

未利用資源からの希土類元素回収技術の開発

2023年11月7日

産業技術総合研究所
ゼロエミッション国際共同研究センター 資源循環技術研究チーム
尾形 剛志

希土類元素に選択的な吸着剤の作製

1. 分離対象の性質の把握
2. どのようなコンセプトで分離するか
3. 吸着剤の設計
4. 吸着剤の性能評価

重希土類をある程度含有する未利用資源

● 希土類元素の濃度が低い

処理量に対して得られる資源量が少ない → **低コスト**な処理技術

資源量を確保するためには、膨大な量処理する必要性 → **処理速度が大きい**

→ 対象濃度が低い場合は**吸着法**が有効

● ベースメタルが高い濃度で共存

希土類元素の3~5桁高いの濃度

共存するベースメタル例

リサイクル： Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}

一次資源： Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+}

● 鉄イオンは多くの配位子において 高い錯生成定数を有している

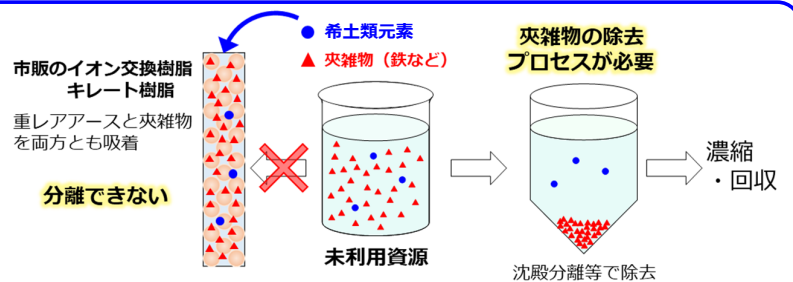
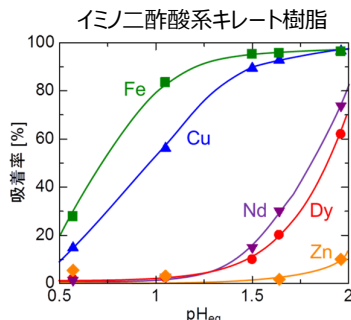
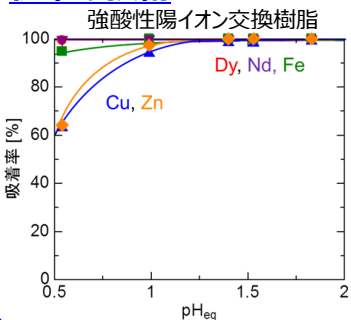
希土類元素を吸着する吸着剤の多くは鉄も吸着する

pH調整で水酸化鉄で除鉄することは現実的ではない

希土類元素に対する**選択性**

従来技術の課題と研究目的

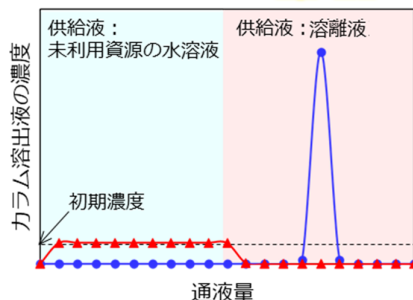
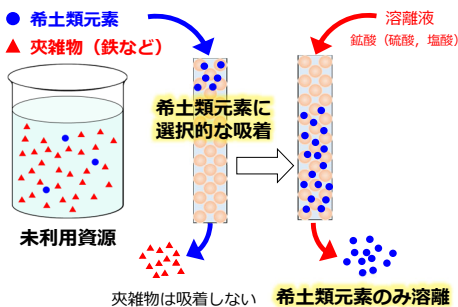
従来技術



- 市販の吸着剤では分離できない
 - 夾雑物除去プロセスが必要
- コスト競争力がない**

希土類元素に選択的な吸着剤を用いた回収技術

希土類元素のみ濃縮・回収



- 希薄溶液に最適な吸着法 (簡便で、操作性がよい)
- 薬品等の使用量低減
- 新規に工場つくることなく、導入できる (副産物として生産)

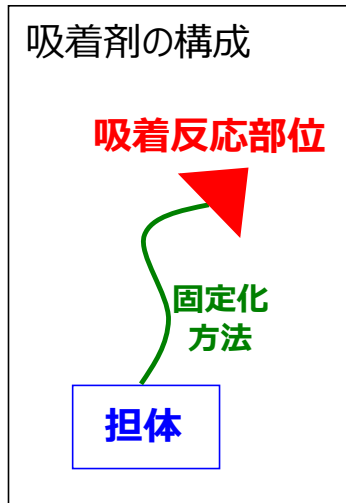
コスト競争力のあるプロセスに

研究目的

希土類元素に選択的な吸着剤の開発

吸着剤に求められる条件

ベースメタルを含有する水溶液から希薄な希土類元素を
選択的に分離・回収できる**実用的な吸着剤**の開発



- ・希土類元素イオンに高い選択性
- ・酸性域で使用可能
- ・容易に溶離（回収）できる

吸着反応部位

- ・吸脱着速度が大きい
- ・高い吸着容量
- ・吸着剤の劣化がない（少ない）

固定化方法

- ・生産，運用コストが低い
- ・機械的強度がある
- ・膨潤がない（少ない）

担体の種類

5

吸着反応部位の選定 1

■ HSAB理論

硬い酸は硬い塩基と軟らかい酸は軟らかい塩基と反応しやすい

希土類元素は硬い酸 → 硬い塩基

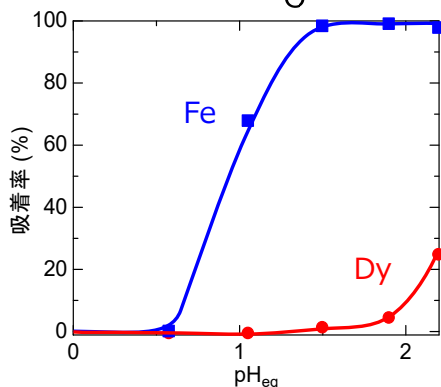
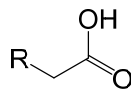
酸素系（カルボン酸，アミドなど），リン系

回収プロセスから求められる要件

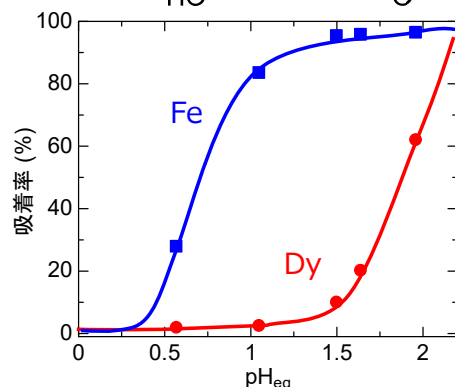
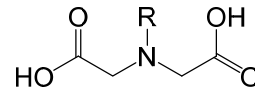
- 酸性域（pH 1~2）で吸着可能
- 比較的低濃度の酸で脱離可能

カルボン酸系配位子

モノカルボン酸



ジカルボン酸



単純なカルボン酸系では希土類元素は吸着はするが選択性はない

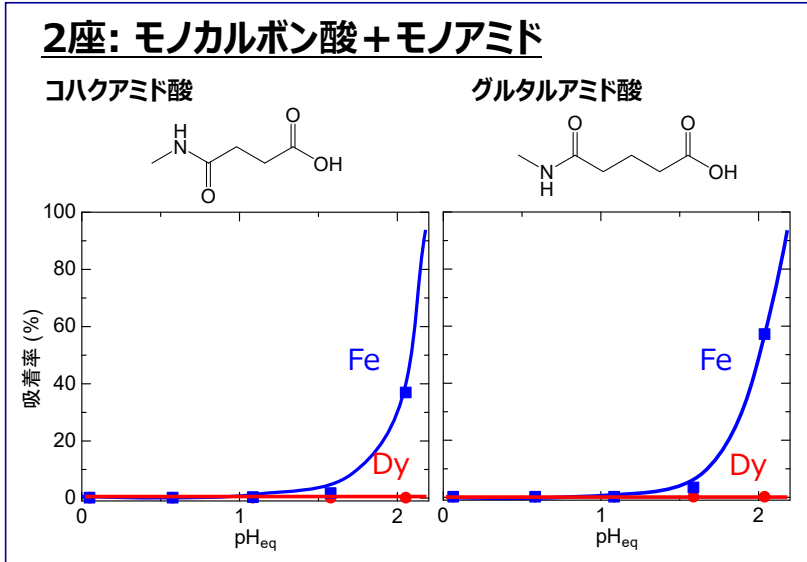
6

吸着反応部位の選定 2

■ サイズ認識・立体配置

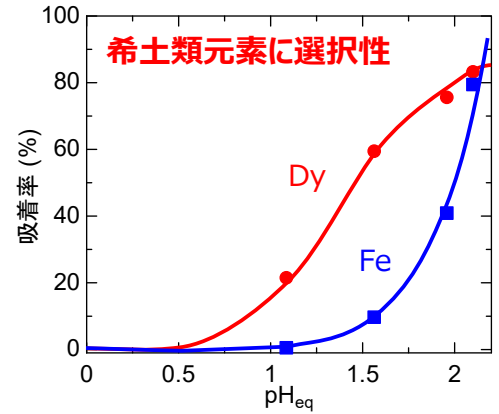
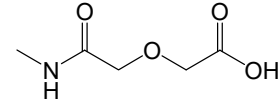
単座配位子 → 多座配位子

酸素ドナー（配位子）を効果的に配置



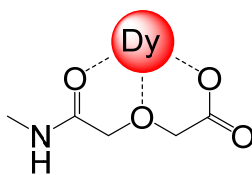
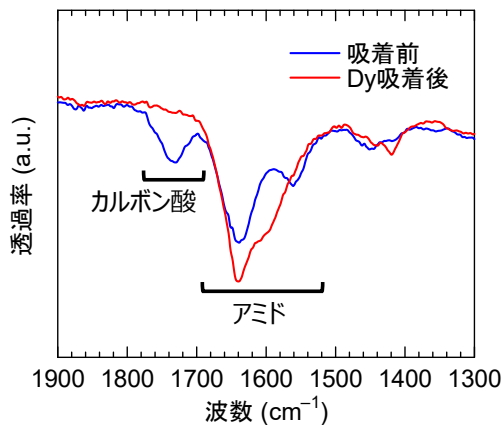
3座: モノカルボン酸+モノアミド + 酸素ドナー

ジグリコールアミド酸



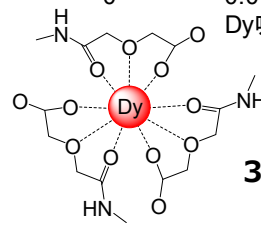
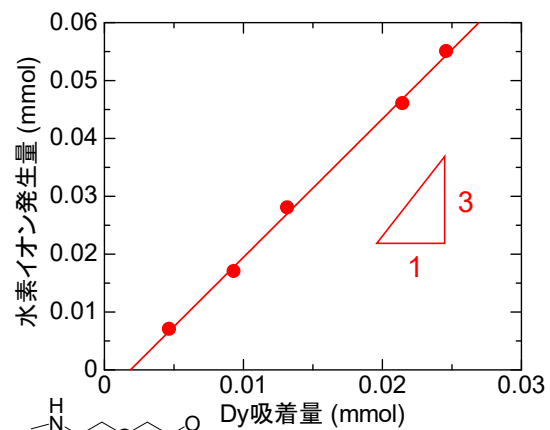
7

吸着メカニズムの解明



3つの酸素ドナー
3座配位

希土類元素に対して高い選択性



3個の配位子が関与

8

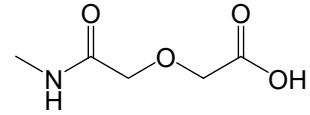
吸着剤に求められる条件

ベースメタルを含有する水溶液から希薄な希土類元素を
選択的に分離・回収できる**実用的な**吸着剤の開発



- 希土類元素イオンに高い選択性
- 酸性域で使用可能
- 容易に溶離（回収）できる
- 吸脱着速度が大きい
- 高い吸着容量
- 吸着剤の劣化がない（少ない）
- 生産，運用コストが低い
- 機械的強度がある
- 膨潤がない（少ない）

吸着反応部位：ジグリコールアミド酸



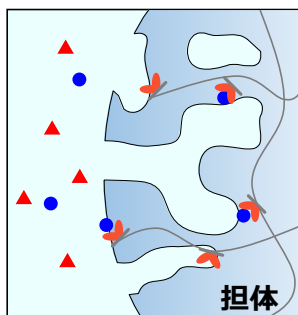
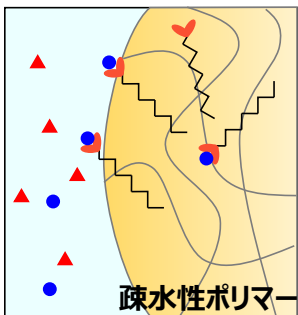
固定化方法

担体の種類

担体への導入方法の検討

物理的な固定

化学的な固定



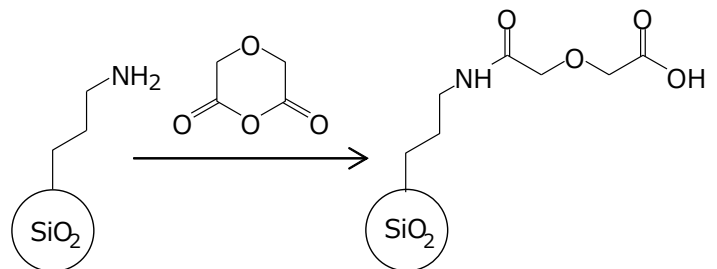
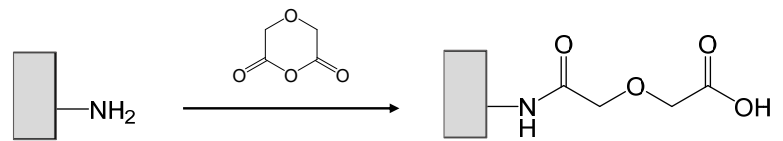
疎水性抽出剤

化学固定された配位子

- 選択性
- × 抽出剤の漏洩

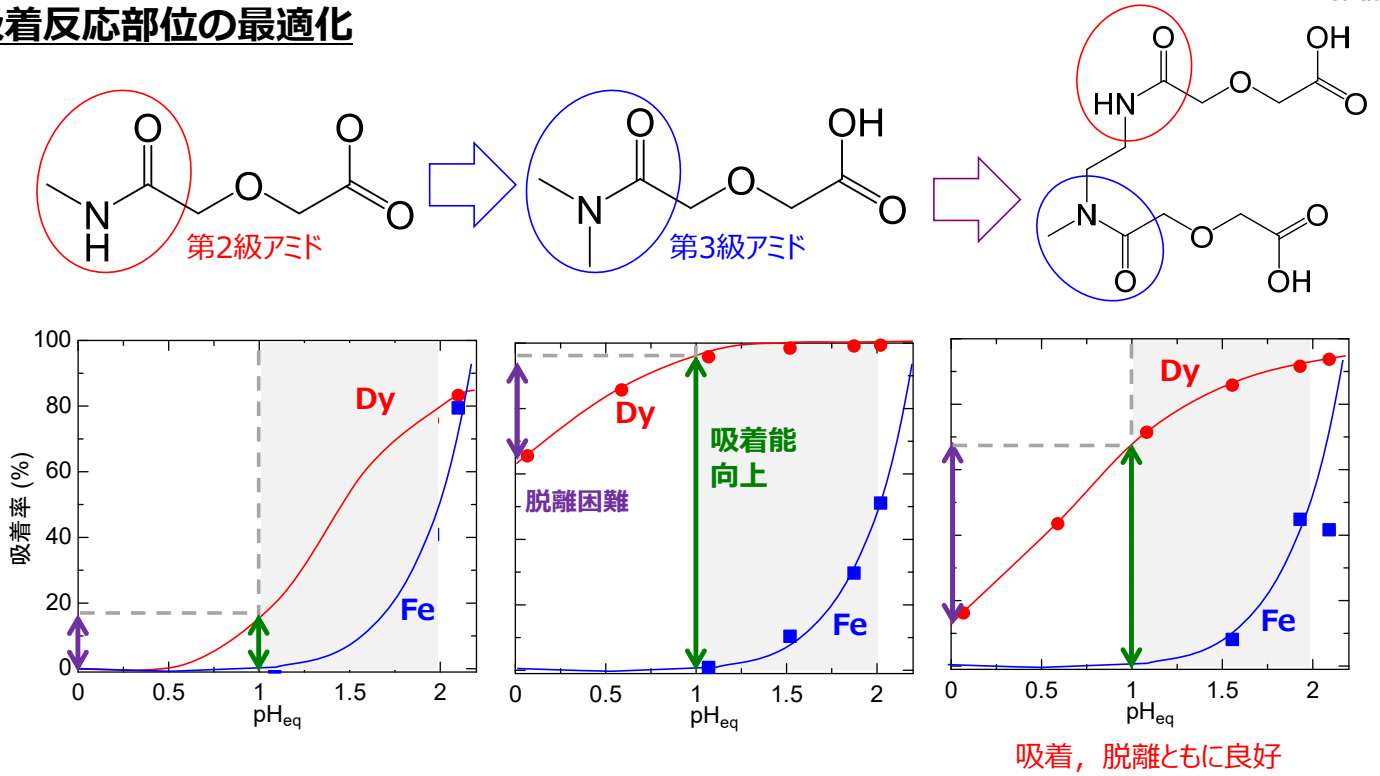
- 劣化が少ない
- △ 選択性（自由度が重要な場合）

アミノ基を有する担体表面に吸着部位を導入



シリカゲル担体：汎用性，機械的強度，膨潤性
アミノ基はシランカップリングでシリカゲル表面に導入

吸着反応部位の最適化



吸着剤設計まとめ

- ・希土類元素イオンに高い選択性
- ・酸性域で使用可能
- ・容易に溶離（回収）できる

吸着反応部位の種類

- ・吸脱着速度が大きい
- ・高い吸着容量
- ・吸着剤の劣化がない（少ない）

吸着反応部位の担体への導入方法

- ・生産，運用コストが低い
- ・機械的強度がある
- ・膨潤がない（少ない）

担体の種類

ジグリコールアミド酸

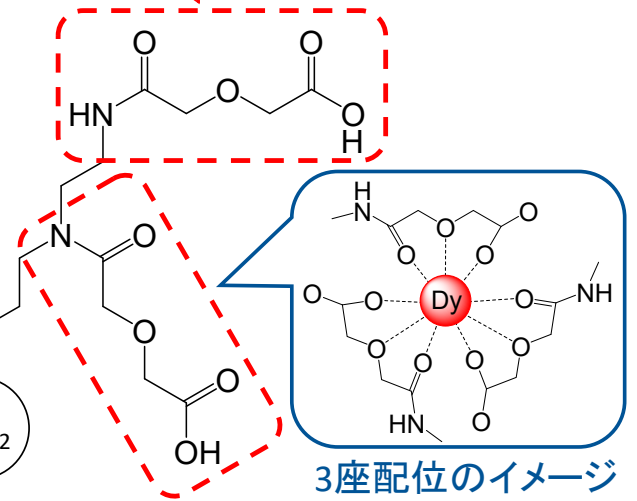
希土類に対して高い選択性

シランカップリング

担体表面に化学的に固定

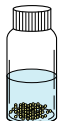
シリカゲル

汎用的な担体

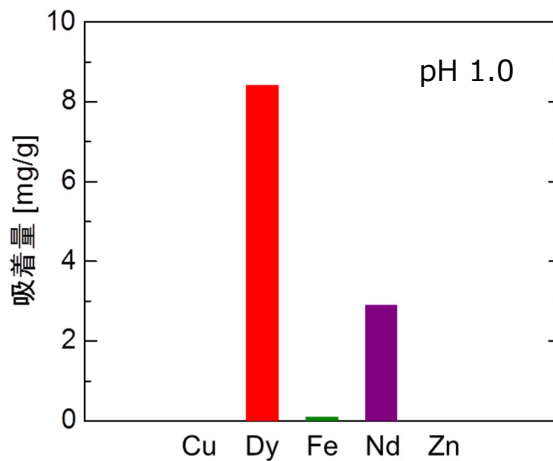
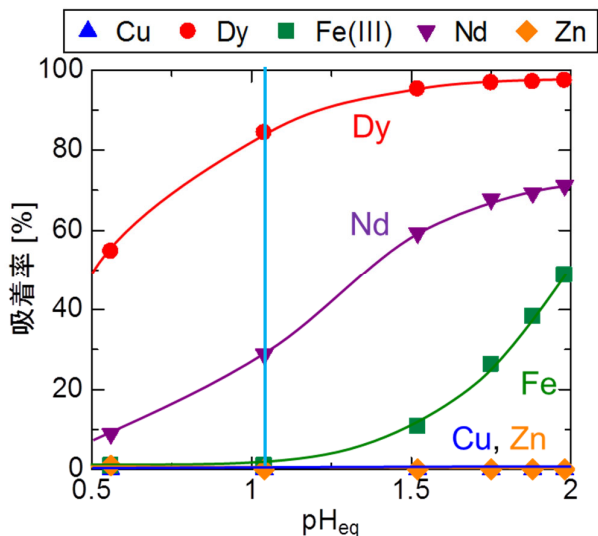


特許第6103611号「希土類元素の吸着材及びその回収方法」

pH依存性

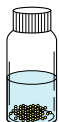


[Dy], [Nd], [Cu], [Fe], [Zn] = 100ppm, pH調整: HCl
 試験水溶液: 5 mL, 吸着剤: 50 mg, 温度: 298 K

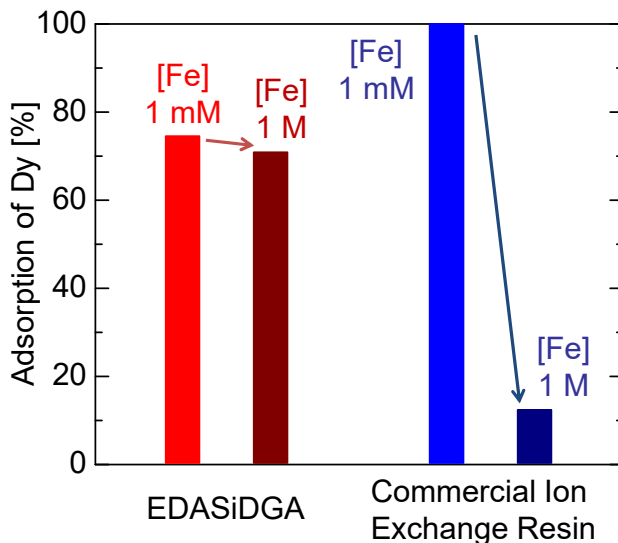


希土類元素が**選択的**に吸着, **低pH域**においても吸着可能

鉄濃度が高い系

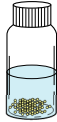


[Dy] = 1 mM, [Fe] = 1 mM, 1 M, 初期pH: 1.0 (HCl)
 試験水溶液: 10 mL, 吸着剤: 100 mg, 温度: 298 K

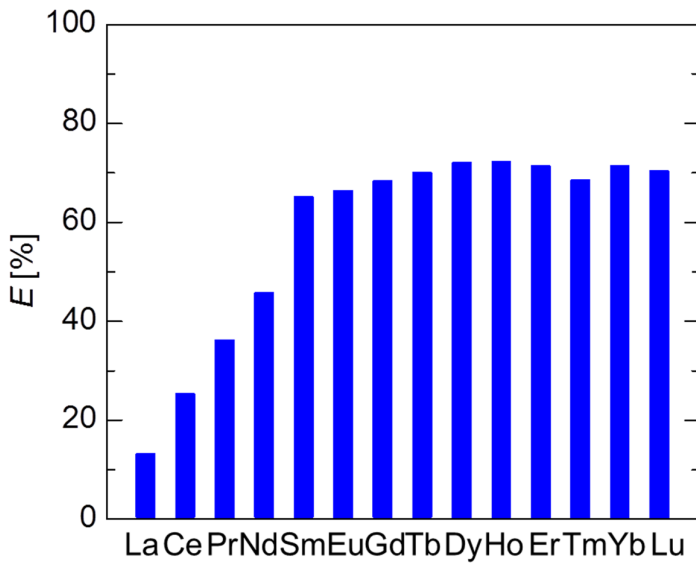


陽イオン交換樹脂はFe濃度が高いとDy吸着性能が下がるが, EDASiDGAはほとんど性能がおちない

各希土類元素



[Ln] = 1 mM, 初期pH: 1.0 (HCl)
 試験水溶液: 5 mL, 吸着剤: 50 mg, 温度: 298 K



吸着の傾向

La → Sm

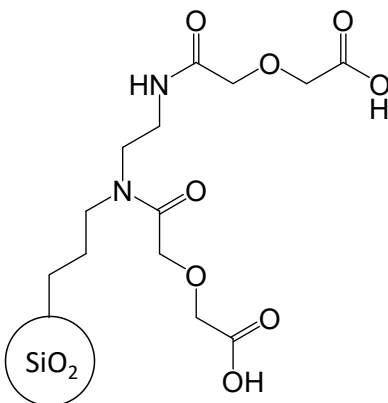
原子番号が大きいほど吸着率が高い

Sm → Lu

一様に高い吸着率を有している

15

カラム試験



充填剤

EDASiDGA: 1.0 g
 粒子径: 100 μm
 平均細孔径: 17.4 nm
 比表面積: 192 m²/g

カラム

内径: 8 mm
 充填層高: 3.7 cm
 BV: 1.86 cm³

ポンプ: ダブルプランジャーポンプ

ポンプ流量: 0.31 ~ 3.1 mL/min

SV: 10 ~ 100 h⁻¹

SV: 空間速度

一時間当たりBVを何回分通液させたか

16

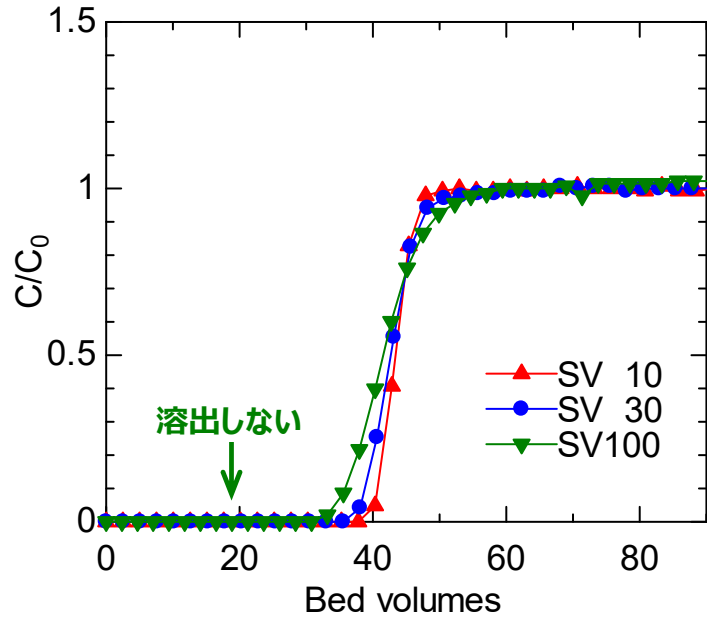
カラム試験 (吸着速度)

吸着液: Dy水溶液, 1 mM, pH 1

洗浄液: pH 2の塩酸水溶液

脱離液: 1 Mの塩酸水溶液

ポンプ流量: 0.31 ~ 3.1 mL/min

SV: 10 ~ 100 h⁻¹通常のイオン交換樹脂やキレート樹脂は
SV 10-30程度で使用される

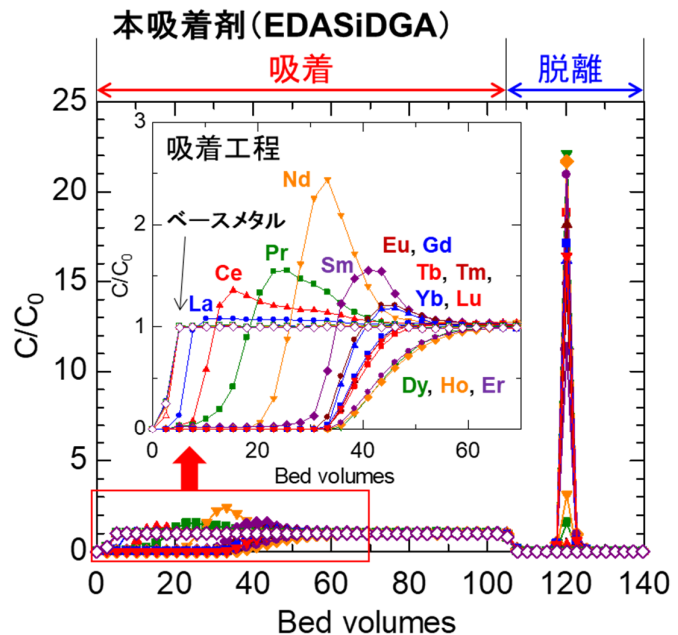
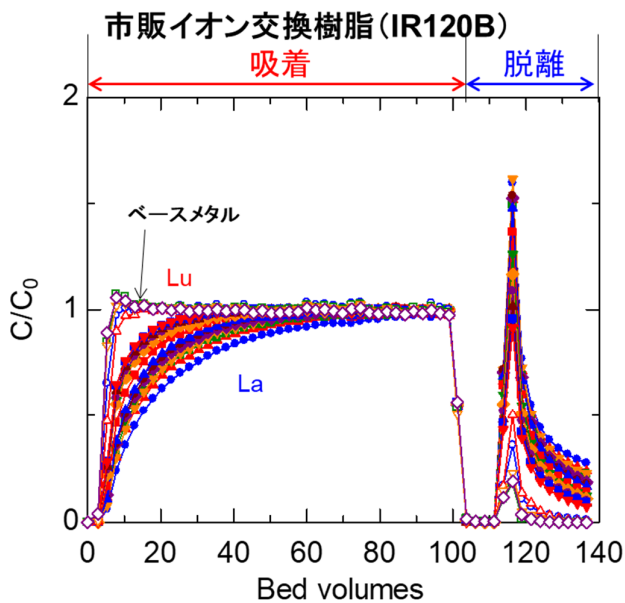
17

カラム試験 (模擬溶液試験)

吸着液: ベースメタル (Al, Ca, Fe(III), Zn); 100 mM, ランタノイド (Pm除く); 0.1 mM, pH 1

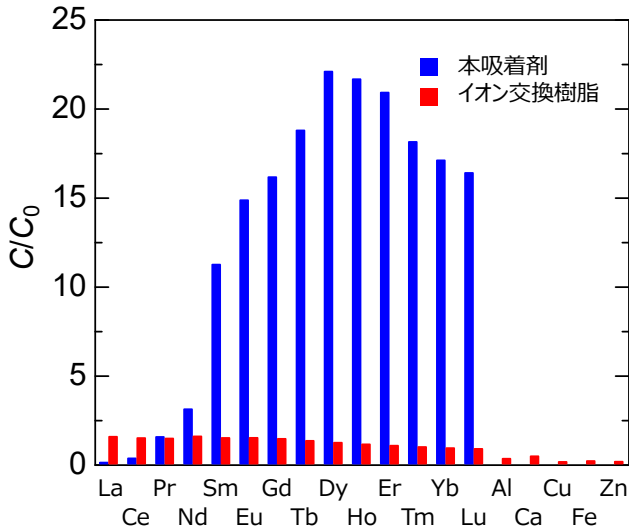
脱離液: 1 M 硫酸水溶液

ベースメタル濃度: 希土類元素の1000倍

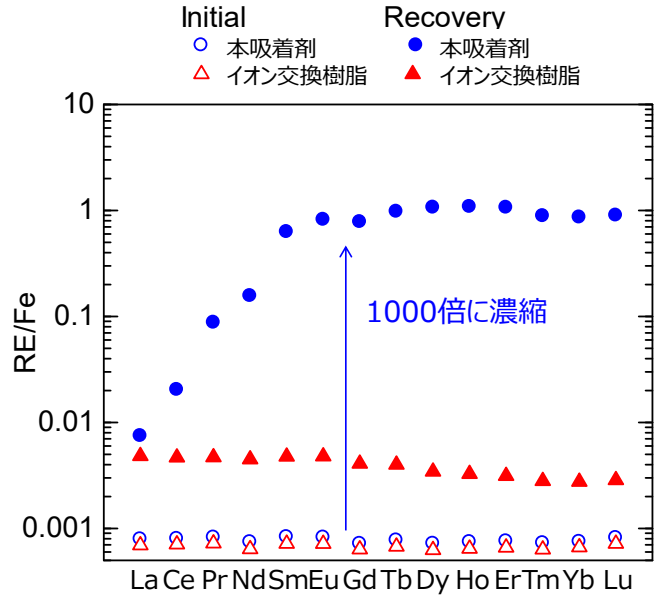


18

カラム試験 (模擬溶液試験)



- ・ベースメタルが吸着しない
- ・重希土類元素が濃集される

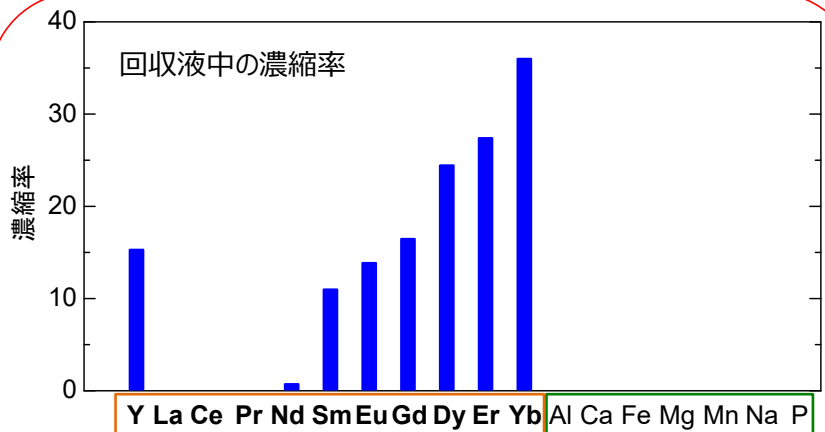
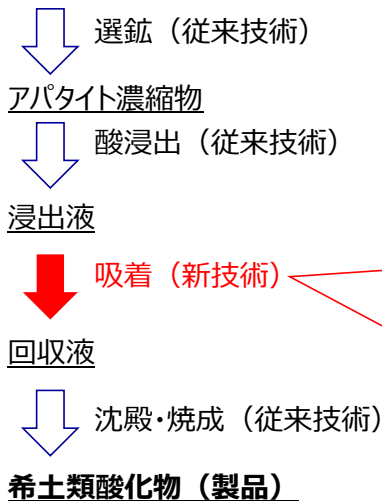


リン酸鉱物 (アパタイト) からの希土類元素回収試験



リン酸鉱物 (アパタイト) ……世界に広く分布

リン酸の原料として使用
→ 副生産物として生産可能

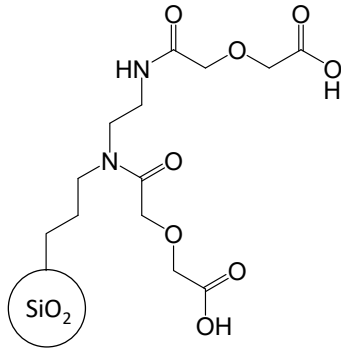


希土類元素 (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb)
希土類元素以外 (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, P)
実試料からも重希土類元素を選択的に回収可能

吸着剤まとめ

希薄な希土類元素を**選択的に分離・回収**できる吸着剤

→ **ジグリコールアミド酸型配位子をシリカゲルの表面に導入**



	本吸着剤	イオン交換樹脂	キレート樹脂
選択性 (重希土類)	◎	×	×
酸性域での使用	○	○	×
脱離(回収)	○	△	○
吸脱着速度	◎	○	○
吸着容量	△	○	○
吸着剤の劣化	△	○	○
機械的強度	○	○	○
膨潤性	○	△	△

- 希土類元素(特に**重希土類元素**)に対して**高い選択性**
- 市販の吸着剤と比較して、吸着特性、物性に致命的な欠点がない