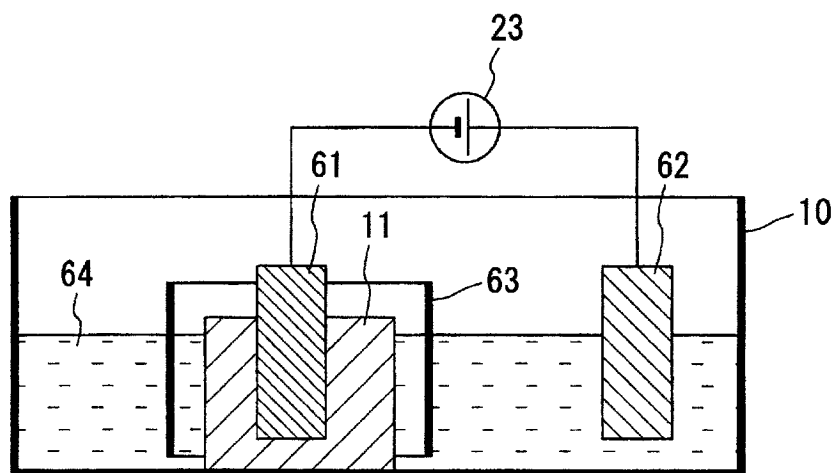
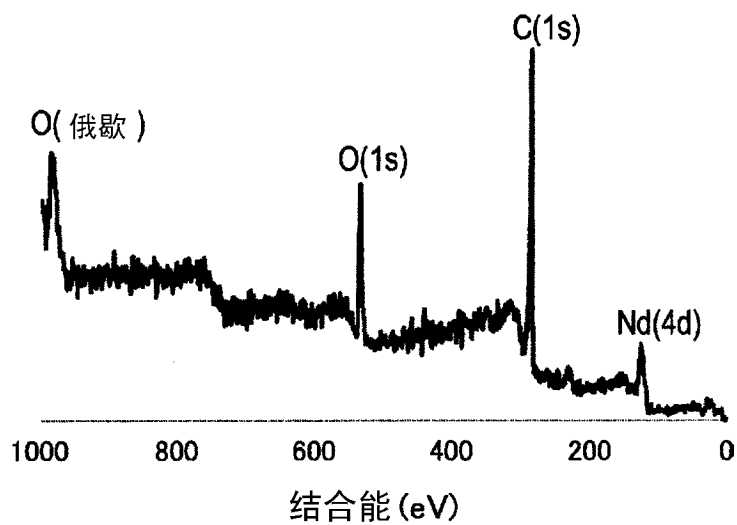


图 6

(a)



(b)

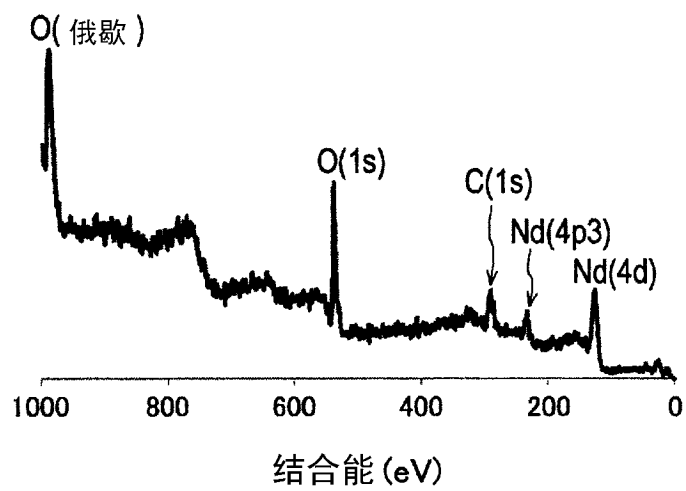


图 7

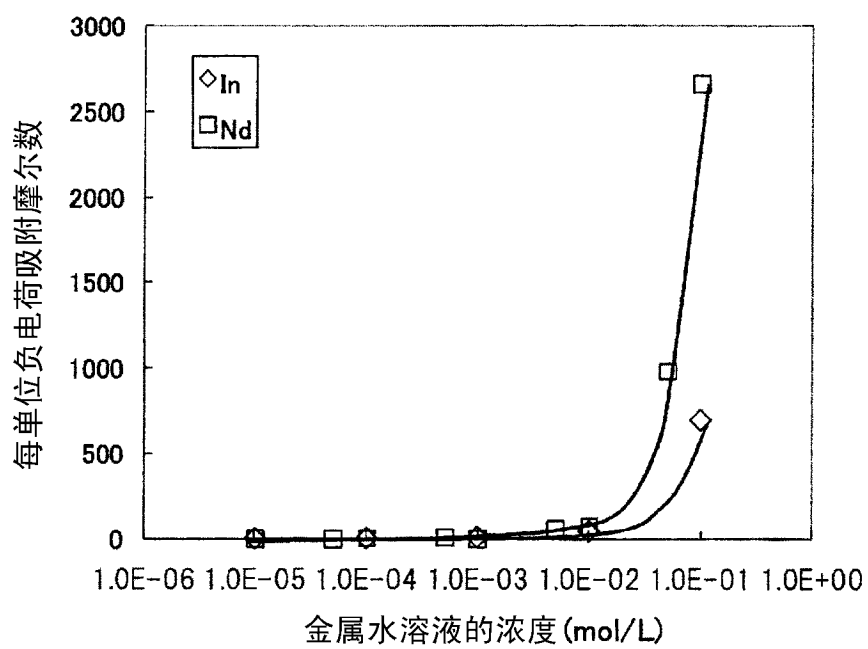


图 8