

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号
特開2025-182701
(P2025-182701A)

(43)公開日 令和7年12月15日(2025. 12. 15)

(51)Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 B 59/00 (2006. 01)	C 2 2 B 59/00	4 K 0 0 1
C 2 2 B 3/44 (2006. 01)	C 2 2 B 3/44 1 0 1 Z	
C 2 2 B 3/22 (2006. 01)	C 2 2 B 3/22	

審査請求 有 請求項の数 14 O L 外国語出願 (全 25 頁)

(21)出願番号 特願2025-91812(P2025-91812)	(71)出願人 505074241
(22)出願日 令和7年6月2日(2025. 6. 2)	エスエヌエフ ソシエテ アノニム
(31)優先権主張番号 FR2405773	フランス・4 2 1 6 0・アンドレジュー・
(32)優先日 令和6年6月3日(2024. 6. 3)	ブテオン・ゼーアーサー・ドウ・ミリュウ
(33)優先権主張国・地域又は機関 フランス(FR)	・ (番地なし)
	(74)代理人 100108453
	弁理士 村山 靖彦
	(74)代理人 100188558
	弁理士 飯田 雅人
	(74)代理人 100110364
	弁理士 実広 信哉
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水溶液中で混和した希土類金属を分離するための方法

(57)【要約】

【課題】元素周期表の第4族から第14族までの金属から希土類金属を分離することは、今後数年の課題である。

【解決手段】本発明は、水溶液中で混和した、希土類元素のうちの1種以上の元素を元素周期表の第4族～第14族の他の金属から分離するための方法に関する。本方法は、塩の形態のポリエチレンイミン-CS2付加物を使用する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

水溶液AS中で混和した、希土類元素のうちの1種以上の元素を元素周期表の第4族～第14族の他の金属から分離するための方法であって、少なくとも以下の逐次的工程：

- a) 塩の形態の少なくとも1種のポリエチレンジイミン-CS₂付加物(PEI-CS₂)を水溶液ASに添加する工程と、
 - b) 工程a)で得られた水溶液を少なくとも1分間攪拌する工程と、
 - c) 攪拌を停止し、懸濁液Sの形成を少なくとも5分間待つ工程と、
 - d) 懸濁液Sに対して固液分離を行って、水溶液AS中に初めから存在する希土類元素のうちの元素を主として含有する水溶液Lを得る工程と
- を含む、方法。

10

【請求項 2】

工程b)とc)との間に、以下の逐次的工程：

- b1) 工程a)で得られた水溶液に20000ダルトンから100万ダルトンの間の平均分子量を有する水溶性ポリマーPを添加し、少なくとも1分間攪拌する工程と、
 - b2) 工程b1)で得られた溶液に100万ダルトン超の平均分子量を有する水溶性ポリマーP'を添加し、少なくとも1分間攪拌する工程と
- を含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

ポリエチレンジイミン-CS₂付加物の塩がナトリウム塩であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

20

【請求項 4】

工程a)で使用する塩の形態のポリエチレンジイミン-CS₂付加物が由来するポリエチレンジイミンが、15%から65%の間の第一級アミン官能基、25%から60%の間の第二級アミン官能基、及び10%から60%の間の第三級アミン官能基を含有することを特徴とする、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

工程a)で使用する塩の形態のポリエチレンジイミン-CS₂付加物が由来するポリエチレンジイミンが、300ダルトンから70000ダルトンの間の分子量を有することを特徴とする、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 6】

工程a)では、塩の形態の2種の異なるポリエチレンジイミン-CS₂付加物を含有する組成物を使用し得ることを特徴とする、請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

塩の形態のポリエチレンジイミン-CS₂付加物が、水溶液中で0.5質量%から60質量%の間の濃度であり、水溶液が、10から14の間のpHを有することを特徴とする、請求項1から6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

工程d)の後に、少なくとも以下の工程：

- e) 水溶液Lに、塩の形態の少なくとも1種のポリエチレンジイミン-CS₂付加物(PEI-CS₂)を添加する工程と、
 - f) 工程d)で得られた水溶液を少なくとも1分間攪拌する工程と、
 - g) 攪拌を停止し、懸濁液S'の形成を少なくとも5分間待つ工程と、
 - h) 懸濁液S'に対して固液分離を行って、溶液L中に初めから存在する希土類元素のうちの元素を主として含有する固体S0を得る工程と
- を含むことを特徴とする、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 9】

溶液ASが、希土類元素のうちの少なくとも2種の元素を含有することを特徴とする、請求項1から8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

50

溶液AS中の希土類金属が、次の元素:ネオジウム、ジスプロシウム、ランタン、ガドリニウム、ユウロピウム、イットリウム、セリウム、及びサマリウムから選択されることを特徴とする、請求項1から9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

周期表の第4族～第14族の金属が、鉄、銅、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、亜鉛、カドミウム、水銀、スズ、鉛、バナジウム、アルミニウム、ガリウム、セレン、及びモリブデンであることを特徴とする、請求項1から10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

工程a)では、塩の形態のポリエチレンイミン-CS₂付加物(PEI-CS₂)が、ポリエチレンイミンの二硫化炭素との反応の生成物であり、二硫化炭素/ポリエチレンイミンに存在するアミン基の合計のモル比が0.5から1.1の間であることを特徴とする、請求項1から11のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項13】

方法の工程a)では、塩の形態のポリエチレンイミン-CS₂付加物(PEI-CS₂)のアニオン電荷密度と、溶液AS中の金属元素の総カチオン電荷密度との比に相当する化学量論的用量が、80%から120%の間であることを特徴とする、請求項1から12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

方法の工程e)では、塩の形態のポリエチレンイミン-CS₂付加物(PEI-CS₂)のアニオン電荷密度と溶液AS中の金属元素の総カチオン電荷密度との比に相当する化学量論的用量が、200%から500%の間であることを特徴とする、請求項8に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水溶液中で他の金属と混和した希土類金属を分離するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

希土類金属は、17種の元素、すなわち、15種のランタノイド:ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、及びルテチウム、並びにまたスカンジウム及びイットリウムから形成される。軽希土類金属は、それらの並外れた磁気特性のために使用され、重希土類金属(最も高い価値を有するもの)は、磁石がその磁性を失う温度点を押し上げるために使用される。

30

【0003】

それらは広く普及しており、とりわけ、世界経済の10%に相当する4つの産業部門、すなわち、デジタル(携帯電話、ハードディスク、スクリーン)、エネルギー(洋上風力タービン、電気及びハイブリッド自動車エンジン)、医療(機器、ロボット)、兵器において広く普及している。

【0004】

それらの用途は多様であり、第1に(31%)永久磁石(発電機、はずみ車、オルタネーター、玩具及び時計のモーターに使用される)、触媒(18%)(車での触媒コンバーターに使用される)、冶金合金(18%)(航空、軍事、及び医療用建造物等に使用される)、研磨(13%)(多くの工業製品の表面上に使用される)、ガラス及びセラミックス(11%)であり、残りが9%に相当する。

40

【0005】

永久磁石は、留まるところを知らない成長を遂げている。風力発電及び低炭素型モビリティが、その世界市場の35%を消費し、中国が製造の91%を占めている。その高い伸びは(風力発電では、消費は2030年までに3倍になり、電気自動車では10倍に増加すると見込まれる)、希土類金属の有限的供給に直面する可能性がある。

【0006】

循環型経済(既存の製品及び材料がその価値を保持するように、それらを可能な限り長く共有、再利用、修理、修復、及び再生利用すること)への移行を促進し、効力のある製品の入手可能性を確保することを鑑みると、これらの希土類金属の回収は、今後数年の主要な目標である(電池の再生利用)。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

元素周期表の第4族から第14族までの金属から希土類金属を分離することは、今後数年の課題である。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本出願人は、水溶液中で他の金属と混和した希土類金属を分離することを可能にする単純で低コストの方法を見出し、開発した。

【0009】

より正確には、本発明は、水溶液AS中で混和した、希土類元素のうちの1種以上の元素を元素周期表の第4族～第14族の他の金属から分離するための方法であって、少なくとも以下の逐次的工程:

a) 塩の形態の少なくとも1種のポリエチレンイミン-CS₂付加物(PEI-CS₂)を水溶液ASに添加する工程と、

b) 工程a)で得られた水溶液を少なくとも1分間攪拌する工程と、

c) 攪拌を停止し、懸濁液Sの形成を少なくとも5分間待つ工程と、

d) 懸濁液Sに対して固液分離を行って、水溶液AS中に初めから存在する希土類元素のうちの元素を主として含有する水溶液Lを得る工程と

を含む、方法である。

【0010】

本発明の方法に供される溶液ASは、17種の希土類金属のうちからの少なくとも1種の元素を含有し、前記希土類金属は、15種のランタノイド:ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イットルビウム、及びルテチウムと、そしてまたスカンジウム及びイットリウムとを含む。

【0011】

有利には、溶液AS中の希土類金属は、次の元素:ネオジウム、ジスプロシウム、ランタン、ガドリニウム、ユウロピウム、イットリウム、セリウム、及びサマリウムから選択される。

【0012】

本発明の好ましい実施形態によれば、溶液ASは、希土類元素のうちの少なくとも2種の元素を含有する。

【0013】

特に、溶液AS中に初めから存在する希土類元素からの元素の総濃度は、1～10000質量ppmの範囲である。

【0014】

溶液ASは、元素周期表の第4族～第14族からの少なくとも1種の他の金属も含む。周期表の第4族～第14族からの金属は、優先的には、鉄、銅、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、亜鉛、カドミウム、水銀、スズ、鉛、バナジウム、アルミニウム、ガリウム、セレン、及びモリブデンである。

【0015】

「元素周期表」とは、メンデレーエフの表(2016年IUPAC更新)を指す。

【0016】

特に、溶液AS中に初めから存在する、元素周期表の第4族～第14族からの他の金属の総濃度は、1～10000質量ppmの範囲である。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

「ポリエチレンジイミン-CS₂付加物」という用語は、ポリエチレンジイミンの二硫化炭素との反応から得られる生成物を意味する。

【 0 0 1 8 】

特に、該反応は、塩基の存在下で行って、ポリエチレンジイミン-CS₂付加物を塩の形態で直接得てもよい。例えば、該反応を水酸化ナトリウム(NaOH)、又は水酸化カリウム(KOH)の存在下で行って、塩の形態のポリエチレンジイミン-CS₂付加物(PEI-CS₂)を、それぞれナトリウム塩又はカリウム塩の形態で得てもよい。

【 0 0 1 9 】

優先的には、本発明の方法の工程a)で使用される塩の形態のポリエチレンジイミン-CS₂付加物が由来するポリエチレンジイミンは、15%から65%の間の第一級アミン官能基、25%から60%の間の第二級アミン官能基、及び10%から60%の間の第三級アミン官能基を含有する。より優先的には、ポリエチレンジイミンは、25%から45%の間の第一級アミン官能基、35%から55%の間の第二級アミン官能基、及び20%から40%の間の第三級アミン官能基を含有する。

10

【 0 0 2 0 】

有利には、本発明の方法の工程a)で使用される塩の形態のポリエチレンジイミン-CS₂付加物が由来するポリエチレンジイミンは、300ダルトンから70000ダルトンの間の分子量を有する。

【 0 0 2 1 】

ポリエチレンジイミン-CS₂(PEI-CS₂)付加物の塩は、アルカリ金属塩、特にカリウム又はナトリウム塩である。優先的には、この塩はナトリウム塩である。特に、塩の形態のポリエチレンジイミン-CS₂付加物(PEI-CS₂)は、全てのCS₂官能基が塩化された形態であるようなものである。

20

【 0 0 2 2 】

有利には、塩の形態の2種の異なるポリエチレンジイミン-CS₂付加物(PEI-CS₂)を含有する組成物が、本方法の工程a)に使用されてもよい。言い換えれば、該組成物は、異なるポリエチレンジイミンから得られたという点で異なる2種の(PEI-CS₂)塩を含有するが、それらの対イオン、すなわちアルカリ金属陽イオンは同一であってもよい。

【 0 0 2 3 】

優先的には、本発明の方法の工程a)を行うために、塩の形態のポリエチレンジイミン-CS₂付加物(PEI-CS₂)は、水溶液中で0.5質量%から60質量%の間の濃度であり、前記水溶液は、10から14の間のpHを有する。塩は、特にこの形態で溶液ASに添加される。

30

【 0 0 2 4 】

有利には、本発明の方法の工程a)では、塩の形態のポリエチレンジイミン-CS₂付加物(PEI-CS₂)は、ポリエチレンジイミンの二硫化炭素との反応の生成物であり、二硫化炭素/ポリエチレンジイミン中に存在するアミン基の合計のモル比は、0.5から1.1の間、優先的には0.6から0.95の間である。

【 0 0 2 5 】

工程d)の終了時に、本発明による方法によって、水溶液AS中に初めから存在する希土類元素を主として含有する水溶液Lを得ることが可能になる。

40

【 0 0 2 6 】

言い換えれば、工程d)の終了時に得られる水溶液Lは、水溶液ASの比率(元素周期表の第4族～第14族からの他の金属/希土類元素のうちの元素)よりも低い比率(元素周期表の第4族～第14族からの他の金属/希土類元素のうちの元素)を含む。

【 0 0 2 7 】

特に、水溶液Lにおける比率(元素周期表の第4族～第14族からの他の金属/希土類元素のうちの元素)は0であり、すなわち、それは元素周期表の第4族～第14族からの他の金属を含まない。

【 0 0 2 8 】

希土類元素、及びまた元素周期表の第4族～第14族の他の金属も、特に、溶液AS中で力

50

チオンの形態で存在する。

【 0 0 2 9 】

加えて、本発明の方法は、優先的には、工程b)とc)との間に2つの逐次的工程b1)及びb2)を含んでもよく、前記工程は、

b1) 工程a)で得られた水溶液に、20000ダルトンから100万ダルトンの間の平均分子量を有する水溶性ポリマーPを添加し、少なくとも1分間攪拌する工程と、

b2) 工程b1)で得られた溶液に、100万ダルトン超の平均分子量を有する水溶性ポリマーP'を添加し、少なくとも1分間攪拌する工程とで構成される。

【 0 0 3 0 】

工程b1)及びb2)を行う利点の1つは、工程c)に必要とされる時間の低減である。

【 0 0 3 1 】

「ポリマー」という用語は、天然ポリマー若しくは化学修飾された天然ポリマー、又は合成のホモポリマー若しくは少なくとも2種の異なるモノマーから調製されたコポリマーを意味する。

【 0 0 3 2 】

ポリマーPは、50000ダルトンから100万ダルトンの間の分子量を有する。ポリマーP'は、100万ダルトン以上の分子量、優先的には100万ダルトンから4000万ダルトンの間、より優先的には300万ダルトンから3000万ダルトンの間の分子量を有する。「分子量」という用語は、質量平均分子量を意味する。

【 0 0 3 3 】

分子量は、ポリマーの固有粘度によって決定される。固有粘度は、当業者に公知の方法を介して測定されてもよく、様々なポリマー濃度についての還元粘度値から、濃度(X軸)に対して還元粘度値(Y軸)をプロットし、その曲線にゼロ濃度を外挿することから構成されるグラフ法によって算出することができる。

【 0 0 3 4 】

固有粘度値は、Y軸にプロットするか、又は最小二乗法を使用する。次いで、分子量をマルク-ハウインクの式によって決定することができる：

[数1]

$$[\eta] = K M^{\alpha}$$

[η]は、溶液中の粘度を測定するための方法を介して決定されたポリマーの固有粘度を表す。

Kは、実験定数を表す。

Mは、ポリマーの分子量を表す。

α は、マルク-ハウインク係数を表す。

K及び α は、特定のポリマー-溶媒系に依存する。

【 0 0 3 5 】

「水溶性ポリマー」という用語は、25 及び脱イオン水中10g.L⁻¹の濃度で攪拌しながら溶解させたときに、不溶性の粒子のない水溶液をもたらすポリマーを示す。

【 0 0 3 6 】

水溶性ポリマーP又はP'は、天然ポリマー若しくは化学修飾された天然ポリマー、又は合成ポリマー若しくは半合成(若しくは半天然)ポリマーであってもよい。

【 0 0 3 7 】

有利には、ポリマーPは、ポリ(塩化アルミニウム)、エピクロロヒドリンとジメチルアミンとの重縮合反応の生成物、ハロゲン化ジアリルジメチルアンモニウムのホモポリマー又はコポリマーから選択される。

【 0 0 3 8 】

ポリマーP'は、優先的には合成であり、少なくとも1種のアニオン性親水性モノマー、及び/又は少なくとも1種のカチオン性親水性モノマー、及び/又は少なくとも1種の非イオン性親水性モノマーから構成され、

10

20

30

40

50

- 非イオン性親水性モノマーは、水溶性ビニルモノマー、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジアルキルアクリルアミド(例えば、N,N-ジメチルアクリルアミド又はN,N-ジエチルアクリルアミド)、N,N-ジアルキルメタクリルアミド、アルコキシ化アクリル酸エステル、アルコキシ化メタクリル酸エステル、N-ビニルピロリドン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルホルムアミド(NVF)、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルスクシンイミド、アクリロイルモルホリン(ACMO)、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリセリル、ジアセトンアクリルアミド、無水メタクリル酸、アクリロニトリル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、イタコンアミド、ビニルピリジン、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、(メタ)アクリル酸チオアルキル、イソプレノール及びそのアルコキシ化誘導体、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル及びそのアルコキシ化誘導体、アクリル酸ヒドロキシプロピル及びそのアルコキシ化誘導体、酢酸ビニル、並びにそれらの混合物を含む群から選択され、アルキル基は、C1～C3炭化水素系鎖であり;

10

- アニオン性親水性モノマーは、モノマーのアクリル酸、メタクリル酸、ジメチルアクリル酸、イタコン酸、イタコン酸のC1～C3ヘミエステル、塩化アクリロイル、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、3-アクリルアミド-3-メチルブタン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、2-メチリデンプロパン-1,3-ニルスルホン酸、メタクリル酸2-スルホエチル、メタクリル酸スルホプロピル、アクリル酸スルホプロピル、アリルホスホン酸、エチレングリコールメタクリレートホスフェート、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(ATBS)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、アリルホスホン酸ジエチル(diethylallyl phosphonate)、アクリル酸カルボキシエチル;全てのこれらのモノマーの水溶性塩、例えば、それらのアルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアンモニウム塩;及びそれらの混合物から選択され;

20

- カチオン性親水性モノマーは、ジアルリルジアルキルアンモニウム塩、例えば、ジアルリルジメチルアンモニウムクロリド(DADMAC);ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドの酸性化又は四級化塩、例えば、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド(MAPTAC)、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド(APTAC)、アクリル酸ジアルキルアミノアルキルの酸性化又は四級化塩、例えば、四級化又は塩化されたアクリル酸ジメチルアミノエチル(ADAME)、メタクリル酸ジアルキルアミノアルキルの酸性化又は四級化塩、例えば、四級化又は塩化されたメタクリル酸ジメチルアミノエチル(MADAME)、及びそれらの混合物から選択される。

30

【0039】

「親水性モノマー」という用語は、log(Kow)が1以下であることによって特徴付けられるオクタノール/水分配係数Kowを有するモノマーを示し、これにおいてKow分配係数は、25 で、1/1の体積比を有するオクタノール/水混合物中、6から8の間のpHで決定される。

[数2]

【0040】

[数1]

40

$$K_{ow} = \frac{[\text{モノマー}]_{\text{オクタノール}}}{[\text{モノマー}]_{\text{水}}}$$

【0041】

ポリマーP'は、直鎖状、分枝状、星形分岐状、又は櫛形構造を有していてもよい。この構造は、当業者の一般知識に従って得ることができる。

【0042】

ポリマーP及びP'は、工程b1)及びb2)の間に、様々な形態で、特に液体形態で、例えば、互いに独立に、溶液、エマルション、分散体、若しくは懸濁液として、又は固体形態で添加されてもよい。ポリマーは、水溶液、逆エマルション(油中水型)、水性懸濁液、粉末

50

、又はポリマーの油中の分散体の形態であってもよい。ポリマーPは、好ましくは水溶液の形態である。ポリマーP'は、有利には、粉末又は逆エマルションの形態である。

【0043】

概して、水溶性ポリマーP及びP'は、いずれかの特定の重合法の開発を必要としない。具体的には、当業者に周知の任意の重合技法を介して得ることができる。これらとして、特に、溶液重合、ゲル重合、沈殿重合、乳化重合(水性又は逆)、懸濁重合、反応押出重合、水中水型重合、又はミセル重合を挙げることができる。

【0044】

工程b1)及びb2)の間に添加される水溶性ポリマーP及びP'の量は、特に、本方法の工程a)又はb1)から得られる溶液中1~10000質量ppm、優先的には10から5000質量ppmの間である。

10

【0045】

本発明の方法の工程b)では、工程a)で得られた水溶液を少なくとも1分間攪拌する。優先的には、この溶液を、1から5分間の間攪拌する。当業者であれば、適正な攪拌手段をどのように選択するかが分かる。工程b1)及び/又はb2)の場合、攪拌時間は、工程b)の場合と同程度である。

【0046】

本発明の方法の工程c)では、工程b)から得られた溶液の攪拌を停止して、懸濁液Sの形成を少なくとも5分間、特に10分間又は15分間待つ。優先的には、懸濁液Sの形成の待ち時間は、5分間から2時間の間である。

20

【0047】

本発明の方法の工程d)では、当業者であれば、適正な固液分離法をどのように選択するかが分かる。例として、この方法は、濾過又はデカンテーション工程であってもよい。

【0048】

本発明の方法は、有利には、工程d)の後に以下の工程:

e) 塩の形態の少なくとも1種のポリエチレンイミン-CS₂付加物(PEI-CS₂)を水溶液Lに添加する工程と、

f) 工程d)で得られた水溶液を少なくとも1分間攪拌する工程と、

g) 攪拌を停止し、懸濁液S'の形成を少なくとも5分間待つ工程と、

h) 懸濁液S'に対して固液分離を行って、溶液L中に初めから存在する希土類元素のうちの元素を主として含有する固体S₀を得る工程とを含んでもよい。

30

【0049】

攪拌時間(工程f)及び待ち時間(工程g)は、工程b)及びc)の場合と同程度である。工程f)での攪拌手段は、優先的には工程b)でのそれと同一である。固液分離h)の方法は、優先的には工程d)のそれと同一である。

【0050】

特に、固体S₀中の希土類元素のうちの元素の総量は、L溶液中に初めから存在する希土類元素のうちの元素の総量に対して、80質量%超、特に90質量%超である。

【0051】

工程a)及びe)で添加される塩の形態のポリエチレンイミン-CS₂付加物(PEI-CS₂)の量は、水溶液ASのカチオン電荷密度に応じて決定される。より正確には、それは、ポリエチレンイミン/二硫化炭素塩(PEI-CS₂)のアニオン電荷が、水溶液AS中に存在する金属元素のカチオン電荷を中和するように決定される。

40

【0052】

水溶液ASは、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)によって分析されて、溶液を構成する各金属元素の含有量が決定される。各金属元素の分子量によって重み付けされたこれらの含有量によって、溶液のカチオン電荷密度を決定することが可能になる。

【0053】

このカチオン電荷密度によって、金属元素の全てのカチオン電荷を最適量の100%に中和

50

するのに使用される塩の形態のポリエチレンジイミン-CS₂付加物の量を算出することが可能になる。よって、化学量論的用量は、PEI-CS₂のアニオン電荷密度と金属元素溶液のカチオン電荷密度との比に相当する。必要に応じて、この100%の値に対して過少量又は過大量投与が適用されてもよい。

【0054】

優先的には、本発明の方法の工程a)では、塩の形態のポリエチレンジイミン-CS₂付加物(PEI-CS₂)のアニオン電荷密度と溶液AS中の金属元素の総カチオン電荷密度との比に相当する化学量論的用量は、80%から120%の間、更により優先的には95%から105%の間である。

【0055】

本発明の方法の工程e)では、塩の形態のポリエチレンジイミン-CS₂付加物(PEI-CS₂)のアニオン電荷密度と溶液AS中の金属元素の総カチオン電荷密度との比に相当する化学量論的用量は、200%から500%の間、より優先的には250%から400%の間である。

【0056】

本発明及びその利点は、以下の実施例及び図面に照らせばより明確に理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】メンデレーエフの周期表を表す図である。網掛けを施したセルは、ICP-OES技術を使用して分析することができる元素を表す。

【図2】実施例6に従ってPEI-CS₂で処理した溶液から得られた濾液中のユウロピウム及び銅の濃度の漸進的变化を表す図である。x軸は、添加したPEI-CS₂の化学量論を表し(百分率として表す)、一方、y軸は、溶液中のカチオンの濃度を表す(ppmで表す)。

【図3】実施例7に従ってPEI-CS₂で処理した溶液から得られた濾液中のイットリウム及び鉄の濃度の漸進的变化を表す図である。x軸は、添加したPEI-CS₂の化学量論を表し(百分率として表す)、一方、y軸は、溶液中のカチオンの濃度を表す(ppmで表す)。

【図4】実施例11に従ってPEI-CS₂で処理した溶液から得られた濾液中のネオジウム及び水銀の濃度の漸進的变化を表す図である。x軸は、添加したPEI-CS₂の化学量論を表し(百分率として表す)、一方、y軸は、溶液中のカチオンの濃度を表す(ppmで表す)。

【図5】実施例13に従ってPEI-CS₂で処理した溶液から得られた濾液中のジスプロシウム及び水銀の濃度の漸進的变化を表す図である。x軸は、添加したPEI-CS₂の化学量論を表し(百分率として表す)、一方、y軸は、溶液中のカチオンの濃度を表す(ppmで表す)。

【図6】実施例14に従って、2種のポリマーを添加することによってPEI-CS₂で処理した溶液から得られた濾液中のユウロピウム及び銅の濃度の漸進的变化を表す図である。x軸は、添加したPEI-CS₂の化学量論を表し(百分率として表す)、一方、y軸は、溶液中のカチオンの濃度を表す(ppmで表す)。

【図7】実施例15に従って、2種のポリマーを添加することによってPEI-CS₂で処理した溶液から得られた濾液中のユウロピウム及び銅の濃度の漸進的变化を表す図である。x軸は、添加したPEI-CS₂の化学量論を表し(百分率として表す)、一方、y軸は、溶液中のカチオンの濃度を表す(ppmで表す)。

【実施例】

【0058】

ICP-OES(誘導結合プラズマ発光分光分析)分析法:

ICP-OES技術は、メンデレーエフの周期表(図1)における大半の元素の分析を可能にする技法である。

【0059】

ICP-OESの原理は、関心対象の分析物を含む試料を導入し、次いでそれをアルゴンプラズマによってイオン化することで構成される。定義によれば、プラズマは、完全にイオン化されているが、電気的に中性な気体である(自由電子及びイオンが存在する)。それは火炎に例えられることもあり、最大10000Kになり得る温度を有する。

【0060】

10

20

30

40

50

試料は、まず、液体として、エアロゾルの形態でチャンバーに入る。チャンバーの機能は、その出口で均質なエアロゾルを生成することであり、それはアルゴン流によってトーチに運ばれる。プラズマによってもたらされたエネルギーは、次いで、注入された試料中の様々な元素の気化、霧化、及び最終的にはイオン化を可能にする。

【 0 0 6 1 】

これらの様々な元素(原子)は、プラズマによって生成された光子を吸収し、これらの元素中の電子をよりエネルギーの高い電子殻に移動させることになる。励起されると、原子は、励起の状態に応じて1つ以上の光子を放出することによってエネルギーを失う。これらの光子は、プランク-アインシュタインの関係式に従って波長 λ に関係付けることができるエネルギーによって特徴付けられる：

[数3]

【 0 0 6 2 】

【 数 2 】

$$E = h \cdot c / \lambda$$

【 0 0 6 3 】

(E:光子エネルギー(単位ジュール)、h:プランク定数(6.63×10^{-34} J.s、c:真空中の光の速度、 λ :検討中の光子に関連する電磁波の波長(単位メートル))。

【 0 0 6 4 】

測定器の光センサー及び検出器を用いて、これらの波長が特定され、それによって存在する化合物の同定及び定量化が可能になる。

【 0 0 6 5 】

検討中の各元素に応じて、そして本発明者らの特定のマトリックスを考慮に入れて整備したプロトコルをここに示す：

【 0 0 6 6 】

試料の調製：

- 対照試料:10ppmの元素の塩を含有する1mLの溶液を、水中5質量%の硝酸9mLで希釈する。
- キレート化の試料:10mLの試料に69質量%の硝酸を2滴添加する。

【 0 0 6 7 】

対応する溶液をICP-OES 5800(Agilent社)に注入し、以下のパラメータを使用する：

- 1.2kW RF ICP電力
- キャリヤーガス:アルゴン流量0.7L/分

【 0 0 6 8 】

元素La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Fe、Hg、及びCuを軸方向観測で分析した。元素Y及びEuは、測定高さ8mmの横方向観測で分析した。各元素について標準Agilent溶液を使用して0.1ppm～5ppmの検量線を得た。

【 0 0 6 9 】

ポリエチレンイミンの二硫化炭素との反応から得られた塩(PEI-CS2と呼ぶ)のアニオン電荷密度の決定

PEI-CS2の電荷密度は、コロイド電荷(meq/g)から算出され、それはメチルグリコールキトサン(MGC)及びポリビニル硫酸カリウム(PVSK)を使用するコロイドアッセイによって決定される。

【 0 0 7 0 】

200mLのビーカー中の1.00gのPEI-CS2当量(乾燥抽出物)に、磁気攪拌しながら、当初のPEI-CS2濃度に応じた量の脱イオン水を添加して希釈することによって、5g/LのPEI-CS2を含有する溶液を調製する。5g/LのPEI-CS2溶液が均質になったら、0.25gの溶液を計り取り、100mLの脱イオン水を添加する。0.1Nの酸又は水酸化ナトリウムを用いてpHを10.4～10.6の範囲に正確に調整する。攪拌しながら、正確に5mLのMGC(1/200N)を添加し、次いで3滴

10

20

30

40

のトルイジンブルーを添加し、PVSK(1/400N)でアッセイする。

【 0 0 7 1 】

青色が紫色に変化し、20秒間紫色のままであるとき、当量点が得られ、導入したPVSKの量(単位ミリリットル)をAと記す。

【 0 0 7 2 】

PEI-CS2を添加せずに同じ測定を行い、PVSKの量(単位ミリリットル)をBと記す。

【 0 0 7 3 】

アニオン電荷密度は、次式を使用して算出される：

[数4]

$$C(\text{meq/g}) = (B - A) \times N_{\text{PVSK}} / (5 \times m \times 10^{-3})$$

10

[式中、

m=5g/LでのPEI-CS2溶液の質量

N_{PVSK} =PVSK溶液の規定度、=f/400、係数fは供給元WAKO社によって与えられる]。

【 0 0 7 4 】

金属元素を含有する水溶液の化学量論的アッセイ

溶液をICP-OESによって分析して、溶液を構成する各金属元素の含有量を決定する。これらの含有量は、各金属元素の分子量によって重み付けされ、それによって溶液のカチオン電荷密度を決定することが可能になる。

【 0 0 7 5 】

このカチオン電荷密度によって、金属元素の全てのカチオン電荷を最適な含有量である100%で中和するために使用されるPEI-CS2ポリマーの量を算出することが可能になる。よって、化学量論的用量は、PEI-CS2のアニオン電荷密度と金属元素溶液のカチオン電荷密度との比に相当する。必要に応じて、この100%の値に対して過少量又は過大量投与が適用されてもよい。

20

【 0 0 7 6 】

化学量論的百分率の算出を明確にするための実施例：

20ppmの銅(II)を含有する水溶液(1000g)の場合、100%の化学量論を有するPEI-CS2(電荷密度:2.84meq/g)の量は、次式に従って決定される：

[数5]

$$Q = (TS/100) * (C_{\text{金属}} * VAL_{\text{金属}}) / (MW_{\text{金属}} * D/1000)$$

30

[式中、

TS=目標化学量論(%)

Q=添加しようとするPEI-CS2の量(単位ppm)

$C_{\text{金属}}$ =金属濃度(単位ppm)

$VAL_{\text{金属}}$ =金属の原子価

$MW_{\text{金属}}$:金属の分子量(g/mol)

D=PEI-CS2ポリマーの電荷密度(meq/g)]。

【 0 0 7 7 】

よって、100%の化学量論の場合、222ppmのPEI-CS2が必要とされる。

【 0 0 7 8 】

40

PEI-CS2ポリマーの合成

【 0 0 7 9 】

(実施例1)

ポリマーA

248gの水、42gの水酸化ナトリウム(水中50質量%)、及び50gのEpomin(登録商標)P 1050(Nippon Shokubai社製PEI、モル質量70000ダルトン;第一級/第二級/第三級アミンのモル比:25/50/25)を、モーター、攪拌パドル、及び冷却器を取り付けた1Lの二重ジャケット付き反応器に導入する。得られた混合物を15分間混合し、反応器の二重ジャケットを介して冷氣発生器を用いて35℃に維持する。

【 0 0 8 0 】

50

滴下漏斗に44gのCS₂を充填し、1Lの反応器に取り付ける。CS₂を、このようにして反応器に80分間かけて滴加する。反応媒体の温度を40 に維持し、CS₂の損失を防止するために冷却器に水を供給する。反応媒体は赤みがかった色となり、反応の進行が反映される。CS₂の添加後、撹拌しながら媒体を120分間40～50 に維持する。

【0081】

次いで、反応媒体中への7gのEpomin(登録商標)P 1050及び32gの水の更なる添加を行う。媒体を同じ温度に400分間維持し、次いで25 に冷却する。

【0082】

次いで、水酸化ナトリウム(水中50質量%)を用いてpHを10.0から12.0の間の値に調整する。得られた溶液は、20質量%のポリマーA(PEI-CS₂)を含有する水溶液である。

10

【0083】

(実施例2)

ポリマーB

実施例1と同じプロトコルに従って、1L反応器中で、165gの水、86gの水酸化ナトリウム、及び50gのEpomin(登録商標)SP 200(Nippon Shokubai社製PEI、モル質量10000ダルトン、第一級/第二級/第三級アミンのモル比:35/35/30)を用いてPEI-CS₂ポリマーを得る。滴下漏斗には82gのCS₂を充填する。最後に添加するのは、3gのEpomin(登録商標)SP 200及び11gの水である。得られた溶液は、40質量%のポリマーB(PEI-CS₂)を含有する水溶液である。

【0084】

20

(実施例3)

ポリマーC

実施例1と同じプロトコルに従って、1L反応器中で、165gの水、86gの水酸化ナトリウム、及び50gのEpomin(登録商標)SP 018(Nippon Shokubai社製PEI、モル質量18000ダルトン、第一級/第二級/第三級アミンのモル比:35/35/30)を用いてPEI-CS₂ポリマーを得る。滴下漏斗には82gのCS₂を充填する。最後に添加するのは、3gのEpomin(登録商標)SP 018及び11gの水である。得られた溶液は、40質量%のポリマーC(PEI-CS₂)を含有する水溶液である。

【0085】

30

(実施例4)

ポリマーD

実施例1と同じプロトコルを使用して、1L反応器中で、98gの水、121gの水酸化ナトリウム、及び50gのテトラエチレンペンタミン(TEPA)を用いてPEI-CS₂ポリマーを得る。滴下漏斗には115gのCS₂を充填する。最後に添加するのは、2gのTEPA及び7gの水である。得られた溶液は、50質量%のポリマーD(PEI-CS₂)を含有する水溶液である。

【0086】

(実施例5)

ポリマーE

実施例1と同じプロトコルを使用して、1L反応器中で、159gの水、102gの水酸化ナトリウム、25gのTEPA、及び50gのEpomin(登録商標)P 1050を用いてPEI-CS₂ポリマーを得る。滴下漏斗には115gのCS₂を充填する。最後に添加するのは、3gのTEPA及び10gの水である。得られた溶液は、40質量%のポリマーEを含有する水溶液である。

40

【0087】

金属元素を含有する溶液についての処理

(実施例6)

Teflonコーティングされたマグネチックバーを含む2Lのメスフラスコに、10ppmのユウロピウム塩及び10ppmの銅塩を含有する溶液が得られるように40mgの塩化ユウロピウム水和物(EuCl₃・6H₂O)及び96.4mgの硫酸銅五水和物(Cu(SO₄)₂・5H₂O)を溶解させた2Lの脱イオン水を添加する。ICP-OES分析を行って、溶液中の各元素の初期量を決定する(保管条件による塩間の水和の変動性を回避するため)。

50

【 0 0 8 8 】

ポリマーE溶液(実施例5)を、その40mgを1.41gの脱イオン水と混合することによって1(質量)%に希釈する。

【 0 0 8 9 】

ユウロピウム及び銅を含有する水溶液を穏やかに攪拌し、希釈したポリマーE溶液を添加する(化学量論で100%のポリマーEが得られるように調整した量)。

【 0 0 9 0 】

混合物を60秒間攪拌し続けると、沈殿物が現れる。

【 0 0 9 1 】

攪拌を停止し、懸濁液を60分間放置して自然に沈降させる。得られた溶液を濾過して(0.45 μ Sartoriusフィルター)固液分離を行う。

【 0 0 9 2 】

濾液をICP-OESによって分析してユウロピウム及び銅元素の濃度を測定する。処理中の濾液の分析を図2に表す。

【 0 0 9 3 】

1998gの濾液溶液が回収される。濾液は、5.43ppmの溶解ユウロピウム元素及び0ppmの銅を含有する。

【 0 0 9 4 】

フィルター上で、2gの固体が回収される。それは、12000ppmの銅を含有する(ICP-OESによる分析)。

【 0 0 9 5 】

したがって、ポリマーEは、形成された沈殿物中に銅を濃厚化させる(極めて迅速に)。

【 0 0 9 6 】

濾液に、もう一度、化学量論で300%のポリマーEを補足する。沈殿後、得られた懸濁液を濾過する(0.45 μ Sartoriusフィルター)。

【 0 0 9 7 】

2.5gの固体がフィルター上で回収される。それは、9400ppmのユウロピウムを含有する(ICP-OES分析)。

【 0 0 9 8 】

このようにポリマーEで二重処理すると、ユウロピウムが濃厚化した固体が得られる。

【 0 0 9 9 】

(実施例7)

Teflon(登録商標)コーティングされたマグネチックバーを含む2Lのメスフラスコに、10ppmのイットリウム塩及び10ppmの鉄塩を含有する溶液が得られるように49.5mgの水和塩化イットリウム($YCl_3 \cdot xH_2O$)及び178mgの塩化鉄($FeCl_3$)を溶解させた2Lの脱イオン水を添加する。ICP-OES分析を行って、溶液中の各元素の初期量を決定する(保管条件による塩間の水和の変動性を回避するため)。

【 0 1 0 0 】

ポリマーE溶液(実施例5)を、その50mgを1.91gの脱イオン水と混合することによって1(質量)%に希釈する。

【 0 1 0 1 】

イットリウム及び鉄を含有する水溶液を穏やかに攪拌し、希釈したポリマーE溶液を添加する(化学量論で100%のポリマーEが得られるように調整した量)。

【 0 1 0 2 】

混合物を60秒間攪拌し続けると、沈殿物が現れる。

【 0 1 0 3 】

攪拌を停止し、懸濁液を60分間放置して自然に沈降させる。得られた溶液を濾過して(0.45 μ Sartoriusフィルター)固液分離を行う。

【 0 1 0 4 】

濾液をICP-OESによって分析してイットリウム及び鉄元素の濃度を測定する。処理中の

10

20

30

40

50

濾液の分析を図3に表す。

【 0 1 0 5 】

1997.5gの濾液溶液が回収される。濾液は、5.90ppmの溶解イットリウム元素及び0ppmの鉄を含有する。

【 0 1 0 6 】

フィルター上で、2.5gの固体が回収される。それは、24490ppmの鉄を含有する(ICP-OESによる分析)。

【 0 1 0 7 】

このようにして、ポリマーEは、形成された沈殿物中に鉄を濃厚化させる(極めて迅速に)。

【 0 1 0 8 】

実施例6と同様に、化学量論で300%のポリマーEを濾液に添加すると、第二段階において、沈殿及び濾過後に得られる固体にイットリウムを濃厚化させる。

【 0 1 0 9 】

(実施例8)

Teflon(登録商標)コーティングされたマグネチックロッドを含む2Lのメスフラスコに、各金属塩をそれぞれ10ppm含有する混合物が得られるように以下の金属塩(Table 1(表1))を溶解させた2Lの脱イオン水を添加する。ICP-OES分析を行って、溶液中の各元素の初期量を決定する(保管条件による塩間の水和の変動性を回避するため)。

【 0 1 1 0 】

【表 1】

[Table 1]

塩	分子量(g/mol)	計量された質量 (mg)
塩化ネオジム(III)	250.6	45.1
塩化ジスプロシウム(III)	268.9	40.9
塩化ランタン(III)七水和物	371.43	53.5
塩化ガドリニウム(III)七水和物	371.7	47.3
塩化ユウロピウム(III)	258.3	40.1
塩化イットリウム(III)	195.3	49.5
塩化セリウム(III)七水和物	372.6	53.2
塩化サマリウム(III)	256.8	41.9
硫酸銅(II)五水和物	249.6	96.4
塩化水銀(II)	271.5	33.2
塩化鉄(II)	162.2	178.2

Table 1: 添加した塩の量

【 0 1 1 1 】

ポリマーE溶液(実施例5)を、その180mgを6.93gの脱イオン水と混合することによって1(質量)%に希釈する。

【 0 1 1 2 】

様々な金属元素を含有する水溶液を穏やかに攪拌し、希釈したポリマーE溶液を添加する(化学量論で100%のポリマーEが得られるように調整した量)。

【0113】

混合物を60秒間攪拌し続けると、沈殿物が現れる。

【0114】

攪拌を停止し、懸濁液を60分間放置して自然に沈降させる。得られた溶液を濾過して(0.45 μ Sartoriusフィルター)固液分離を行う。

【0115】

濾液をICP-OESによって分析して、様々な金属元素の濃度を測定する。濾液の分析をTable 2(表2)に記載する。

10

【0116】

100%の化学量論で、濾液は、4から6ppmの間の溶解ランタノイド元素及び0ppmの重金属を含有する。ポリマーEは、沈殿物中の重金属の濃厚化、及び濾液中のランタノイドの濃厚化を可能にする。

【0117】

【表2】

[Table 2]

元素	0%の化学量論	100%の化学量論
ネオジム	9.03	4.03
ジスプロシウム	8.1	4.1
ランタン	8.69	4.06
ガドリニウム	8.07	4.12
ユウロピウム	8.1	5.43
イットリウム	5.89	4.45
セリウム	11.32	4.73
サマリウム	9.1	4.25
銅	10.09	0
水銀	12.93	0
鉄	8.02	0

Table 2:濾液のICP-OES分析(量:単位ppm)

【0118】

40

(実施例9)

Teflon(登録商標)コーティングされたマグネチックロッドを含む2Lのメスフラスコに、各ランタノイド塩をそれぞれ10ppm含有する混合物が得られるように以下のランタノイド塩(Table 3(表3))を溶解させた2Lの脱イオン水を添加する。ICP-OES分析を行って、溶液中の各元素の初期量を決定する(保管条件による塩間の水和の変動性を回避するため)。

【0119】

【表 3】

[Table 3]

塩	分子量(g/mol)	計量された質量 (mg)
塩化ネオジム(III)	250.6	45.1
塩化ジスプロシウム(III)	268.9	40.9
塩化ランタン(III)七水和物	371.4	53.5
塩化ガドリニウム(III)七水和物	371.7	47.3
塩化ユウロピウム(III)	258.3	40.1
塩化イットリウム(III)	195.3	49.5
塩化セリウム(III)七水和物	372.6	53.2
塩化サマリウム(III)	256.8	41.9

Table 3: 添加したランタノイド塩の量

【0120】

ポリマーE溶液(実施例5)を、その480mgを18.74gの脱イオン水と混合することによって1(質量)%に希釈する。

【0121】

様々なランタノイドを含有する水溶液を穏やかに攪拌し、希釈したポリマーE溶液を添加する(所望のポリマーEの化学量論が得られるように調整した量)。

【0122】

混合物を60秒間攪拌し続けると、沈殿物が現れる。

【0123】

攪拌を停止し、懸濁液を60分間放置して自然に沈降させる。得られた溶液を濾過して(0.45 μ Sartorius フィルター)固液分離を行う。

【0124】

濾液をICP-OESによって分析して、様々な金属元素の濃度を測定する。濾液の分析をTable 4(表4)に記載する。

【0125】

400%の化学量論で、濾液は、0.3から1.1ppmの間の各ランタノイドを含有する。ポリマーEは、高用量で、このように全てのランタノイドを効果的にキレート化することを可能にし、沈殿及び濾過後にランタノイドが濃厚化した固体を生成する。

【0126】

【表 4】

[Table 4]

元素	化学量論(ポリマーE)				
	0%	100%	200%	300%	400%
ネオジム	8.44	7.13	3.38	0.89	0.41
ジスプロシウム	7.94	6.93	3.7	0.84	0.37
ランタン	9.59	8.41	5.22	2.07	1.09
ガドリニウム	9.71	8.82	5.34	1.51	0.73
ユウロピウム	7.66	6.72	3.5	0.86	0.39
イットリウム	6.88	6.31	4.13	1.2	0.58
セリウム	8.92	7.25	3.24	0.93	0.43
サマリウム	9.46	8.21	5.27	1.98	0.95

Table 4:濾液のICP-OES分析(量:単位ppm)

【0127】

(実施例10)

Teflon(登録商標)コーティングされたマグネチックロッドを含む2Lのメスフラスコに、各ランタノイド塩をそれぞれ10ppm含有する混合物が得られるようにランタノイド塩(実施例9のTable 3(表3))を溶解させた2Lの脱イオン水を添加する。ICP-OES分析を行って、溶液中の各元素の初期量を決定する(保管条件による塩間の水和の変動性を回避するため)。

【0128】

ポリマーB溶液(実施例2)を、その480mgを18.74gの脱イオン水と混合することによって1(質量)%に希釈する。

30

【0129】

様々なランタノイドを含有する水溶液を穏やかに攪拌し、希釈したポリマーB溶液を添加する(所望のポリマーBの化学量論が得られるように調整した量)。

【0130】

混合物を60秒間攪拌し続けると、沈殿物が現れる。

【0131】

攪拌を停止し、懸濁液を60分間放置して自然に沈降させる。得られた溶液を濾過して(0.45 μ Sartoriusフィルター)固液分離を行う。

【0132】

濾液をICP-OESによって分析して、様々な金属元素の濃度を測定する。濾液の分析をTable 5(表5)に記載する。

40

【0133】

300%の化学量論で、濾液は、2から3ppmの間の各ランタノイドを含有する。ポリマーBは、高用量で、このように全てのランタノイドを効果的にキレート化することを可能にし、沈殿及び濾過後にランタノイドが濃厚化した固体を生成する。

【0134】

【表 5】

[Table 5]

	化学量論(ポリマーB)			
元素	0%	100%	200%	300%
ネオジム	8.87	4.48	3.23	2.34
ジスプロシウム	8.54	4.55	3.24	2.01
ランタン	8.32	4.51	3.36	2.6
ガドリニウム	9.56	4.57	3.39	2.46
ユウロピウム	9.64	5.88	4.97	2.98
イットリウム	7.02	4.9	4.55	2.27
セリウム	10.21	5.18	3.18	2.59
サマリウム	9.87	4.7	3.38	2.62

Table 5:濾液のICP-OES分析(量:単位ppm)

【 0 1 3 5 】

(実施例11)

Teflonコーティングされたマグネチックバーを含む2Lのメスフラスコに、10ppmのネオジム塩及び10ppmの水銀塩を含有する溶液が得られるように45.1mgの水和塩化ネオジム($\text{NdCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)及び33.2mgの塩化水銀(HgCl_2)を溶解させた2Lの脱イオン水を添加する。ICP-OES分析を行って、溶液中の各元素の初期量を決定する(保管条件による塩間の水和の変動性を回避するため)。

【 0 1 3 6 】

ポリマーB溶液(実施例2)を、その22mgを0.85gの脱イオン水と混合することによって1(質量)%に希釈する。

30

【 0 1 3 7 】

ネオジム及び水銀を含有する水溶液を穏やかに攪拌し、希釈したポリマーB溶液を添加する(化学量論で100%のポリマーBが得られるように調整した量)。

【 0 1 3 8 】

混合物を60秒間攪拌し続けると、沈殿物が現れる。

【 0 1 3 9 】

攪拌を停止し、懸濁液を60分間放置して自然に沈降させる。得られた溶液を濾過して(0.45 μ Sartoriusフィルター)固液分離を行う。

【 0 1 4 0 】

濾液をICP-OESによって分析してネオジム及び水銀元素の濃度を測定する。処理中の濾液の分析を図4に表す。

40

【 0 1 4 1 】

1997.5gの濾液溶液が回収される。濾液は、4.48ppmの溶解ネオジム元素及び0ppmの水銀を含有する。

【 0 1 4 2 】

フィルター上で、2.5gの固体が回収される。この固体は、8000(質量)ppmの水銀を含有する(ICP-OESによる分析)。

【 0 1 4 3 】

このようにして、ポリマーBは、形成された沈殿物中の水銀の濃厚化を可能にする(極め

て迅速に)。

【 0 1 4 4 】

実施例6と同様に、化学量論で300%のポリマーBを濾液に添加すると、第二段階において、沈殿及び濾過後に得られる固体にネオジムを濃厚化させる。

【 0 1 4 5 】

(実施例12)

Teflon(登録商標)コーティングされたマグネチックバーを含む2Lのメスフラスコに、各ランタノイド塩をそれぞれ10ppm含有する混合物が得られるようにランタノイド塩(実施例9のTable 3(表3))を溶解させた2Lの脱イオン水を添加する。ICP-OES分析を行って、溶液中の各元素の初期量を決定する(保管条件による塩間の水和の変動性を回避するため)。

10

【 0 1 4 6 】

ポリマーC溶液(実施例3)を、その480mgを18.74gの脱イオン水と混合することによって1(質量)%に希釈する。

【 0 1 4 7 】

様々なランタノイドを含有する水溶液を穏やかに攪拌し、希釈したポリマーC溶液を添加する(所望のポリマーCの化学量論が得られるように調整した量)。

【 0 1 4 8 】

混合物を60秒間攪拌し続けると、沈殿物が現れる。

【 0 1 4 9 】

攪拌を停止し、懸濁液を60分間放置して自然に沈降させる。得られた溶液を濾過して(0.45 µ Sartoriusフィルター)固液分離を行う。

20

【 0 1 5 0 】

濾液をICP-OESによって分析して、様々な金属元素の濃度を測定する。濾液の分析をTable 6(表6)に記載する。

【 0 1 5 1 】

300%の化学量論で、濾液は、0.8から1.8ppmの間の各ランタノイドを含有する。ポリマーCは、高用量で、このように全てのランタノイドを効果的にキレート化することを可能にし、沈殿及び濾過後にランタノイドが濃厚化した固体を生成する。

【 0 1 5 2 】

【表 6】

30

[Table 6]

	化学量論(ポリマーC)			
元素	0%	100%	200%	300%
ネオジム	9.2	4.23	2.98	1.14
ジスプロシウム	8.65	4.3	2.99	0.81
ランタン	9.32	4.26	3.11	1.4
ガドリニウム	8.67	4.32	3.14	1.26
ユウロピウム	8.91	5.63	4.72	1.78
イットリウム	6.84	4.65	4.3	1.07
セリウム	10.54	4.93	2.93	1.39
サマリウム	9.58	4.45	3.13	1.42

Table 6:濾液のICP-OES分析(量:単位ppm)

【 0 1 5 3 】

(実施例13)

Teflon(登録商標)コーティングされたマグネチックバーを含む2Lのメスフラスコに、10 ppmのジスプロシウム塩及び10ppmの水銀塩を含有する溶液が得られるように40.9mgの水和塩化ジスプロシウム($\text{DyCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)及び33.2mgの塩化水銀(HgCl_2)を溶解させた2Lの脱イオン水を添加する。ICP-OES分析を行って、溶液中の各元素の初期量を決定する(保管条件による塩間の水和の変動性を回避するため)。

【 0 1 5 4 】

ポリマーC溶液(実施例3)を、その20mgを0.78gの脱イオン水と混合することによって1(質量)%に希釈する。

10

【 0 1 5 5 】

ジスプロシウム及び水銀を含有する水溶液を穏やかに攪拌し、希釈したポリマーC溶液を添加する(化学量論で100%のポリマーCが得られるように調整した量)。

【 0 1 5 6 】

混合物を60秒間攪拌し続けると、沈殿物が現れる。

【 0 1 5 7 】

攪拌を停止し、懸濁液を60分間放置して自然に沈降させる。得られた溶液を濾過して(0.45 μ Sartorius フィルター)固液分離を行う。

【 0 1 5 8 】

濾液をICP-OESによって分析してジスプロシウム及び水銀元素の濃度を測定する。処理中の濾液の分析を図5に表す。

20

【 0 1 5 9 】

1998.2gの濾液溶液が回収される。濾液は、4.3ppmの溶解ジスプロシウム元素及び0ppmの水銀を含有する。

【 0 1 6 0 】

フィルター上で、2.2gの固体が回収される。この固体は、9090(質量)ppmの水銀を含有する(ICP-OESによる分析)。

【 0 1 6 1 】

このようにして、ポリマーCは、形成された沈殿物中の水銀の濃厚化を可能にする(極めて迅速に)。

30

【 0 1 6 2 】

実施例6と同様に、化学量論で300%のポリマーCを濾液に添加すると、第二段階において、沈殿及び濾過後に得られる固体にジスプロシウムを濃厚化させる。

【 0 1 6 3 】

(実施例14)

Teflon(登録商標)コーティングされたマグネチックバーを含む2つの2Lのメスフラスコに、10ppmのユウロピウム塩及び10ppmの銅塩を含有する溶液が得られるように40mgの塩化ユウロピウム水和物($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)及び96.4mgの硫酸銅五水和物($\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)を溶解させた2Lの脱イオン水を添加する。ICP-OES分析を行って、溶液中の各元素の初期量を決定する(保管条件による塩間の水和の変動性を回避するため)。

40

【 0 1 6 4 】

ポリマーE溶液(実施例5)を、その40mgを1.41gの脱イオン水と混合することによって1(質量)%に希釈する。

【 0 1 6 5 】

この方法は、ポリマーA溶液(実施例1)についても同様に行い、それにおいて、その72mgを1.37gの脱イオン水と混合することによって1(質量)%に希釈する。

【 0 1 6 6 】

ユウロピウム及び銅を含有する水溶液を穏やかに攪拌し、希釈したポリマーE及びポリマーA溶液(化学量論で100%のポリマーA又はEが得られるように調整した量)を2つのメスフラスコの方に別々に添加する。

50

【0167】

混合物を60秒間攪拌し続けると、沈殿物が形成するのが見える。

【0168】

攪拌を停止し、懸濁液を60分間放置して自然に沈降させる。得られた溶液を濾過して(0.45 μ Sartoriusフィルター)固液分離を行う。

【0169】

濾液をICP-OESによって分析してユウロピウム及び銅元素の濃度を測定する。処理中の濾液の分析を図6に表す。

【0170】

ポリマーA及びEの場合、100%及びそれを上回る化学量論で、銅は沈殿物から効果的に除去される。濾液中のユウロピウム含有量は同等である。

10

【0171】

しかし、化学量論が高いと、ポリマーEの方が、沈殿物にユウロピウムを若干多く濃厚化させる。

【0172】

(実施例15)

Teflon(登録商標)コーティングされたマグネチックバーを含む2つの2Lのメスフラスコに、10ppmのユウロピウム塩及び10ppmの銅塩を含有する溶液が得られるように40mgの塩化ユウロピウム水和物($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)及び96.4mgの硫酸銅五水和物($\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)を溶解させた2Lの脱イオン水を添加する。ICP-OES分析を行って、溶液中の各元素の初期量を決定する(保管条件による塩間の水和の変動性を回避するため)。

20

【0173】

ポリマーE溶液(実施例5)を、その40mgを1.41gの脱イオン水と混合することによって1(質量)%に希釈する。

【0174】

この方法は、ポリマーD溶液(実施例4)についても同様に行い、それにおいて、その32mgを1.25gの脱イオン水と混合することによって1(質量)%に希釈する。

【0175】

ユウロピウム及び銅を含有する水溶液を穏やかに攪拌し、希釈したポリマーE及びポリマーD溶液(化学量論で100%のポリマーD又はEが得られるように調整した量)を2つのメスフラスコの一方に別々に添加する。

30

【0176】

混合物を60秒間攪拌し続けると、沈殿物が形成するのが見える。

【0177】

攪拌を停止し、懸濁液を60分間放置して自然に沈降させる。得られた溶液を濾過して(0.45 μ Sartoriusフィルター)固液分離を行う。

【0178】

濾液をICP-OESによって分析してユウロピウム及び銅元素の濃度を測定する。処理中の濾液の分析を図7に表す。

【0179】

40

ポリマーA及びDの場合、100%及びそれを上回る化学量論で、銅は沈殿物から効果的に除去される。濾液中のユウロピウム含有量は同等である。

しかし、化学量論が高いと、ポリマーEの方が、沈殿物にユウロピウムを効率的に濃厚化させる。

【0180】

(実施例16)

実施例6の操作条件を繰り返す。ポリマーE溶液(実施例5)を、その40mgを1.41gの脱イオン水と混合することによって1(質量)%に希釈する。

【0181】

ユウロピウム及び銅を含有する水溶液を穏やかに攪拌し、希釈したポリマーE溶液を添

50

【 0 1 8 2 】

【 0 1 8 3 】

10

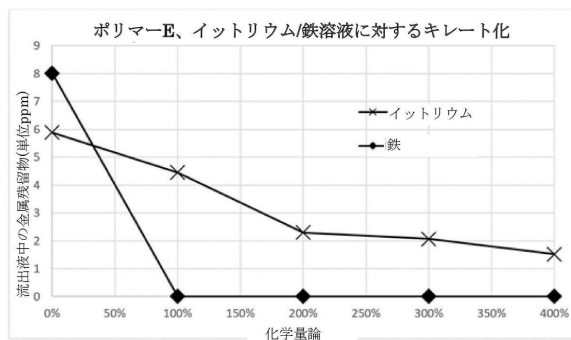
【 0 1 8 4 】

固体中及び濾液中の銅及びユウロピウム含有量は、実施例6で得られたものと同等のままである。しかし、処理時間(沈降、固液分離)は、実施例6のものより短い。

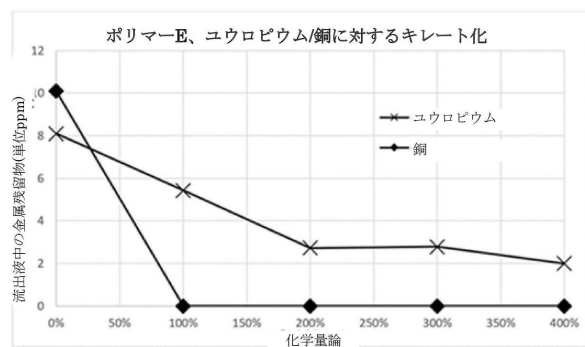
【图 1】

1																2																			
H																He																			
3		4														5		6		7		8		9		10									
Li		Be														B		C		N		O		F		Ne									
11		12														13		14		15		16		17		18									
Na		Mg														Al		Si		P		S		Cl		Ar									
19		20		21		22		23		24		25		26		27		28		29		30		31		32		33		34		35		36	
K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr	
37		38		39		40		41		42		43		44		45		46		47		48		49		50		51		52		53		54	
Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe	
55		56		57		58		59		60		61		62		63		64		65		66		67		68		69		70		71		72	
Cs		Ba		* L		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn	
87		88		89		90		91		92		93		94		95		96		97		98		99		100		101		102		103		104	
Fr		Ra		A																															
* L		57		Ce		Pr		Nd		Pm		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy		Ho		Er		Tm		Yb		Lu					
** A		Ac		Th		Pa		U		Np		Pu		Am		Cm		Bk		Cf		Es		Fm		Md		No		Lr					

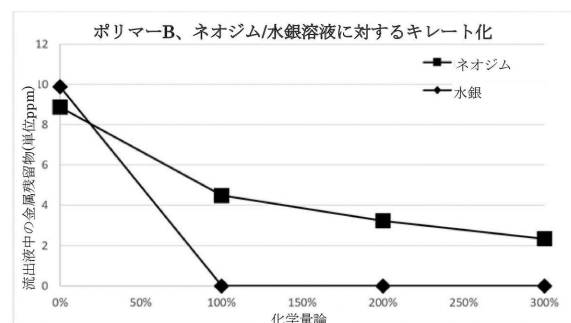
【图 3】



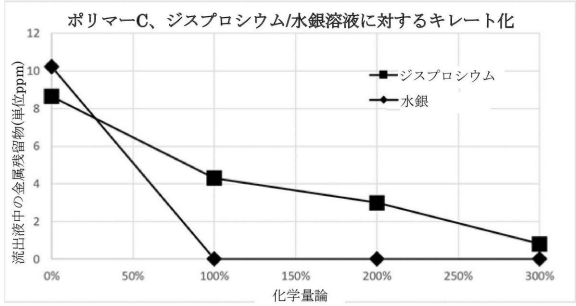
【圖 2】



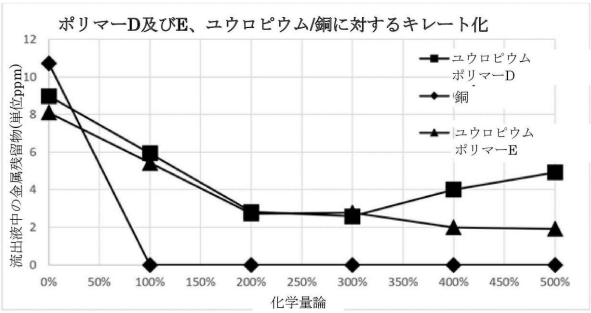
【图 4】



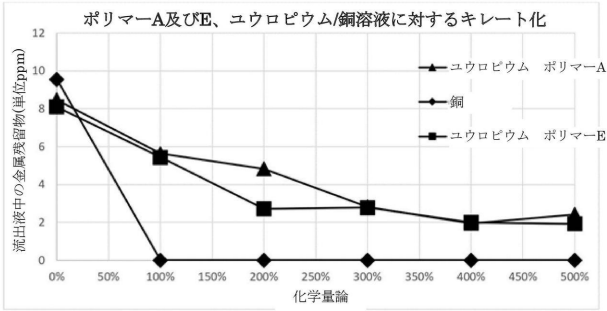
【図 5】



【図 7】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 ジョハン・キーファー

フランス・４２１６０・アンドレジュー - プテオン・ゾーヌ・ダクティヴィテ・コメルシャル・ド
ゥ・ミリュー・（番地なし）・エスエヌエフ・ソシエテアノニム内

(72)発明者 クリストフ・ルー

フランス・４２１６０・アンドレジュー - プテオン・ゾーヌ・ダクティヴィテ・コメルシャル・ド
ゥ・ミリュー・（番地なし）・エスエヌエフ・ソシエテアノニム内

(72)発明者 ヴァンサン・バトニエ

フランス・４２１６０・アンドレジュー - プテオン・ゾーヌ・ダクティヴィテ・コメルシャル・ド
ゥ・ミリュー・（番地なし）・エスエヌエフ・ソシエテアノニム内

F ターム(参考) 4K001 AA39 BA19 DB16 DB22

【外国語明細書】
2025182701000016.pdf