

海水中希少金属の捕集実験

STUDIES ON REAR METAL ADSORBENT IN SEAWATER

黒川 明¹・中澤直樹²・石田 洋³・林 正敏⁴

Akira KUROKAWA, Naoki NAKAZAWA, Hiroshi ISHIDA, Masatoshi HAYASHI

¹ (財) エンジニアリング振興協会 技術部海洋開発室 (〒105-0003 東京都港区西新橋 1-4-6)

² 正会員 工博 システム工学研究所株式会社 (〒158-0085 東京都世田谷区玉川田園調布 1-12-5)

³ 農修 株式会社環境総合テクノス (〒541-0052 大阪市中央区安土町 1-3-5)

⁴ 株式会社環境総合テクノス (〒541-0052 大阪市中央区安土町 1-3-5)

This paper summarizes the state of works have been studied by the Engineering Advancement Association of Japan and the results of the rear metal adsorbent experiments conducted in Okinotorishima-island and Iriomote-island. The adsorbents used in the experiments were developed by the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology in lithium and by the Japan Atomic Energy Agency in uranium. The results of adsorbent efficiency in both lithium and uranium were mainly presented in this paper.

Key Words: lithium, uranium, rear metal, seawater, adsorbent.

1. 研究の背景と目的

世界的な技術革新とハイテク化という産業構造の変化，地球温暖化に起因する化石燃料発電から原子力発電への電力供給シフト，BRICs 諸国の経済成長による資源需要の増大などにより，石油・天然ガスばかりではなく，鉄・銅・鉛・亜鉛といったベースメタル，バナジウム・リチウム・モリブデン・ウランといったレアメタルの世界的な需要が急拡大している．これらの資源は特定の国に偏在し，資源国の国家政策により生産・輸出が影響を受けやすく，また，少数の企業が生産していることから，輸入国である日本の長期的な安定供給が危ぶまれている．日本は国内で消費する希少金属のほぼ全量を輸入に依存していることから，中長期的な安定的資源調達を確保するためには，一部資源については国内での開発に目を向けるべきである．

一方，日本は世界第 6 位の排他的経済水域 (EEZ) を持ち，その海洋にはレアメタルやベースメタルが大量に賦存している．従来は陸上資源の価格に比べて海水から資源を回収した場合，価格が陸上の数倍から数十倍になると言われていた．しかし，表-1 に示すように近年の金属価格の急騰により，海水からの回収資源の経済性は陸上資源に大きく近づきつつある．従って，

海水中資源回収の技術開発を進め，長期的には海洋からの資源回収技術を確立することにより，産出国の不安定要因や需給変化の影響を最小限に抑えることができると考えられる．本研究は多くの資源を含む海水からレアメタルを選択的に捕集する技術の確立を目的として，西表島と沖ノ鳥島において捕集方法の基礎的実験を行ったものである．

表-1 数種のベースメタル，レアメタル価格の上昇率¹⁾

鉱種	2006. 7/2003. 7 上昇率
銅	+ 451 %
亜鉛	+ 404 %
鉛	+ 204 %
ニッケル	+ 302 %
タングステン	+ 348 %
モリブデン	+ 473 %
バナジウム	+ 353 %
インジウム	+ 425 %
ウラン	+ 400 %
注:ウランについては2007年に対2003年比+1,300%を記録した ²⁾ ．	

2. リチウムとウランの需給と海水中捕集研究

電池自動車や風力・太陽光発電の用途に向けて大型リチウムイオン電池の生産拡大が見込まれているリチウムについては、2050年までに現有埋蔵量の2倍以上の需要量となると予測されている³⁾。また、中国・インドで大規模な原子力発電建設計画が進められ、地球温暖化問題により原子力発電が再評価され建設再開への動きが強まっているウランについては、2010年から需要が供給を上回るとの予測が出されている⁴⁾。

海水中から有用希少金属を回収するための捕集技術は、リチウムについては(独)産業技術総合研究所四国センター・広島大学グループ^{5), 6), 7)}、ウランについては(独)日本原子力研究開発機構・電力中央研究所グループ^{8), 9), 10)}により研究が行われてきた。これらの研究により捕集材の開発、その吸着能力の向上や捕集方法の改良が重ねられた結果、現時点では国際的にも最先端の成果が得られている。

海水中のリチウム及びウランの資源量は、総量としては膨大であるが、その濃度は海水1トン中にリチウムで0.17グラム、ウランで0.0033グラム程度と極微量であることから、捕集効率の高い捕集材の開発と、大量の海水と捕集材との効率的な接触が必要となる。

3. 西表島と沖ノ鳥島における捕集実験

(1) 実験の目的

リチウムとウランについて、海底固定方式による捕集材係留方法の検討の他に、捕集材の海水中設置期間、捕集材設置水深、リチウム捕集材封入密度などが吸着量に与える影響について検討すべく実海域実験を実施した。海水中希少金属の経済性向上のためには、捕集材の係留方式を簡素にすることによって、捕集金属の生産コストを低減する必要性が既往研究により指摘されている。西表島での実験ではこのための方法として捕集材の海底固定方式を採用し、基礎的実験を行った。

(2) 実験海域

日本最南端の沖ノ鳥島と沖縄西表島において、リチウムとウランの捕集材を海中に設置した。前出の既往研究から、海水温度が高いほど捕集効率が高いとすることが明らかになっている。従って、実験海域は、日本EEZ内で高い海水温が期待できる沖ノ鳥島と実験の利便性を考慮して西表島とした。図-1に両島の位置を示す。沖ノ鳥島環礁と捕集材設置場所を写真-1、西表島における捕集材設置地点を写真-2に示す。沖ノ鳥島ではSEP (Self-elevated Platform) の支柱の水際(水深3m)、西表島では西表島網取地区沖合150m、水深約12m地点に設置した。



図-1 日本のEEZと沖ノ鳥島と沖縄西表島の位置

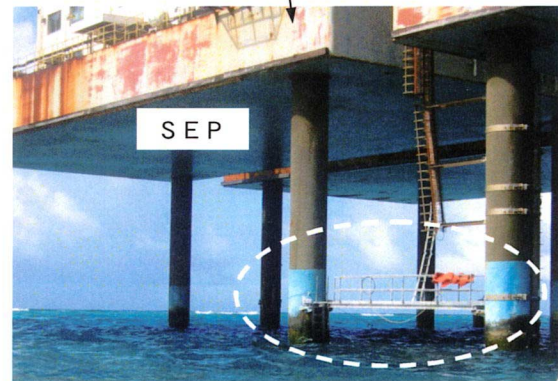


写真-1 沖ノ鳥島環礁(上)とSEP (Self-elevated Platform)の捕集材設置場所



写真-2 西表島における捕集材設置地点

(3) 捕集材と係留方法

本実験に使用したのは、リチウム捕集材（産業技術総合研究所四国センター提供）とウラン捕集材（日本原子力研究開発機構提供）である。

① リチウム捕集材：マンガン化合物を材料とするイオンふるい捕集材（写真-3左）

② ウラン捕集材：ポリエチレンを基材とするアミドキシム型捕集材（写真-3右），厚型不織布（繊維径 13 μ m，目付 50g/m²，厚み 1mm）

リチウム捕集材は 10mL，40mL，160mL の粒状捕集体をそれぞれ同一容量のナイロンメッシュ製のバッグに封入した捕集バッグを係留索に固定した（写真-3左）。ウラン捕集材は，結束バンドを用いて布状捕集材の上部と下部を係留索に固定した（写真-3右）。

西表島の水深 12m 地点に設置した係留系を図-2 に示す。吸着効率に及ぼす水深の影響を調べるためにリチウム捕集材とウラン捕集材を表層，中層，底層の水深別に 3 セット設置した。

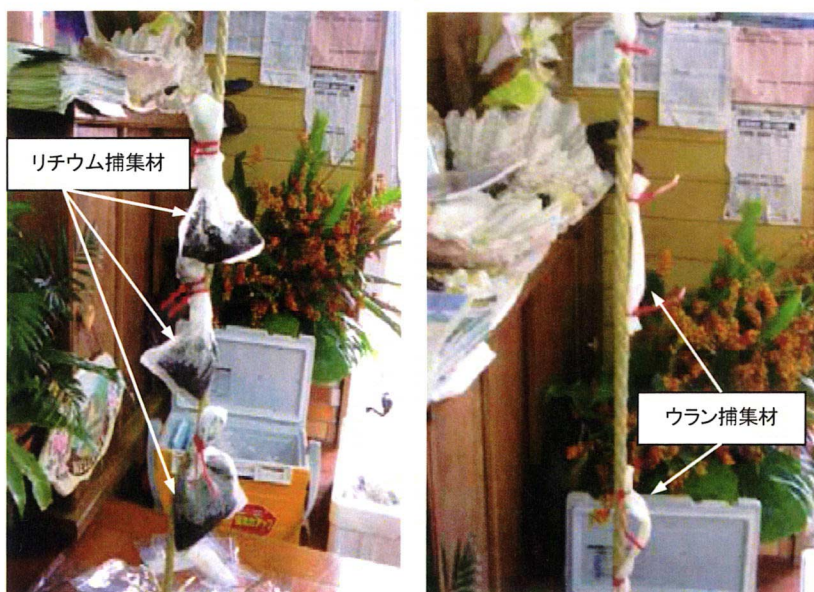


写真-3 西表島に設置したウラン捕集材（左）とウラン捕集材（右）

(4) 実験条件

沖ノ鳥島と西表島における実験条件を表-2 に示す。

a) 西表島

- ① 設置期間：設置期間を 4 日，8 日，14 日，28 日，58 日（当初予定は 56 日間であったが，波浪のため引き上げを 2 日延期した）に分けて捕集材を回収し，設置期間と吸着量の関係を調べた。
- ② 設置水深：最大水深 12m の海域において，海水面から鉛直下方に表層（3～4m），中層（6～8m），底層（9～11m）の 3 段階に捕集材を設置し，設置水深が吸着量に与える影響を調べた。
- ③ 水温：水深 1.5m と 6.5m 地点において水温は 22～26℃の間で変動し，双方に大きな差は見られ

なかった。

- ④ 流速：水深 5m での流速を計測した。従って，表層，中層，底層で流速が捕集量に与える影響は不明。

b) 沖ノ鳥島

- ① 設置期間：2007 年 5 月 26 日から 4 日間海中に設置した。設置ケースはこの 1 ケースのみ。
- ② 設置水深：最大水深 3m の地点において，水深 1～2m に捕集材を設置した。
- ③ 流速と水温：水深 1m での流速と水温を計測。

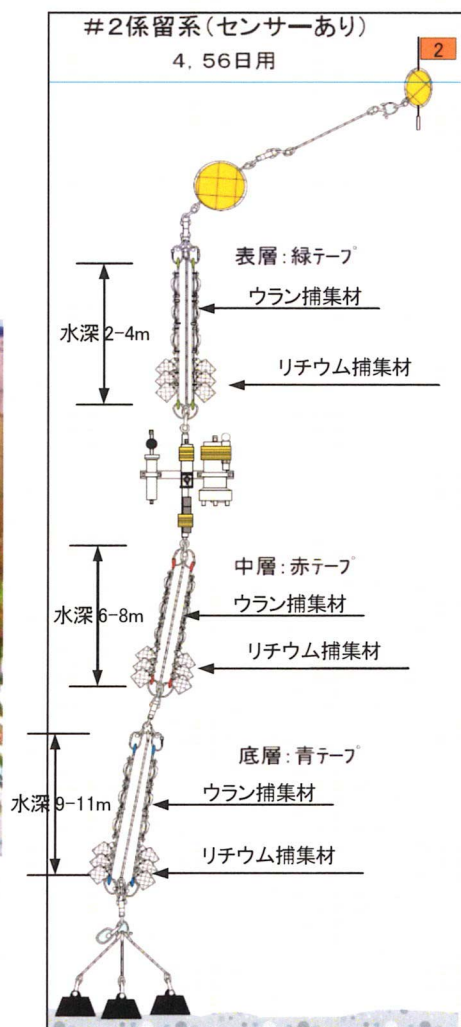


図-2 西表島に設置した係留系

(5) 実験結果と考察

a) 捕集材の係留方式

捕集材の海底固定の設置と回収はほぼ計画通りに実施することができた。海底固定用の錘の重量，先端ブイと中間ブイの容量と設置位置については，水深 12m の海域において想定した固定機能を発揮した。捕集材の固定方式についてはリチウムとウランともに，ロープへの直接固定であったが損傷は生じなかった。捕集材への海藻などの生物付着の影響については明らかにすべき今後の課題である。

表-2 西表島と沖ノ鳥島における海水中希少金属捕集の実験条件

設置場所	実験期間	設置地点最大水深	水温	流速
西表島	最大 58 日間 2007 年 11 月 21 日 ～2008 年 1 月 18 日	12m (表層 3-4m, 中層 6-8m, 底層 9-11m)	22～26℃ (計測は水深 1.5m と 6.5m)	水深 5m での平均 2.5 cm/sec, 最大 31.6 cm/sec
沖ノ鳥島	4 日間 2007 年 5 月 26 日 ～2007 年 5 月 30 日	3m (水深 1～2m に捕集材 を設置)	27～29℃ (計測は水深 1m)	水深 1m での平均 9.7cm/sec, 最大 39.1cm/sec
捕集材	リチウム捕集材：マンガン化合物を材料とするイオンふるい捕集材（産総研提供） ウラン捕集材：ポリエチレンを基材とするアミドキシム型捕集材（原研提供）．海中から引き 上げ後のウラン捕集材を写真-4 に示す．			
計測項目	海水温度，塩分濃度，クロロフィル，濁度，海水流速・流向			

b) 海水中設置期間の影響

西表島におけるリチウム吸着量と海水中設置期間の関係を図-3 に示す。a) 表層, b) 中層, c) 底層について、それぞれ 10mL, 40mL, 160mL の粒状リチウム捕集材を同一容量のナイロンメッシュ製のバッグに封入している。従って、160mL が最も密な状態である。縦軸はリチウム捕集材 1g 当たりのリチウム吸着量、横軸は海水中設置日数でそれぞれ 4 日目, 8 日目, 14 日目, 28 日目, 58 日目に引き上げたものである。

表層、中層、及び底層のいずれにおいても設置期間が長いほどリチウム吸着量は増加している。ただ、中層と底層において、吸着量がほぼ直線的に増加しているのに対して、表層の 14 日目までの吸着量の増加率は他の 2 層と比べて大きい。これは、表層においては波浪の影響により、捕集材と新鮮な海水の接触が促進されることによると考えられる。最大設置日数 58 日の吸着量については、各層の 10mL 数値は捕集材 1g 当たり 14～15mg であり、大きな違いは認められない。

西表島におけるウラン吸着量と海水中設置期間の関係を図-4 に示す。リチウムと同様に設置期間が長いほどウラン吸着量は増加するが、28 日間までは急激に増加し、それ以後 58 日まででは微増となっている。設置期間の増加に従って吸着量が増加する傾向は日本原子力

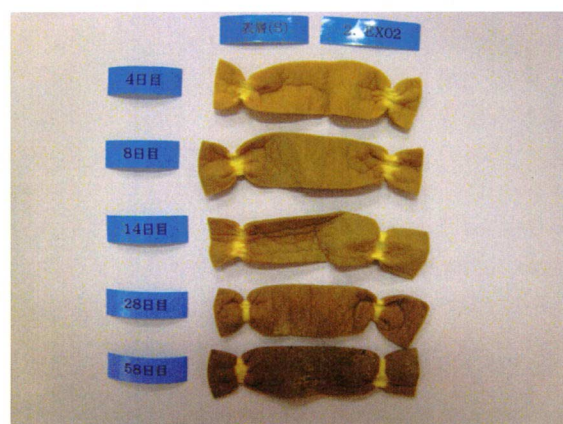


写真-4 海中から引き上げ後のウラン捕集材

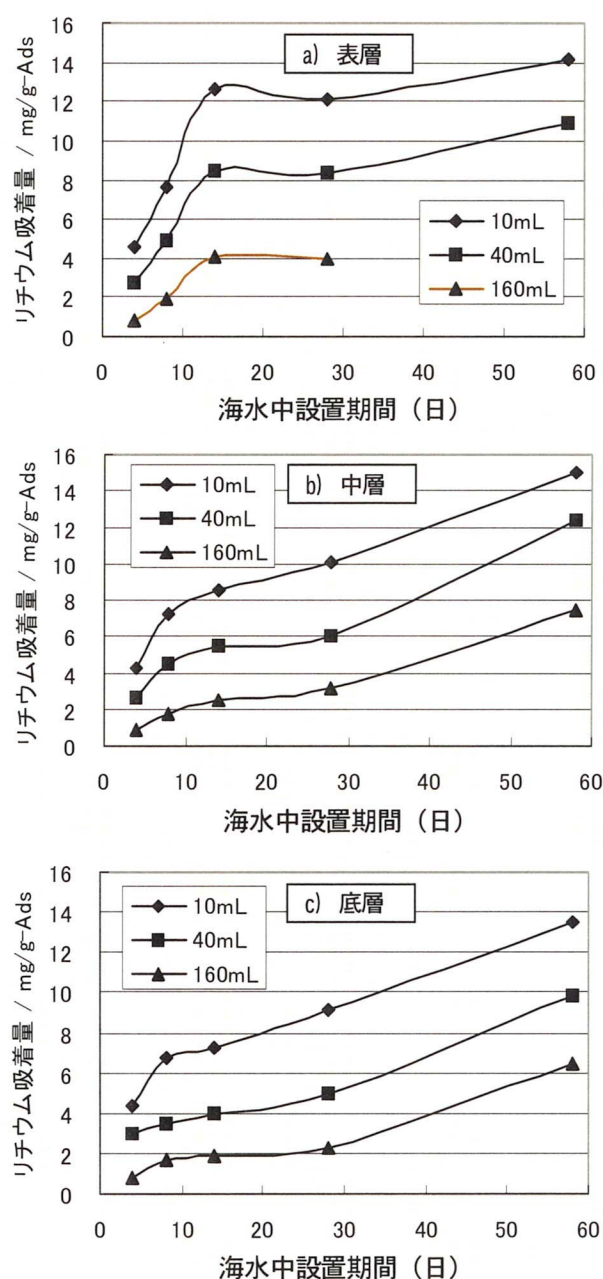


図-3 西表島のリチウム吸着量と海水中設置期間の関係：上から a) 表層, b) 中層, c) 底層

研究開発機構の実験結果¹⁰⁾と同様であるが、吸着量の絶対値は本結果が58日でウラン捕集材1kg当たり約1,000mgであるのに対し、図-5に示すように日本原子力研究開発機構の実験値は60日で約1,900mgとなっている。バナジウムについても同様の傾向が見られる(後出図-6との比較)。これは捕集材の形状・厚さ、グラフト率、アミドキシム基密度、設置海域の流速・波浪状態等の違いによるものと考えられる。ウランについては表層、中層、底層別で吸着量の大きな違いは見られない。これはウラン捕集材が布状であることから、波浪の影響を粒状のリチウム捕集材ほど大きく受けないことによると考えられる。

c) リチウム捕集材封入密度の影響

図-3によると、すべての層においてリチウム捕集材が「粗」に詰まっている10mLの捕集材1g当たりの吸着量が最大で、「密」の160mLが最低となっている。これは粗に詰まっていることにより、捕集材と新鮮な海水の接触が促進されることによると考えられる。これは、表層、中層、底層において同様の傾向である。捕集効率を上げるためには、小分けする捕集材の最適密度(最適封入量)を明らかにすることが重要となる。

d) ウラン捕集材によるその他の希少金属捕集結果

日本原子力研究開発機構が開発したウラン捕集材は、多くの希少金属の捕集に有効であることがこれまでの研究から明らかにされている¹⁰⁾。本研究においてもウラン、バナジウム、モリブデン、マンガン、チタン、イットリウム、コバルト、リチウムの8種類について吸着量と濃縮率の評価を行った。その結果、ウラン、バナジウム、モリブデン、イットリウム、コバルトについては設置期間の増加に伴い吸着量は増加している。図-6にバナジウム、図-7にモリブデンの結果を示す。ウランについては58日の海水中設置で捕集材1kg当たり最大1.26g吸着し、海水中的濃度 $3\mu\text{g/L}$ に対して40万倍に濃縮されたことになる。また、最も高い吸着量を示したバナジウムでは、58日の設置で最大1.57gであり、濃縮率は79万倍であった。マンガン、チタン、リチウムについては、14日目までは吸着量が増加したもののその後減少に転じる結果となった。減少に転じる原因については、これらの金属種の吸着力が弱いため波浪により離脱する、他種の吸着力の強い金属種によりふり落とされることなどが考えられるが、今後のデータの蓄積により明らかにしたい。

e) 沖ノ鳥島と西表島における吸着量の比較

沖ノ鳥島と西表島の実験条件の違いは、表-2に示すように、水温で沖ノ鳥島が平均で 4°C ほど高いこと、流速も若干ではあるが沖ノ鳥島の方が大きいことが挙げられる。海水温が高いほど吸着効率が高いことは既往研究で述べられている^{5), 10)}。

本研究の沖ノ鳥島と西表島における4日間の吸着量の比較をリチウム(リチウム捕集材結果)、ウランとバ

ナジウム(ウラン捕集材結果)について図-8に示す。図に示す数値は、両者の水中設置条件をできるだけ近づけるために、沖ノ鳥島については全サンプルの平均

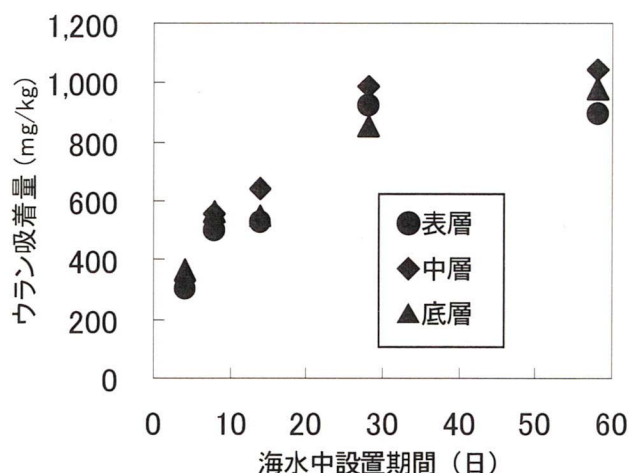


図-4 西表島のウラン吸着量と海水中設置期間の関係

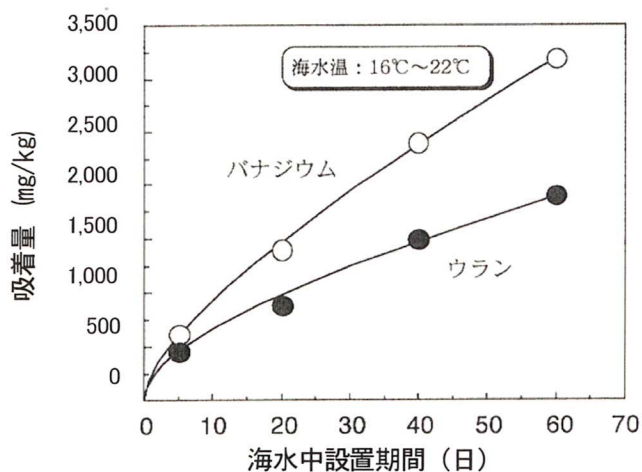


図-5 日本原子力開発機構の実験によるウランとバナジウム吸着量と海水中設置期間の関係¹⁰⁾

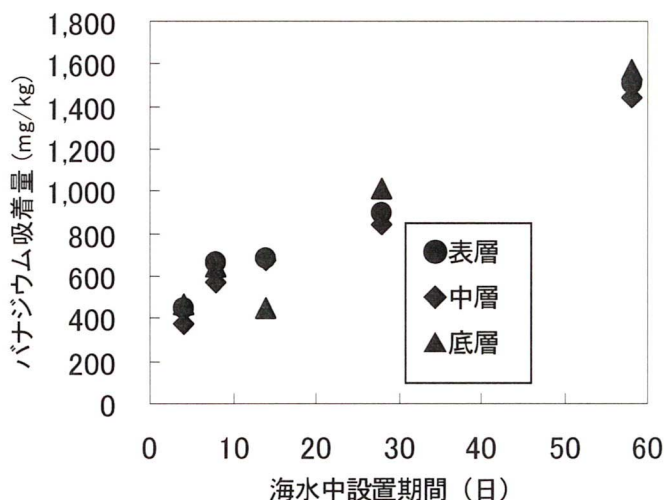


図-6 西表島のウラン捕集材によるバナジウム吸着量と海水中設置期間の関係

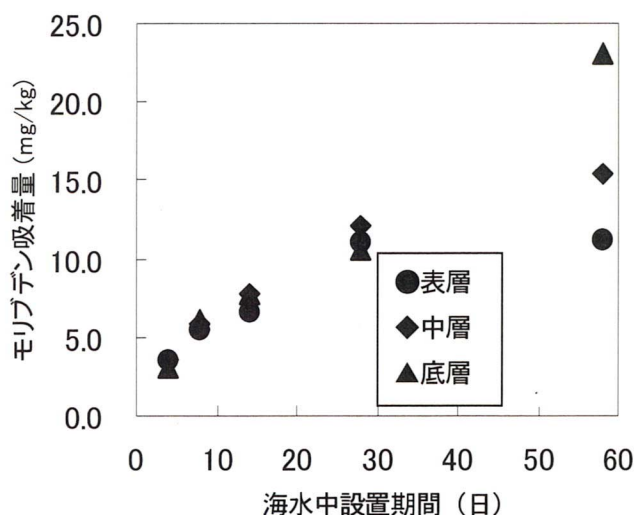


図-7 西表島のウラン捕集材によるモリブデン吸着量と海水中設置期間の関係

値、西表島については表層の平均値で示した。3種類について沖ノ鳥島の数値が西表島を上回っている。特に、リチウムとバナジウムでは沖ノ鳥島の数値が顕著に大きい。沖ノ鳥島における高い海水温が影響因子として考えられる。

4. 考察

本研究は、平成16年に海水中及び海底資源の技術動向の調査に始まり、これまでベースメタル、レアメタルの価格動向や新たに開発すべき技術について調査を行ってきた。平成19年度には初めて沖ノ鳥島と西表島において海水中希少金属の実海域捕集実験を行い、本論文に第一報として報告した。実験は、既往研究により開発されているリチウム及びウラン捕集材を使って捕集実験を行ったもので、日本最南端の海域における実験の実施、同一捕集材を使っての2海域における吸着量の比較、新たな係留系の開発などを主目的として実施した。多くの実験結果は上記の2研究の追認の傾向を示している。

海水中希少金属捕集については、陸上生産に対して経済性の問題が大きく、市場価格との隔たりは大きい。しかし、近年の希少金属価格の高騰、今後予想される需給の逼迫、資源ナショナリズムの高まりなどを考えると、海水中希少金属捕集の研究開発に対して積極的な投資が望まれる。

謝辞：本研究にWG委員として参加頂き、研究資料及び捕集材の提供、実験計画立案への助言、捕集金属量の評価にご協力頂いた(独)産業技術総合研究所四国センターの大井健太氏と坂根幸治氏、及び(独)日本原子力研究開発機構の玉田正男氏、西表島での実験計画の立

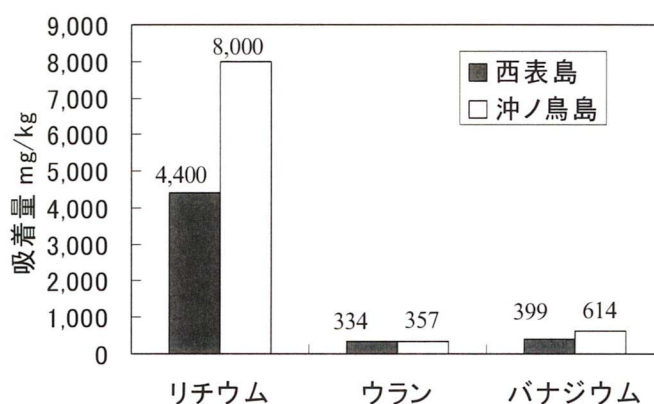


図-8 沖ノ鳥島と西表島における4日間の吸着量の比較

案、機材の設置と撤去及び海域の管理にご指導ご協力いただいた東海大学海洋研究所准教授河野祐美氏に謝意を表します。

参考文献

- 1) 最近における鉱物資源需給の動向と鉱物資源政策の状況について、資源エネルギー庁、2006。
- 2) JOGMEC ホームページ
http://www.jogmec.go.jp/jnews/vol_10/vol_10_02.htm
- 3) 2050年までに世界的な資源制約の壁、(独)物質・材料研究機構、2007。
- 4) 世界のウラン需給の見通し、東京電力ホームページ。
- 5) 宮井良孝、大井健太、加納博文、加藤俊作：マンガン酸化物系吸着剤による海水からのリチウム採取に関する研究、四国工業技術研究所研究報告、第28号、1996。
- 6) 宮井良孝、梅野 彩、加納博文、Chitrakar, R., 坂根幸治、大井健太：粒状リチウム吸着剤の多孔化による吸着速度の向上と経済効果、日本海水学会誌、第56巻、第1号 pp. 57-63, 2002。
- 7) 坂根孝治、細川純嗣、横田洋二、廣津孝弘、大井健太：海水から採取したリチウム脱着液から高純度無水塩化リチウムの生産、日本海水学会第57年会研究技術発表会講演要旨集、pp. 34-35, 2006。
- 8) 清水隆夫、玉田正男、瀬古典明、坂口 勇、モール状捕集材を用いた海水ウラン捕集システムの提案、土木学会海洋開発論文集、第18巻、pp. 737-742, 2002。
- 9) 須郷高信、玉田正男、瀬口忠男、清水隆夫、魚谷正樹、鹿島遼一、「348. 海水ウラン捕集のコスト評価と実用化に向けての技術課題」、日本原子力学会誌、Vol. 43, No. 10, pp. 76-82, 2001。
- 10) 長谷川 伸、瀬古典明、田畑幸吉、玉田正男、片貝秋雄、笠井 昇、渡辺 勉、川端幸哉、縄田孝高、須郷高信：有用金属捕集材実海域試験海上装置の製作と設置、日本原子力研究所、2001。