

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(III)

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、マンガン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ン団塊は、従来からレアメタルの宝庫として注目されてきた。

溶媒抽出法はプロセスが成熟しており、また、目的の金属イオンを迅速かつ大量に分離濃縮できるため、湿式精錬プロセスにおいて最も一般的かつ重要な技術である。しかし、揮発性、可燃性および毒性のある有機溶媒を大量に使用するため、環境負荷の面においての課題が残されており、環境調和型プロセスへの変換が求められている。また、循環型社会構築のために、所謂 SDGs の観点からも、環境に配慮した分離プロセスの構築が望まれている。そこで本年度は、環境調和型のレアメタル分離プロセスの構築を目的として、膜分離技術に着目し、これまで有効な回収手段がなかったスカンジウム(Sc)の分離を中心に検討を行った。

分離膜(PIM)は、ベースポリマー、キャリア、可塑剤を適当な溶媒に溶かし、その溶液をガラス板上のガラスリングやペトリ皿などに注ぎ、緩く蓋をして数日かけて溶媒を揮発させることで得られる。膜に組み込むキャリアとしては、研究室で合成した抽出剤 di(2-ethylhexyl)amino carbonylmethyl glycine (D2EHAG)の他、比較として新たに合成した D2EHAF、工業用抽出剤 HTTA、リン酸系の代表的抽出剤 PC-88A を用いた。

金属イオンの膜透過実験は、取り出し可能な二つのジャケット付きガラスセルで構成される膜透過実験装置を用いて行った。調製した PIM 膜を 2 つのガラスセルの間に挟みクリップで固定した。ここで供給相と回収相の容積は各 50 cm³、溶液に接する膜の直径は 25.0 mm、有効表面積は 4.9×10^{-4} m² である。供給相は Sc(III), Y(III), La(III), Nd(III), Dy(III), Fe(III), Ni(II), Al(III), Co(II), Mn(II), Cr(III), Ca(II), Mg(II)の金属塩を 0.1 mol L⁻¹ 硫酸および 0.1 mol L⁻¹ 硫酸アンモニウム溶液に溶解させて、各金属イオン濃度が 0.1 mmol L⁻¹ の溶液を調製し、初期 pH を 3.0 とした。回収相には 0.5 mol L⁻¹ 硫酸を用いた。実験中、両相の溶液の温度は 25.0°C に設定した。所定時間毎に供給相と回収相を 1 cm³ 採取し、等量の初期溶液を加えた。採取した供給相の pH を測定し、金属イオン濃度を ICP-AES 分析装置で測定した。

今回 Sc(III)を他金属イオンから選択的に分離するための高分子包接膜(PIM)の開発に成功した。Sc(III)を抽出する PIM のキャリアとして HTTA, PC-88A, D2EHAG, D2EHAF を用い、膜透過の性能を比較した。合成した D2EHAG および D2EHAF をキャリアとした PIM は、市販の HTTA または PC-88A を含む PIM と比較して、優れた Sc(III)の抽出-逆抽出特性を示した。特に D2EHAF を用いた PIM は、Sc(III)の 5 回の抽出-逆抽出サイクルで使用した場合、優れた膜安定性を示した。各サイクル後にも、キャリアの漏洩は、ほとんど観察されなかった。この D2EHAF を組み込んだ PIM の優れた安定性は、キャリアの分子構造が膜の安定性に強い影響を与え、疎水性のフェニル基をキャリア分子に導入すると安定性が大きく向上することを示している。さらに、40% D2EHAF, 30% 酢酸セルロース, 30% 可塑剤で構成される PIM 膜を用いて Sc(III)と他金属(Y(III), La(III), Nd(III), Dy(III), Fe(III), Ni(II), Al(III), Co(II), Mn(II), Cr(III), Ca(II), Mg(II))の膜透過実験を行った。その結果、pH 3.0 の供給相から 0.5 mol dm⁻³ 硫酸を含む回収相へ Sc(III)を定量的かつ選択的に

輸送できた。Sc(III)と類似の抽出挙動を示した Fe(III)は透過速度が非常に遅く、速度差を利用することで分離が可能となった。膜分離法を利用することによって、マンガンノジュールの酸浸出液から、最も高価なスカンジウムのみを選択的に回収できることが明らかとなった。

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、マンガン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。

海底の鉱物は、複雑な過程を経て形成されるため、その組成はマンガン(Mn)や鉄(Fe)の他に、希土類金属等のレアメタルを多く含んでいる。これら海底資源をレアメタル供給源として用いる場合、もちろん海底からの採掘・運搬などの技術が必要であるが、最終的には、レアメタルの高効率分離技術の開発が重要となる。なかでも海底に存在するマンガンノジュールは、従来からレアメタルの宝庫として注目されてきた⁽¹⁾。マンガンノジュールのマンガン酸化物やマンガン水酸化物は、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。希土類金属の中でも、スカンジウム(Sc)は最も高価な金属元素であり、近年、固体酸化物形燃料電池のアノード電極の添加剤⁽⁵⁾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。

昨年度は、最も代表的な金属分離法である溶媒抽出法において、新規抽出剤ジ-2-エチルヘキシルアミノグリシン(D2EHAG)を分子設計・合成し、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(Sc)の抽出分離に成功した。

溶媒抽出法はプロセスが成熟しており、また、目的の金属イオンを迅速かつ大量に分離濃縮できるため、湿式精錬プロセスにおいて最も一般的かつ重要な技術である。しかし、揮発性、可燃性および毒性のある有機溶媒を大量に使用してしまうため、環境負荷の面における課題が残されており、環境調和型プロセスへの変換が求められている。また、循環型社会構築のために、所謂SDGsの観点からも、環境に配慮した分離プロセスの構築が望ま

れる。このような状況下、近年では溶媒抽出法をより発展させた膜分離プロセスが注目されている。なかでも、従来の液膜より高い安定性を有する“高分子包接膜(PIM)”の研究が盛んとなっている。そこで本年度は、環境調和型のレアメタル分離プロセスの構築を目的として、膜分離法に着目し、これまで有効な回収手段がなかったスカンジウム(Sc)の分離を中心に検討を行った。

2. 研究方法

2. 1. 分離膜(PIM)の調製と構成成分

分離膜(PIM)は、ベースポリマー、キャリア、可塑剤を適当な溶媒に溶かし、その溶液をガラス板上のガラスリングやペトリ皿などに注ぎ、緩く蓋をして半日から数日かけて溶媒を揮発させることで得られる。

2. 1. 1. 実験試薬

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 (ScNO₃·4H₂O, 99.9%; Nacalai Tesque Inc. (Kyoto, Japan)), および、その他の金属も Kishida Chemical Co., Ltd.の硝酸塩を用いた。抽出剤(キャリア)としては、研究室で合成した新規抽出剤D2EHAGの他、比較として合成したD2EHAF、工業用抽出剤HTTA、リン酸系の工業用抽出剤PC-88A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。

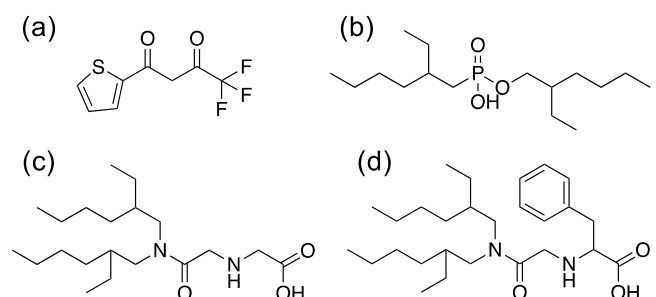


Figure 1 Molecular structure of carriers (a) HTTA, (b) PC-88A, (c) D2EHAG, and (d) D2EHAF

2. 1. 2. PIM の調製と特性評価

本研究で用いた PIM は、溶媒キャスト法により調製した。PIM の調製法を **Figure 2** に示す。ベースポリマー、抽出剤、可塑剤を任意の割合で混合し、総重量を 200, 300, 400 mg とした。これらの原料を 10 cm³ の dichloromethane に完全に溶解させ、この溶液を平らなガラスプレート上に置かれた直径 7.5 cm のガラスリングに注ぎ、濾紙と時計皿で覆った。室温で 24 時間以上ゆっくり乾燥させ、溶媒を完全に蒸発させた。dichloromethane の蒸発後、PIM をガラスプレートから慎重に剥がし取った。得られた PIM は光学的に透明で、柔軟かつ機械的に強く、滑らかな表面を有していた。調製した PIM の任意の 10 点の厚さをデジタルマイクロメーター (MDC-25MX, Mitutoyo) で測定し、その平均値を膜厚とした。得られた PIM の膜厚は 23 ± 5 ~ 78 ± 5 μm であった。調製した PIM の接触角は θ/2 法により測定した。室温下で、接触角計を用いて PIM の 5 つの異なる位置の接触角を測定し、その平均値を算出した。

2. 2. 固相抽出および逆抽出実験

膜の性能評価および膜透過実験の前検討として、調製した PIM を用いて、バッチ法による Sc(III) の固相抽出実験を行った。調製した PIM をカッターで切り取り、0.1 ± 0.01 g の切片とした。水相は Sc(III) の硫酸塩を 0.1 mol L⁻¹ 硫酸および 0.1 mol L⁻¹ 硫酸アンモニウム溶液に溶解させて 0.1 mmol L⁻¹ の Sc(III) 溶液を調製し、これら 2 つの溶液

を混合することで pH 調整を行った。ガラス瓶に PIM 切片と水相を 50 cm³ 加え、恒温振盪水槽 (NTS-4000BH, EYELA) を用いて 25 ± 0.5°C, 60 rpm で振盪した。所定時間毎に水相の pH を pH メーター (HM-30R, DKK-TOA) で測定し、水相を 1 cm³ 採取し、等量の初期溶液を加えた。採取した水相中の金属イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES, Optima 8300, Perkin-Elmer) で測定した。

PIM による金属イオン抽出の解析は、以下の積分形一次速度式 (Eq. 2-1) により行った。

$$\ln\left(\frac{[C_{(M,t)}] - C_{(M,t=0)}}{C_{(M,t=0)} - C_{(M,t=0)}}\right) = -k_{ex} t \quad (\text{Eq. 2-1})$$

ここで、 t は時間 (h)、 $C_{(M,t=0)}$ と $C_{(M,t)}$ は $t = 0$ および $t > 0$ における供給相の金属イオン濃度 (mol m⁻³)、 k_{ex} は抽出速度定数 (h⁻¹) をそれぞれ表す。また、抽出速度定数 k_{ex} は時間 t に対する $\ln(C_{(M,t)}/C_{(M,t=0)})$ の傾きとして決定した。

次いで、Sc(III) の逆抽出実験を行った。ガラス瓶に固相抽出実験後の乾燥させた PIM 切片と、逆抽出相として 0.5 mol dm⁻³ 硫酸を 50 cm³ 加えた。恒温振盪水槽を用いて 25 ± 0.5°C, 60 rpm で 24 時間振盪した。所定時間毎に水相を 1 cm³ 採取し、等量の初期溶液を加えた。

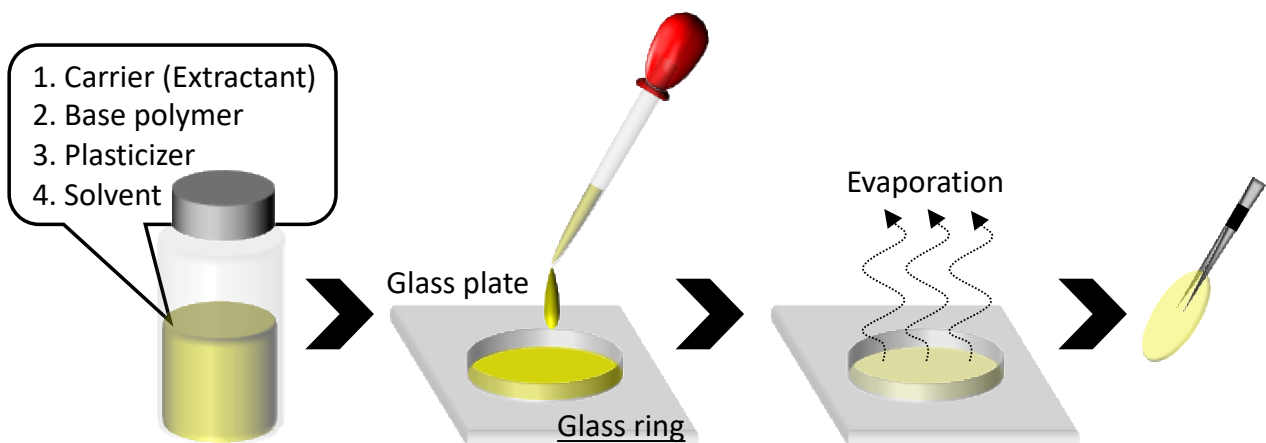


Figure 2 Preparation scheme of polymer inclusion membrane (PIM)

採取した水相中の金属イオン濃度を ICP-AES で測定した。

金属イオンの逆抽出率 S (%) および逆抽出速度定数 k_{b-ex} (h^{-1}) は, Eqs 2-2, 2-3 により計算した。

$$S = (C_{(M,t)^r} / C_{(M,PIM)}) \times 100 \quad (\text{Eq. 2-2})$$

$$\ln(1 - C_{(M,t)^r} / C_{(M,PIM)}) = -k_{b-ex} t \quad (\text{Eq. 2-3})$$

ここで, $C_{(M,t)^r}$ は $t > 0$ における逆抽出相の金属イオン濃度 (mol m^{-3}), $C_{(M,PIM)}$ は固相抽出実験において供給相から PIM 内に抽出された金属イオン濃度 (mol m^{-3}) を表す。

PIM の安定性試験においては, 抽出および逆抽出実験後の PIM 切片を室温で 24 時間以上乾燥させてから秤量し, 次の実験に用いた。PIM の重量は電子天秤を用いて測定し, PIM の重量変化を追跡した。

2. 3. 膜透過実験

金属イオンの膜透過実験は, 取り出し可能な二つのジャケット付きガラスセルで構成される膜透過実験装置 (PERMCELL KH-55P) を用いて行った (Figure 3)。調製した PIM をカッターで直径 45 mm の円形に切り取り, 2 つのガラスセルの間に挟みクリップで固定した。ここで供給相と回収相の容積は各 50 cm^3 , 溶液に接する PIM の直径は 25.0 mm, 有効表面積は $4.9 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ である。供給相は Sc(III), Y(III), La(III), Nd(III), Dy(III), Fe(III), Ni(II), Al(III), Co(II), Mn(II), Cr(III), Ca(II), Mg(II) の金属塩を 0.1 mol L^{-1} 硫酸および 0.1 mol L^{-1} 硫酸アンモニウム溶液

に溶解させて, 各金属イオン濃度が 0.1 mmol L^{-1} の溶液を調製し, これら 2 つの溶液を混合して初期 pH を 3.0 に調整した。回収相には 0.5 mol L^{-1} 硫酸を用いた。マグネチックスターラーと攪拌子を用いて各相を 1,200 rpm で攪拌した。実験中, 両相の溶液の温度は低温恒温水槽 (NCB-1200, EYELA) を用いて 25.0°C に調整した。所定時間毎に供給相と回収相を 1 cm^3 採取し, 等量の初期溶液を加えた。採取した供給相の pH を測定し, 金属イオン濃度を ICP-AES 分析装置で測定した。

PIM による各金属イオン輸送の解析は, 固相抽出実験と同様に積分形一次速度式 (Eq. 2-1) により行った。膜透過係数 P (m h^{-1}), 初期流束 J_0 ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), 透過した金属イオンの回収率 RF (%) は以下の Eqs 2-4 ~ 2-6 を用いて計算した。

$$P = (V/A)k \quad (\text{Eq. 2-4})$$

$$J_0 = PC_{(M,t=0)}^f \quad (\text{Eq. 2-5})$$

$$RF = (C_{(M,t)^r} / C_{(M,t=0)}^f) \times 100 \quad (\text{Eq. 2-6})$$

ここで V (m^3) は供給相の体積, A (m^2) は有効膜面積である。

PIM 中の金属-キャリア錯体の有効拡散係数 D_{eff} ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) はタイムラグ法を採用し, Eq. 2-7 により算出した⁶⁾。

$$D_{eff} = L^2 / (6t_{lag}) \quad (\text{Eq. 2-7})$$

ここで L は PIM の膜厚, t_{lag} は透過測定における拡散遅れ時間である。

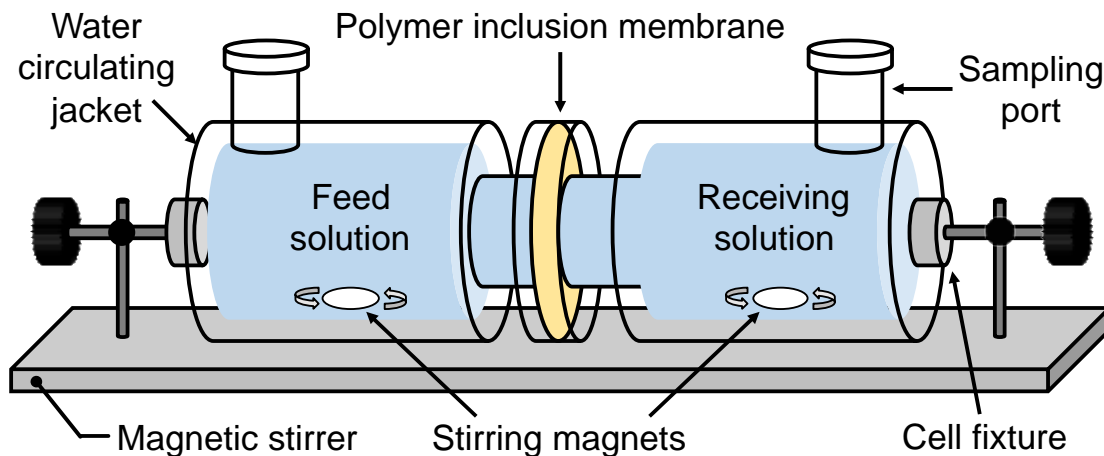


Figure 3 Schematic illustration of membrane permeation apparatus

3. 研究結果

3. 1. PIMを用いた Sc(III)の固相抽出および逆抽出実験

PIM による Sc(III)の抽出挙動を、pH 3.0 に調製した供給相中の Sc(III)濃度の変化として **Figure 4 (a)**に示す。ここで、Sc(III)の水酸化物錯体の形成による沈殿が懸念されるため、pH 3.0 以上での実験は行わなかった。

D2EHAG および D2EHAF を導入した PIM は Sc(III)の抽出挙動が供給相の pH に大きく依存した。pH の増加に伴い、抽出率および抽出速度の増加が見られ、pH 3.0 の場合、24 時間後に供給相中の Sc(III)の 80%以上が PIM 中に抽出された。一方、キャリアとして HTTA を導入した PIM は Sc(III)をほとんど抽出しなかった。これは酸性官能基の pKa 値が高いためであると考えられる。また PC-88A を導入した PIM は pH 1.0 - 3.0 の領域で Sc(III)を迅速かつ定量的に抽出した。各 PIM による Sc(III)抽出の初速度解析の結果 (**Figure 4 (b)**)より、得られた速度定数 k_{ex} を膜厚 L とともに **Table 1** にまとめた。

固相抽出実験後の PIM を用いて Sc(III)の逆抽出実験を行った。本研究では、逆抽出相として 0.5 mol L^{-1} 硫酸を用いた。この濃度は Sc(III)の定量的回収に十分な濃度であると同時に、CTA の加水分解を引き起こすほどには高すぎないと考えられる。結果を **Figure 5** に示す。 0.5 mol L^{-1} 硫酸を用いることで D2EHAG および D2EHAF を含む PIM に抽出された Sc(III)の定量的な逆抽出が可能であった。一方、市販抽出剤の PC-88A を導入した PIM は Sc(III)への親和性が非常に高く、 0.5 mol L^{-1} 硫酸を用いても逆抽出が困難であった。PIM を用いて物質を輸送するためには、目的物質を容易に供給相から PIM 中に抽出できるだけでなく、適切な回収相に容易に逆抽出できる必要がある。そのため、中程度の酸性条件下で Sc(III)の抽出と逆抽出を高効率に達成できる D2EHAG と D2EHAF は、Sc(III)に対する PIM のキャリアとして適切であることが明らかになった。

3. 2. Sc(III)の選択的膜透過と希土類金属間の分離性能

D2EHAG および D2EHAF を導入した PIM を用いて Sc(III), Y(III), La(III), Nd(III), Dy(III)の膜透過実験を行った。結果を **Figure 6** に示す。どちらの PIM を用いた場合も、膜透過実験開始後に供給相中の Sc(III)濃度が時間とともに減少し、D2EHAG の場合は 1.6 時間後 (**Figure**

6 (a)), D2EHAF の場合は 5.7 時間後 (**Figure 6 (b)**) に回収相中で Sc(III)濃度が増加し始めた。また、どちらの PIM を用いた場合も Sc(III)は濃度勾配に逆らって供給相から回収相に輸送され、特に D2EHAF を導入した PIM は Sc(III)をほぼ定量的に輸送した。

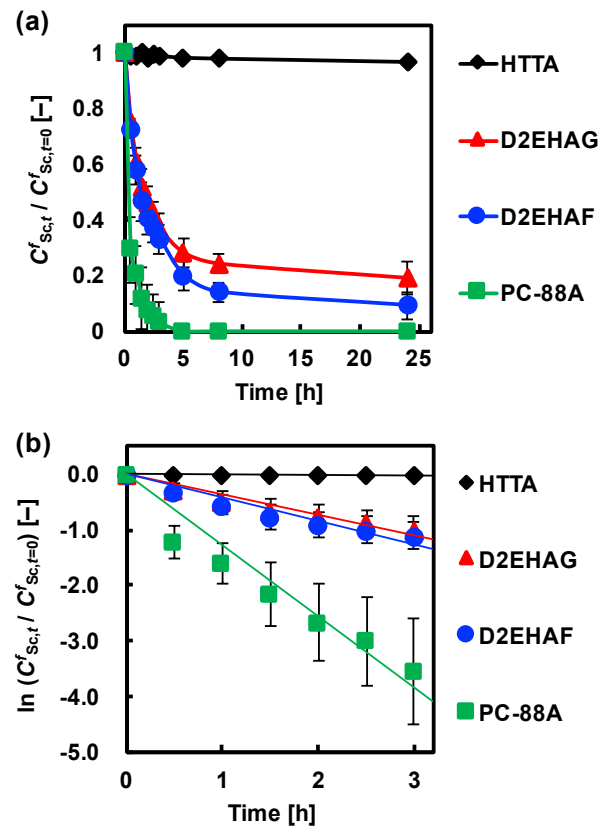


Figure 4 Extraction results of Sc using each membrane

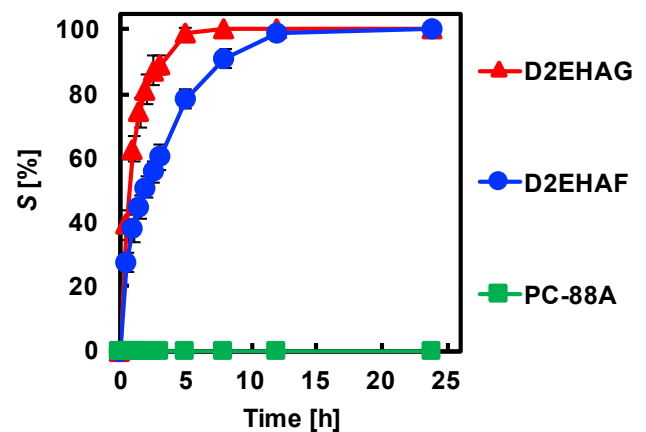


Figure 5 Back extraction behavior of Sc from membranes

Table 1 Kinetic parameters for each membrane on Sc extraction

PIM composition	L [μm]	k_{ex} [h^{-1}]
HTTA 40wt%: CTA 30 wt%: DOP 30 wt%	47 ± 7	0.005
PC-88A 30wt%: CTA 40 wt%: DOP 30 wt%	78 ± 5	1.27
D2EHAG 40wt%: CTA 30 wt%: DOP 30 wt%	63 ± 6	–
D2EHAG 40wt%: CTA 30 wt%: 2NPOE 30 wt%	55 ± 5	0.37
D2EHAF 40wt%: CTA 30 wt%: DOP 30 wt%	62 ± 8	–
D2EHAF 40wt%: CTA 30 wt%: 2NPOE 30 wt%	54 ± 4	0.42

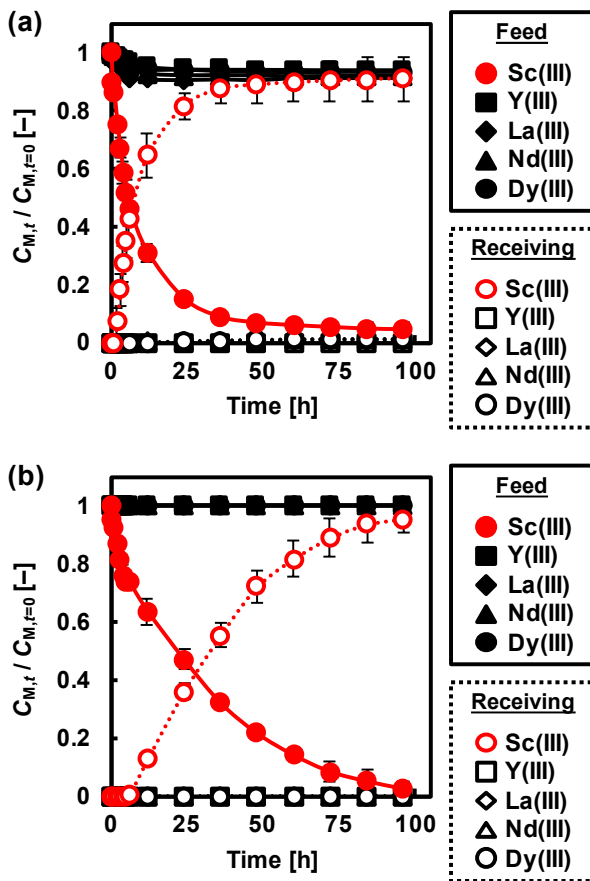


Figure 6 Permeation behavior of Sc through the membranes (a)D2EHAG, (b)D2EHAF

一方、D2EHAFを導入したPIMを用いた場合、Sc(III)の透過速度はD2EHAGを導入したPIMを用いた場合と比較して遅かった。Sc(III)の回収率RFはD2EHAGを導入したPIMを用いた場合、72時間後に83%、D2EHAFを導入したPIMを用いた場合、96時間後に97%であった。さらに、どちらのPIMを用いた場合も他の希土類金属の

回収率RFは1%以下であり、Sc(III)の高選択的な膜分離が達成された。D2EHAFをキャリアとして導入したPIMを用いた場合、Sc(III)とLa(III)の初期透過流速J0の比は、PC-88Aを用いた場合より約2倍高い値が得られた。結果より、D2EHAFをキャリアとして導入したPIMが、他の希土類金属イオンを含む水溶液からSc(III)を選択的に分離するのに適していることが明らかとなった。

3. 3. PIMを用いたSc(III)と他の金属との膜透過挙動

昨年度の溶媒抽出実験における抽出選択性の結果より、本研究で用いたアミド酸型抽出剤を用いてSc(III)とFe(III)を熱力学的に分離することは困難であった。しかしながら、抽出剤にD2EHAFを使用した場合、Sc(III)とFe(III)の抽出および逆抽出の速度は大きく異なっていた。複数の研究者が、Fe(III)の遅い抽出速度⁽⁷⁾と、抽出速度の差に基づくFe(III)とY(III)(Sc(III)と類似の性質を持つ)の分離について報告している⁽⁸⁾。また、PIMを用い、UO22+とFe(III)の膜透過速度の差を利用した分離についても報告がなされている⁽⁹⁾。そのため、今回D2EHAFを含むPIMを用いることでFe(III)とSc(III)を速度差分離できる可能性があると考えた。そこで、キャリアとしてD2EHAFを含むPIMを用いてSc(III)と他の金属イオン(Fe(III), Ni(II), Al(III), Co(II), Mn(II), Cr(III), Ca(II), Mg(II))の膜輸送実験を行った。

Figure 7(a)は、40 wt% D2EHAF, 30 wt% CTA, 30 wt% 2NPOEで構成されるPIMを用いて上記の金属イオンの膜透過実験の結果を示す。結果より、Sc(III)はこれらの金属の中で最も選択的かつ定量的に輸送された。Sc(III)と同様の抽出挙動を示したFe(III)は透過速度が非常に遅く、速度差を利用した分離が可能であった。また、Sc(III)とFe(III)以外の金属イオンはほとんど膜透過しなかった。実験開始から96時間後のSc(III)とFe(III)の回収率

はそれぞれ 94% および 32% であった。各金属の透過速度定数 k は供給相の $\ln(C_{(M,t)}/C_{(M,t=0)})$ に対する時間のプロットの直線の傾きより得た (Figure 7 (b))。D2EHAG および D2EHAF を導入した PIM を用いた Sc(III) の透過の速度定数 k , 初期流束 J_0 および, Sc(III) と他の金属イオンの初期流束 J_0 の比, および回収率を Table 2 にまとめて示す。結果より, D2EHAF をキャリアとして導入した PIM が, 他の遷移金属やアルカリ土類金属を含む水溶液から Sc(III) を選択的に分離するのに適していることがわかった⁽¹⁰⁾。

3. 4. PIM の安定性試験

分析操作, および工業プロセスにおける PIM の適合性を決定する重要な要素の 1 つは, 膜の安定性, すなわち再利用性である⁽¹¹⁾。これまで, PIM の安定性を改善するために様々な検討がなされてきたが, キャリアの分子構造が PIM の安定性に与える影響を調べた報告は未だ無い。そこで本研究では, キャリアの分子構造内のフェニル基の有無が膜の安定性・再利用性に与える影響を検討するため, D2EHAG および D2EHAF を導入した PIM の安定性を評価した。膜の安定性について, 抽出/逆抽出の操作を 5 回繰り返す, その性能を追跡することで実施した⁽⁶⁾。

D2EHAG および D2EHAF を導入した PIM を用いた安定性試験の結果を Figure 8 に示す。Figure 8 より, D2EHAG を導入した PIM を用いた場合, 抽出操作を繰り返すにつれて抽出性能の著しい劣化が確認された。一方, D2EHAF を導入した PIM を用いた場合, 5 回の抽出サイクルにおいて膜の劣化はほとんど観察されず, 全体的に安定した抽出性能を示した。同様に, 逆抽出サイクルについても D2EHAG を導入した PIM を用いた場合, 2 サイクル目以降に逆抽出効率が大幅に低下したが, D2EHAF を導入した PIM を用いた場合, 高い再利用性を示した。結果として, フェニル基を有する D2EHAF を含む PIM は, フェニル基を含まない D2EHAG を組み込んだ PIM と比較して, はるかに高い操作安定性を示した。

Figure 8 には, 各抽出および逆抽出実験後の PIM の重量変化を示している。ここで相対質量は, 各実験操作後の PIM の重量 (m) と PIM の初期重量 (m_0) の比として定義した。同図には先行研究で開発され⁽¹²⁾, Sc(III) の効率的な膜透過および他の希土類金属との膜分離挙動を示した, 4 wt% PC-88A, 36 wt% Versatic 10, 20 wt%

CTA, 40 wt% DOP から構成される PIM の重量変化も示す。結果より, D2EHAG および PC-88A と Versatic 10 の混合系を用いた場合, 1 回目の抽出操作後から PIM の重量比の大幅な減少が確認された。市販の PC-88A と Versatic 10 を含む PIM は, D2EHAG の PIM と同様に, 2 回目のサイクル後に抽出性能の低下を示した。これらの質量損失はポリマー鎖間から水相へのキャリアおよび可塑剤の漏出によるものと考えられる^(6,13)。一方, D2EHAF を用いた場合, 同様に重量の減少が確認されたものの, その重量変化は D2EHAG または PC-88A と Versatic 10 の混合系を含む PIM と比較して非常に小さく, 5 回目の逆抽出操作後でも PIM の重量比は 90% 以上を維持していた。以上の結果より, キャリアの分子構造中に導入したフェニル基の疎水性と立体効果により, ベースポリマーや可塑剤との親和性や相溶性が増し, キャリアの漏出が抑制され, 膜安定性が大きく向上したと考えられる。

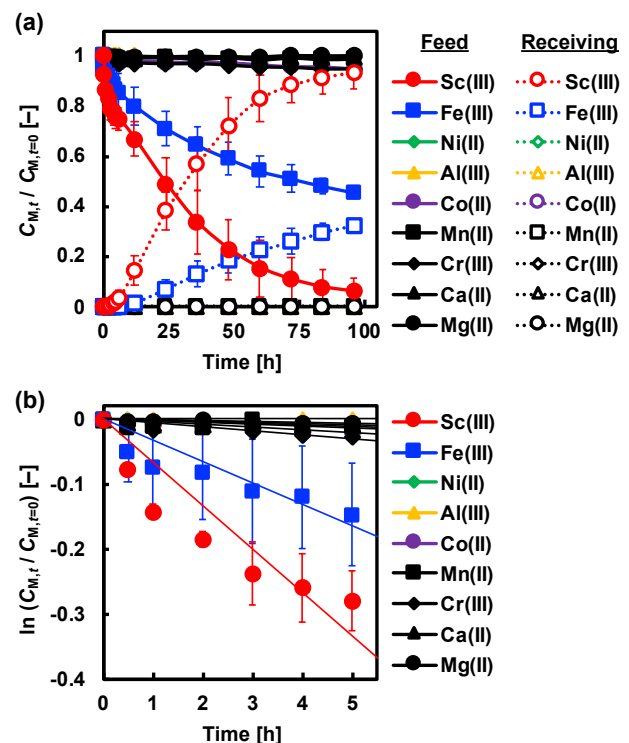


Figure 7 Membrane permeation of metal ions using D2EHAF as the carrier

(a) Permeation behavior for each metal, (b) Kinetic plots

Table 2 Kinetic parameters and recovery yields obtained in the membrane transport experiments using the D2EHAF carrier

Metal	k [h^{-1}]	J_0 [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]	$J_{0,\text{Sc}}/J_{0,\text{M}}$	RF^* [%]
Sc(III)	6.67×10^{-2}	1.9×10^{-7}	–	94
Fe(III)	3.27×10^{-2}	9.3×10^{-8}	2.04	32
Ni(II)	1.70×10^{-3}	4.8×10^{-9}	39.3	< 0.1
Al(III)	9.01×10^{-4}	2.6×10^{-9}	74.1	< 0.1
Co(II)	4.15×10^{-3}	1.2×10^{-8}	16.1	< 0.1
Mn(II)	2.90×10^{-3}	8.2×10^{-9}	23.0	< 0.1
Cr(III)	5.98×10^{-3}	1.7×10^{-8}	11.2	< 0.1
Ca(II)	2.00×10^{-3}	5.7×10^{-9}	33.3	< 0.1
Mg(II)	1.30×10^{-3}	3.7×10^{-9}	51.2	< 0.1

* Recovery factors after 96 h of transport.

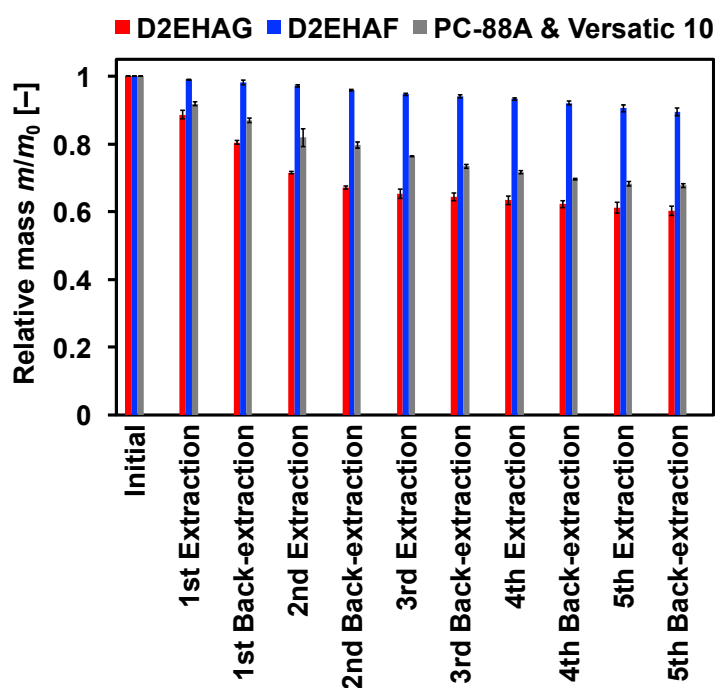


Figure 8 Membrane reuse test for different carriers

4. 結論

本研究では、海底資源からのレアメタル回収の分離膜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新規抽出剤 D2EHAG をキャリアとして用い、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選択的膜透過の検討を行った。

Sc(III)を他金属イオンから選択的に分離するための高分子包接膜(PIM)の開発に成功した⁽¹³⁾。硫酸/硫酸アン

モニウム緩衝液から Sc(III)を抽出する PIM のキャリアとして HTTA, PC-88A, D2EHAG, D2EHAF を用い、PIM の性能を比較した。D2EHAG および D2EHAF をキャリアとした PIM は、HTTA または PC-88A を含む PIM と比較して、優れた Sc(III)の抽出-逆抽出挙動を示した。D2EHAF を含む PIM は、Sc(III)の 5 回の抽出-逆抽出サイクルで使用した場合、優れた安定性を示した。各サイクル後にわずかな膜質量損失のみが観察された。D2EHAG を含む

PIMと比較して、D2EHAFのPIMの優れた安定性は、キャリアの分子構造が膜の安定性に強い影響を与え、疎水性のフェニル基をキャリア分子に導入すると安定性が大幅に向上することを示す。さらに、40% D2EHAF, 30% CTA, 30% 2NPOEで構成されるPIMを用いてSc(III)と他金属(Y(III), La(III), Nd(III), Dy(III), Fe(III), Ni(II), Al(III), Co(II), Mn(II), Cr(III), Ca(II), Mg(II))の膜透過実験を行った。その結果、pH 3の供給相から0.5 mol dm⁻³硫酸を含む回収相へSc(III)を定量的かつ選択的に輸送できた。さらに、膜透過における律速段階は膜中拡散であると示唆された。

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Scのキャリアとして調製した分離膜を用いた結果、希土類金属の中でもスカンジウムのみを高選択的に分離し、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。

6. 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. Zhenguo, 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) 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).
- 6) W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, Selective membrane transport of scandium(III) across and improving stability of polymer inclusion membranes containing an amic acid-extractant carrier with improved stability, *Journal of Membrane Science*, 572, 291-299 (2019).
- 7) H. Matsuyama, Y. Miyake, Y. Izumo, M. Teramoto, Kinetics and mechanism of metal extraction with acidic organophosphorus extractants (II): Extraction mechanism of Fe(III) with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Hydrometallurgy*, 24, 37-51 (1990).
- 8) M. Nakase, Y. Matsuzawa, K. Takeshita, Unique separation based on extraction kinetics using a liquid-liquid countercurrent centrifugal contactor with Taylor vortices, *Proc. Int. Solvent Extr. Conf.*, 21, 187-193 (2017).
- 9) A.M. St John, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Transport and separation of uranium(VI) by a polymer inclusion membrane based on di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *J. Memb. Sci.*, 409-410, 242-250 (2012).
- 10) W. Yoshida, F. Kubota, Y. Baba, S.D. Kolev, M. Goto, Separation and recovery of scandium from sulfate media by solvent extraction and polymer inclusion membrane with amic acid extractant/carrier, *ACS Omega*, 4, 21122-21130 (2019).
- 11) Y.Y.N. Bonggotgetsakul, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Recovery of gold from aqua regia digested electronic scrap using a poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene) (PVDF-HFP) based polymer inclusion membrane (PIM) containing Cyphos® IL 104, *J. Memb. Sci.*, 514, 274-281 (2016).
- 12) M. Sharaf, W. Yoshida, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, A polymer inclusion membrane composed of the binary carrier PC-88A and Versatic 10 for the selective separation and recovery of Sc, *RSC Adv.*, 8, 8631-8637 (2018).
- 13) D. Wang, R.W. Cattrall, J. Li, M.I.G.S. Almeida, G.W. Stevens, S.D. Kolev, A poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP)-based

polymer inclusion membrane (PIM) containing LIX84I for the extraction and transport of Cu(II) from

its ammonium sulfate/ammonia solutions, *J. Membr. Sci.*, 542, 272–279 (2017).

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

Masahiro Goto, and Fukiko Kubota

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

Summary

Deep-sea resources such as manganese nodules and crusts, which contain valuable critical metals, have been expected to be an alternative metal source. 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 depending on the global market situation and the establishment of the mining technology. Several studies on manganese nodules have been already reported, however there are few reports on the metal recovery from the leaching solutions. In this study, we focused on manganese nodules as a valuable resource of critical metals and investigated the recovery process of scandium, which is the most expensive rare earth metal.

In order to recover scandium, we have developed the polymer inclusion membrane (PIM) for the selective separation of Sc(III) from other REM ions. A comparison is made of the use of cellulose triacetate (CTA) based PIMs containing 2-thenoyltrifluoroacetone (HTTA), 2-ethylhexylphosphoric acid mono-2-ethylhexyl ester (PC-88A), N-[N,N-di(2-ethylhexyl) aminocarbonylmethyl]glycine (D2EHAG) or N-[N,N-di(2-ethylhexyl) aminocarbonylmethyl]phenylalanine (D2EHAF) as the carrier for the extraction of Sc(III). The potential of a PIM containing D2EHAF for the selective separation of Sc(III) from a feed solution containing similar concentrations of Y(III), La(III), Nd(III), and Dy(III) into a 0.5 mol L⁻¹ sulfuric acid receiving solution has been demonstrated. In addition, the newly developed PIM containing D2EHAF exhibited excellent stability in 5 cycles of extraction and back-extraction of Sc(III) with a very little deterioration in its performance. The results obtained in this study indicate that the molecular structure of the carrier has a strong influence on membrane stability, and that the introduction of a phenyl group into the carrier molecule results in a significant improvement in the membrane stability.

The results outlined above demonstrate that the PIM containing D2EHAF offers considerable promise for the selective separation and pre-concentration of Sc(III) from leaching solutions of manganese nodules. It can be expected that the results obtained in this study will also be helpful in designing PIMs with improved stability which will be suitable for industrial and analytical separation applications.