

粘土層間拡張現象を用いた高速イオン交換反応場の構築 - レアアースと泥の理想的な固液分離回収を目指して -

立花 優¹, 野上 雅挙²

¹長岡技術科学大学工学研究科原子力システム安全工学専攻, ²近畿大学理工学部電気電子工学科

概要 近年, 南鳥島周辺の泥質堆積物には数千 ppm 以上のレアアースが含まれていることが明らかとなった。レアアース泥は, 資源小国といわれる我が国にとって非常に魅力的な海洋鉱物資源となる可能性があるが, 次の解決すべき難題が残ったままである。

課題(1)レアアース泥の濃集帯の分布状況が明瞭でないこと。

課題(2)水深 4,000~6,000 m の深海底からの採泥・揚泥技術が確立できていないこと。

課題(3)資源開発による環境影響の及ぶ範囲の予測が難しいこと。

本研究では, 我々は泥質堆積物の揚泥後, 船上で回収した泥からレアアースを直ちに溶離させる基盤技術の開発に挑戦した。開発を目指したオゾンと陽イオンを組み合わせた新しい溶出技術は採泥と揚泥を行いながら, レアアース泥からレアアースを回収し, 残った泥は再度海底に戻すことから, 資源開発による環境影響を最小限に留め, 且つ基地までの運搬コストの大幅な低減が期待できる。要するに, 「溶存オゾン存在下におけるレアアース泥に対して, どの元素がどの程度で, どのような吸着機構で泥に取り込まれ, そして, それらの元素から, どの元素がどの程度で, どんな脱離機構で泥から溶出するのかを解明すること」を研究目的とした。

オゾンが模擬泥として使用したリン酸三カルシウムに与える影響について検討した結果, 溶存オゾン存在下においてもリン酸三カルシウムは安定な固体状態として存在することがわかった。また, レアアースに対する溶存オゾンの添加効果について検討した結果, オゾンはレアアース金属や二価のレアアースを四価ではなく三価のレアアースに変化させることがわかった。次に, レアアースとリン酸三カルシウムとの間の吸着挙動を検討した結果, リン酸三カルシウムはレアアースに対して非常に高い吸着能力を有することが示された。陽イオン交換反応を経た吸着機構であり, アルカリ土類金属イオンの添加がリン酸三カルシウムからのレアアースの溶出力を高めることがわかった。また, レアアースから成る酢酸錯体は水溶液中で高い安定性を有するため, リン酸三カルシウムからのレアアースの溶出をさらに向上させることがわかった。

以上の結果を基にして, オゾンと塩化カルシウムを組み合わせる手法を用いて模擬レアアース泥からのレアアースの分離を検討した結果, 予想通りに溶出率の向上を確認できた。オゾンによるレアアースの水和数の増加により水溶液側に移行しやすくなったためと考えられる。

1. 研究目的

レアアースは, 我が国のハイテク産業の発展には欠かすことができない元素であるが, その全量を海外からの輸

入に頼っているため, 供給国の輸出制限により価格が高騰し, 安定的な調達に困難となった出来事は記憶に新しい。つまり, 長期に亘る安定的な調達のためには, 新たな

供給源の確保が必要である。

近年、南鳥島周辺の泥質堆積物には数千 ppm 以上のレアアースが含まれていることが明らかとなった⁽¹⁾。レアアース泥は、資源小国といわれる我が国にとって非常に魅力的な海洋鉱物資源となる可能性があるが、次の解決すべき課題が残ったままである⁽²⁾。

課題(1)レアアース泥の濃集帯の分布状況が明瞭でないこと。

課題(2)水深 4,000~6,000 m の深海底からの採泥・揚泥技術が確立できていないこと。

課題(3)資源開発による環境影響の及ぶ範囲の予測が難しいこと。

最近では、音波を使った地形探査技術により、南鳥島周辺のマンガンジュールの濃集帯の分布状況が明らかとなってきた。マンガンジュールの生成機構として、海水に含まれるマンガンを鉄等を経由する機構の他にレアアース泥から溶け出したマンガンを鉄等から生じる経路の存在も推測されている。加えて、海水に溶存したレアアースは鉄に捕捉され沈殿する性質を持つ。結果として、レアアース泥とマンガンジュールの分布はかなり重なっている。以上のことから、音波を使った地形探査技術により、課題(1)に対する取り組みはうまく進むものと思われる。

他方、課題(2)を克服するために、深海の石油開発で実用化されている採掘技術の転用が想定されているが、現状では、水深 3,000 m 程度までしか対応できていない。マンガンジュールやレアアース泥の資源化には少なくとも水深 4,000~6,000 m にある泥質堆積物の採泥と揚泥技術の開発が新たに必要となる。これには長期に亘る研究開発に取り組む必要があり、また、開発に成功したとしても採泥と揚泥には莫大な費用が掛かるものと思われる。従って、課題(3)に掛かるコストをできる限り抑えることが望まれる。

そこで、我々は、泥質堆積物の揚泥後、船上で回収した泥からレアアースを直ちに溶離させる基盤技術の開発に挑戦した。開発する基盤技術は採泥と揚泥を行いながら、レアアース泥からレアアースを回収し、残った泥は再度海底に戻すことから、資源開発による環境影響を最小限に留め、且つ基地までの運搬コストの大幅な低減が期

待できる。

上記の基盤技術の開発には、泥(粘土鉱物)の層間を拡張させたり、イオン交換基を壊したりして、イオン交換基や層間に捕捉されたレアアースを水溶液側に追い出す必要があるが(Fig. 1)、オゾンには土壤中の粘土鉱物と金属イオンの水和環境を劇的に変化させる能力がある可能性を見出しており、オゾンと陽イオンと陰イオンを組み合わせた技術により克服できるものと考えている⁽³⁾。

結果として、レアアースの溶出に希塩酸や希硫酸等を用いる必要がなくなり、レアアース溶出液の管理が容易くなるはずである。また、オゾンは無声放電させた空間に酸素(空気でも可能)を供給することで容易に準備できる。さらには、 Na^+ 、 K^+ 等の陽イオンと Cl^- 等の陰イオンは、現地の海水から精製することも可能である。

以上のことから、本研究では、「溶存オゾン存在下におけるレアアース泥に対して、どの元素がどの程度で、どのような吸着機構で泥に取り込まれ、そして、それらの元素から、どの元素がどの程度で、どんな脱離機構で泥から溶出するのかを解明すること」を目標とした。

2. 研究方法

2.1 試薬等

レアアースとして、Pm を除く 14 種類のランタノイドを使用した。これらの金属塩に関する情報は Table 1 に整理した。リン酸三カルシウム(メーカー: 富士フイルム和光純薬株式会社、純度: 98.0-103.0 % (但し、乾燥させた試料を $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ として計算した)を模擬泥として用いた。

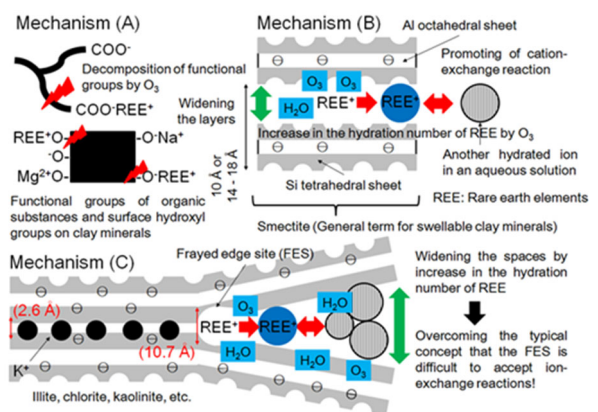


Fig. 1 Estimated diagrammatic illustration of elution mechanisms of rare earth elements in organic substances and clay minerals

Table 1. Conditions of lanthanoid nitrates used in this study.

Metal ion	Metal source	Purity / %	Manufacturer
La	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	> 99.0	Kanto
Ce	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	> 98.0	Wako
Pr	Pr(NO ₃) ₃ ·nH ₂ O	> 99.9	Wako
Nd	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	≥ 99.5	Wako
Sm	Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	≥ 99.5	Wako
Eu	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	≥ 99.95	Kanto
Gd	Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	≥ 99.5	Wako
Tb	Tb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	≥ 99.95	Kanto
Dy	Dy(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	≥ 99.95	Kanto
Ho	Ho(NO ₃) ₃ ·nH ₂ O	≥ 99.5	Wako
Er	Er(NO ₃) ₃ ·nH ₂ O	≥ 99.5	Wako
Tm	Tm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	≥ 99.9	Strem Chemicals
Yb	Yb(NO ₃) ₃ ·nH ₂ O	≥ 99.9	Wako
Lu	Lu(NO ₃) ₃ ·nH ₂ O	≥ 99.5	Wako

前述のリン酸三カルシウムは塩基性塩を一部含み、組成はほぼヒドロキシアパタイト($\{Ca_3(PO_4)_2\}_3 \cdot Ca(OH)_2$)である。アルカリ金属塩(Li, Na, K)およびアルカリ土類金属塩(Mg, Ca, Sr, Ba)は、塩化物塩と酢酸塩を使用した。それらの金属塩に関する情報は **Table 2** に纏めた。また、比較研究のために用いた酢酸(純度: 99.7 %以上)は、富士フイルム和光純薬株式会社製であった。塩酸(濃度: 35.0-37.0 wt%)は富士フイルム和光純薬株式会社から購入した。各種分析計で使用する試薬はできる限り高純度のものを選定した。酸素ガス(純度: 99.5 %以上)と窒素ガス(純度: 99.9 %以上)は株式会社シマキユと株式会社カネコ商会からそれぞれ入手した。オゾンガスはエコデザイン株式会社製 ED-OG-R6 型オゾン発生器を使って製造した。超純水は超純水製造装置(Milli-Q Integral 3, Merck)を使って準備した。

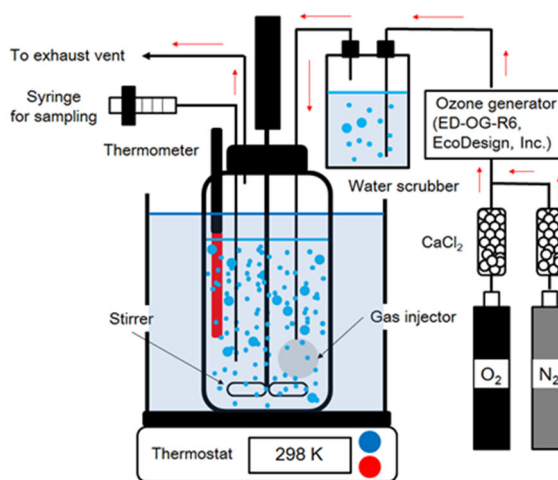
2.2 リン酸三カルシウムのオゾン酸化実験

リン酸三カルシウムのオゾン酸化実験を行うため、**Fig. 2** に示した半回分式反応装置を組み立てた。反応器はホウケイ酸ガラス製である。反応容器にリン酸三カルシウム 10 g と 1.0 L ($L = dm^3$) の超純水を加えた。保持温度 298 K、攪拌速度 150 rpm の PTFE 被覆攪拌棒を使って水溶液を

Table 2. Conditions of alkali metal and alkali earth metal chlorides and acetates used in this study.

Metal ion	Metal source	Purity / %	Manufacturer
Li	LiCl	≥ 99.0	Wako
Li	CH ₃ COOLi	≥ 98.0	Wako
Na	NaCl	≥ 99.5	Nacalai
Na	CH ₃ COONa	≥ 98.5	Nacalai
K	KCl	≥ 99.5	Nacalai
K	CH ₃ COOK	≥ 97.0	Nacalai
Mg	MgCl ₂	≥ 98.0	Nacalai
Mg	(CH ₃ COO) ₂ Mg	≥ 99.0	Nacalai
Ca	CaCl ₂	≥ 99.9	Nacalai
Ca	(CH ₃ COO) ₂ Ca	≥ 99.0	Nacalai
Sr	SrCl ₂	≥ 99.0	Nacalai
Sr	(CH ₃ COO) ₂ Sr	≥ 99.0	Nacalai
Ba	BaCl ₂	≥ 99.9	Nacalai
Ba	(CH ₃ COO) ₂ Ba	≥ 99.0	Nacalai

混合した後、250 mL / min の流量でオゾンガスを吹き込むことにより実験を開始させた。ポリプロピレン製シリンジを使って一定時間毎に試料を回収した。一回当たりの回収量は 10 mL とした。リン酸三カルシウムと水溶液の分離には遠心分離機(H-36α, KOKUSAN)を使用した。その際の回転速度を 3,500 rpm、保持時間を 10 分とした。回収した試料中に含まれるリン酸イオン濃度はイオンクロマトグラフ(IC-2001, TOSOH)により算出した。

**Fig. 2** Apparatus for adsorption-desorption experiments of rare-earth elements

溶離液の組成は 0.2 mM NaHCO₃, 15 mM H₃BO₃, 及び 6.0 mM Na₂B₄O₇ である。流速は 0.8 mL/min とした。分離カラムは TSKgel SuperIC-Anion を使用した。カラム保持温度は 313 K とした。また、試料中に溶存するカルシウム濃度は原子吸光光度計 (AAS, AA-6200, Shimadzu) を使って測定した。

2.3 レアアースのオゾン酸化実験

自作した半回分式反応装置 (Fig. 2) を使ってレアアースのオゾン酸化実験を行った。各レアアース濃度が 10 ppm (ppm = mg/L) となるように超純水 1.0 L に添加した。各レアアースの初期濃度は誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS, 7700x, Agilent) によって確認した。ここでも保持温度は 298 K 及び攪拌速度は 150 rpm とした。レアアース水溶液を常に攪拌しながら、250 mL/min の流量でオゾンガスを吹き込み、反応を開始させた。一定時間毎の試料の回収はポリプロピレン製シリンジを使って行った。一回当たりの回収量は 10 mL とした。また、オゾン酸化によるレアアース沈殿物の生成を想定し、濃度測定試料の調製の前に遠心分離操作を行い沈殿物の除去を試みた。回収した試料中に含まれるレアアース濃度は ICP-MS によって測定した。1wt% HNO₃ を使って 1,000 倍希釈し、ICP-MS の測定試料とした。

2.4 リン酸三カルシウムとレアアースとの間の吸着挙動

Fig. 2 に記載された半回分式反応装置を用いてリン酸三カルシウムとレアアースとの間の吸着挙動を調べた。レアアースの濃度を全て 10 ppm に調整し、水溶液の体積を 100 mL とした。保持温度は 298 K, 攪拌速度は 150 rpm に設定した。ここではオゾンガスではなく、レアアースの吸着脱離反応に関与しない窒素ガスを容器内に吹き込み、実験を開始した。窒素ガス流量は 250 mL/min とした。一定時間毎に対する試料の回収は行わなかった。反応時間は 24 時間とした。固液分離操作は遠心分離機を使った。これまでと同様に ICP-MS を使って回収した試料中に含まれるレアアース濃度を算出した。

2.5 リン酸三カルシウムとレアアースとの間の吸着挙動に対するアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の添加効果

リン酸三カルシウム (100 mg) とレアアース (10 ppm) を含む水溶液 100 mL にアルカリ金属塩 (LiCl, NaCl, KCl) 及びアルカリ土類金属塩 (MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂) を添

加し、Fig. 1 に記載したレアアース溶離機構 (B, C) から得られる効果の確認を試みた。検討された塩化物塩の濃度範囲は $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ M とした。その他の実験条件と操作手順は 2.4 節と同じである。

2.6 リン酸三カルシウムとレアアースとの間の吸着挙動に対する塩化物塩及び酢酸塩の添加効果

リン酸三カルシウム (100 mg) とレアアース (10 ppm) との間の吸着挙動に対する対イオンの役割を調べるために、塩化物塩と酢酸塩 (Table 2) をそれぞれ添加した水溶液 (100 mL) を準備した。検討された酢酸塩の濃度範囲は $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ M であった。さらに、リン酸三カルシウムに取り込まれたレアアースの陽イオン選択性を検討した。その際の各金属塩の濃度は 1.0×10^{-1} M とした。その他の実験条件と操作手順は 2.4, 2.5 節で記載したものと同一である。また、塩化物塩の添加実験の結果は 2.5 節で得られたものを活用した。

2.7 模擬レアアース泥からのレアアースの分離

オゾンとカルシウム塩化物塩あるいは酢酸塩を併用した溶離技術を使って、模擬レアアース泥からのレアアースの分離を試みた。初めに、Fig. 2 の反応容器にリン酸三カルシウム 500 mg, レアアース 10 mg, 及び 1.0 L の超純水を加え、模擬レアアース泥を作製した。攪拌機を使って水溶液を懸濁させた後、オゾンガス (流量: 250 mL/min) を吹き込み、実験を開始した。反応温度、攪拌速度、反応時間はそれぞれ 298 K, 150 rpm, 及び最大 5 時間とした。ポリプロピレン製シリンジを使って 1 時間毎に試料 10 mL を回収した。遠心分離機を使用し模擬レアアース泥と水溶液を分離した。回転速度を 3,500 rpm, 保持時間を 5 分とした。レアアース濃度の算出には ICP-MS を使用した。

3. 研究結果および考察

3.1 リン酸三カルシウムのオゾン酸化実験

オゾンは化合物を酸化し、親水性がより高い化合物に転化させる場合がある⁽⁴⁾。例えば、 $O_3 + MnO_2 + 2OH^- \rightleftharpoons O_2 + MnO_4^{2-} + H_2O$ (E^0 (酸化還元電位) = 1.47 (V)) がある。また、ピロリドン誘導体のオゾン酸化も同様に、より親水化した *N*-alkylsuccinimide や *N*-acyl-2-pyrrolidone などが生成する⁽⁵⁾。それゆえ、オゾンがリン酸三カルシウムに与える影響について調べる必要がある。Fig. 2 の半回分式反応装置を用いてリン酸三カルシウムのオゾン酸化実験を行った結果、反応時間 10 時間においても、リン酸三

カルシウムはほとんど溶解しないことがわかった (Fig. 3)。加えて、pH も変化しないことがわかった (Fig. 3)。また、Hoinge らが報告した二次の反応速度定数を基にすると⁽⁶⁾、極微量溶解したリン酸三カルシウムのオゾンに対する反応性もかなり低いと考えられた。

3. 2 レアアースのオゾン酸化実験

溶存したレアアースに対するオゾンの影響について議論した文献は見当たらなかった。そこで、オゾンとレアアースの酸化還元電位に基づき^(6, 7)、溶存オゾン水溶液中のレアアースの酸化数を予測した。纏めた結果を Table 3 に示した。オゾンは金属や二価のレアアースを三価のレアアースに酸化するが、四価のレアアースは生成しづらいことが予想された。半回分式反応装置 (Fig. 2) を使ってレアアースのオゾン酸化実験を行った結果、10 時間後も Ce 以外のレアアースは溶存形態を保持することがわかった (Fig. 4)。おそらく、三価のレアアースイオンとして存在しているものと思われる。一方、Ce はオゾンと反応し不溶性物質に転化したことがわかった。オゾン処理によるレアアース水溶液の pH 上昇は確認されなかったことから、Table 3 の反応式(3)が進行したものではないと考えられた。しかしながら、オゾン処理後、僅かな pH の低下が見られたことから、 $O_3 + Ce^{3+} + H_2O \rightleftharpoons O_2 + CeO_2 + 2H^+$ のような反応が起こったのかもしれない。

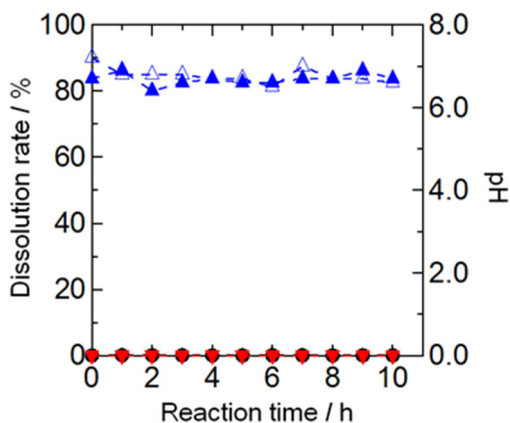


Fig. 3. Effect of O_3 on $Ca_3(PO_4)_2$ in aqueous solutions. $Ca_3(PO_4)_2 = 10$ g. Temp. = 298 K. Ozone partial pressure = 6.3×10^{-1} kPa. Gas flow rate = 250 ml/min. Stirring speed = 150 rpm. \circ : Ca, \bullet : Ca (O_3), ∇ : P, \blacktriangledown : P (O_3), \triangle : pH, \blacktriangle : pH (O_3)

Table 3. The standard electrode potentials chemical equations between O_3 and rare earth elements.

Chemical reaction (1): $3O_3 + 3H_2O + 2REEs \rightleftharpoons 3O_2 + 6OH^- + 2REEs^{3+}$								
E^0/V								
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb
8.46	8.40	8.42	8.36	8.30	8.32	7.70	8.30	8.32
Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y		
8.30	8.38	8.34	8.34	8.16	8.32	8.46		
Chemical reaction (2): $O_3 + H_2O + 2REEs^{2+} \rightleftharpoons O_2 + 2OH^- + 2REEs^{3+}$								
E^0/V								
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb
(7.4)	(7.6)	(6.6)	6.4*	(6.4)	4.3	1.9	(9.0)	(8.6)
Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y		
6.2*	(7.0)	(7.4)	5.8*	3.3	-	-		
Chemical reaction (3): $O_3 + H_2O + 2REEs^{3+} \rightleftharpoons O_2 + 2OH^- + 2REEs^{4+}$								
E^0/V								
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb
-	-2.1	(-5.5)	(-7.9)	(-8.5)	(-9.1)	(11.5)	(4.5)	(5.3)
Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y		
(8.7)	(11.1)	-10.9	-10.9	-12.9	-15.7	-		
Chemical reaction (4): $3O_3 + 6H^+ + 2REEs \rightleftharpoons 3O_2 + 3H_2O + 2REEs^{3+}$								
E^0/V								
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb
11.0	10.9	10.9	10.9	10.8	10.8	10.2	10.8	10.8
Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y		
10.8	10.9	10.8	10.8	10.7	10.8	11.0		
Chemical reaction (5): $O_3 + 2H^+ + 2REEs^{2+} \rightleftharpoons O_2 + H_2O + 2REEs^{3+}$								
E^0/V								
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb
8.27	8.47	7.47	7.27	7.27	5.17	2.75	9.87	9.47
Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y		
7.07	7.87	8.27	6.67	4.17	-	-		
Chemical reaction (6): $O_3 + 2H^+ + 2REEs^{3+} \rightleftharpoons O_2 + H_2O + 2REEs^{4+}$								
E^0/V								
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb
-	-1.3	-4.3	-7.3	-7.3	-8.3	-10.3	-13.3	-4.3
Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y		
-	-	-	-	-	-	-		
7.93	10.33	10.13	10.13	12.13	14.93			

The values in parentheses were estimated. The symbol of * means that the values were obtained in tetrahydrofuran. Rare earth elements are abbreviated as REEs.

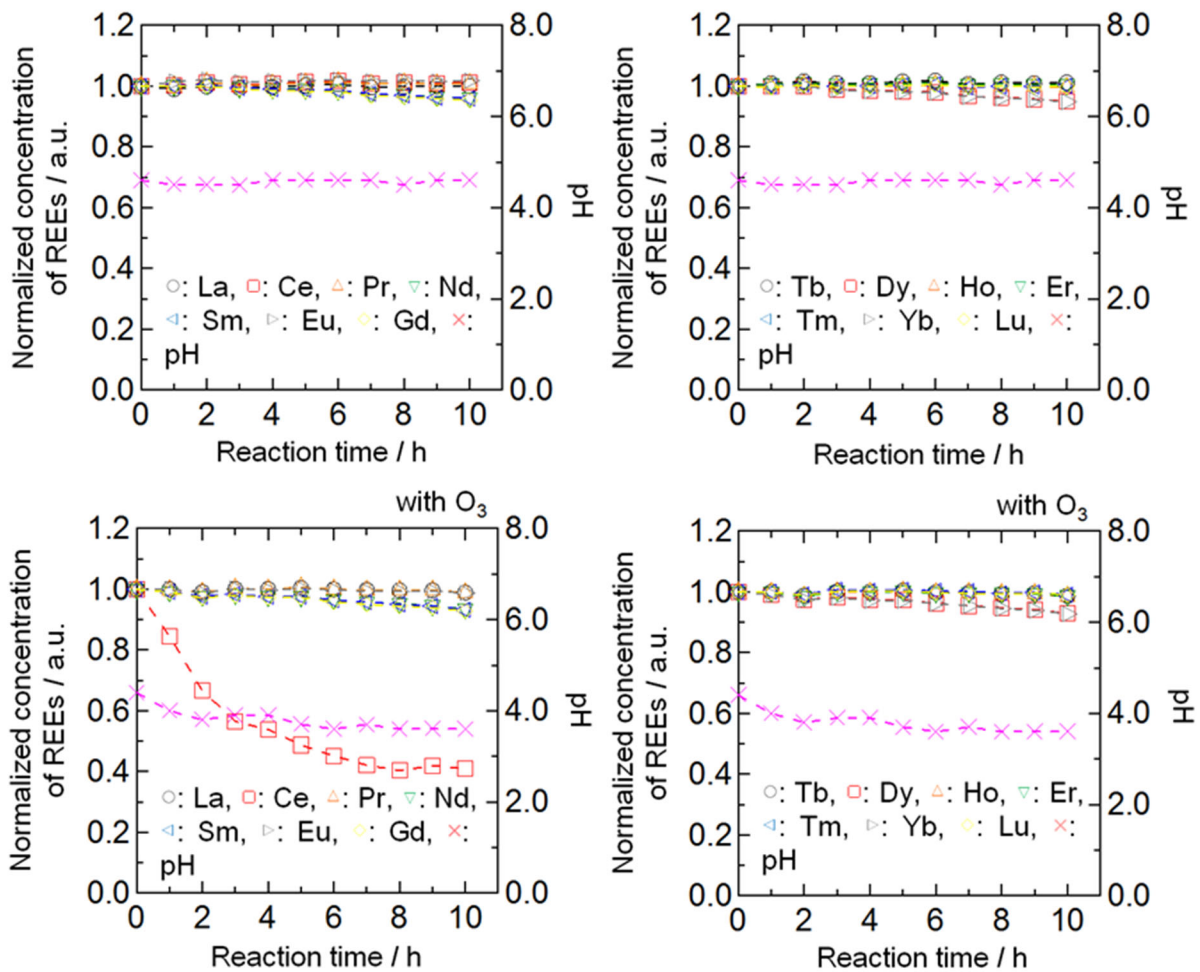


Fig. 4. Effect of O₃ on rare earth elements in aqueous solutions. REEs = 10 mg. Temp. = 298 K. Ozone partial pressure = 6.3 × 10⁻¹ kPa. Gas flow rate = 250 ml/min. Stirring speed = 150 rpm.

3.3 リン酸三カルシウムとレアアースとの間の吸着挙動

レアアースに対するリン酸三カルシウムの吸着能力の経時変化を追跡した結果、**Fig. 5** に示されたように、反応時間 10 時間を過ぎても吸着平衡に達することはなかった。また、全てのレアアースの吸着挙動はよく類似していた。さらに、リン酸三カルシウムの添加量を 100 mg から 500 mg に増加させるとレアアースの吸着量もそれに伴って増加することがわかった。吸着実験前後の pH に大きな変化はなかった。この段階では、レアアースがリン酸三カルシウムに化学吸着しているのかどうかはわからなかった。

3.4 リン酸三カルシウムとレアアースとの間の吸着挙動に対するアルカリ金属塩とアルカリ土類金属塩の添加効果

3.3 節から得られた結果では、リン酸三カルシウムとレアアースとの間の吸着現象が物理的なものか、あるいは化学的なものかどうかはわからなかった。そこで、前述の吸着反応が化学吸着であることを検証するために、アルカリ金属塩とアルカリ土類金属塩を添加し、リン酸三カルシウムに吸着したレアアースとのイオン交換反応を試みた。その結果、1.0 × 10⁻¹ M 以上の添加量でリン酸三カルシウムに吸着するレアアースの割合を半分程度に抑えることがわかった(**Fig. 6**)。この結果はリン酸三カルシウムとレアアースとの間の吸着現象が化学的にコントロールされていることを支持している。

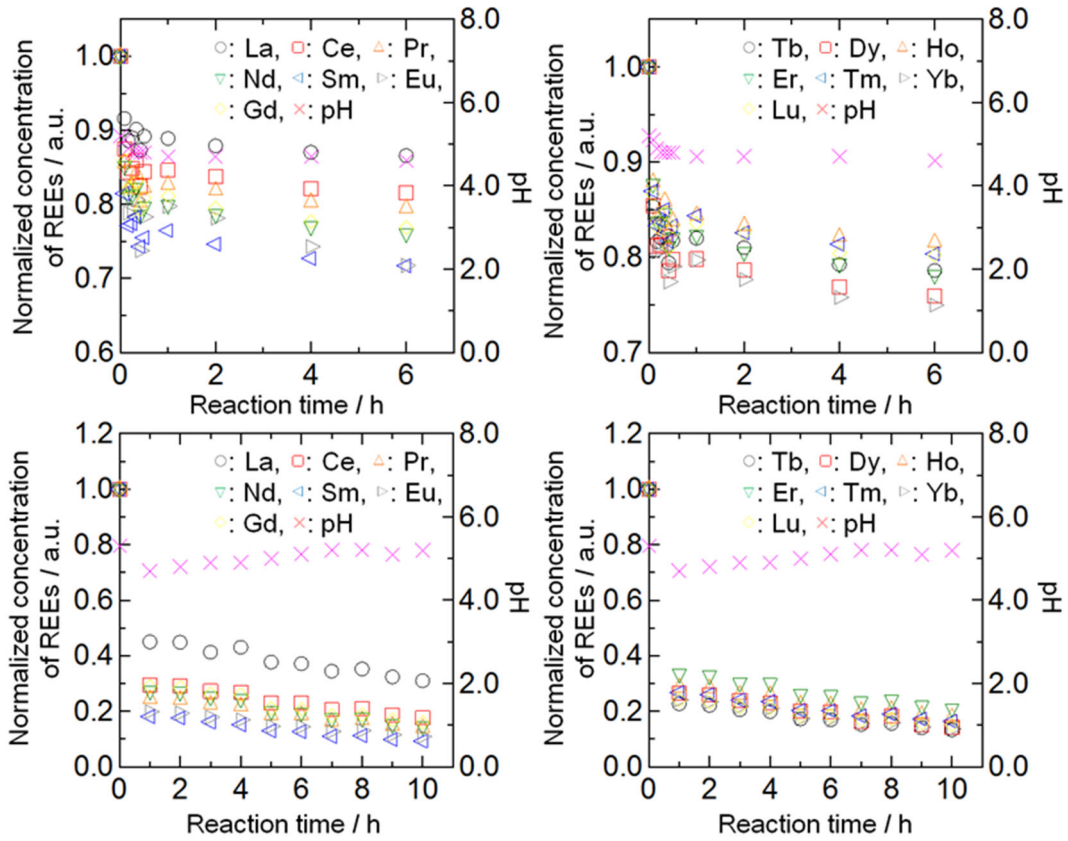


Fig. 5. Adsorption behavior of rare earth elements on $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in aqueous solutions. REEs = 10 mg. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ = 100 mg (upper) and 500 mg (lower). Temp. = 298 K.

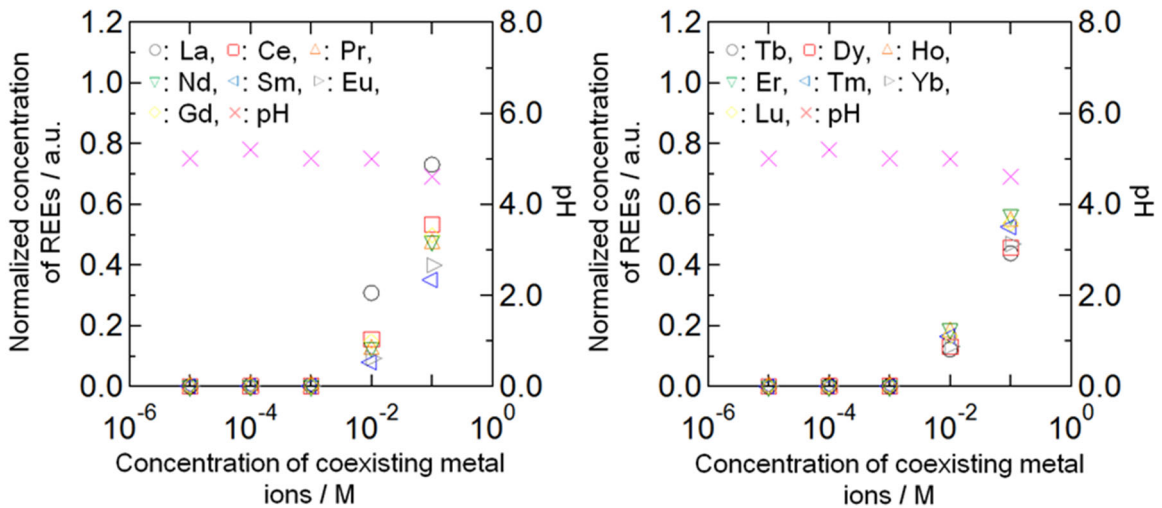


Fig. 6. Adsorption behavior of rare earth elements on $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in an aqueous solution containing Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Sr(II), and Ba(II) ions. REEs = 10 ppm. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ = 100 mg. Temp. = 298 K. Chloride salts were used as metal sources.

3.5 リン酸三カルシウムとレアアースとの間の吸着挙動に対する塩化物塩と酢酸塩の添加効果

Fig. 6 からわかるように、0.1 M のアルカリ金属塩とアルカリ土類金属を添加でもレアアース全量の溶出は達成で

きなかった。従って、塩化物イオンと比較して三価のレアアースと錯体を形成しやすい酢酸イオンを用いて (Fig. 7)⁽⁸⁾、リン酸三カルシウムに吸着したレアアースの溶出率向上を試みた。その結果、リン酸三カルシウムに吸着するレア

ースの割合が 20-30 %程度に抑制されることがわかった (Fig. 8)。加えて、リン酸三カルシウムに吸着したレアアースに対する金属イオンの選択性を調べた結果、アルカリ金属イオンよりもアルカリ金属イオンの添加の方がレアアースの溶出率を向上させることがわかった (Fig. 9)。これは陽イオンの価数の違いによる影響と考えられる。以上より、工学的応用の観点からレアアースの溶出にはストロンチウム塩やバリウム塩でなくカルシウム塩を使用する。

3.6 模擬レアアース泥からのレアアースの分離

3.1 から 3.5 節までの実験結果を基にして、オゾンとカルシウム塩(塩化物塩と酢酸塩)を組み合わせた手法を用いて模擬レアアース泥からのレアアースの分離を検討した。その結果を Fig. 10 に示す。オゾンと塩化カルシウムを組み合わせた場合、60%程度の溶出率の向上を確認した。これはオゾン処理によりレアアースの水和数が増加した結果、レアアースが水溶液側に移行しやすくなったためと考えられる。一方、オゾンと酢酸カルシウムを併用した場合も同程度の溶出率の向上が見受けられたが、レアアースの錯体形成による溶出率の促進効果は確認できなかった。レアアースの酢酸錯体がオゾン酸化により分解し、レアアースの一部が酸化物に転化したことが原因と思われる。

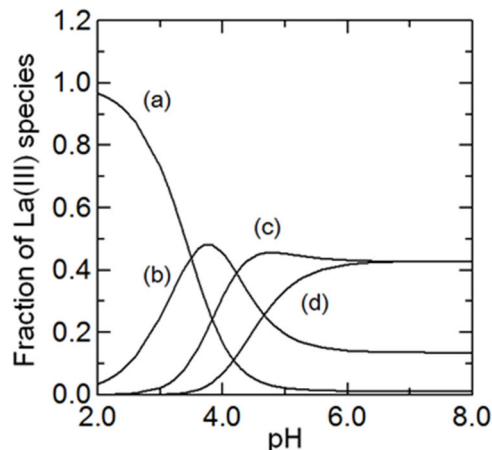


Fig. 7. Distribution diagram of La(III) species as a function of pH at 298 K. The stability constants between La^{3+} and CH_3COO^- are reported by Robert M. Smith and Arthur E. Martell in 1989. (a): La^{3+} , (b): $\text{CH}_3\text{COOLa}^{2+}$, (c): $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{La}^+$, (d): $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{La}$. The acid dissociation constant of acetic acid ($\text{p}K_a = 4.56$) is considered in this estimation but the equilibrium reaction of $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ is excluded. Ionic strength = 0.1. $[\text{Acetate}]_T = [\text{Ca}]_T = 2.0 \times 10^{-1} \text{ M}$. $[\text{La}]_T = 7.2 \times 10^{-5} \text{ M}$. The used stability constants were referred from ref. (8).

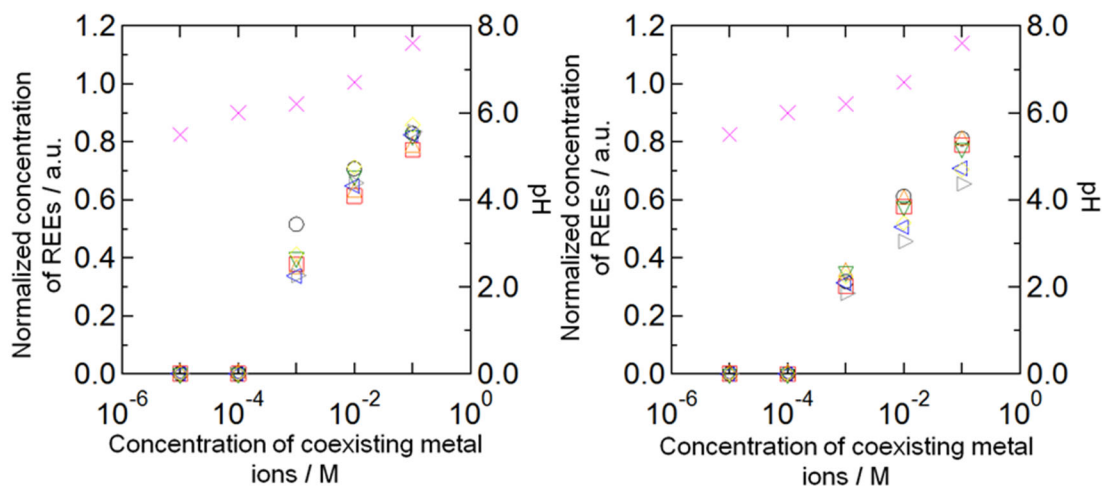


Fig. 8. Adsorption behavior of rare earth elements on $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in aqueous solutions containing Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Sr(II), and Ba(II) ions. REEs = 1 mg. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ = 100 mg. Temp. = 298 K. Acetates were used as metal sources. \circ : La, \square : Ce, \triangle : Pr, ∇ : Nd, \triangleleft : Sm, \triangleright : Eu, \diamond : Gd, \times : pH (left), \odot : Tb, \square : Dy, \triangle : Ho, ∇ : Er, \triangleleft : Tm, \triangleright : Yb, \diamond : Lu, \times : pH(right)

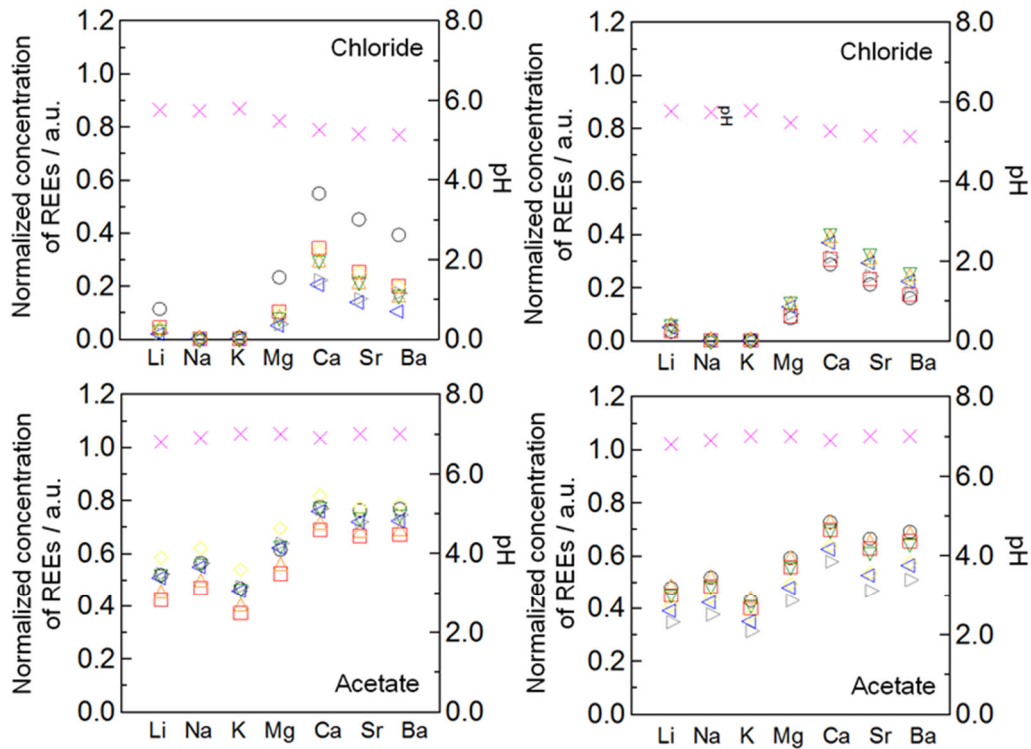


Fig. 9. Adsorption behavior of rare earth elements on $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in an aqueous solution containing Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Sr(II), or Ba(II) ions. REEs = 10 ppm. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ = 100 mg. Temp. = 298 K. \circ : La, \square : Ce, \triangle : Pr, ∇ : Nd, \triangleleft : Sm, \triangleright : Eu, \diamond : Gd, \times : pH (left), \circ : Tb, \square : Dy, \triangle : Ho, ∇ : Er, \triangleleft : Tm, \triangleright : Yb, \diamond : Lu, \times : pH(right)

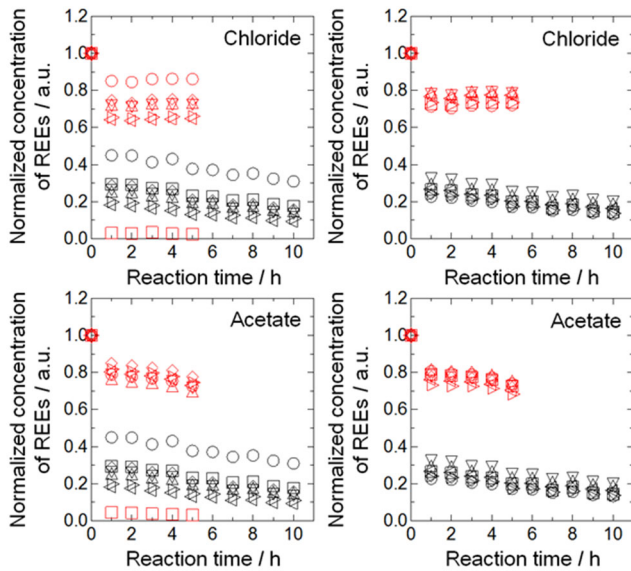


Fig. 10. Adsorption behavior of REEs on $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in an aqueous solution with or without CaCl_2 or $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$. REEs = 10 ppm. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ = 500 mg. Temp. = 288 K (with O_3) and 298 K (without O_3). Flow rate = 500 mL / min. Ozone partial pressure = 6.3×10^{-1} kPa. \circ : La, \square : Ce, \triangle : Pr, ∇ : Nd, \triangleleft : Sm, \triangleright : Eu, \diamond : Gd (with O_3) (left), \circ : La, \square : Ce, \triangle : Pr, ∇ : Nd, \triangleleft : Sm, \triangleright : Eu, \diamond : Gd (without O_3) (left), \circ : Tb, \square : Dy, \triangle : Ho, ∇ : Er, \triangleleft : Tm, \triangleright : Yb, \diamond : Lu (with O_3) (right), \circ : Tb, \square : Dy, \triangle : Ho, ∇ : Er, \triangleleft : Tm, \triangleright : Yb, \diamond : Lu (without O_3) (right)

4. 今後の課題

レアアース泥からレアアースを回収するため、オゾンと塩化カルシウムを組み合わせたレアアース溶出技術を開発した。開発した溶出技術は、希塩酸や希硫酸を使わずに泥とレアアースを固液分離することから、レアアースが取り除かれた泥をそのまま海底に戻すことができる。それゆえ、資源開発による環境影響を最小限に留め、且つ基地までの運搬コストの大幅な低減が期待できる新しいレアアース溶出技術である。しかしながら、新しい学術的知見の検証や工学的応用に対して少なくとも解決すべき次の課題が残っている

課題(1): 溶存オゾン存在下におけるレアアースの水和状態の検討が不十分である。たとえ中性領域でもオゾンの自己分解反応はそれほど遅くはないので、アルカリ金属やアルカリ土類金属イオンを含め、レアアースの水和数の変化を直接的に捉えることはかなり難しいと思われるが、間接的でも何らかの形で実証する必要がある。

課題(2): 現状では, レアアース 10 mg の溶出には少なくとも 0.1 M 以上の塩化カルシウム溶出液が 1,000 mL 程度必要となるので, 溶出液及び塩化カルシウムの使用量の大幅な削減が求められる。その際には半回分式反応装置だけではなく, 流通式反応装置を用いた検討も必要となる。

課題(3): リン酸カルシウム以外に, マイクロマンガンノジュール, 十字沸石(フィリップサイト), 石英, 及びその他鉱物(イライト, クロライト, スメクタイト, あるいはカオリナイト)などの海底鉱物も存在する。また, レアアース泥自身も鉄, マンガン, ウランなどの不純物を含んでいる⁹⁾。これらの鉱物や不純物に対するレアアースの溶出挙動やそれらと鉱物や不純物の化学構造との関連性も調べる必要がある。

5. 文 献

- (1) Yasuhiro Kato, Koichiro Fujinaga, Kentaro Nakamura, Yutaro Takaya, Kenichi Kitamura, Junichiro Ohta, Ryuichi Toda, Takuya Nakashima, and Hikaru Iwamori, “Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements”, *Nature Geoscience*, 4, 535-539 (2011)
- (2) 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構「海洋鉱物資源の概要 / レアアース泥」, http://www.jogmec.go.jp/metal/metal_10_000012.html (Retrieved on May 25, 2021)
- (3) 立花 優, 野上 雅伸, 阿部 達雄, “粘土層間拡張現象を用いた高速イオン交換反応場の構築”, 第 34 回日本イオン交換研究発表会講演要旨集, p. 27 (2019)
- (4) Yu Tachibana, Tomasz Kalak, Masanobu Nogami, Masahiro Tanaka, “Combined use of tannic acid-type organic composite adsorbents and ozone for simultaneous removal of various kinds of radionuclides in river water”, *Water Research*, 182, 116032 (2020)
- (5) Yu Tachibana, Masanobu Nogami, Yuichi Sugiyama, Yasuhisa Ikeda, “Kinetic and mechanistic studies on reactions of pyrrolidone derivatives with ozone”, *Ozone: Science and Engineering*, 33(6), 470-482 (2011)
- (6) J. Hoigné, H. Bader, W. R. Haag, J. Staehelin, “Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-III. Inorganic compounds and radicals”, *Water Research*, 19(8), 993-1004 (1985)
- (7) Simon Cotton, Lanthanide And Actinide Chemistry(United States of America, New York, John Wiley & Sons, 2006), p. 28
- (8) Robert M. Smith, Arthur E. Martell, *Critical Stability Constants*, Volume 6: Second Supplement(United States of America, New York, Springer Science+Business Media, 1989), pp. 300-302
- (9) 高谷 雄太郎, 平出 隆志, 藤永 公一郎, 中村 謙太郎, 加藤 泰浩, “化学リーチングによるレアアース泥からのレアアース回収方法の検討 - レアアース泥の開発と工学的利用に向けて -”, *Journal of MMIJ*, 130(4), 104-114 (2014)

Development of High-Speed Ion Exchange Reaction Field
Using Swelling Phenomenon in Clay Interlayer
- For Practicable Separation Method of Rare Earth Elements
from Deep-Sea Mud -

Yu Tachibana^a and Masanobu Nogami^b

^aDepartment of Nuclear System Safety Engineering, Graduate School of Engineering,
Nagaoka University of Technology

^bDepartment of Electric and Electronic Engineering, Kindai University

Summary

In recent years, it has become clear that the pelitic sediments around Minamitorishima contain highly concentrated rare-earth elements (REEs). The pelitic sediments are called rare-earth rich mud and it may be a very attractive marine mineral resource for Japan, which is one of countries with few natural resources. However, we still have the following questions which should be solved.

Question (1): The distribution of rare-earth rich mud on the deep seabed is not clear.

Question (2): The technologies collecting and lifting the rare-earth rich mud from the deep seabed at a depth of 4,000 to 6,000 m have not been developed.

Question (3): It is difficult to predict the range of adverse environmental impacts caused by marine resource development.

We have challenged the development of basic technology to elute immediately REEs from the rare-earth rich mud after collecting and lifting the rare-earth rich mud from the deep seabed. This technology is based on the high-speed ion exchange reaction of REEs on the rare-earth rich mud using ozone and suitable cations and it contributes actively to solutions in Question (3). Therefore, the adsorption-desorption behavior of REEs on tricalcium phosphate which is a main constituent of mud has been examined in order to clear the elution promoting effect achieved by the combination of ozone and cation in this study.

The effect of ozone on tricalcium phosphate was examined in an aqueous solution. As a result, it was found that tricalcium phosphate can exist stably in a solid state. In addition, as a result of examining the influence of adding ozone into an aqueous solution containing REEs, it was found that ozone converts rare earth metals and divalent REEs into trivalent REEs. Moreover, the cation exchange reactions between REEs on the mud and alkaline earth metal ions in an aqueous solution were confirmed. This phenomenon indicates that the acetic acid complex of REEs can exist very stably in an aqueous solution, further improving the elution of REEs from tricalcium phosphate.

Based on the above results, the separation of REEs from simulated rare earth rich mud was carried out using the combinational method of ozone and calcium chloride. Predictably, the improvement in elution rate of REEs was clearly confirmed.