

海底資源からのレアメタルの高効率分離回収プロセスの開発 (II)

後藤 雅宏, 久保田 富生子

九州大学大学院工学研究院応用化学部門

概要 先端産業を支えるレアメタルの供給源として、マンガノジュールやレアアース泥などの海底資源が最近注目されている。本研究の目的は、これら海底資源からのレアメタル高効率分離回収システムを開発することである。なかでも海底に存在するマンガノジュールは、従来からレアメタルの宝庫として注目されてきた。海底資源のような量の多い資源を対象にする場合は、溶媒抽出法が有利とされている。よって本研究では、溶媒抽出法を用いたマンガノジュールからのレアメタルの高効率分離回収法を検討した。本年度は特に、希土類金属の中でも、最も高価なスカンジウム(Sc)の分離法を中心に研究を行った。

細かく砕いたマンガノジュール 20 g を 2 M の硫酸水溶液 700 mL に入れ、金属イオンを浸出させた。その後、マンガノジュールを濾過して固形物を除去し、浸出液に含まれるレアメタルの濃度を ICP 発光分析装置で解析した。抽出実験は、定法に従い溶媒としてドデカンを用いた液液抽出操作で行った。抽出平衡到達時間を測定した結果、数分で抽出反応は終点に達していたので、抽出時間を 1 時間に設定し、抽出温度は、30°C で行った。レアメタル抽出剤として di(2-ethylhexyl)amino carbonylmethyl glycine (D2EHAG) を合成して用いた。さらに、ローディング試験ならびに連続変化法によって、スカンジウムの抽出メカニズムを明らかにした。

希土類金属の抽出において、D2EHAG は今後の需要の増大が予測されるスカンジウムへの親和性が非常に高く、他の希土類金属との分離に非常に優れていた。具体的に、新規抽出剤はカルボン酸を有することで、水相のプロトン(H⁺)濃度変化、つまり pH 変化により正抽出⇔逆抽出を容易にコントロールすることが可能であった。また、カルボン酸、アミノ基、アミド基の 3 つの配位に関わる構造を有することで三座配位子型の抽出剤として、スカンジウムに対して特異的な選択性、および抽出能があることを確認した。さらに、D2EHAG を抽出剤として用いて、スローブ解析(pH 依存性、抽出剤能依存性)および金属イオン(Sc³⁺)のローディング試験を行った結果より抽出平衡式を推定し、水中の金属イオンは、有機相に溶解した抽出剤の 2 量体と 1:2 で反応して、水相から有機相への抽出反応が進行することが明らかになった。

1. 研究目的

先端産業を支えるレアメタルの供給源として、マンガノジュールやレアアース泥などの海底資源が最近注目されている^(1,2)。本研究の目的は、これら海底資源からのレアメタル高効率分離回収システムを開発することである。

昨年度の研究において、新規抽出剤 D2EHAG および D2EHAS を分子設計・合成し、従来分離が困難であった Ni²⁺と Co²⁺の Mn²⁺からの溶媒抽出法による分離回収に成功した。海底資源からのリサイクルが期待される Ni と Co に対して、分離回収の際に大きな課題となっていた海底

資源に多量に存在する Mn からのこれらレアメタルの回収が期待された。しかし、Ni と Co に対しては、価格の観点から海底資源からの回収は困難であることが明らかとなった。そこで、本年度は、近年の需要が拡大し、希土類金属の中でも最も高価なスカンジウム(Sc³⁺)に着目した。

近年では、マンガノジュール中に Co, Ni, Cu 等だけでなく、希土類金属も豊富に含まれていることが報告されている。希土類金属の取り込みも Co, Ni, Cu 等の取り込み同様に様々な要因の影響を受ける。マンガノジュールのマンガノ酸化物やマンガノ水酸化物は、希土類金属

を非常に良く吸着する。また、マンガンノジュールを構成する鉱物 (todorokite, goethite 等) は、比較的大きな比表面積を有していることや、マンガンノジュール中の有機物も希土類金属の吸着量を増加させる要因と考えられている^(3,4)。このため、海底資源において、希土類金属の濃度は、比較的高い値になる。

以上のように、マンガンノジュールは、Mn の他に、Co, Ni, Cu さらに希土類金属を豊富に含んでいることが明らかとなった。資源として用いる場合は、これらのレアメタルの高効率分離回収法の確立が重要になる。希土類金属の中でも、スカンジウム (Sc) はこれまであまり注目されてこなかった金属元素である。しかしながら、近年、アルミニウム-スカンジウム合金 (Al-Sc Alloy) が超高耐久性材料として注目され、飛行機機体や高反発性バット、自転車のフレームとしての軽量・超耐久性材料⁽⁵⁾や、発電効率の良い次世代型燃料電池である固体酸化物形燃料電池のアノード電極の添加剤^(6,7)として研究が進み、今後、さらなる需要の増大が見込まれている。Sc はウラン鉱石、アルミニウム鉱石、希土鉱石等、様々な天然資源中の”副産物”として微量に含まれているが⁽⁸⁾、非常に低濃度で幅広く分布している。このため、Sc は精錬が難しく、また需要もこれまで少なかったため、他の希土類金属と比較して分離技術の研究があまり活発に行われてこなかった。そこで今回は、希土類金属の中でも、これまで有効な回収手段がなかったスカンジウム (Sc) の分離法を中心に検討を行った。

2. 研究方法

2.1 試薬および実験操作

以下に、本研究において用いた試薬および実験操作を示す。

2.1.1 実験試薬

・抽出剤 (抽出試薬)

抽出剤としては、研究室で合成した新規抽出剤 D2EHAG を用いた。比較として、合成した DODGAA, カルボン酸系の工業用抽出剤 Versatic 10, リン酸系の工業用抽出剤 D2EHPA を用いた。本研究で用いた各抽出剤の構造と略号を **Figure 1** に示す。

・抽出溶媒

有機相として用いる抽出溶媒として、工業用抽出プロセスでも広く用いられる kerosene に科学的性質の似ている *n*-dodecane を用いた。*n*-dodecane に溶解しにくい DODGAA の溶解には、1-octanol を改質剤として添加した。

・金属塩

抽出実験においては、希土類金属の硝酸塩を用いた。scandium(III) nitrate tetrahydrate ($\text{ScNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99.9%; Nacalai Tesque Inc. (Kyoto, Japan)), および、その他の希土類金属として Kishida Chemical Co., Ltd. の dysprosium(III) nitrate pentahydrate ($\text{DyNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%), yttrium(III) nitrate hexahydrate ($\text{YNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%), lanthanum(III) nitrate hexahydrate ($\text{LaNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, >97%), europium(III) nitrate hexahydrate ($\text{EuNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

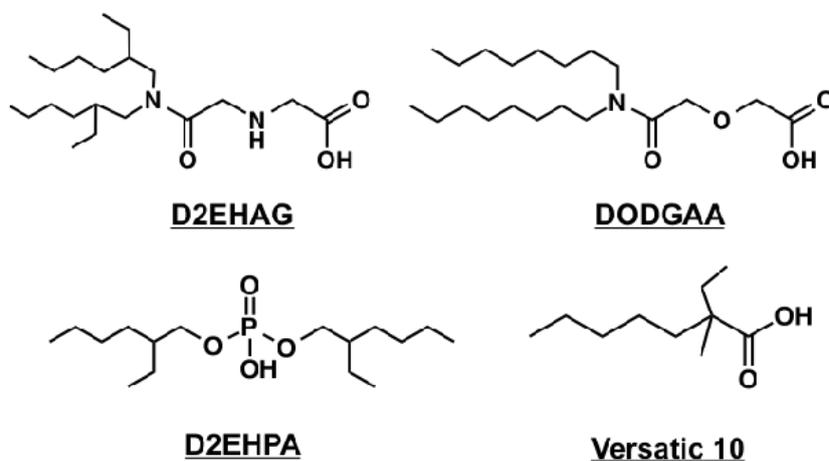


Fig. 1. Structures and abbreviations of extractants used in this experiment

99.9%) , neodymium(III) nitrate hexahydrate ($\text{NdNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%)を用いた。

2. 1. 2 正抽出実験

抽出操作は従来と同様にバッチ法による液液抽出実験を行った。実験スキームを **Figure 2** に示す。抽出率 E , 分配比 D , および逆抽出率 S に関しては, 以下の **Eqs. 2-1** ~ **2-3** により算出した。

$$E = \frac{C_{M,org,eq}}{C_{M,aq,init}} = \frac{C_{M,aq,init} - C_{M,aq,eq}}{C_{M,aq,init}} \quad \text{Eq. 2-1}$$

$$D = \frac{C_{M,org,eq}}{C_{M,aq,eq}} = \frac{C_{M,aq,init} - C_{M,aq,eq}}{C_{M,aq,eq}} \quad \text{Eq. 2-2}$$

$$S = \frac{C_{M,aq,strip}}{C_{M,org,init}} \quad \text{Eq. 2-3}$$

有機相は, 各種抽出剤を所定濃度で *n*-dodecane に溶解させて用いた。*n*-dodecane への溶解性の悪い DODGAA のみ, 有機相に対して改質剤 1-octanol を添加した。(95 vol% *n*-dodecane + 5 vol% 1-octanol)

水相は各希土類金属(1. La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , 2. Sc^{3+} , Y^{3+} , Dy^{3+})の各硫酸塩を 0.1M 硝酸および 0.1M 硝酸アンモニウム溶液に溶解させることにより調製した。これら 2 つの金属溶液を混合することにより, pH の調整を行った。塩基性領域の水相に関しては, 微量の 28%アンモニア水を添加することにより調製した。共栓付き試験管に両相を等体積ずつ加え, 25°C で 1 分間 Vortex mixer によって激しく攪拌した。その後, 恒温槽 (25°C) にて 1 時間 (60 rpm), 振とうした。さらに, 恒温槽中で数分静置し, 完全に相分離した後, 水相を採取した。採取した水相の pH を測定した。水相中の金属イオン濃度は, ICP 発光分析装置 (ICP-AES) で測定した。また, 抽出機構の解析を行うため, 正抽出における pH 依存性, および抽出剤濃度依存性を検討した。詳細な実験条件を **Table 1, 2** に示す。

2. 2 ローディング試験

D2EHAG により抽出されるスカンジウムイオン (Sc^{3+}) の錯体構造を推定するために, Sc^{3+} を用いた D2EHAG によるローディング試験を行った。

有機相中の抽出剤 D2EHAG 全量が, 水相中の Sc^{3+} と配位し, 有機相中に錯体として抽出する水相条件

($\text{pH}_{eq}=8.3$) にて正抽出実験を行った。正抽出後の水相を採取し, 水相中の金属イオン濃度を ICP 発光分析装置 (ICP-AES) で測定した。結果より, 1 つの Sc^{3+} イオンに対して, いくつの抽出剤分子により抽出されているかを算出することで, 抽出錯体構造の推定を行った。詳細な実験条件を **Table 3** に示す。

2. 3 連続変化法

D2EHAG により抽出されるスカンジウムイオン (Sc^{3+}) の錯体構造を決定するために, ローディング試験に加え, 連続変化法による推定も行った。連続変化法 (Job's method) とは, 2 つの反応成分の和を常に一定に保ちつつ変化させた場合, 生成した化合物の濃度が最大になった時の反応成分初濃度の比が錯体比に等しくなるとして抽出種の決定を行う手法である。本研究においては, D2EHAG と Sc^{3+} が形成する抽出錯体の組成比を明らかにするために用いた。

100 mM Sc^{3+} 含有水相と pH の等しい水相, および 100 mM D2EHAG *n*-dodecane 溶液と D2EHAG を含まない *n*-dodecane を調製した。水相中の Sc^{3+} 濃度と有機相中の D2EHAG 濃度の和が常に 100 mM ($[\text{Sc}^{3+}]_{init,aq} + [\text{D2EHAG}]_{init,org} = 100 \text{ mM}$) となるように, それぞれの濃度割合を変化させた溶液を調製した。共栓付き試験管に両相を等体積ずつ加え, 25°C で 1 分間 Vortex mixer によって激しく攪拌した。その後, 恒温槽 (25°C) にて 1 時間 (60 rpm), 振とうした。さらに, 恒温槽中で数分静置し, 完全に相分離した後, 水相を採取した。採取した水相の pH を測定した。その後, 水相中の金属イオン濃度を ICP 発光分析装置 (ICP-AES) で測定した。結果に基づき, 抽出錯体の決定を行った。詳細な実験条件を **Table 4** に示す。

3. 研究結果および考察

3. 1 D2EHAG を用いた Sc および希土類金属の抽出

新規抽出剤 D2EHAG を用いた際の Sc^{3+} および, その他の希土類金属の抽出結果を **Figure 3** に示す。本新規抽出剤を用いることで, Sc^{3+} に対する高い抽出能および高い抽出選択性を有することを確認した。 Sc^{3+} は主に pH 1 以下で抽出が起こるが, その他の希土類金属に関しては $1.5 < \text{pH} < 3$ の領域で抽出が起こることが分かった。したがって, 新規抽出剤 D2EHAG を用いることで, ランタノイド (La^{3+}) やイットリウム (Y^{3+}) といった他の希土類金属が

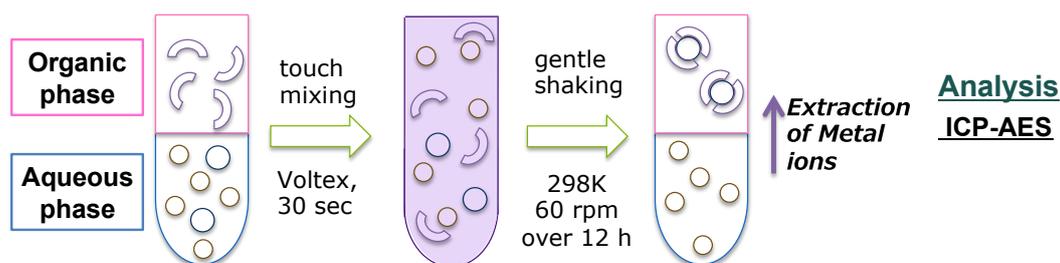


Fig. 2 Experimental method for liquid-liquid extraction

Table 1. Experimental conditions for pH dependency test

Organic sol. (5 mL)	Extractants: D2EHAG 10mM, or DODGAA 10 mM, or Versatic 10 100mM Solvent: <i>n</i> -dodecane
Aqueous sol. (5 mL)	Metal ions: ① La ³⁺ , Nd ³⁺ , Eu ³⁺ ② Sc ³⁺ , Y ³⁺ , Dy ³⁺ Metal sources: ① LaNO ₃ ·6H ₂ O, NdNO ₃ ·6H ₂ O, EuNO ₃ ·6H ₂ O Conc. ② ScNO ₃ ·4H ₂ O, YNO ₃ ·6H ₂ O, DyNO ₃ ·6H ₂ O 0.1mM Buffer: 0.1M HNO ₃ , 0.1M NH ₄ NO ₃ , (28% NH ₃ aq.)
Mixing time: 1 minute with vortex mixer and leave 1 hour in water bath at 25°C	

Table 2. Experimental conditions for extractant concentration dependency test

Organic sol. (5 mL)	Extractant: D2EHAG Solvent: <i>n</i> -dodecane
Aqueous sol. (5 mL)	Metal ion: Sc ³⁺ Conc. Metal source: ScNO ₃ ·4H ₂ O 0.1mM Buffer: 0.1M HNO ₃ , 0.1M NH ₄ NO ₃ , (28% NH ₃ aq.) pH _{eq} =0.5 (for Sc ³⁺),
Mixing time: 1 minute with vortex mixer and leave 1 hour in water bath at 25°C	

Table 3. Experimental conditions for loading test

Organic sol. (5 mL)	Extractant: D2EHAG 0.6 mM Solvent: <i>n</i> -dodecane
Aqueous sol. (5 mL)	Target metal: Sc ³⁺ Conc. Metal source: ScNO ₃ ·4H ₂ O 0.05 ~ 0.09 mM Buffer: 0.1M HNO ₃ , 0.1M NH ₄ NO ₃ , 28% NH ₃ aq
Mixing time: 1 minute with vortex mixer and leave 1 hour in water bath at 25°C	

Table 4. Experimental conditions for Job's method

Organic sol. (5 mL)	Extractant: D2EHAG, Solvent: <i>n</i> -dodecane
Aqueous sol. (5 mL)	Target metal: Sc ³⁺ , Metal source: ScNO ₃ ·4H ₂ O Buffer: 0.1M H ₂ SO ₄ , 0.1M NH ₄ NO ₃ ; pH _{init} =3.5 → pH _{init} =3.0
[Sc ³⁺] _{init,aq} + [D2EHAG] _{init,org} = 100 mM	
Mixing time: 1 minute with vortex mixer and leave 1 hour in water bath at 25°C	

ら、スカンジウム(Sc^{3+})のみを低 pH 領域で高選択的に抽出分離可能であることが示唆された。また、 La^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Y^{3+} だけでなく、 Sc^{3+} に関しても、 $\text{pH}_{\text{eq}} \geq 0$ で正抽出が起こっているため、強酸を用いることで容易に逆抽出が可能であることが予想された。

3.2 カルボン酸系抽出剤を用いた希土類金属の抽出

D2EHAG を用いた希土類金属の抽出と比較するために、近年開発された抽出剤であり、カルボン酸、エーテル酸素、アミド酸素を有する三座配位子型抽出剤 D2EHAG および、工業用のモノカルボン酸型抽出剤 Versatic 10 を用いた希土類金属の抽出結果を **Figure 4** に示す。

Figure 4(a)に抽出剤として、DODGAA を用いた際の希土類金属の抽出結果を示す。

Sc^{3+} に関しては D2EHAG を用いた場合と比較して、高 pH で抽出が起こり、他の希土類金属、特に重希土類金属 (Dy^{3+} 、 Y^{3+})とはほぼ同時に抽出が起こり、これら希土類金属との分離が困難であった。

また、**Figure 4(b)**に、抽出剤として Versatic 10 を用いた際の結果を示す。Versatic 10 に関しては、D2EHAG と同様に、他の希土類金属から Sc^{3+} の高い分離性能を示したが、D2EHAG (10 mM) に対して 10 倍量の Versatic 10 (100 mM) を用いた際でも pH 3.0 以上で Sc^{3+} の抽出が、また pH 5.0 以上でその他の希土類金属の抽出が始まっているため、D2EHAG と比較して、抽出能が非常に低いと考えられた。

特に D2EHAG と Versatic 10 との Sc^{3+} および希土類金属の抽出 pH、つまり抽出能に関連している要素の一つに酸解離定数 pK_a の違いが関わっていると推察される。Versatic 10 に関して、 $\text{pK}_a = 7.33$ ⁽⁹⁾であり、中性付近までプロトン解離が起こりにくくなっている。

一方、本研究で開発した新規抽出剤 D2EHAG はグリシン骨格を有していることから、D2EHAG のカルボキシル基の pK_a はグリシンに近いと考えられる。従って、グリシンのカルボキシル基の $\text{pK}_a = 2.32$ ⁽¹⁰⁾に近い pK_a であると考えられ、 pK_a に関しても、D2EHAG と Versatic 10 間の抽出能の違いに影響を与えていると推察された。

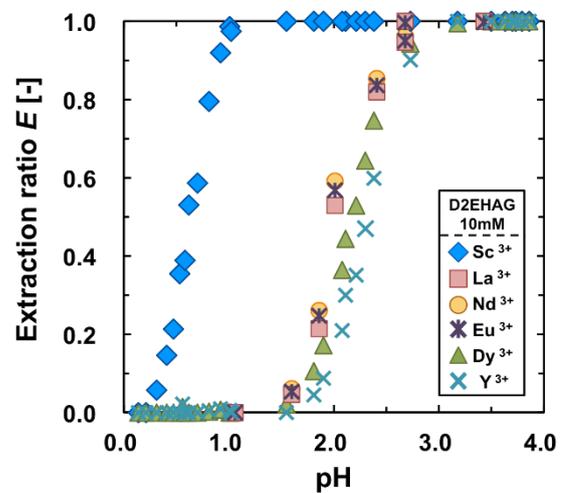


Fig. 3. Extraction behavior of rare-earth metals with new extractant (10 mM D2EHAG in *n*-dodecane)

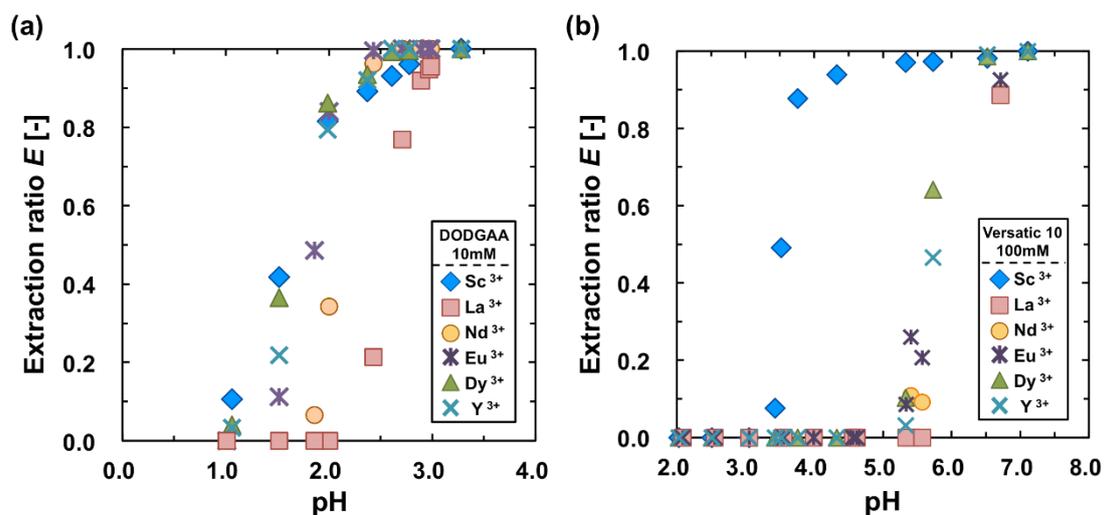


Fig. 4. Extraction behavior of rare-earth metals with previous extractants
(a) 10 mM DODGAA in *n*-dodecane, (b) 100 mM Versatic 10 in *n*-dodecane

以上の結果より、 Sc^{3+} のその他の希土類金属の抽出分離において、D2EHAGはその他のカルボン酸系抽出剤と比較して、抽出能および分離能の両面で優れていることが分かった。

3.3 Scの抽出機構の解析

D2EHAGを用いた際の Sc^{3+} イオンの抽出機構の解析を行うため、各種スロープ解析(pH依存性および抽出剤濃度依存性)、ローディング試験、およびJob法による推定を行うことで、D2EHAGにより抽出される Sc^{3+} イオンの錯体構造の決定を行った。

3.3.1 スロープ解析(プロトン濃度, 抽出剤濃度)

抽出機構を解明するために、スロープ解析を行った。x軸にpH, y軸に分配比の対数 $\log D$ をとったpH依存性のグラフ(Figure 5(a)), x軸に二量体に換算した抽出剤濃度($[\text{HR}]_2 \doteq [\text{HR}]/2$)の対数($\log([\text{HR}]_2)$), y軸に $\log D$ をとった抽出剤濃度依存性のグラフ(Figure 5(b))を示す。

Figure 5(a)より、 Sc^{3+} イオンに関しては、pH依存性においては傾き3の直線が得られた。このスロープ解析の結果より、 Sc^{3+} がD2EHAGにより有機相中に抽出される際、3つのプロトン(H^+)が放出されることが分かった。

Figure 5(b)より、抽出剤濃度依存性においては傾き2の直線が得られた。有機相中で2量体を形成したD2EHAG 2つに対し、 Sc^{3+} が配位して有機相中に抽出されることが示唆された。

3.3.2 ローディング試験

Sc^{3+} の抽出平衡式の推測のため、抽出剤濃度および平衡pHを固定($[\text{D2EHAG}] = 0.6 \text{ mM}$, $\text{pH}_{\text{eq}} = 3.7$)し、金属濃度を変化させ($[\text{Ni}^{2+}]_{\text{init}} = 0.05 \sim 0.9 \text{ mM}$)、金属抽出が飽和に達する金属濃度を検討することで、抽出剤と金属イオンがどのような組成比で錯体を形成しているかの検討を行った。

Figure 6に示すように、水相中の初期 Sc^{3+} 濃度($[\text{Sc}^{3+}]_{\text{init, aq}}$)を増加させるごとに $[\text{D2EHAG}]_{\text{init, org}} / [\text{Sc}^{3+}]_{\text{eq, org}} = 4$ に接近した。このポイントが、最も安定な錯体組成比を意味しており、本結果より、 Sc^{3+} イオンが有機相中で4つのD2EHAG分子と配位、抽出されていることが示唆された。

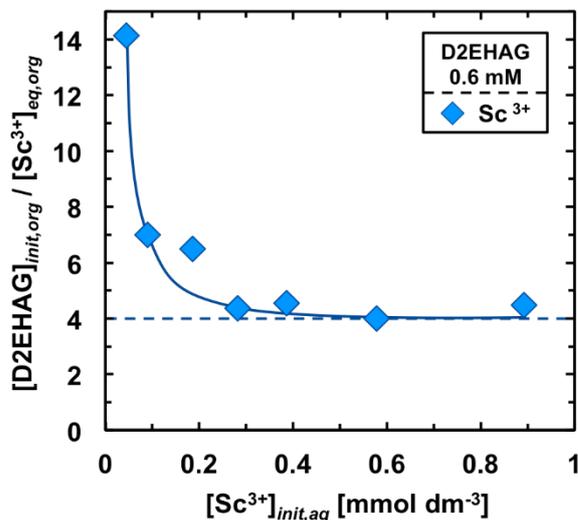


Fig. 6. Loading test for Sc^{3+} extraction with D2EHAG

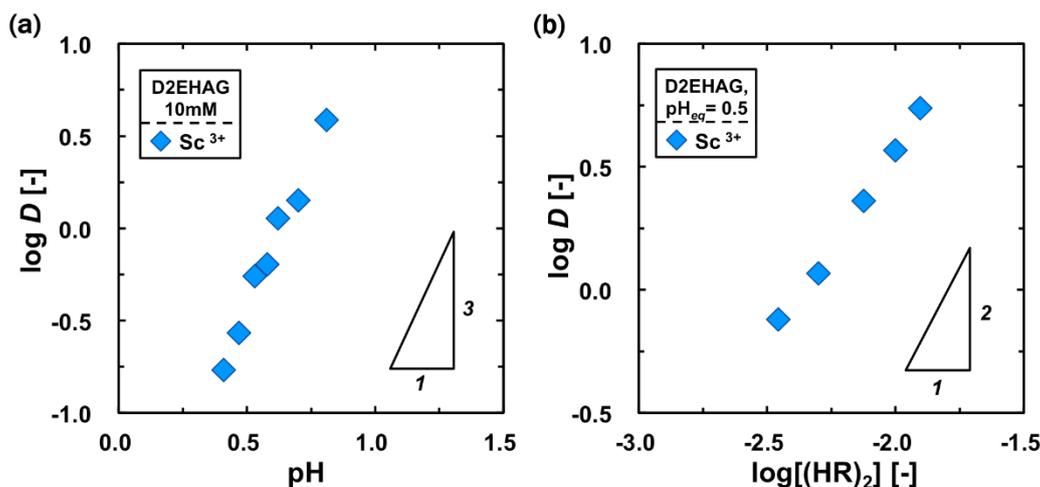


Fig. 5. Slope analysis for D2EHAG- Sc^{3+} extraction

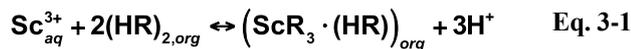
(a) pH dependency (D2EHAG = 10 mM), (b) Extractant dependency ($\text{pH}_{\text{eq}} = 0.5$)

3. 3. 3 連続変化法 (Job 法)

錯体構造の推定において、ローディング試験と同様に広く用いられる連続変化法 (job 法) による解析を行い、錯体量論比の導出を行った (Figure 7)。本検討において、D2EHAG により *n*-dodecane 中に抽出された Sc³⁺ の濃度は、 $[D2EHAG]_{init,org} / ([Sc^{3+}]_{init,aq} + [D2EHAG]_{init,org}) = 0.78 \sim 0.8$ の間で最大となったため、 $[Sc^{3+}] : [D2EHAG] = 1:4$ の比において最大となった。D2EHAG 4 分子が有機相中で 1 つの Sc³⁺ イオンと錯体を形成していることが示唆された。

3. 3. 4 Sc³⁺ の抽出平衡式の推定

以上の結果より、D2EHAG を用いた Sc³⁺ の抽出における抽出平衡式は、以下の Eq. 3-1 になると考えられた。有機相中で 2 量体を形成した D2EHAG 2 つ (単量体では D2EHAG 4 分子) に対し、Sc³⁺ が配位して有機相中に抽出され、3 つのプロトンを放出することが示唆された。



4. 結論および今後の課題

本研究では、海底資源からのレアメタル回収の分離回収プロセスを構築することを目的に、グリシンとアミド基を配位構造として有する三座配位型の新規抽出剤 D2EHAG および D2EHAS を開発し、従来の工業用抽出剤では分離が困難であったスカンジウムに対する抽出能および分離性能の検討を行った。

希土類金属の抽出において、D2EHAG は今後の需要の増大が予測される、Sc³⁺ への親和性が非常に高く、他の希土類金属との分離に非常に優れていた。従来型のカルボン酸抽出剤との比較では、金属選択性に大きな違いは見られないものの、金属抽出能に関しては D2EHAG の方が明らかに良好であった。

具体的に、新規抽出剤はカルボン酸を有することで、水相のプロトン (H⁺) 濃度変化、つまり pH 変化により正抽出 ↔ 逆抽出を容易にコントロールすることが可能であった。また、カルボン酸、アミン基、アミド基の 3 つの配位に関わる構造を有することで三座配位子型の抽出剤として、スカンジウムに対して特異的な選択性、および抽出能があることを確認した。さらに、D2EHAG を抽出剤として用いて、スロー解析 (pH 依存性、抽出剤能依存性) および金属イ

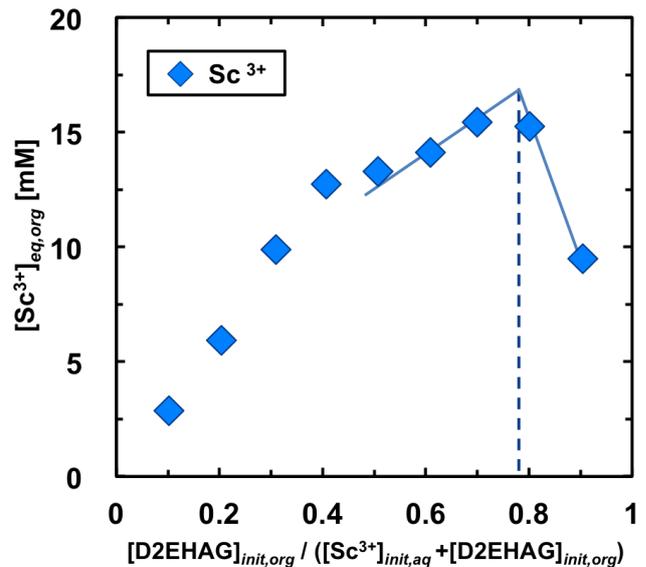


Fig. 7. Job's plots for determining complex formation
([Sc³⁺]_{init,aq} + [D2EHAG]_{init,org} = 100 mM)

オン (Sc³⁺) のローディング試験を行った結果より、抽出平衡式を推定し、水中の金属イオンは、有機相に溶解した抽出剤の 2 量体と 1:2 で反応して、抽出が進行することが明らかになった。

以上のように、本研究において、昨年度新たに合成した抽出剤 D2EHAG を Sc³⁺ の分離抽出剤として用いた結果、希土類金属の中でもスカンジウムを高選択的に抽出し、海底資源の様々な金属の中からのスカンジウム回収が可能であることが示された。

5. 参考文献

- 1) 後藤雅宏, 吉田航, 久保田富生子, 海底資源からのレアメタル回収のための新規抽出剤の開発, 日本海水学会誌, 第 70 巻, 第 6 号, 358-363 (2016).
- 2) Y. Kato, K. Fujinaga, K. Nakamura, Y. Takaya, K. Kitamura, J. Ohta, R. Toda, T. Nakashima, H. Iwamori, "Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements", *Nat. Geosci.*, **4**, 535-539 (2011)
- 3) L. Gao, P. Zhang, Y. Zhang, Z. Zhang, C. Lui, The Enrichment Regularity of Rare Earth Elements and Resource Characteristics in Polymetallic Nodules/ Crust, *Advanced Materials Research*, **284**, 2497-2500 (2011).

- 4) Z. Zhengu, D. Yuansheng, G. Lianfeng, Z. Ying, S. Guoyuan, L. Changshui, Z. Peng, D. Xingkuan, "Enrichment of REEs in polymetallic nodules and crusts and its potential for exploitation", *J. RARE EARTH*, **30** (6), 621-626 (2012).
- 5) J. Røyset, N. Ryum, Scandium in aluminium alloys, *Int. Mater. Rev.*, **50**, 19-44 (2005).
- 6) H. Gu, R. Ran, W. Zhou, Z. Shao, Anode-supported ScSZ-electrolyte SOFC with whole cell materials from combined EDTA-citrate complexing synthesis process, *J. Power Sources*, **172**, 704-712 (2007).
- 7) M. Hirano, T. Oda, K. Ukai, Y. Mizutani, Effect of Bi₂O₃ additives in Sc stabilized zirconia electrolyte on a stability of crystal phase and electrolyte properties, *Solid State Ionics*, **158**, 215-223 (2003).
- 8) W. Wang, Y. Pranolo, C.Y. Cheng, Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review, *Hydrometallurgy*, **108**, 100-108 (2011).
- 9) J.S. Preston, Solvent extraction of metals by carboxylic acids, *Hydrometallurgy*, **14**, 171-188 (1985).
- 10) K. Vceláková, I. Zusková, E. Kenndler, B. Gaš, Determination of cationic mobilities and pKa values of 22 amino acids by capillary zone electrophoresis, *Electrophoresis*, **25**, 309-317 (2004).

Development of Highly Efficient Separation Processes of Critical Metals from Sea Resources (II)

Masahiro Goto, Fukiko Kubota

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University

Summary

Deep-sea minerals such as manganese nodules and crusts, which contain valuable critical metals, have been expected to be an alternative metal source. In recent years, a stable supply of rare metals indispensable for cutting-edge industries has been concerned all over the world. Then, the value of marine resources increases since valuable metals such as rare earth metals were recently identified in the marine minerals. However, there are some issues to be solved for their commercial use, that is, the economic evaluation for the metals of which prices wildly fluctuate and the establishment of the mining technology. Several studies on metal leaching from manganese nodules were reported, however there are few reports on the metal recovery from the leaching solutions. In this study, we focused on manganese nodules as a resource of critical metals and investigated the recovery of scandium, which is the most expensive rare earth metal.

In order to recover scandium, we have applied the novel amic-acid type extractant, *N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]glycine (D2EHAG), which we synthesized last year. Liquid-liquid extraction of rare earth metal ions (scandium (Sc^{3+}), yttrium (Y^{3+}), lanthanides (La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+})) was investigated using the extractant. Scandium (III) was selectively extracted from lanthanides at high acidic conditions ($0 < \text{pH} \leq 1.5$), and easily stripped by a mild acidic solution such as $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. By comparing the extraction behavior with *N,N*-dioctyldiglycol amic acid (DODGAA), which has a similar molecular structure with D2EHAG, or a commercial alkyl monocarboxylic acid extractant Versatic 10, the peculiar affinity of D2EHAG to Sc was found by the chelating effect and the size recognition ability of D2EHAG. The extraction mechanism was examined, and it was proved that the trivalent scandium ion is extracted with four D2EHAG molecules by forming a stable metal complex. Therefore, the novel extractant was found to be useful for the recovery of scandium from sea natural resources.