

## 梅調味廃液を用いたネオジウムおよびサマリウムの分離回収

綱島 克彦\*, 宮崎 輝実, 前川 奈穂

和歌山工業高等専門学校物質工学科 (〒644-0023 和歌山県御坊市名田町野島 77)

## Separation and Recovery of Neodymium and Samarium Using Waste Solution of Pickled Plum Production

Katsuhiko Tsunashima\*, Terumi Miyazaki, Naho Maekawa

Department of Materials Science, Wakayama National College of Technology  
(77 Noshima, Nada-cho, Gobo, Wakayama 644-0023, Japan)

E-mail: tsunashima@wakayama-nct.ac.jp (K. Tsunashima)

(Received November 26, 2012; Accepted January 17, 2013)

Recovery processes of rare earth metals (neodymium and samarium) using waste solutions of pickled plums (ume plums) on the basis of the precipitation of rare earth metal complexes are presented in this report. A large amount of pickled plums have been commercially produced in Wakayama, yielding the corresponding amount of waste solutions in the production processes. However, such waste solutions are almost unavailable, despite the fact that the solutions frequently contain many useful organic compounds such as carboxylic acids and polyphenols. On the other hand, the recycle processes of rare earth metals using waste solutions have rarely been developed. In order to apply the waste solutions to the metal recycle processes, we investigated the complex formations between neodymium and samarium metals and organic acid components in the waste solutions. The precipitations were observed when neodymium and samarium chloride aqueous solutions were added into the concentrated waste solutions of pickled plums. The presence of the neodymium and samarium in the precipitates were indicated by the UV/visible spectroscopic measurements, which suggests the formation of the complexes between the rare earth metals and organic acid components. These results reveal that the precipitation processes based on the complex formation might be regarded as a potential key process for recycles of rare earth metals.

**Key Words :** Rare earth, Neodymium, Samarium, Pickled plums, Citric acid

## 1 緒言

現在、梅は全国で約 120,000 t の数量で収穫されているといわれている。そのうち約 70,000 t は和歌山県紀南地方で生産され、さらにそのうち約 50,000 t は梅干へ加工されている。梅干へ加工するには大量の塩分と有機成分を含む調味廃液が生じ、この廃液の排出量は年間 30,000~40,000 t に上るといわれている。この廃液は一部飼料や浅漬け等の食品加工向けに再利用されているが、大部分は廃棄されているのが実情であり、その処理コストが大きな問題となっている。したがって、この産業廃棄物となる梅調味廃液の有効利用が解決すべき重要な課題となっている[1, 2]。

この梅調味廃液中には種々の化学成分が含まれ

るが、有機酸成分としてはクエン酸 (Citric acid) やリンゴ酸 (Malic acid) のような多価カルボン酸が主成分であることが知られている (Fig. 1) [1]。これらのカルボン酸は水中で解離して対応するカルボン酸アニオンを発生するので、種々の化学種と反応させることが可能である。たとえば、これらの

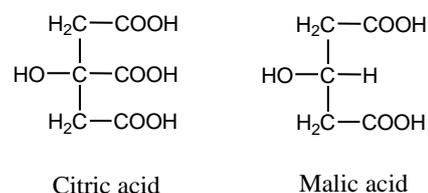


Fig. 1 Chemical structures of citric acid and malic acid.

カルボン酸アニオンは種々の金属カチオンと化合物（錯体）を形成するものと考えられるため、カルボン酸との錯体形成を利用したプロセスや新しい材料を開発できると考えられる。しかしながら、梅調味廃液の再利用については食品加工への検討に限られているのが現状であり、金属に関わる応用についてはほとんど例を見ない。

一方、家電製品、ノートパソコン、携帯電話、自動車等の重要な部品中に用いられ、近年急速に需要が高まっている金属として希土類金属（レアアースまたはランタノイド金属）が挙げられる。希土類金属はレアメタルと呼ばれる希少金属の一群であり、その名のおり埋蔵量が少なく、なおかつ安定供給の確保が重要であるため、その効率的なリサイクル方法の確立が喫緊の課題となっている。現在実施されている希土類金属のリサイクル方法としては、リン酸エステルやクラウンエーテル等の抽出剤を用いた溶媒抽出法により希土類金属を分離回収する方法がよく知られている[3, 4]。しかしながら、例えば梅調味廃液のような廃棄物を抽出剤等として有効利用する分離回収プロセスの開発事例はほとんど見られない。

そこで我々は、梅調味廃液中に含有されているカルボン酸類と希土類金属との化合物生成（錯体形成）の可能性に注目し、これを鍵工程とする希土類金属のリサイクルプロセスの構築を試みることにした。希土類金属としては、高性能小型モーター磁石等に用いられるランタノイド金属から、特に利用性の高いネオジウムおよびサマリウムを採りあげた。本研究論文では、これらの金属イオンと梅調味廃液中に含まれる有機酸成分との錯体形成による沈殿分離を試験した結果を報告し、当該希土類金属のリサイクルプロセスの構築の可能性を議論する。

## 2 方法

本研究で用いた梅調味廃液は、和歌山県産の青梅（南高梅）10 kg に食塩 1.5 kg を混合し、二週間漬けこんで生成した液（梅酢）から分取して使用した。塩化ネオジウム 6 水和物（ $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、塩化サマリウム 6 水和物（ $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、塩化鉄(III)（ $\text{FeCl}_3$ ）、塩化コバルト 6 水和物（ $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）およびクエン酸ナトリウムについては、いずれも試薬（和光純薬工業）を精製せずにそのまま使用した。

まず、廃液原液（A 液）を常圧で加熱脱水して濃縮した。濃縮倍率としては、約 2, 4, 8 倍の濃縮廃液を調製した（それぞれ、B, C, D 液とした）。その後、各濃縮廃液にそれぞれ 30 vol% のエタノールを加えて食塩を析出させ、ろ過して脱塩した。これらの母液を試験管に 5 ml ずつ分取し、0.25 M 塩化ネオジウム水溶液または塩化サマリウム水溶液を 3 ml ずつ加えて沈殿を生成させた。これを遠心分離して

沈殿を回収してからエタノールで洗浄し、減圧加熱乾燥して重量を精秤した。乾燥させた沈殿を、希塩酸で溶解させて溶液にした後、紫外可視分光光度計（島津製作所, UV-160A）を用いてネオジウムやサマリウムの含有の有無を確認した。また、金属イオン混合系での実験検討については、0.25 M 塩化サマリウム + 1.25 M 塩化コバルト混合水溶液、および 0.25 M 塩化ネオジウム + 1.75 M 塩化鉄(III)混合水溶液を調製し、それぞれ上記と同様の方法で沈殿生成を検証した。

## 3 結果と考察

Fig. 2 に、得られた梅調味廃液の紫外可視光吸収スペクトルを示す。梅の果実には、有機酸成分としては主としてクエン酸やリンゴ酸のようなカルボン酸が含まれていることが知られている。Fig. 2 に示されているスペクトル中、214 nm に見られる極大吸収は、これらのカルボン酸に由来する吸収であると考えられる。これに加えて、約 260~360 nm 付近に吸収帯が見られるが、これはポリフェノール類による光吸収であると推測される。

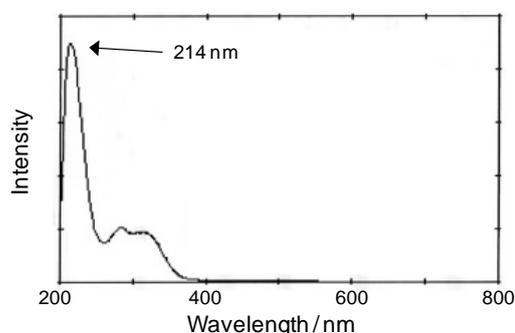
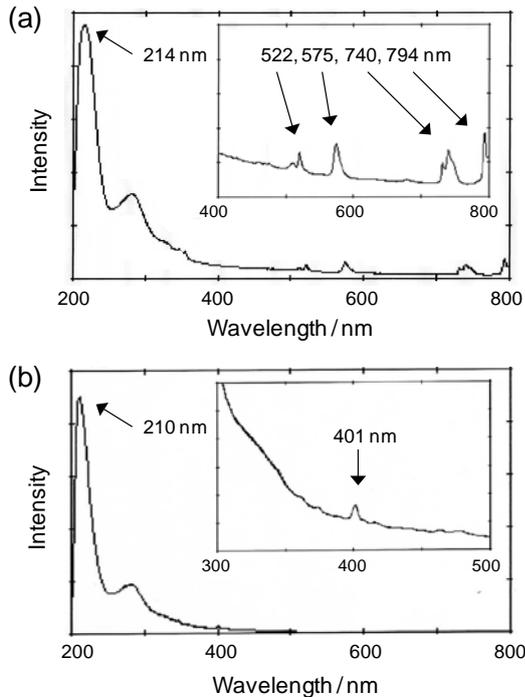


Fig. 2 UV/visible absorption spectrum of concentrated waste solution of pickled plums.

当初、梅調味廃液原液および各濃縮液に対して、塩化ネオジウムや塩化サマリウムの水溶液を加えて沈殿生成を試みた。しかしながら、いずれの場合も沈殿はまったく生じず、この状態では金属回収は不可能であることがわかった。これは、カルボン酸と希土類金属との化合物の水に対する溶解度の関係で沈殿生成に達しなかったものと推測される。また、食塩濃度が著しく高いことも沈殿生成を阻む要因になっていることも考えられる。

そこで、梅調味廃液の各濃縮液に 30 vol% のエタノールを加えて食塩を析出させ、これを分離除去して脱塩を行った。この母液に塩化ネオジウムや塩化サマリウムの水溶液を加えたところ、いずれの場合にも白色沈殿が生成することを確認した。このようにして得られた沈殿を遠心分離し、希塩酸に溶解して測定した紫外可視光吸収スペクトルを Fig. 3 に示す。



**Fig. 3** UV/visible absorption spectra of aqueous solutions of precipitates obtained from (a) waste solution containing neodymium chloride and (b) waste solution containing samarium chloride.

塩化ネオジムおよび塩化サマリウムいずれの場合でも、Fig. 1 で観測されたカルボン酸由来のピークに加え、光吸収強度は相対的に大きくはないが、それぞれネオジムおよびサマリウム由来の特徴的な吸収ピーク (Nd: 522, 575, 740, 749 nm, Sm: 401 nm) が現れることが観測された。これは、生成した沈殿にネオジムおよびサマリウムが含まれることを示しており、これらの希土類金属がカルボン酸と化合物 (錯体) を形成して沈殿分離されたことを示唆する重要な結果である。

Table 1 に、各濃縮廃液から得られた白色沈殿の重量より見積もられた回収率を示す。梅調味廃液の原液を濃縮せずにエタノールで脱塩しただけでも白色沈殿の生成は確認されたが、その沈殿回収量はトレース量であった。そこで、濃縮倍率を2倍から8倍に上げると、ネオジムおよびサマリウムいずれの場合も沈殿回収率は増加し、廃液の濃縮がこれらの金属の回収に効果的であることが確認された。一方、対照実験として1.0 M クエン酸ナトリウム溶液を用いた場合、ネオジムおよびサマリウムいずれの場合も、形成された錯体が飽和溶解度に達せず沈殿生成が見られなかった。このことから、濃縮梅調味廃液系の方が沈殿生成には有利であることが示唆される。ただし、濃縮倍率が高い濃縮廃液を用いた場合に回収率が高くなる傾向が見られたとはいえ、ネオジムおよびサマリウムいずれの場合も回収

**Table 1** Recovery of neodymium and samarium from concentrated waste solutions of pickled plums.

Waste solution	Carboxylic acid concentration <sup>a</sup> / M	Recovery of rare earth metals <sup>b</sup> / %	
		Neodymium	Samarium
A	0.3	trace	trace
B	0.6	10	9.7
C	1.6	26	8.5
D	3.0	22	14
E <sup>c</sup>	1.0	-----	-----

<sup>a</sup> Estimated from UV/visible spectrum at 210 nm.

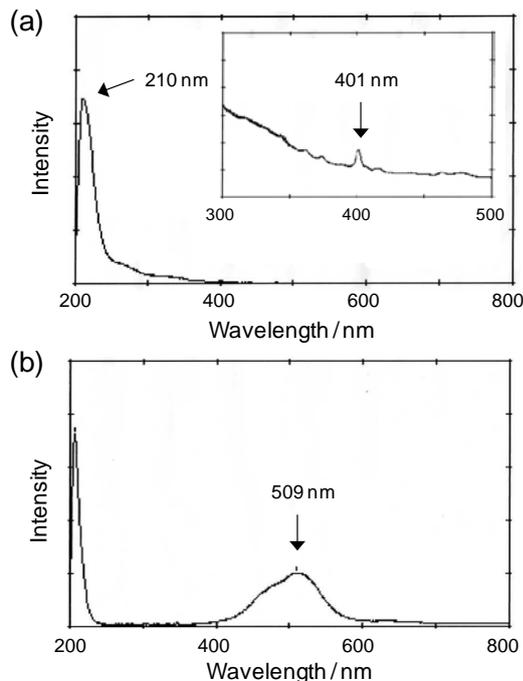
<sup>b</sup> Based on neodymium and samarium chlorides.

<sup>c</sup> Control experiment using a 0.33 M sodium citrate aqueous solution containing 30 vol % ethanol.

率の上昇度は濃縮倍率には必ずしも対応しなかった。この原因については現時点では完全には分かっていないが、濃縮廃液中の有機成分やエタノールの含有量に関係しているものと思われる。

また、本研究で得られた希土類金属を含有する白色沈殿の有機成分の組成については、現時点では詳細については不明である。古市らによれば、梅果実一個中には1.5 g程度の有機カルボン酸が含まれており、産地や育成条件等に大きく影響を受けるものの、その大部分をクエン酸が占め (約85%)、その他はリンゴ酸やコハク酸等のカルボン酸類であるという[5]。希土類金属とカルボン酸との錯体形成については既に古くから報告例があることを考えると[6-8]、梅果実に含まれるカルボン酸が梅調味廃液に溶出し、それらと希土類金属との錯体形成は十分に起こりうる。また、ポリフェノール類も少なからず含有されていることから[1]、これらの化学種も希土類金属を捕捉し、沈殿生成に寄与している可能性もある。

更なる発展として、廃棄された希土類磁石 (サマリウム-コバルト磁石  $\text{SmCo}_5$  およびネオジム磁石  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) からの希土類金属の回収を想定し、複数の金属イオンが混在する溶液からの選択的な希土類金属回収を検討した。まず、廃サマリウム-コバルト磁石からの回収を想定した実験では、0.25 M 塩化サマリウム+1.25 M 塩化コバルト混合水溶液を濃縮廃液に加えたところ、コバルトを含まず、サマリウム金属のみを含有する白色沈殿が得られることを確認した (Fig. 4)。さらに、廃ネオジム磁石からの回収を想定した実験では、0.25 M 塩化ネオジム+1.75 M 塩化鉄(III)混合水溶液を濃縮廃液に加えたところ、鉄イオンを含む淡黄色固体が優先して沈殿することを確認した (Fig. 5)。それぞれ場

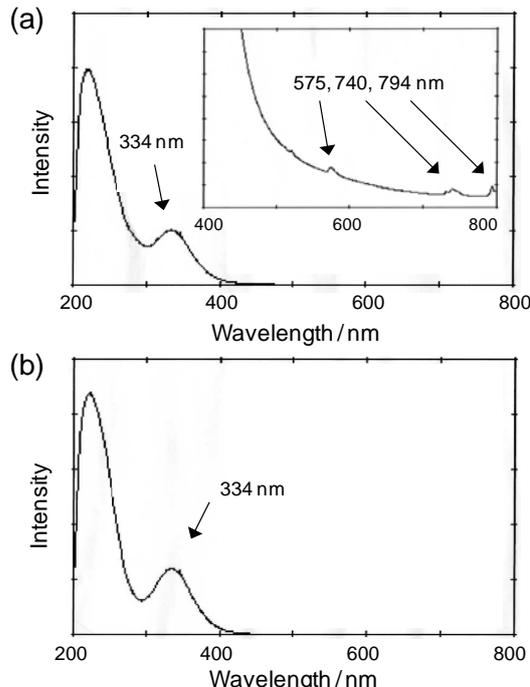


**Fig. 4** UV/visible absorption spectra of (a) aqueous solutions of precipitates obtained from waste solution containing samarium and cobalt (III) chlorides and (b) cobalt (III) chloride aqueous solution.

合については希土類金属の錯体形成の挙動は異なり、その沈殿生成の順序も異なる。この主たる要因の一つとしては、希土類錯体の飽和溶解度に対する、コバルト錯体または鉄錯体の飽和溶解度の相対的な差異に依存する現象であると考えられる。例えば、サマリウム-コバルト混合系の場合には、コバルト錯体の溶解度はサマリウム錯体のそれよりも著しく高く、その結果としてサマリウム錯体が優先的に沈殿するという解釈である。ネオジム-鉄混合系の場合はその逆であり、鉄錯体の方が優先的に沈殿するものと考えられる。いずれの場合も梅濃縮廃液によって希土類金属の選択的な分離回収が可能であることを示唆しており、実用的な観点から重要な知見であると思われる。

#### 4 結論

本研究において、我々は梅調味廃液の有効利用を目的とし、付加価値の高い希土類金属（ネオジムおよびサマリウム）の回収プロセスへの応用を検討してきた。その結果、濃縮梅調味廃液中の有機酸成分とネオジムおよびサマリウムとの錯体形成が進行し、その沈殿分離が可能であることを確認することができた。これは、希土類金属のリサイクルプロセスの一つの候補となる可能性を示唆する知見である。また、本研究で見出された回収方法は、希土類金属に限定されず、多くのレアメタルや貴金属のリサイクルプロセスにも適用できると予想され、今後



**Fig. 5** UV/visible absorption spectra of (a) aqueous solutions of precipitates obtained from waste solution containing neodymium and iron (III) chlorides and (b) iron (III) chloride aqueous solution.

検討を継続する予定である。

#### 謝辞

梅の化学成分に関しては和歌山工業高等専門学校物質工学科准教授 奥野 祥治 博士に、また希土類金属の化学に関しては横浜国立大学大学院環境情報研究院准教授 松宮 正彦 博士に有益なるご教示をいただいた。ここに感謝の意を表する。

#### 文献

- [1] 大江孝明, 伝統的健康食梅の科学, *化学と工業*, vol. 63, No. 12, pp. 962-964 (2010).
- [2] 梅調味液を利用した飼料添加物, 特開 2005-211036.
- [3] 佐藤修彰, 硫酸塩晶析分離法による磁石スクラップからのサマリウムおよびネオジムの分離回収, *資源と素材*, vol. 113, No. 12, pp. 1082-1086 (1997).
- [4] 田中幹也, レアメタルのリサイクル, *化学と教育*, vol. 59, No. 10, pp. 520-523 (2011).
- [5] 古市幸生, 水野隆文, 山下佳伸, 鈴木淳史, 小畑 仁, 梅宮善章, 和歌山県産南高梅の梅干加工工程におけるミネラルおよび有機酸含量の変化, *日本食品科学工学会誌*, vol. 52, No. 10, pp. 472-478 (2005).
- [6] F. H. Spedding, A. F. Voigt, E. M. Gladrow, N. R. Sleight, J. E. Powell, J. M. Wright, T. A. Butler, and P. Figard, The Separation of Rare Earths by Ion Exchange. II. Neodymium and Praseodymium, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 69, No. 11, pp. 2786-2792

- (1947).
- [7] F. H. Spedding, E. I. Fulmer, J. E. Powell, and T. A. Butler, The Separation of Rare Earths by Ion Exchange. V. Investigations with One-tenth Per Cent. Citric Acid-Ammonium Citrate Solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, No. 6, pp. 2354-2361 (1950).
- [8] A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Ohki, and Y. Koizumi, Structure of rare earth carboxylates in dimeric and polymeric forms, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 92, pp. 29-43 (1988).