

# 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、膨大な量进行处理の必要性 → **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

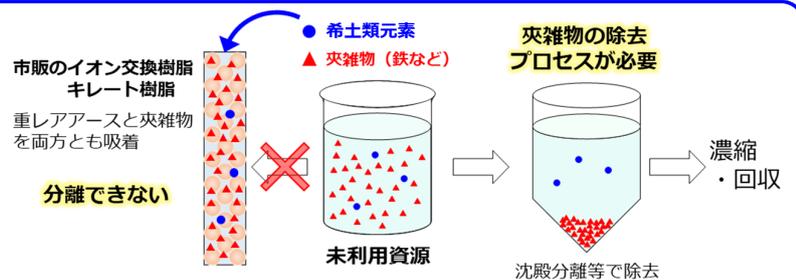
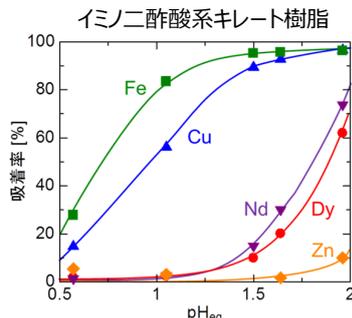
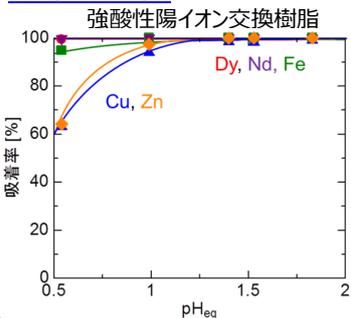
希土類元素を吸着する吸着剤の多くは鉄も吸着する

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

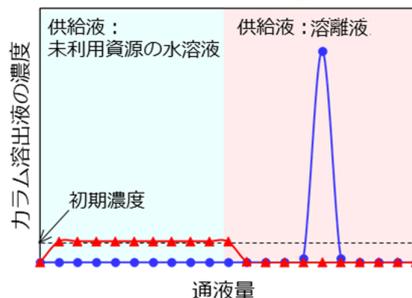
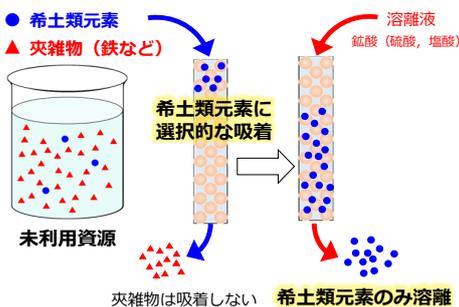
### 従来技術



- 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



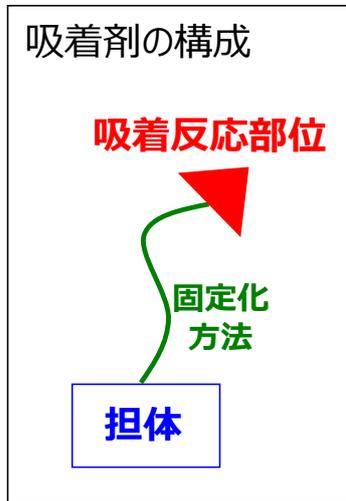
- 希薄溶液に最適な吸着法 (簡便で、操作性がよい)
  - 薬品等の使用量低減
  - 新規に工場つくることなく、導入できる (副産物として生産)
- コスト競争力のあるプロセスに**

### 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



- 吸着反応部位**
  - 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
- 固定化方法**
  - 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）
- 担体の種類**
  - 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

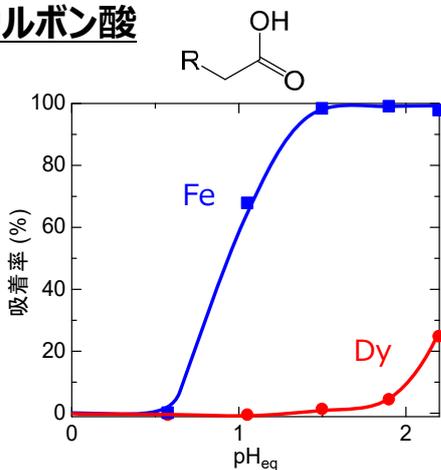
硬い酸は硬い塩基と軟らかい酸は軟らかい塩基と反応しやすい  
希土類元素は硬い酸 → 硬い塩基  
酸素系（カルボン酸，アミドなど），リン系

回収プロセスから求められる要件

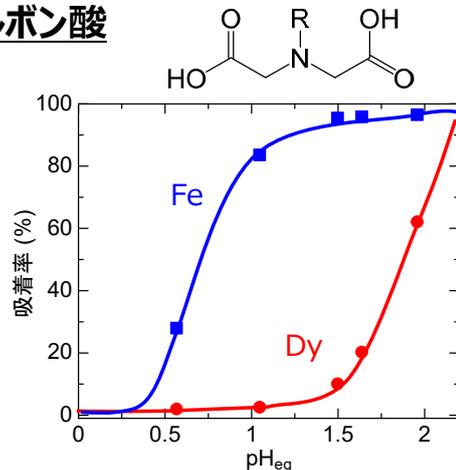
- 酸性域（pH 1~2）で吸着可能
- 比較的低濃度の酸で脱離可能

### カルボン酸系配位子

#### モノカルボン酸



#### ジカルボン酸



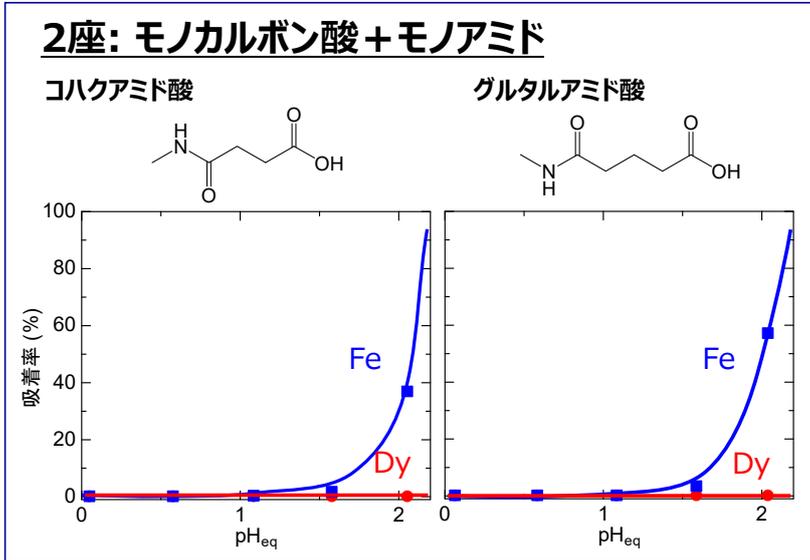
単純なカルボン酸系では希土類元素は吸着はするが選択性はない

## 吸着反応部位の選定 2

### ■ サイズ認識・立体配置

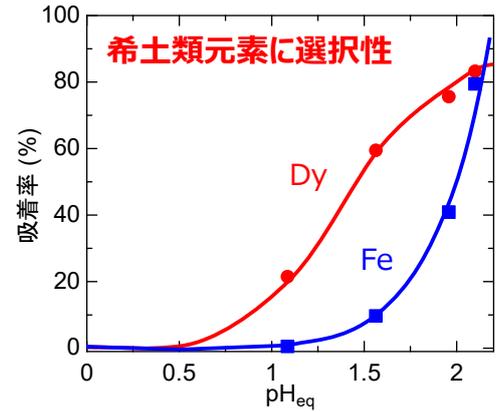
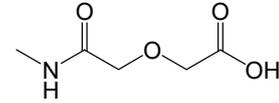
単座配位子 → 多座配位子

酸素ドナー（配位子）を効果的に配置



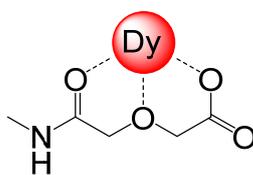
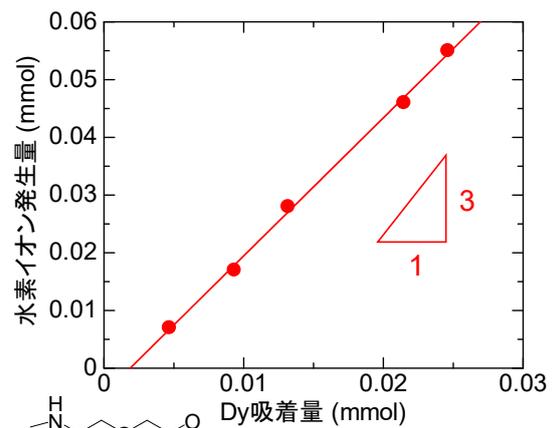
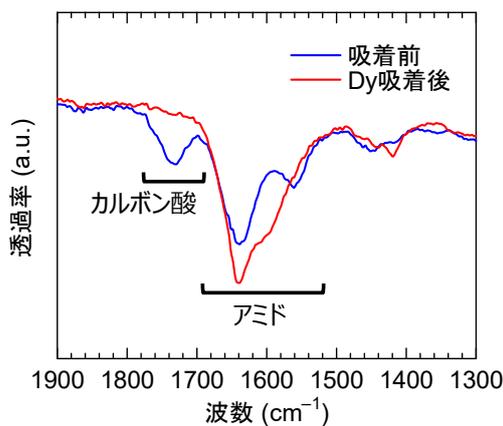
### 3座: モノカルボン酸+モノアミド + 酸素ドナー

ジグリコールアミド酸



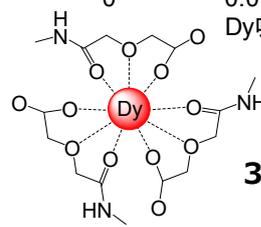
7

## 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

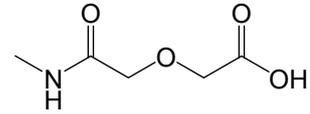
## 吸着剤に求められる条件

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



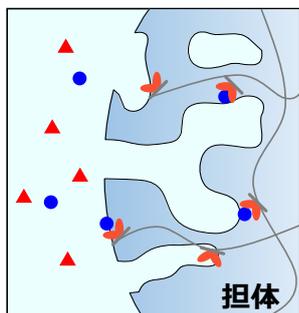
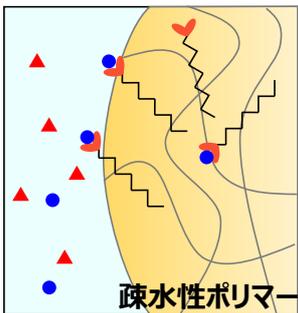
固定化方法

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



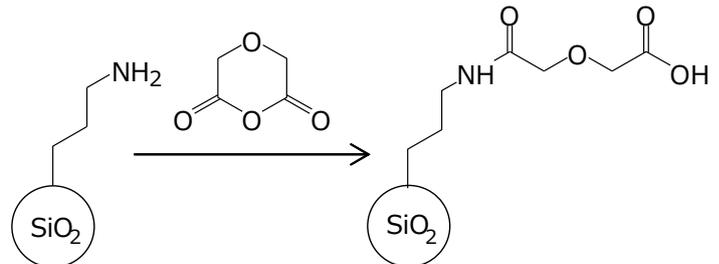
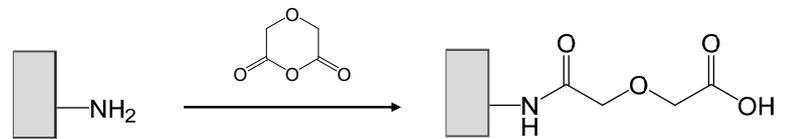
疎水性抽出剤

化学固定された配位子

- 選択性
- × 抽出剤の漏洩

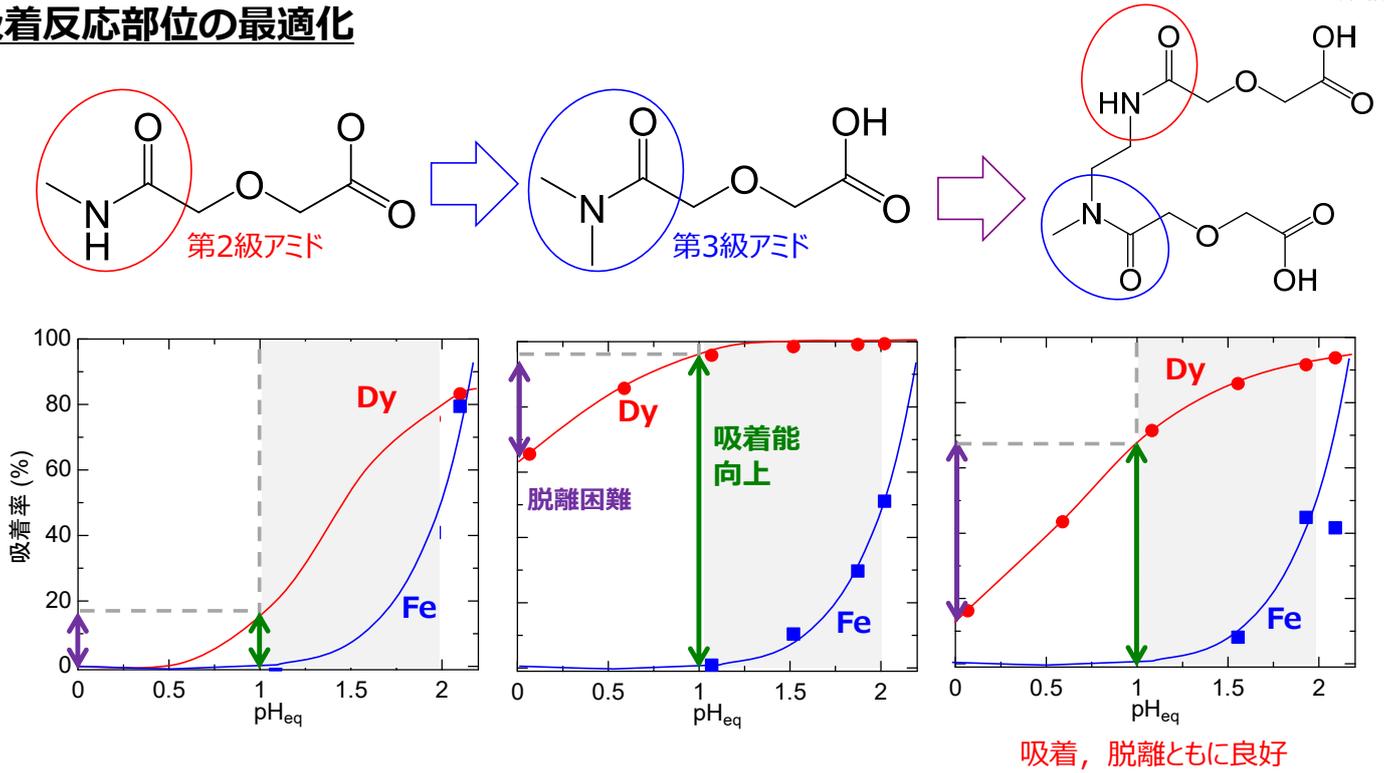
- 劣化が少ない
- △ 選択性 (自由度が重要な場合)

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

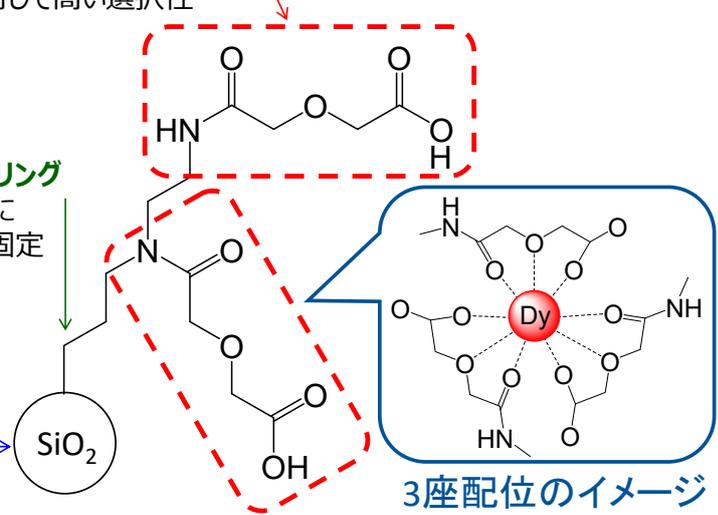
希土類に対して高い選択性

#### シランカップリング

担体表面に化学的に固定

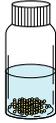
#### シリカゲル

汎用的な担体

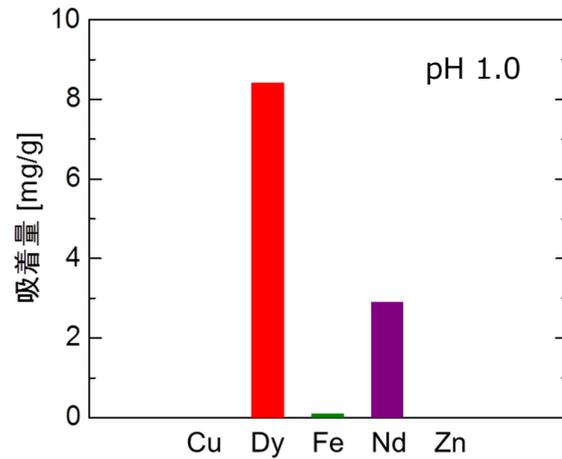
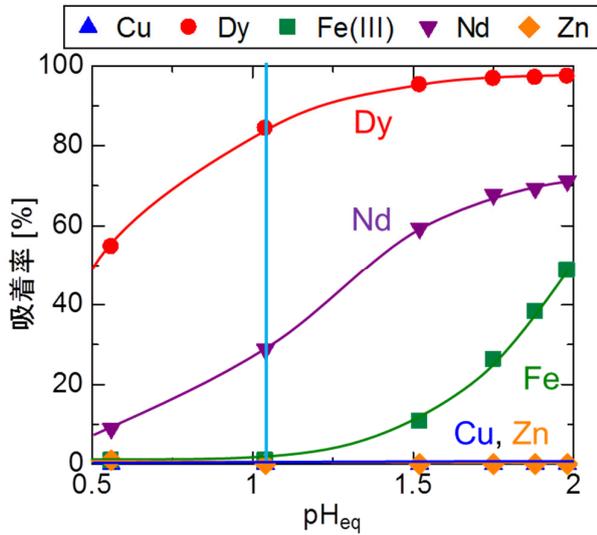


特許第6103611号「希土類元素の吸着材及びその回収方法」

## 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



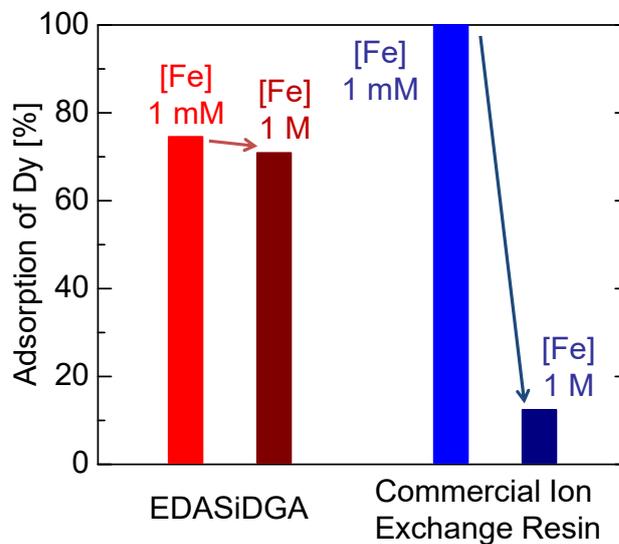
希土類元素が**選択的**に吸着, **低pH域**においても吸着可能

13

## 鉄濃度が高い系



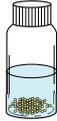
[Dy] = 1 mM, [Fe] = 1 mM, 1 M, 初期pH: 1.0 (HCl)  
試験水溶液: 10 mL, 吸着剤: 100 mg, 温度: 298 K



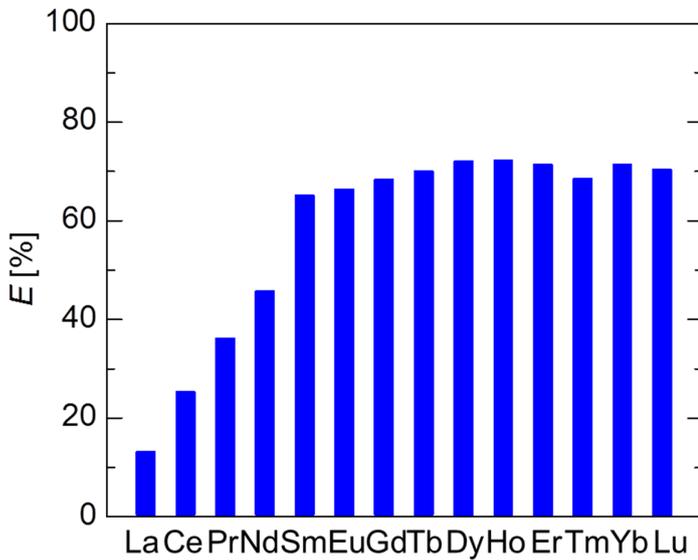
陽イオン交換樹脂はFe濃度が高いとDy吸着性能が下がるが, EDASiDGAはほとんど性能がおちない

14

## 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

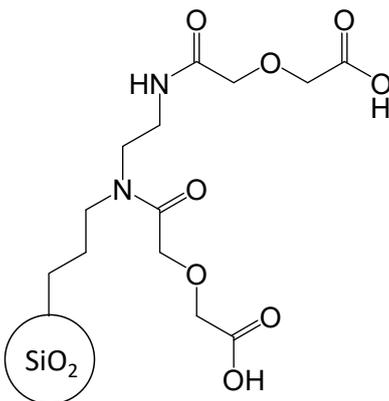
原子番号が大きいほど吸着率が高い

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 m<sup>2</sup>/g

カラム

内径: 8 mm  
 充填層高: 3.7 cm  
 BV: 1.86 cm<sup>3</sup>

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<sup>-1</sup>

SV: 空間速度

一時間当たりBVを何回分通液させたか

16

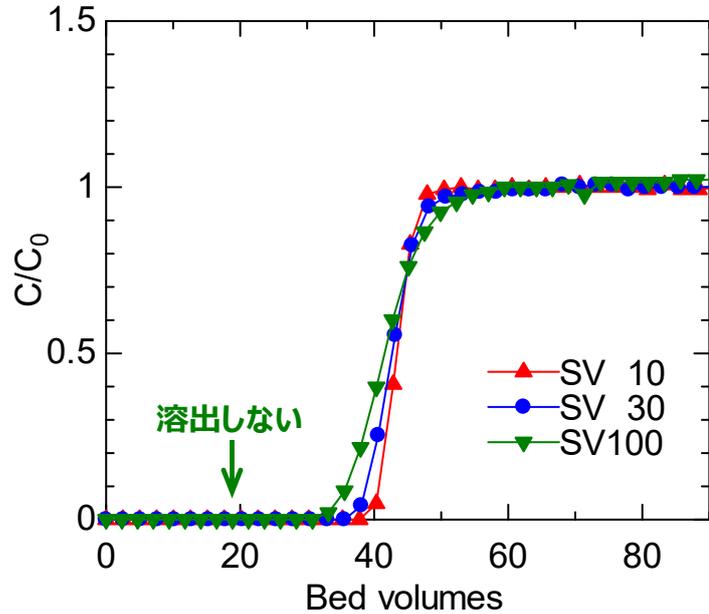
## カラム試験 (吸着速度)

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<sup>-1</sup>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

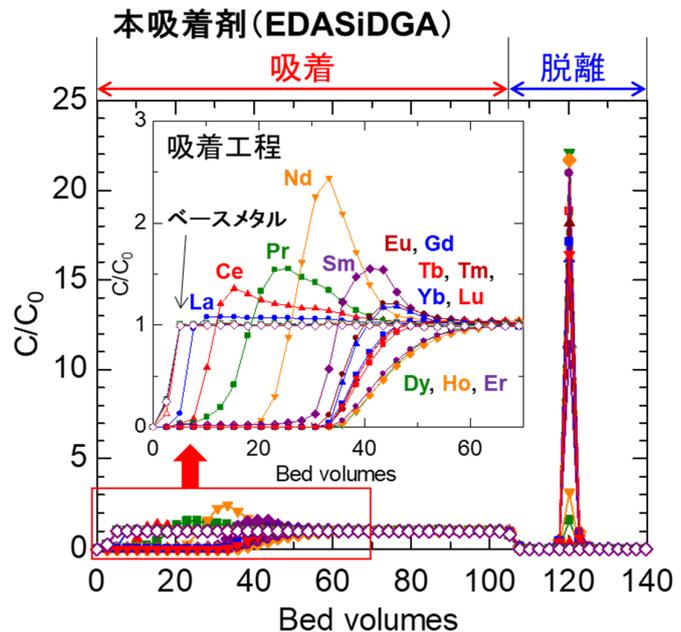
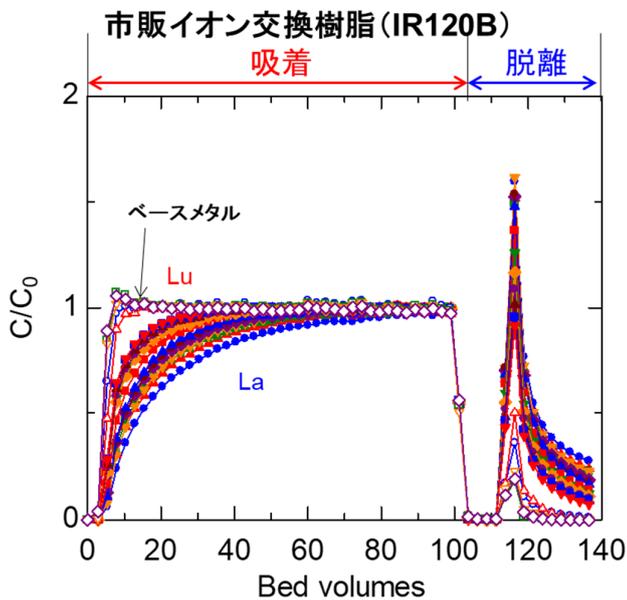
17

## 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

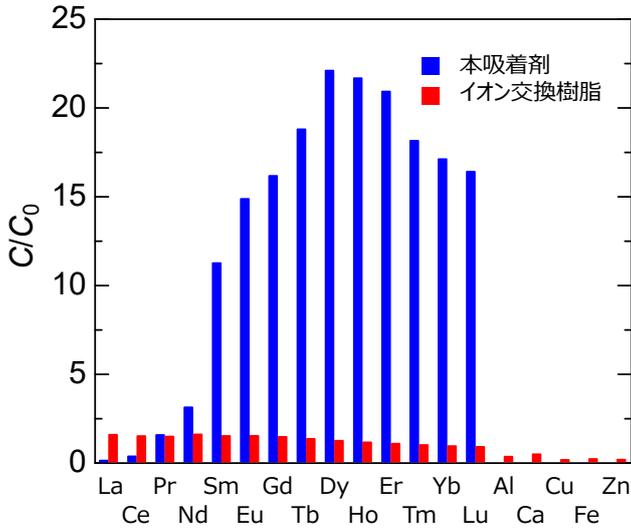
脱離液: 1 M 硫酸水溶液

ベースメタル濃度: 希土類元素の1000倍

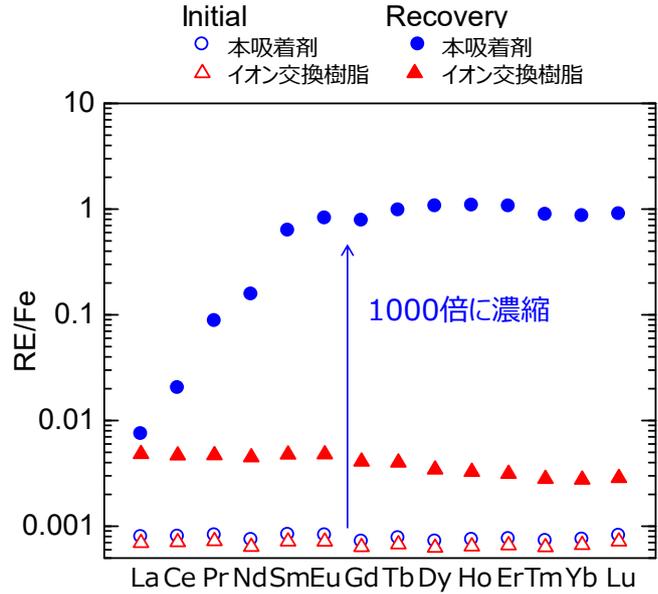


18

### 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

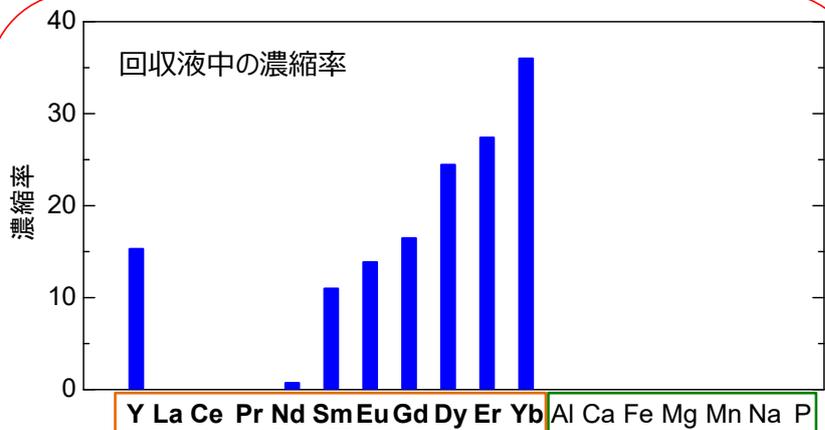
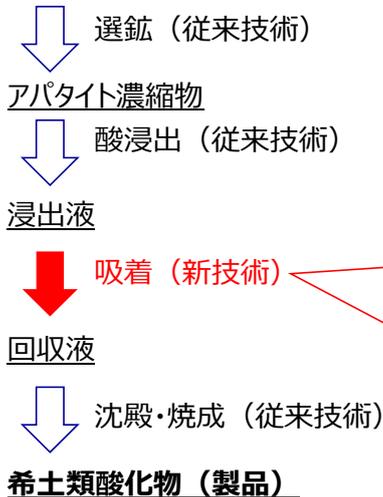


### リン酸鉱物 (アパタイト) からの希土類元素回収試験



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

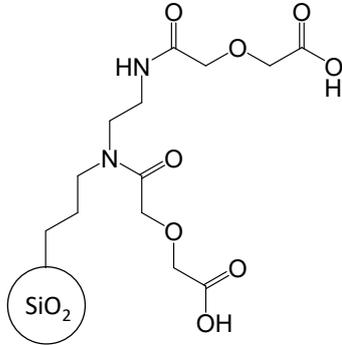


希土類元素 希土類元素以外  
実試料からも重希土類元素を選択的に回収可能

## 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
<b>選択性 (重希土類)</b>	◎	×	×
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