次世代に向けた海洋資源からのレアメタル回収

松本 道明

同志社大学理工学部 教授

1. レアメタルとは

レアメタルとは何でしょうか。英語の意味をそのまま考えますと Rare(希な) Metal(金属)ですから、地球上に希に存在する金属のように思えます。地球といっても、地球は核、マントル、地殻からなっており、我々が利用でき

る領域は地殻のみです。**図1**はウイキペディアに掲載されているパブリックドメインの地殻中の元素の存在割合を示した図です。

この図では、下の網掛け部分(Rarest "metals")が存在量の少ない元素で、レアな金属元素といえます。

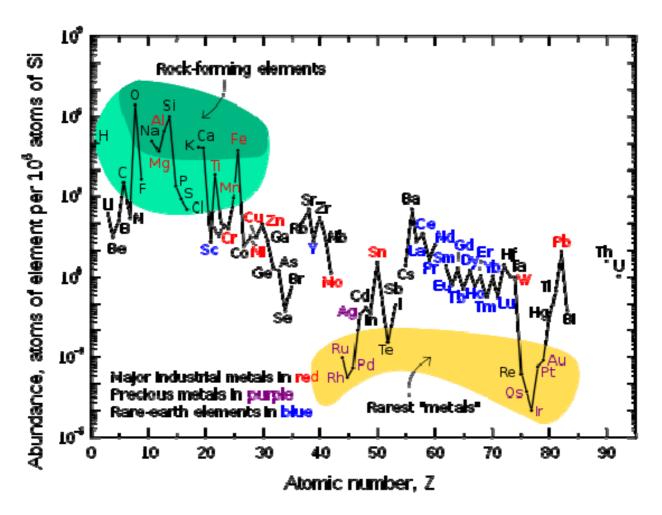


図1. 元素の存在量と原子番号の関係 http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/

一方, わが国では鉱業審議会レアメタル総合対策特別小委員会がレアメタルを次のように定義しています。

「地球上の存在量が稀であるか,**技術的・経済的な理由で抽出困難な金属**のうち,現在工業用需要があり今後も需要があるものと,今後の技術革新に伴い新たな工業用需要が予測されるもの」

現在,図2の周期表における薄い網掛け部分の30種類がレアメタルとして定義され、図1との比較からわかるように存在量が少ないものばかりではありません。広義にはベースメタル(鉄・銅・亜鉛・すず・アルミニウム)以外はレアメタルと呼ばれています。

また、レアメタルの回収及び適正処理に関する研究会において、リサイクル検討優先鉱種として14鉱種(W, Co, Li, In, Ga, Ta, La, Ce, Nd, Sm, Dy, Eu, Tb, Y)が選定され、この中で特にリサイクルを優先的に行う5鉱種(W, Co, Ta, Nd, Dy 図 2

の太枠囲み)が定められ優先対象鉱種として技術 開発が進められています。

2. レアメタルの資源と用途

新興諸国の急速な経済発展や技術革新に伴う材料の高機能化などにより、今後ともレアメタルの用途や需要は拡大の一途をたどると考えられます。わが国にもかつてタングステン、インジウム(亜鉛の副産物)の鉱山がありましたが、現在では閉山し、レアメタルはほぼ全量を輸入に頼っています。これらレアメタルの価格は需給バランスだけではなく、2008年のリーマンショック、2010年後半からは中国の対日レアメタル輸出の事実上の制限などで乱高下しています。現在では価格はほぼ落ち着いているものの、このような価格の乱高下は、レアメタルの鉱石の産出国が特定の国に偏っており、政治的・経済的な影響を受けやすいことを示しています。特に希土類、タングステン、アンチモンなどは世界産出量の8割

	1 A	2A	ЗА	4A	5A	6A	7A		8		1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
周期	アルカリ 金属	アルカリ 土類金属	希土類	チタン族	土酸金属	クロム族	マンガン 族	自	失族(4周期 全族(5、6周) 期)	銅族	亜鉛族	アルミ	炭素族	窒素族	酸素族	ハロゲン	不活性ガス
1	, H																	₂ Не
2	3 Li IJŦĊA	4 Be											5 B	。 C 炭素	₇ N _{窒素}	。 0 酸素	。 F	10 Ne ネオン
3	11 Na	12											13 Al アルミニウム	₁₄ Si ヶ/素	₁₅ P עע	16 S 硫黄	17 CI 塩素	18 Ar アルゴン
4	K 19 カリウム	Ca かルシウム	Sc 21 スカンジウム	22	V バナジウム	24 Cr	Mn 25 マンガン	Fe 鉄	Co	Ni ²⁸ ニッケル	Cu 鋼	zo ³⁰ 王鉛		Ge ダルマニウム	₃₃ As _{比素}	34 Se	Br ³⁵ 臭素	Kr %96 かりブトン
5	Rb 37 ルビシウム	38	Y 39 イットリウム	Zr ジルコニウム	Nb =オブ		Tc ⁴³ Tc		45	Рd ⁴⁶ ИЭУФА	Ag 級	Cd ⁴⁸ カドミウム	In 49 インシウム	50 Sn スズ	Sb ァンチモン	Те ₅₂	I 53 コウ素	Xe ⁵⁴ エンン
6	Cs セシウム	Ba パリウム	ランタノイド	Hf ハフニウム		W ₇₄ タングステン	Re ₇₅	/0	Ir ฑ ไขย่ง	Pt ⁷⁸ 白金	₇₉ Au ቌ	Hg ⁸⁰ 水銀	T I 81 タリウム	₈₂ Pb 鉛	83 Bi Ez72	Ро #ロニウム	At 85 A t	₈₆ Rn きシ
7	Fr 87 フランシウム	_≋ Ra ⋾୬ウム	89-103 アクチノイド	Rf 104 ラザホージウム	100		Bh ボーリウム			110	1111		110	114	Uup 115 ขบขบペบチข	Lv ¹¹⁶ Lv	1117	Uuo 118 0202#8#0

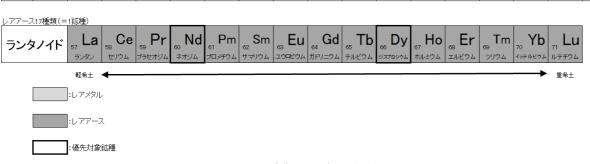


図 2. 元素周期表

以上を中国が、ニオブは9割以上をブラジルが、白金は7割以上を南アフリカが占めています。ここではレアメタルすべてについて言及することはできませんので、タングステンを一例として取り上げ、その資源と用途について簡単に述べることにします。その他の金属についてはJOGMEC鉱物資源マテリアルフローのHPをご参照ください。

タングステンは国家備蓄の対象金属で、価格高騰により2005年には国家備蓄を放出した例もある重要な金属です。日本国内では、かつては、タングステンはスズ鉱石に付随して産出しており、京都府の鐘打鉱山(1982年閉山)、兵庫県の大谷鉱山(1983年閉山)、茨城県の高取鉱山(1985年閉山)、山口県の喜和田鉱山と玖珂鉱山(1992年閉山)等で採掘が行われていました。海外からの安価なスズ原料の輸入、中国の安値攻勢及び円高の影響により国内でのタングステン産出量は減少し、現在国内にタングステンを産する鉱山はなく、全量輸入されています(www.nirs.qst.go.jp/db/anzendb/NORMDB/PDF/40.pdf)。

現在、世界のタングステン鉱石生産量の 82%を中国が占めており、我が国へはタングステン鉱石ではなく、パラタングステン酸アンモニウム (APT, (NH4)10 (H2W12O42)・4H2O)として輸入されています。輸入相手国として 2007 年以前はほぼ全量を中国に依存していましたが、2015 年は中国(56%)、ベトナム(44%)です。これはベトナム産が安価であること、中国が輸出関税の賦課、輸出制限枠の設置をし、日本が中国を特恵関税対象国から外したことなどが影響したと指摘されています(JOGMEC 鉱物資源マテリアルフロー:タングステン2016)。したがって現在はほぼ安定した供給状態といえます。2015 年度の日本でのタングステンの使用量は7,230トンで、リサイクル率は14%とここ数年横ばい状態です。

国内のタングステンの需要の 8 割は、タングステンの 合金は高温で硬度が高くまた耐熱性も高いことから、切 削加工用の超硬工具として用いられています。

その他のレアメタルについても、レアメタル代替技術 の開発や輸入国の分散が進んでいます。

3. 海洋資源からのレアメタル回収

前述のようにこれまで金属は陸上資源から採掘されてきており、最近では都市鉱山と呼ばれる廃棄された携帯電話やパソコンからのレアメタルの回収も注目されています。一方、日本は世界第六位の排他的経済水域(EEZ)を持ち、海洋資源にはベースメタルやレアメタルが大量に存在しています。現在すぐに海洋資源からレアメタルの回収を工業的に行うことは経済的に困難ですが、将来的な資源確保の観点から研究・技術開発が行われており、一部は国のプロジェクトとして進められています。

海洋資源からのレアメタル回収について考えるとき、 筆者の考えではつぎの3つに大別されます。

- 1)海水からのレアメタル回収
- 2) 熱水鉱床,コバルトリッチクラスト,マンガン団塊など 海底鉱物資源からのレアメタル回収
- 3)生物濃縮を利用した魚介類や海藻などからのレアメタル回収

3)の生物濃縮に関しては、ホヤによるバナジウムの濃縮がよく知られており、その血球中の濃度は海水の 10⁷ 倍までに到達します(植木龍也、道端齊、バイオインダストリー、24、50-56 (2007))。そのほか海産生物そのものあるいはそれらからの抽出物をレアメタルの吸着剤とする研究はきわめて多くおこなわれていますが、紙面の都合上、本稿では上記1)および2)ついて簡単に述べていくことにしましょう。

3.1 海水からのレアメタル回収

海水中には多くの成分が溶存しており、それらの絶対量が大きいことから、それらの回収が注目されてきました。表1にナトリウムおよび塩素を除く海水中の元素量と陸上の経済生産可能なそれらの推定埋蔵量を示しました。多くの場合海水溶存量の方が多いですが、海水中のそれらの成分の濃度はきわめて低くなっています。したがって現在工業化されている成分としては、海水中の濃度が比較的高い塩化ナトリウム、マグネシウム、臭素および塩化カリウムなどに限られています。これ以外の元素については、これまでリチウムおよびレアメタルの範疇ではありませんがウランに関する研究が多く行われてきました。以下ではレアメタルであるリチウムの海水からの回収について述べることにします。

表1. 海水中の元素量と陸上推定埋蔵量(ナトリウムおよび塩素を除く)

元素	濃度[ppm]	総量[億トン]	陸上資源量[億トン]
Mg	1,294	1,700×10 ⁴	850
K	387	500×10 ⁴	6,500
Br	67	90×10 ⁴	
Li	0.18	2,400	0.3
Fe	0.01	130	50,000
Al	0.01	130	1,400
Mo	0.01	130	0.25
U	0.003	40	0.3
V	0.001	13	2
Ni	0.0005	7	7
Zn	0.0004	5	10
Cu	0.0001	1	28
Ag	0.000003	0.04	0.017
Au	0.000001	0.01	0.003

(日本海水学会編:"海水の科学と工業", p. 394, 東海大学出版会 (1994))

海水からのリチウム回収について述べる前に, リチウ ム資源の現状とその水圏資源からの回収法について興 味深いので少し触れておきます。リチウムは、次世代電 池に必須の元素としてその需要が急増しています。 1990年に 5.7 千トン (金属リチウム換算)であった生産量 が 2012 年には 3 万 7 千トンと約 6 倍増加しましたが, こ れ以降は現在までほぼ横ばい状態です。国内では 2015 年度 4,100 トンの需要がありますが、全量輸入され ておりその80%がチリからです。国内需要の6割が電池 用で、リサイクルはまだなされていません。現在確認され ている世界全体のリチウム埋蔵量は990万トン、未採掘 分も含めると 3,400 万トンあるといわれています。将来リ チウムの需要が年3~5%増大しても200年分の埋蔵量 があるといわれていますが、資源の偏在、供給会社の寡 占化やリチウム 2 次電池搭載車の急増による供給不足 が懸念されています。リチウム資源の供給源は大陸内 塩湖・かん水といった水圏資源とリチウムに富む鉱物の 地圏資源に大別されます。表2に全体のリチウム資源量 と生産量を示しました。リチウム資源の特徴は水圏資源 量が地圏資源量よりも多いことで,主な水圏資源とその リチウム濃度を表3に示しました。現在操業しているのは

チリの Atacama 塩湖, アルゼンチンの Homble Muerto 塩湖, 米国の Silver Peak 塩湖, 中国の Zabayu 塩湖, Dongtai および Xitai 塩湖などです。最近ではリチウム埋蔵量が最大といわれているボリビアの Uyuni 塩湖が注目されています。

水圏資源からのリチウムの回収法は、その濃度によって適する回収法が異なっており、図3のように考えられています(大井健太、地質ニュース、670、60-69 (2010))。図3から、500 ppm 以上のリチウム含有かん水では天日濃縮法が最も経済的であることがわかります。Atacama塩湖では、塩湖からかん水をくみ上げ、広大な蒸発池で、8~15か月間かけて天日にさらし、かん水中のリチウムを0.2%から6%まで濃縮します。この濃縮かん水を最終精製プラントに運搬し、ホウ素やマグネシウムを除去後、純度99.3%の炭酸リチウムが生産されています。(吉塚和治、日本海水学会誌、70、347 (2017))このプロセスは、かん水汲み上げから炭酸リチウム製造までに約1年も要することがわかります。

次に海水からのリチウム回収について考えてみると、 図 3 から予想されるように、海水のような低濃度では吸 着法のみが経済的な回収法と考えられます。吸着法に

表 2. リチウム資源量と生産国

資源(2010)	資源量(t) 割合		生産国(2012)	生産量(t)	割合
塩湖かん水	2,099 万	61%	チリ	13,000	36%
ペグマタイト(鉱石)	893 万	26%	豪州	13,000	36%
ヘクトライト(鉱石)	200万	6%	中国	6,000	17%
地熱かん水	100万	3%	アルゼンチン	2,700	7%
石油かん水	75 万	2%	ポルトガル	820	2%
ジャダライト(鉱石)	85 万	2%	ジンバブエ	500	1%
			ブラジル	490	1%

表 3. 海水と主な塩湖のリチウム濃度

	Li[mg/l]	Mg[mg/l]	Mg/Li 比
海水	0.181	1,300	7,182
カスピ海	0.28	nd	
Atacama 塩湖(チリ)	2,200	9,100	4.1
Uyuni 塩湖(ボリビア)	321	6,400	19.9
Homble Muerto 塩湖 (アルゼンチン)	521	540	1.0
Silver Peak 塩湖(アメリカ)	330	400	1.2
Salton 塩湖(アメリカ)	220	300	1.4
Zabayu 塩湖(中国)	489	26	0.1
Dead Sea (ヨルダン)	14	40,000	2,857

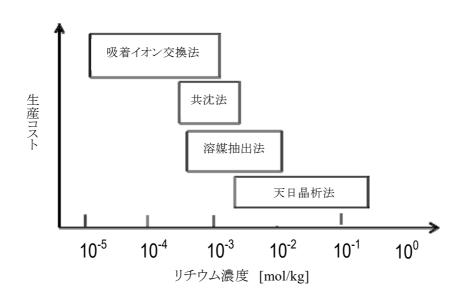


図 3. リチウム濃度による分離技術の分類 (1 mol/kg = 6,940 ppm)

よるリチウム回収に関して数多くの研究がありますが、吸着剤として満たすべき条件は、①大きな吸着容量、②早

い吸脱着速度, ③高い吸着選択性, ④耐久性, ⑤製造法が簡単, ⑥安価, ⑦安定供給可能です。

現在最も有望と考えられている吸着剤は、イオンふるい吸着剤の一種であるスピネル型結晶構造をもつマンガン酸化物です。この吸着剤は電池の電極材料であるリチウムマンガン酸化物 ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$)の Li^+ を H^+ に交換したイオン形状記憶型化合物で、その特異な性質のために λ -MnO₂と呼ばれています。この吸着剤の吸着性能や分離性は、その合成条件に強く依存し、現在得られている海水からの吸着性を**表 4** にまとめています (大井健太、*地質ニュース*、670、60-69 (2010))。

このタイプの吸着剤を用いて行われた,海水からのリチウム回収のベンチマークプラントにおいて得られた沈殿物の組成を表 5 に示しました。リチウムが選択的に濃

縮されていることがわかります。吸着したリチウムの脱着は 0.5 mol/l 以上の塩酸濃度で速やかに進行しますが、酸処理時に吸着剤が 3%程度溶解するため、この点の解決も実用化には不可欠であると指摘されています。

最後に、西表島と沖ノ鳥島沖にて行われた捕集実験について紹介します(黒川 明ら、海洋開発論文集、24、309-314 (2008))。 粒状の吸着剤はナイロンメッシュに入れられ係留索に固定され、この係留索は海底に固定されています。 4日間の吸着量を表6に示しました。 沖ノ鳥島の吸着量が大きいのは海水温が 4℃程度高いこと、流速が大きいためであるとされています。 なお表中にあるウランとバナジウムの吸着は、アミドキシム型の吸着剤

表 4. 海水からのマンガン酸化物の吸着特性

Ion	吸着量[mg/g]	海水中濃度[mg/cm³]	濃縮係数[cm³/g]
Li	41	0.00017	240,000
Na	7.6	10.8	0.70
K	0.6	0.39	1.5
Mg	1.5	1.29	1.2
Ca	3.8	0.41	9.3

表 5. ベンチマークプラントで得られた晶析物の組成(塩化物換算)

			_
元素	含有率 [wt%]	濃縮率 [倍]	海水中濃度[wt%]
LiCl	33.3	11,000	0.003
NaCl	20.4	0.26	78.1
KCl	3.3	0.94	3.5
MgCl ₂	8.2	0.57	14.3
$CaCl_2$	13.4	4.11	3.26
$SrCl_2$	2.0	50	0.04
MnCl ₂	19.4	_	n.q.

Yoshizuka K., et al., J. Ion Exch., 18, 450-453 (2007)

表 6. 沖ノ鳥島と西表島における4日間の吸着量

金属	西表島	沖ノ鳥島		
Li	4,400	8,000		
U	334	357		
V	399	614		

(黒川 明ら, 海洋開発論文集, 24, 309-314 (2008))

も同時に係留策に固定して、得られた結果です。この海水からのリチウム回収に要するコストは現在のリチウム価格の数倍以上といわれ、これ以上の技術開発は行われていません。しかし海水は安定供給源あることは間違いないため、過去の蓄積が無駄にならないことを祈ります。

現在はかん水からのリチウム回収が経済的にも優位に立ち、資源量も豊富であることから、特に大きな問題は生じていませんが、全量を輸入に頼るわが国ではNEDOのプロジェクトの一つとして地熱水からのリチウム回収が行われています(www.nedo.go.jp/content/100863355.pdf)。また、現在行われていませんが、リチウム電池のリサイクルも重要な課題になるでしょう。

3.2 海底鉱物資源からのレアメタル回収

最近見出されたレアアース資源泥を除くと、海底鉱物資源は熱水鉱床、コバルトリッチクラスト、マンガン団塊に大別されます。マンガン団塊はイギリスの海洋観測船チャレンジャー号により最初に発見され、広く大洋底に存在しています。一般に、数cmの大きさの塊で、鉄とマンガンの酸化物が主成分です。コバルトリッチクラストは、生成機構的にはマンガン団塊の一種ですが、海山の斜面など比較的浅い海底に存在しています。熱水鉱床は、プレート開口軸の熱水活動によって生じたもので、2~3kmの海底に沈積しており、亜鉛その他の有用金属の硫化物で、現在もなお、速い速度で沈積しています。これらの特徴を表7に簡単にまとめました。鉱床ごとに金属種の含有量に大きな差があります。

これらの海底鉱物資源には有用金属が含まれており、 とくに熱水鉱床は我が国の排他的経済水域内を中心に 分布していること、民間企業にはリスクが大きいことから、 平成 20 年 3 月に閣議決定された「海洋基本計画」においてメタンハイドレートとともに国主導で熱水鉱床の商業 化を実現するための計画が策定されました。さらにその 後の進捗を踏まえて、平成 25 年 4 月に新たな海洋基本 計画が閣議決定され、熱水鉱床については平成 30 年 度後半に民間企業が参画できる商業化を目指すとされ ています。

独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JOGMEC)において1980年から熱水鉱床の調査が行われており、これらの結果に基づき、このプロジェクトでは沖縄海域および伊豆・小笠原海域で調査が行われ、レアメタルではないが銅、亜鉛および鉛の回収が有望であるとされています。JOGMECを中心に現在、資源量評価、生産技術(採鉱・選鉱・製錬)開発及び環境影響評価などが行われています。

熱水鉱床に関する精錬技術は未だ開発されていませんが、熱水鉱床の組成が陸上の黒鉱の組成と類似していることから、採鉱後に付着している塩分を取り除けば黒鉱と同様のプロセスで処理可能との報告があります(小西康裕、J. MMIJ、124、844-850 (2008))。また、低コスト、環境調和型の湿式製錬技術にバイオリーチングがあります。陸上の銅や金の硫化鉱においてはバイオリーチングを用いたプロセスが数多く実用化されています。バイオリーチングとは微生物を利用して、常温・常圧のもとで鉱物から金属成分を浸出させる方法です。硫化物

表7. 海底鉱物資源の特徴

		- 1137/2407F1 17 34 1831 - 14 1831	
	マンガン団塊	コバルトリッチクラスト	熱水鉱床
賦存海深	4,000-6,000m, 海底に賦	800-2,400m, 海山斜面部,	500-3,000m, プレート開口部
	存	平頂部に賦存	
主要金属	Mn, Fe	Mn, Fe	Fe,Zn
付随金属	Cu(0.26%),Ni(0.49%),Co	Co(0.9%), Ni(0.5%)	Cu(0.2~10%),Pb
	(0.30%)		
形状	球状(0.5-25 cm)	層状 or 球状(数 mm-10 cm)	柱状 or 塁塊状
その他		岩石の表面に付着	

(竹松 伸: "マンガン団塊-その生成機構と役割-",恒星社厚生閣 (1998), 臼井 朗: "海底鉱物資源-未利用レアメタルの探査と開発-,オーム社 (2010)) からの浸出には硫黄酸化細菌が用いられ、浸出には1週間から10日程度を要し、金属浸出速度が遅いといった問題がありますが、すでに陸上で工業化されていることと、二酸化炭素をプロセスの中で排出しないなどの利点を有しているため、熱水鉱床ではないが、マンガン団塊からのバイオリーチングに関して検討がなされています。たとえば好熱性・硫黄酸化古細菌 Acidianus brierleyiを用いたマンガン団塊のバイオリーチングでは、銅、亜鉛の浸出率は2日間で100%、レアメタルの浸出率は10日間でニッケルが85%、コバルトが70%、マンガンが55%に達します。ただし鉄はマンガン団塊から溶出せず、浸出残渣に濃縮されます。浸出速度が遅い点については、マンガン団塊等を海上輸送する間にバイオリーチングすることが提案されています。

4. まとめ

海洋資源からのレアメタル回収について種々述べてきました。海水の利用に関してはこれまで種々の分離技術を使用して有用物質の回収が個別に行われてきましたが、最近、製塩+淡水化を基本としレアメタルを含め有用資源を回収できる海水総合利用プロセスが提案されています(長谷川正巳:"私が考える海水総合利用技術"、分離技術、41、141-144 (2011))。海水中のレアメタル濃度は希薄であり、海水からのレアメタル回収を経済的に成立させるためにはこのような複合化は避けて通れないように思えます。

海洋鉱物資源については、国のプロジェクトとしてす すめられています。海底鉱物資源からのレアメタル回収 には莫大なエネルギーが必要であり、環境への影響も 危惧されます。したがって、資源リサイクルも可能な限り まず追求すべきであることは間違いないように思われま す。

講演者略歴

松本 道明(まつもと みちあき)

同志社大学理工学部 教授。1980 年九州大学工学部卒業。1982 年九州大学大学院工学研究科修士課程修了。同年より九州大学工学部助手,1989 年より大分大学工学部講師として勤務し,1990 年九州大学にて工学博士取得。1991 年より大分大学助教授。1994 年より

同志社大学工学部助教授, 2001 年より現職。私立大学 環境保全協議会功労賞, 化学工学会論文審査貢献賞 などを受賞。日本海水学会西日本支部支部長, 化学工 学会分離プロセス部会長, 日本溶媒抽出学会理事など を歴任。1957 年生まれ。

主な著書(分担)

- 1) 標準化学工学, 第 1 章「化学工学量論」, P.1~46, 化学同人(2006)
- 液液抽出を考える,第2章「液液抽出による分離回収技術」p.11~40,分離技術会(2010)
- 3) 拡散分離工学の基礎と応用, 3.1「抽出の基礎」 p.148~165, 三恵社(2010)
- Handbook of Solvents, 14.4.1 "Organic solvents in microbial production processes", P.856-865, ChemTec Publishing (2001)
- Handbook of Membrane Research: Properties, Performance and Application, Chapt.13 "Application of supported ionic liquid membranes to lactic acid recovery", P.403-421, NOVA Science publishers (2009)
- 6) Organic Solvents: Properties, Toxicity, and Industrial Effects, Chapt.5 "Toxicity of organic solvents and ionic liquids to lactic acid producing microbes", P. 105-114, NOVA Science publishers (2011)
- Membrane Technology and Applications, Chapt.17
 "Ionic liquid-based supported liquid membranes", P.305-316, CRC Press (2012)
- 8) Handbook of Ionic Liquids: Properties, Applications and Hazards, Chapt.20 "Separation of aromatic and organic nitrogen compounds with supported ionic liquid membranes" P. 479-492, NOVA Science publishers (2012)
- Jonic Liquid in Separation Technology, Chapt.5
 "Separation of organic acids through liquid membranes containing ionic liquids", P.189-206, Elsevier (2014)
- Progress and Developments in Ionic Liquids, Chapt.23 "Supported ionic liquid membranes for metal separation", P.539-555, INTECH (2017)