

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5885161号
(P5885161)

(45) 発行日 平成28年3月15日 (2016. 3. 15)

(24) 登録日 平成28年2月19日 (2016. 2. 19)

(51) Int. Cl.	F 1	
C 2 2 B 59/00 (2006. 01)	C 2 2 B 59/00	
B 0 1 J 20/12 (2006. 01)	B 0 1 J 20/12	A
C 2 2 B 3/24 (2006. 01)	C 2 2 B 3/24	

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2012-75589 (P2012-75589)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成24年3月29日 (2012. 3. 29)		国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2013-204104 (P2013-204104A)		茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地
(43) 公開日	平成25年10月7日 (2013. 10. 7)		1
審査請求日	平成27年2月6日 (2015. 2. 6)	(74) 代理人	100114074
特許法第30条第1項適用 「2011年度 金沢大学			弁理士 大谷 嘉一
大学院地球環境学専攻 修士論文発表会」, 開催者: 国		(72) 発明者	福士 圭介
立大学法人金沢大学, 開催日: 平成24年2月13日			石川県金沢市角間町ヌ7番地 国立大学法
		(72) 発明者	人金沢大学内
		(72) 発明者	長谷川 優介
			福井県吉田郡永平寺町東古市10-64
		(72) 発明者	前田 耕志
			石川県羽咋郡志賀町福井30

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒雲母を用いた希土類元素の濃縮方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

希土類元素の希薄溶液と黒雲母とを接触させることで黒雲母中に希土類元素を濃縮させることを特徴とする希土類元素の濃縮方法。

【請求項2】

前記希土類元素はユーロピウム又はガドリニウムであることを特徴とする請求項1記載の希土類元素の濃縮方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は希土類元素が希薄に溶けている水溶液等から希土類元素を濃縮分離する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

希土類元素は分離精製が難しくレアアースと称されている。
レアアースは工業製品の性能向上に必要な不可欠な材料であり、その濃縮分離方法が要求されている。

本発明者らの調査によれば酸性系の悪臭ガス、アルデヒド系の悪臭ガスの吸着に雲母が使用されたケース(特許文献1)及び排水処理後からミネラルを吸着除去するのに黒雲母

が使用されたケース（特許文献2）が存在したが希土類元素の濃縮に使用された例は見当たらなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2010-22979号公報

【特許文献2】特開2002-307074号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は水等に希薄に溶けている希土類元素の濃縮方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明に係る希土類元素の濃縮方法は、希土類元素の希薄溶液と黒雲母とを接触させることで黒雲母中に希土類元素を濃縮させることを特徴とする。

ここで希土類元素はユーロピウム又はガドリニウムであってよい。

また、これにより希土類元素が濃縮された黒雲母が得られる。

本発明で希土類元素の希薄溶液とは概ね10mg/l以下の薄い水溶液をいい、黒雲母との接触方法に制限はない。

黒雲母中に希土類元素が取り込まれる機序としては黒雲母がへき開性のある層状の鉱物であり、層間に存在するKが溶出し、その部分にEuやGd等が3価のイオンとして取り込まれたものと推定される。

【発明の効果】

【0006】

本発明に係る希土類元素の濃縮方法は黒雲母を用いるものであって、特殊な薬剤が不要である。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】Eu水溶液に浸漬する前の試験片のEPMA面分析結果を示す。

【図2】pH6でEu水溶液に浸漬した試験片のEPMA面分析結果を示す。

【図3】pH4でEu水溶液に浸漬した試験片のEPMA面分析結果を示す。

【図4】Euの移動した部分を追跡した結果を示す。

【図5】黒雲母部分のMPMA成分濃度分析結果を示す。

【図6】黒雲母へのEu取り込みpH依存性試験結果を示す。

【図7】Gd水溶液に浸漬した試験片のEPMA面分析結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0008】

希土類元素としてユーロピウムの希薄水溶液を用いて黒雲母による濃縮実験を行ったので、以下説明する。

<試験片の作成>

黒雲母の試験片を作るために黒雲母が含まれている花崗岩を岩石薄片に適したサイズ（1cm×1cm×1.5cm程度）に切り出した。

切り出した岩石ブロックに樹脂を含浸させ、細粒な粘土分が脱落しないようにした。

樹脂を含浸させた岩石ブロックをスライドガラスに接着し、黒雲母粒子に光が透過する程度まで研磨した。

なお、EPMAで観察できる程度の表面の平滑さを得るために、ダイヤモンド研磨剤で磨き上げるのが好ましい。

【0009】

<実験方法>

実験前後の各鉱物の形態・化学組成の変化を把握するために、未処理の研磨薄片に対し

10

20

30

40

50

てE P M Aによる分析を行った。

その結果を図1に示す。

E u取り込み実験では水質依存性(p H 4, 5, 6)を調べるため、このとき3枚の未処理研磨薄片を観察しておく。

その後研磨薄片試料をE uの入った溶液に浸けて試料にE uを吸着させるが、花崗岩の陽イオン流出に起因するp Hの上昇によるE uの取り込みが観察されるのを防ぐために、研磨薄片をブランク溶液(イオン強度 $I = 0.01$ 、H C lでp H 4, 5, 6に調製したN a C l溶液)100mlで洗浄した。

洗浄は研磨薄片試料をそれぞれのp Hに調製したブランク溶液で1h攪拌後、ブランク溶液のみを入れ替え同様に1h攪拌洗浄する作業を、攪拌前後でp Hの上昇がほとんど認められなくなるまで繰り返した(この洗浄作業を5回繰り返したところでほとんどp Hの上昇は認められなくなった)。

さらに試料とブランク溶液と完全に平衡状態にするため室温で24h攪拌・反応させ、最後に脱イオン水で十分に洗浄した研磨薄片をブランク試料とした。

この処理による試料の変質・溶解などの影響による各鉱物産状と化学組成の変化を調べるためにブランク試料に対してもE P M Aによる未処理研磨薄片試料と同一視野の各分析を行った。

その後、E uを試験片に取り込ませるために、イオン強度 $I = 0.01$ 、E u $10 \mu\text{mol/l}$ 、H C lでp H 4, 5, 6に調製したE u溶液100mlにブランク研磨薄片を浸けて同様に室温で24h反応・攪拌させイオン交換水で十分に洗浄し、E uを取り込ませた研磨薄片を作成し、未処理・ブランクと同一視野に存在する鉱物をE P M Aで分析した。

p H 6で取り込み実験したE P M Aの結果を図2に示し、p H 4での取り込み実験した結果を図3に示す。

図1と比較すると分かるようにp H 6で取り込んだ試験片は、(i)に示すようにE uの分布が認められた。

また、N a C l : 0.01 mol/l , E u : $10 \mu\text{mol/l}$, p H 4の希薄水溶液に浸漬したものは、図3に示すように高濃度のE u分布が認められた。

図1~3のKの面分析結果とE uの面分析結果を比較すると明らかなようにKが溶出し、E uが取り込まれていることが分かる。

E uがどの部分に分布するかをE P M A分析した結果を図4に示す。

図4でQ zは石英、P lは斜長石、B tは黒雲母、K fはカリ長石の部分を示す。

E uは石英、カリ長石、斜長石には分布せず黒雲母とスメクタイト(P lの変質部)の一部に分布していることが分かる。

図5に試験片n数6個の成分濃度の分析結果を表に示す。

なお、試験片は日本原子力研究開発機構瑞浪超深地層研究所の研究抗道内深度400mステージで採取したものである。

この分析結果から黒雲母には約8質量%のE uが含まれていることになる。

これに対して水溶液中のE u初期濃度 $10 \mu\text{mol/l}$ は 1.5 mg/kg なので、高濃度に濃縮されたことが分かる。

【0010】

E uの取り込みに対するN a C lの濃度及びp Hの影響を調査した結果を図6に示す。

図6に示すグラフは黒雲母 1 g/l に対するE uの取り込み量(mg/kg)の値を示す。

印はN a C l : 0.01 mol/l , 初期E u濃度 $10 \mu\text{mol/l}$ のp H依存性を示す。

p H調整にはH C lとN a O Hを用いた。

p H 3.5から取り込み量が急に多くなり、p H 4~5の間が最も高濃度に取り込む範囲であった。

印はN a C l : 0.1 mol/l , 初期E u濃度 $10 \mu\text{mol/l}$ のp H依存性を示

10

20

30

40

50

す。

pH 3.5 以上にて Eu の取り込み量が多くなっているが、先の NaCl : 0.01 mol/l の条件よりも取り込み量が少なくなっていることから NaCl の濃度の影響も認められる。

このことから黒雲母に取り込んだ Eu は水溶液中の NaCl 濃度を高くすることで黒雲母から放出させることができると推定できる。

【 0 0 1 1 】

初期 Gd (ガドリニウム) 濃度 10 μmol/l に対して、pH 4, NaCl 0.01 mol/l の取り込み実験をした結果の EPMA 面分析結果を図 7 の写真に示す。

Gd も Eu と同様に黒雲母に取り込まれることが分かった。

これにより、黒雲母は Eu のみならず、希土類元素の一般に濃縮作用があると推定される。

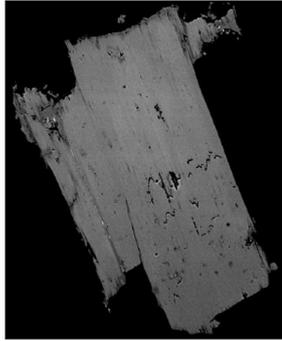
10

【 図 5 】

	n ₁	n ₂	n ₃	n ₄	n ₅	n ₆
Si	35.98	36.12	36.46	36.64	36.52	36.97
Ti	2.70	2.69	2.50	2.51	2.52	2.50
Al	13.21	13.46	13.12	13.14	13.12	13.41
Fe	26.71	26.35	26.04	25.89	25.65	26.27
Mg	4.91	5.10	5.22	5.16	5.14	5.26
Ca	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
Na	1.10	1.31	1.30	1.19	1.27	1.32
K	1.25	0.14	0.05	0.09	0.10	0.23
Eu	7.61	7.90	8.20	8.65	8.45	8.04
Total	93.46	93.08	92.90	93.28	92.78	94.01

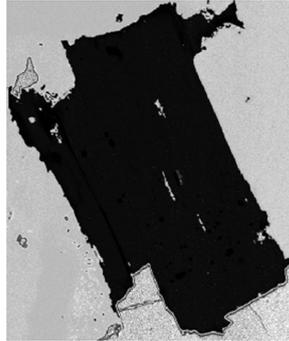
【図1】

(a) BSE

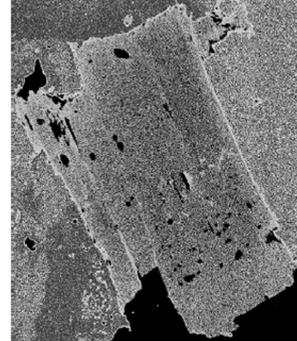


100 μ m

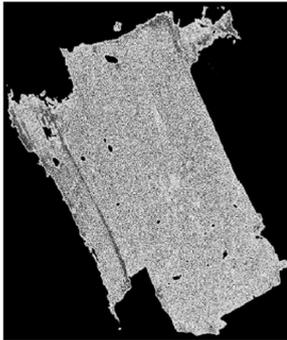
(b) Si



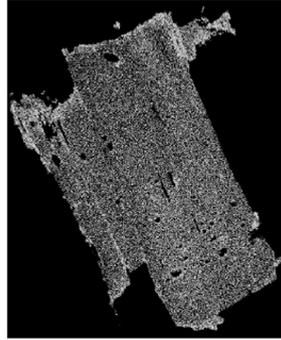
(c) Al



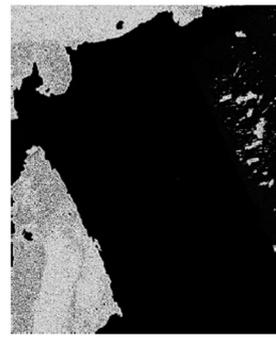
(d) Fe



(e) Mg



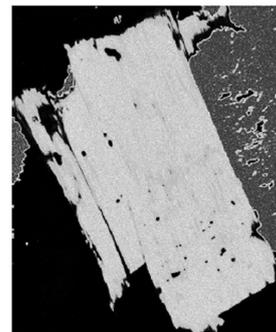
(f) Na



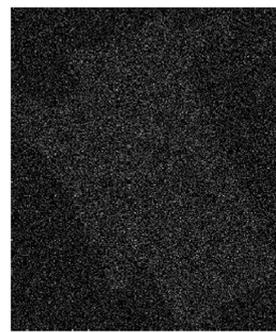
(g) Ca



(h) K

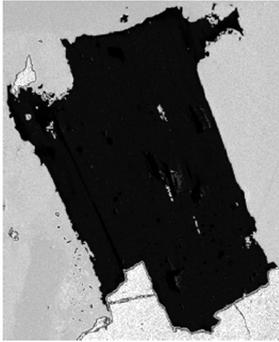


(i) Eu

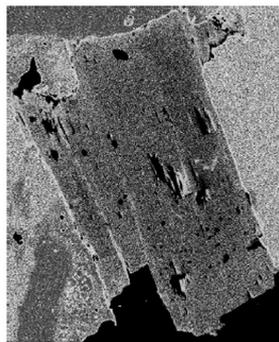


【 図 2 】

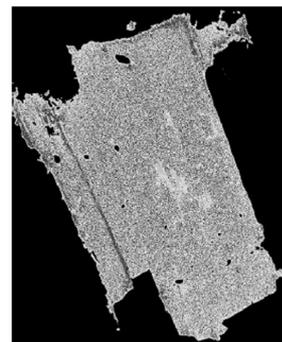
(b) Si



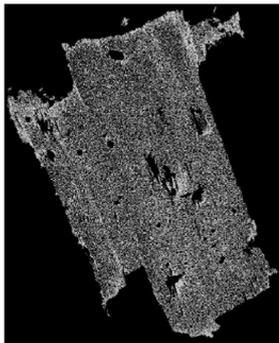
(c) Al



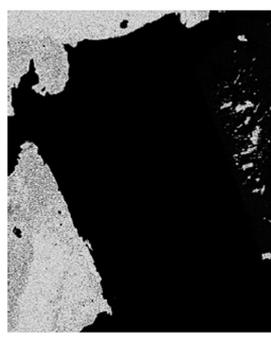
(d) Fe



(e) Mg



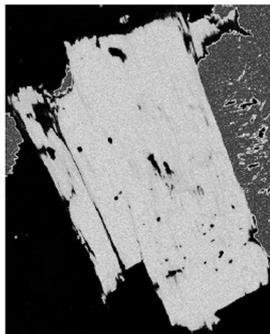
(f) Na



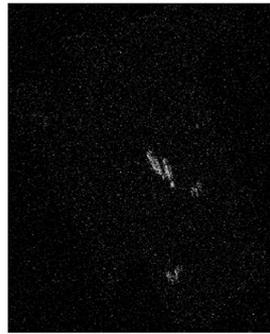
(g) Ca



(h) K

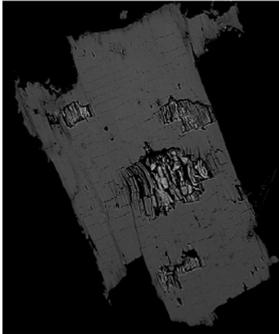


(i) Eu

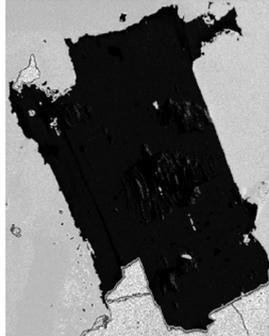


【 図 3 】

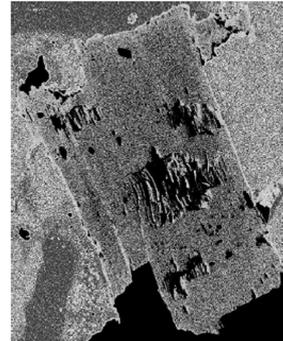
(a) BSE



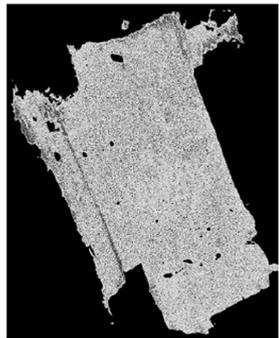
(b) Si



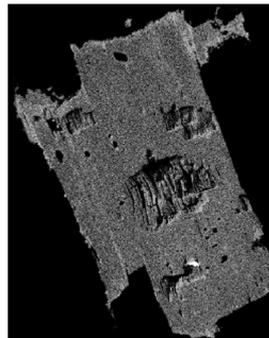
(c) Al



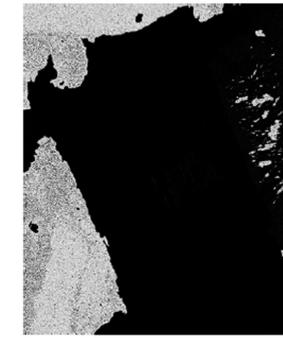
(d) Fe



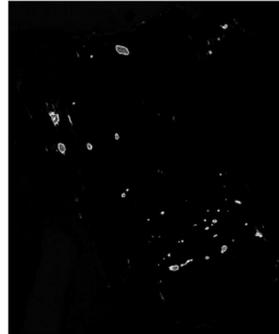
(e) Mg



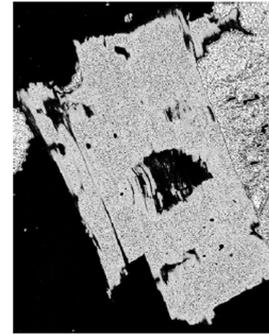
(f) Na



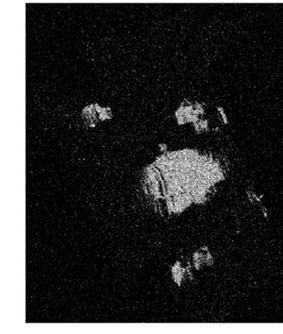
(g) Ca



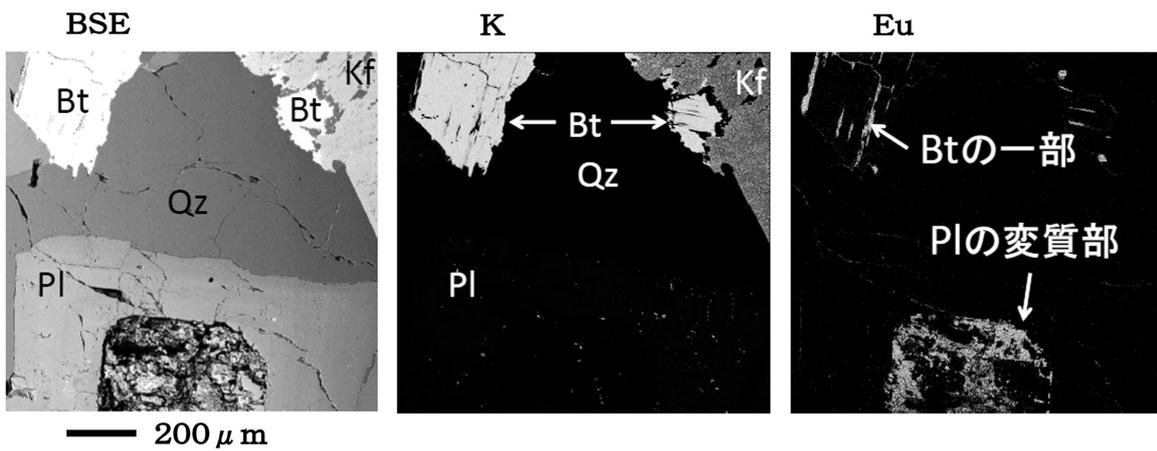
(h) K



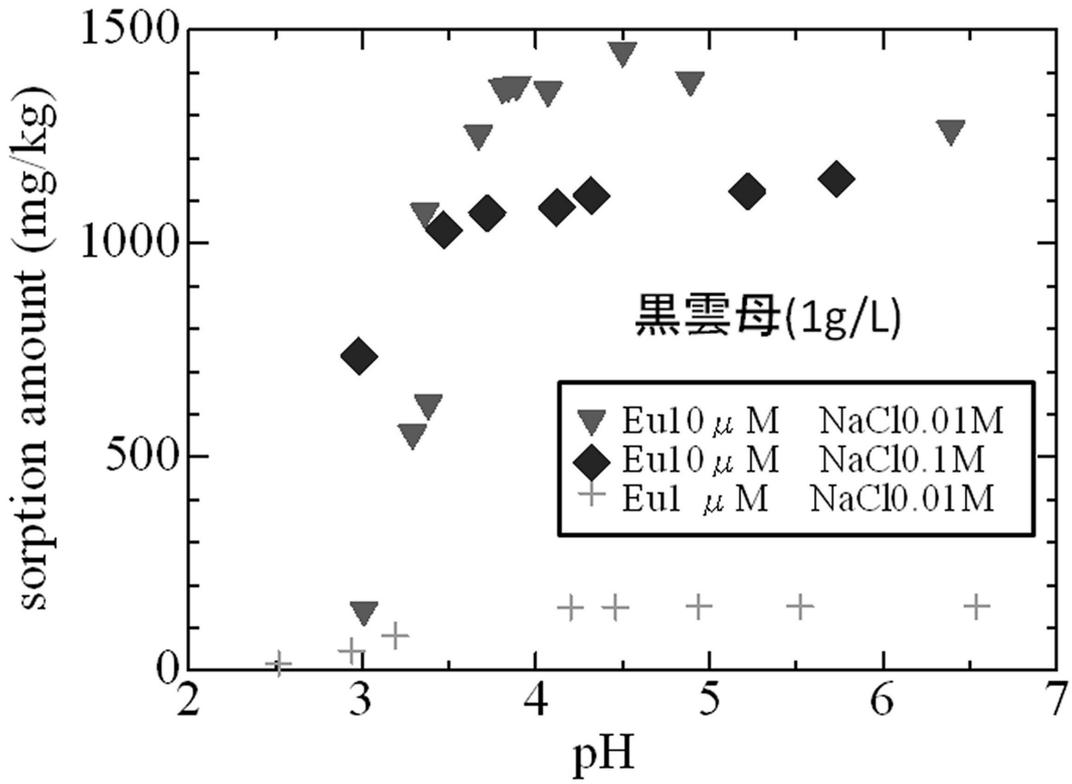
(i) Eu



【 図 4 】



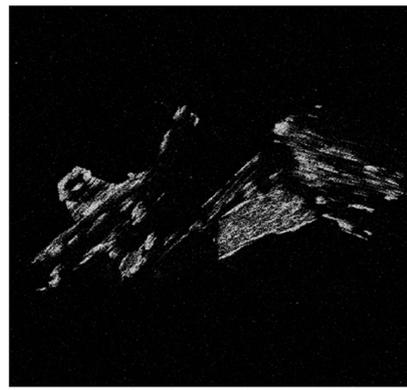
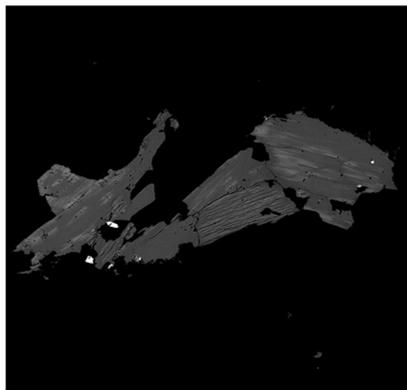
【 図 6 】



【 図 7 】

(a) BSE

(b) Gd



— 200 μ m

フロントページの続き

- (72)発明者 水野 崇
岐阜県土岐市泉町定林寺959番地31 独立行政法人日本原子力研究開発機構 東濃地科学センター内
- (72)発明者 山本 祐平
岐阜県土岐市泉町定林寺959番地31 独立行政法人日本原子力研究開発機構 東濃地科学センター内
- (72)発明者 青才 大介
岐阜県土岐市泉町定林寺959番地31 独立行政法人日本原子力研究開発機構 東濃地科学センター内

審査官 國方 康伸

- (56)参考文献 特開2006-239661(JP,A)
特開2013-000696(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22B 1/00-61/00
B01J 20/00-20/34