

(43) 国際公開日
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/145455 A1

- (51) 国際特許分類:
C22B 59/00 (2006.01) *C22B 3/20* (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01) *C22B 3/26* (2006.01)
C01F 17/00 (2006.01) *C22B 3/44* (2006.01)
C02F 11/00 (2006.01) *C22B 7/00* (2006.01)
C22B 3/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/081855
- (22) 国際出願日: 2012 年 12 月 7 日(07.12.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-081228 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012) JP
- (71) 出願人: 日本軽金属株式会社 (NIPPON LIGHT METAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1408628 東京都品川区東品川 2 丁目 2 番 20 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 杉田 薫(SUGITA Kaoru); 〒4213203 静岡県静岡市清水区蒲原 1 丁目 3 4 番 1 号 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP). 小林 恭(KOBAYASHI Yasushi); 〒4213203 静岡県静岡市清水区蒲原 1 丁目 3 4 番 1 号 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP). 田口 喜弘(TAGUCHI Yoshihiro); 〒4213203 静岡県静岡市清水区蒲原 1 丁目

3 4 番 1 号 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP). 竹田 聡(TAKEDA Satoshi); 〒4213203 静岡県静岡市清水区蒲原 1 丁目 3 4 番 1 号 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP). 太田 裕二(OTA Yuji); 〒4213203 静岡県静岡市清水区蒲原 1 丁目 3 4 番 1 号 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP). 尾尻 将視(OJIRI Masashi); 〒4213203 静岡県静岡市清水区蒲原 1 丁目 3 4 番 1 号 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP). 織田 和宏(ODA Kazuhiro); 〒4213203 静岡県静岡市清水区蒲原 1 丁目 3 4 番 1 号 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP). 佐野 弘(SANO Hiroshi); 〒4213203 静岡県静岡市清水区蒲原 1 丁目 3 4 番 1 号 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP).

- (74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.);
〒1050003 東京都港区西新橋2丁目11番5号
TKK西新橋ビル5階 Tokyo (JP).

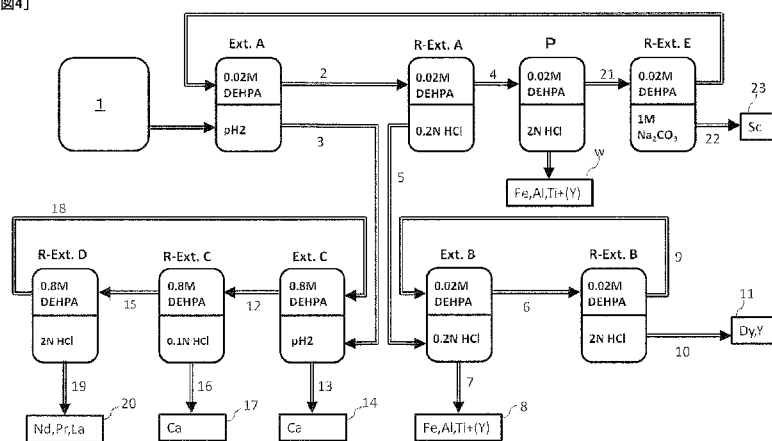
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,

[続葉有]

- (54) Title: METHOD FOR RECOVERING RARE-EARTH ELEMENT

- (54) 発明の名称：希土類元素の回収方法

[図4]



- (S7) Abstract:** A method for recovering a rare-earth element is provided in which a bauxite residue containing a rare-earth element is used as a raw material and the rare-earth element in the bauxite residue can be efficiently recovered. The method for recovering a rare-earth element is a method in which a bauxite residue yielded as a by-product in the Bayer process is used as a raw material, and is characterized by using the bauxite residue having a specific surface area of 35 m²/g or larger, adding a leaching liquid comprising an aqueous solution of one or more mineral acids selected from sulfuric acid, hydrochloric acid, nitric acid, and sulfurous acid to the raw-material bauxite residue to prepare a slurry having a solid/liquid ratio of 2-30 and a pH of 0.5-2.2, leaching the rare-earth element under the temperature conditions of from room temperature to 160°C, subsequently subjecting the slurry which has undergone the leaching to solid/liquid separation, and then recovering the rare-earth element from the resultant leachate.

- (57) 要約:

〔続葉有〕

WO 2013/145455 A1



LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

パ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

希土類元素を含むボーキサイト残渣を原料として、このボーキサイト残渣中の希土類元素を効率良く回収することができる希土類元素の回収方法を提供する。 バイヤー工程で副生するボーキサイト残渣を原料とする希土類元素の回収方法であり、比表面積 $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のボーキサイト残渣を用い、この原料ボーキサイト残渣に硫酸、塩酸、硝酸、及び亜硫酸から選ばれた 1 種又は 2 種以上の鉱酸の水溶液からなる浸出処理液を添加し、固液比 2 ～ 30 及び pH 0.5 ～ 2.2 のスラリーを調製し、室温 ～ 160 °C の温度条件で希土類元素の浸出処理を行い、次いで、浸出処理後のスラリーを固液分離して得られた浸出液から希土類元素を分離回収することを特徴とする希土類元素の回収方法である。

明 細 書

発明の名称：希土類元素の回収方法

技術分野

[0001] この発明は、ボーキサイト中のアルミニウム成分を前記ボーキサイトから分離して採取するバイヤー工程で副生する固体残渣（以下、「ボーキサイト残渣」という。 Fe_2O_3 が主成分である場合は赤色であって一般に「赤泥」と称される。）であって、希土類元素のSc、Y、及びランタノイドを含むものを原料とし、前記ボーキサイト残渣から希土類元素を浸出させ、分離して回収する希土類元素の回収方法に関する。

背景技術

[0002] 希土類元素は、高強度Al合金、蛍光体、磁性体、光学ガラス、及び触媒等の用途に広汎に利用されており、特に、磁性体にあつては、遷移元素に対して希土類元素を添加することによって最大エネルギー積及び残留磁束密度の大きな磁石が得られることから、永久磁石の材料としての利用が急速に拡大しつつある。例えば特許文献1には、Nd-Fe-B系の優れた最大エネルギー積及び残留磁束密度を有する永久磁石の材料が開示されている。また、特許文献2には、前記Nd-Fe-B系の永久磁石のNdの一部をDyで置換することにより、同磁石の欠点である磁気特性の熱安定性を改善する技術が開示されている。

[0003] そして、このような希土類元素の原料は、例えばモナザイト、バストネサイト、ゼノタイム、イオン吸着粘土鉱物等の鉱石であり、これらの鉱石から、例えば硫酸のような鉱酸等の酸水溶液を用いて希土類元素を浸出させ、得られた浸出液から分離して採取されているが、これらの鉱石資源は地球上において偏在していると共に、鉱石ごとに希土類元素中の各元素の存在比率が大きく変動し、特に原子番号64～71の重希土類元素は、鉱業的に採算性の高い鉱石を採取できる鉱山も僅少であつて、就中需要の大きなDyは資源の枯渇化が懸念されている。また、Scも単独の採算ベースの鉱石として産出す

ることなく、原子力燃料の原料であるウラン鉱石等の尾鉱を原料としているに過ぎず産出量は著しく少ない。

[0004] 他方、モナザイト、バストネサイト、ゼノタイム、イオン吸着粘土鉱物等の鉱石よりも資源的に豊富に存在し、アルミニウムの鉱石資源であるボーキサイト中にも希土類元素が含まれており、このボーキサイトから希土類元素を溶出させ、分離して回収することが知られており（例えば、特許文献3の段落0004及び特許文献4の段落0003参照）、更に、バイヤー法及びホール・エルー法の工程を経てこのボーキサイトからアルミニウムを製造する際に、バイヤー工程で副生するボーキサイト残渣を原料として亜硫酸で希土類元素を浸出させ、分離して回収することも知られている（特許文献5）。また、そのようなボーキサイト残渣から硝酸によりScとランタノイドを浸出させ、イオン交換法で分離して回収する技術も公知である（非特許文献1）。

[0005] ボーキサイトの主成分は酸化アルミニウムと酸化鉄であるが、原料であるボーキサイト中のアルミニウム成分を前記原料から分離して採取するバイヤー工程では、アルカリ性の水酸化ナトリウム水溶液を用いて前記ボーキサイト中の酸化アルミニウムを水酸化アルミニウムとして溶解し、浸出、分離することにより前記原料中のアルミニウム成分を採取している。また、このとき副生するボーキサイト残渣中の主成分は、水酸化ナトリウム水溶液と反応しない酸化鉄であるが、ボーキサイト中に希土類元素が含有されている場合、当該希土類元素は水酸化ナトリウム水溶液中では酸化物や水酸化物のような化学的に安定な化合物として存在し、加熱及び加圧されても容易には水酸化ナトリウム水溶液と反応せず、このため、前記ボーキサイト残渣中には、前述のバイヤー工程で水酸化ナトリウム溶液によりアルミニウム成分を浸出させた分だけ希土類元素が濃縮されているはずである。

[0006] 本発明者らの検討によれば、前記ボーキサイト中の希土類元素の含有量に比べて、ボーキサイト残渣中には平均的に概ね約3倍の希土類元素が含まれており、また、このボーキサイト残渣はボーキサイトからアルミニウムを製造する際に副生する産業廃棄物であって入手が容易であることから、希土類

元素の原料としての利用が期待される。

[0007] しかしながら、上記の特許文献5について詳細に検討してみると、その実施例1及び2に示されているように、乾燥状態で52.0%の Fe_2O_3 、6.5%の TiO_2 、18.0%の灼熱減量、12.9%の Al_2O_3 、2.4%の SiO_2 、1.6%の Na_2O 、5.0%の CaO 、0.6%の P_2O_5 を含むボーキサイト残渣を原料とし、pH値の高い亜硫酸溶液からpH値の低い亜硫酸溶液を用いて2～3回に亘って10～70℃での浸出操作（又は温浸）を繰返し、最終的なpH値を1.35～2.4とすることにより、ボーキサイト残渣中に含まれるFeとTiの溶出を低く保ったまま希土類元素を浸出させ、更に溶媒抽出法により分離して回収しているが、この際に、Feの溶出量を増加させ続けずに希土類元素の浸出量をほぼ飽和させることができて好ましいとされる20分の浸出時間において、Yについてはボーキサイト残渣中に含まれる含有量の約65%浸出しているものの、Ndの浸出率はYよりも低い約58%に過ぎない（特許文献5の第7欄第32～36行、Tables 1～3及びFIG.2の記載参照）。

[0008] すなわち、この特許文献5に記載の実施例1及び2の技術では、浸出操作を2～3回繰返していることから、浸出液の量が増加すると共に、2～3回の固液分離操作が必要になる等、ボーキサイト残渣から希土類元素を浸出させる際の浸出処理でのコストが高くなり、しかも、この浸出操作の際の固液比について、実施例1（Table 1参照）と実施例2（Table 3参照）とを比較すると、実施例1の方が1回目と2回目の合計の浸出率が高いが、その浸出条件では、4：1及び10：1として2回の温浸を行なっていて、浸出液の量が原料である赤泥の14倍になるため、この浸出液から溶媒抽出法により希土類元素を分離し、回収する分離回収処理で必要とされる抽出剤についても浸出液の量に見合った多くの量が必要とされ、抽出剤として高価なEHEHPA等が用いられることから、この分離回収処理でのコストも高くなるという問題がある。

[0009] 因みに、本発明者らが、後述する実施例で用いたものと同じ組成のボーキサイト残渣0.102kgを用い、また、酸水溶液として亜硫酸水溶液を用い

、固液比(L/S) 5. 0 及び温度 3 0 °C、圧力 0. 1 MPa 及び時間 1 5 分の条件で、同じ抽出操作を 3 回繰り返すこの特許文献 5 の実施例 1 を追試した結果は、表 1 に示す通りであり、1 回目の浸出操作では Y の浸出率が 5 質量%以下に留まり、更に 2 回目及び 3 回目の浸出操作による Y の浸出率の合計は 5 2 質量%であったが、Nd 及び Dy の浸出率は、それぞれ 4 1 質量%及び 4 3 質量%に留まり、Y の浸出率に比べて更に低い値に過ぎないものであった。

[0010]

[表1]

ボーキサイト残渣の使用量		kg	0.102
浸出 1 回目	酸の種類		H ₂ SO ₃
	固液比		5.0
	浸出条件	温度	℃
		pH	終了
		時間	分
浸出 2 回目	酸の種類		H ₂ SO ₃
	固液比		5.0
	浸出条件	温度	℃
		pH	浸出初期
			終了
浸出 3 回目	酸の種類		H ₂ SO ₃
	固液比		5.0
	浸出条件	温度	℃
		pH	浸出初期
			終了
pH 値	初期		3.3
	浸出後		1.2
浸出率 (質量%)	Y		52
	Nd		41
	Dy		43
	Ca		88
	Al		40
	Si		99
	Ti		0.3
	Fe		0.2

[0011] また、非特許文献 1 には、0.6 N の HNO₃ を用いて浸出終了時の pH を約 0.15 ~ 0.44 とした際の Sc、Y 及び Fe の浸出率が示されているが、Sc 及び Y の浸出率は浸出終了時の pH が高くなると共に急激に低下し、浸出終了時の pH を 0.44 としたときの Y の浸出率は約 38% である (Figure

4参照)。前述の特許文献5と同様に、この非特許文献1においても、浸出率を高くするためには浸出の操作を2～3回繰返すことが必要であるとされているほか、特許文献4の場合よりも更に高い50～100の固液比が必要とされており、更に、浸出液のpHが低いためにFeの溶出率が2～4%と高くなっている。このように不純物であるFe等の浸出率が高くなると、その後の工程で必要とされる抽出剤についても浸出液の量に見合った多くの量が必要とされる等の問題があることは、前述の特許文献5の場合と同様である。

[0012] この非特許文献1によれば、原料であるボーキサイト残渣からScを含む希土類元素を浸出させて回収する場合、Scがランタノイドに比べて酸に溶解し難いことから、0.6Nの硝酸を用いて固液比(S/L)0.1～0.01及び浸出時間0.5～3hrの条件で浸出操作を行っている(Table 2参照)。固液比(S/L)が小さいほど、また、浸出時間が長いほど、希土類元素の浸出率は高くなっているが、Ndの浸出率の高いrun5であっても、Sc及びNdの浸出率は、それぞれ68.0%及び53.8%であり(Table 3参照)、Ndの浸出率が十分には高くないことに加えて、その場合の浸出液中のFe量が 146.0×10^3 mgであって希土類元素の100倍以上であること、固液比を0.01にする必要があること、等の不都合な点がある。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：特開昭59-046,008号公報
特許文献2：特開昭62-165,305号公報
特許文献3：特開平09-176,757号公報
特許文献4：特開平09-184,028号公報
特許文献5：アメリカ合衆国特許第5,030,424号公報

非特許文献

- [0014] 非特許文献1：Ind. Eng. Chem. Res. 41(23), 5794-5801, "Pilot-Plant Investigation of the Leaching Process for the Recovery of Scandium from Red Mud"

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] そこで、本発明者らは、先ず、ボーキサイト残渣から希土類元素を浸出させる際に、その浸出率の向上を図ることについて検討した。その結果、ボーキサイト残渣から希土類元素を浸出するための酸として硫酸、塩酸、硝酸、亜硫酸等の鉱酸を利用すれば浸出率が向上することが判明したが、このような鉱酸を利用した場合には、pHが0.5未満になると、不純物であるFe及びAlの浸出率も高くなり、また、浸出後の工程でpH調整に必要とされるpH調整剤の使用量が多くなる等、コストが増大することが判明した。

[0016] そこで、次に、本発明者らは、前述の非特許文献1において浸出処理液のpHを0.44と高くした場合にみられる希土類元素、特にSc、Nd及びDyの浸出率が低下することの原因について、更に検討を進め、以下の知見を得た。

[0017] すなわち、バイヤー工程で副生するボーキサイト残渣について詳細にみると、図1の光学顕微鏡での観察写真及び図2の走査型電子顕微鏡での観察写真から明らかなように、ボーキサイト残渣には微粉末状の結晶質粒子及び／又は多孔質粒子やそれらの集合体（以下、単に「微細粒子」という。）と、50～1000 μ mの粗大な結晶質粒子（以下、「粗大粒子」という）と、多角形で比較的大きい緻密な結晶質粒子（以下、「結晶粒子」という）とが観察され、また、ボーキサイトの鉱石及び採掘、加熱乾燥等の予備処理方法及びその条件、並びにバイヤー工程でのアルミニウム成分の溶出条件等により変化するが、微細粒子の比表面積は通常は概ね35m²/g以上であり、また、粗大粒子は、ダイアスポア、ベーマイト、石英、ルチル、ヘマタイト、ゲーサイト等の結晶質の酸化物であり、更に、結晶粒子は、ペロブスカイト(ABX₃)型構造のチタン酸カルシウム、カルシウムアルミネート、ソーダライト等のバイヤー工程で新たに生成するCa、Ti、Fe、Oを含む結晶質の酸化物である。

[0018] ここで、ボーキサイトの主成分は、前述のように酸化アルミニウムと酸化

鉄であるが、これは花崗岩のような火成岩や石灰岩(lime stone)が風化作用を受けてできたものと考えられる。つまり、アルミノケイ酸塩鉱物（長石類）を主成分とする花崗岩のような火成岩や炭酸カルシウム（方解石）を主成分とする石灰岩が、高温多雨の環境に曝され、前記主成分のうちのアルカリ金属分、カルシウム分、酸化ケイ素等が溶出した残部の酸化アルミニウムや酸化鉄がボーキサイトの主成分であるとするものである。これによれば希土類元素を含む花崗岩のような火成岩や石灰岩が、アルカリ性の雰囲気中に保たれたまま高温多雨の環境に曝されたならば、前述のように前記アルカリ金属分、カルシウム分、酸化ケイ素等が溶出した分だけ、前記希土類元素は濃縮されてボーキサイト中に含有されることになる。事実、本発明者らの検討によれば、ボーキサイト中の希土類元素の濃度は、風化前の花崗岩のような火成岩及び石灰岩中の希土類元素の濃度の約10倍である。

[0019] そして、ボーキサイト残渣中の粗大粒子の多くは、バイヤー工程で変化しなかった粗大粒子、及びバイヤー工程で生成したカルシウムアルミネート及びソーダライトであるが、これらの中にはボーキサイト中の希土類元素は、濃縮されない。他方、このボーキサイト残渣の微細粒子中には希土類元素が比較的高濃度で濃縮され、また、バイヤー工程で新たに生成するペロブスカイト型構造のチタン酸カルシウム等の結晶粒子中にも取り込まれる。そして、このボーキサイト残渣中の微細粒子と新たに生成する結晶粒子との比率は、ボーキサイト中のチタン酸化物の量と、バイヤー工程の操業条件、特にその処理温度、及びSi、P等の不純物除去を目的として添加されるCaOの添加量と、によって大きく変動し、バイヤー工程の処理温度を160℃未満とした場合には、新たな結晶粒子の生成が少ないため、結果的に希土類元素は微細粒子中に含有されることとなるが、そのような微細粒子中に含有される希土類元素は、効率良く浸出させることができる。これは、微細粒子においては、その比表面積が高くて浸出処理液との反応面積が大きいことに加えて、新たに生成した結晶粒子は、化学的に安定なペロブスカイト(ABX₃)型構造のチタン酸カルシウム[CaTi(Fe)O₃]等であって、鉱酸には溶解し難いため

あると考えられる。バイヤー工程の処理温度が 160°C 以上であっても、ボーキサイト残渣中の CaO 含有量が4質量%未満であれば、バイヤー工程での結晶粒子の生成は少ないため、希土類元素を効率よく浸出させることができる。しかしながら、バイヤー工程の処理温度が 230°C 以上である場合には、結晶粒子が生成されると共に、主に Fe_2O_3 で構成される微細粒子においても結晶構造が不完全なものから完全に近いものに変化し、比表面積が低下すると共に希土類元素の浸出も困難になるので、バイヤー工程の処理条件が 230°C 以上になると希土類元素は浸出され難くなる。

[0020] 以上の検討結果から、本発明者らは、バイヤー工程において、原料として比表面積 $26\text{m}^2/\text{g}$ 以上のボーキサイトを用い、温度 160°C 未満の処理条件を採用して得られた原料ボーキサイト残渣、又は、処理温度 230°C 未満の処理条件を採用して得られ、かつ、 CaO 含有量が4質量%未満であるボーキサイト残渣を原料ボーキサイト残渣として用いることにより、あるいは、微細粒子、粗大粒子及び結晶粒子を含むボーキサイト残渣を分画処理して得られた高比表面積画分を原料ボーキサイト残渣として用いることにより、この原料ボーキサイト残渣から不純物 Fe 及び Al の浸出率を抑制できる $\text{pH}0.5\sim 2.2$ の浸出処理液を用いて効率良く希土類元素を回収できることを見出し、本発明を完成した。

[0021] 従って、本発明の目的は、希土類元素を含むボーキサイト残渣を原料として、このボーキサイト残渣中の希土類元素を効率良く回収することができる希土類元素の回収方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0022] すなわち、本発明は、ボーキサイトからアルミニウム成分を分離し採取するバイヤー工程で副生するボーキサイト残渣を原料とし、この原料から希土類元素を回収する希土類元素の回収方法であり、前記原料として比表面積 $35\text{m}^2/\text{g}$ 以上のボーキサイト残渣を用い、この原料ボーキサイト残渣に硫酸、塩酸、硝酸、及び亜硫酸から選ばれた1種又は2種以上の鉱酸の水溶液からなる浸出処理液を添加し、固液比 $2\sim 30$ 及び $\text{pH}0.5\sim 2.2$ のスラリー

を調製し、室温～160℃の温度条件で希土類元素の浸出処理を行い、次いで、浸出処理後のスラリーを固液分離して得られた浸出液から希土類元素を分離回収することを特徴とする希土類元素の回収方法である。

[0023] また、本発明は、上記の希土類元素の回収方法において、原料ボーキサイト残渣が、比表面積26m²/g以上のボーキサイトを原料とし、処理温度160℃以下の条件で行ったバイヤー工程から得られたボーキサイト残渣である希土類元素の回収方法であり、また、比表面積26m²/g以上のボーキサイトを原料とし、処理温度230℃未満の条件で行ったバイヤー工程から得られ、かつ、CaO含有量が4質量%未満のボーキサイト残渣である希土類元素の回収方法であり、更に、ボーキサイト残渣を分画処理して得られた比表面積35m²/g以上の微細粒子を主とする高比表面積画分である希土類元素の回収方法である。

[0024] なお、本発明方法において、「希土類元素」という用語は、原子番号21のSc、原子番号39のY、及び原子番号57～71のLa～Lu（以下、「ランタノイド」という）を総称するものとして用いられるが、本発明の方法により原子番号89～103のAc～Lrが浸出され、分離されて回収されることを否定するものではない。

[0025] ここで、バイヤー工程から得られたボーキサイト残渣の粒度分布について調べてみると、図3に示すように、その粒度分布は、通常、38μm以下が86～93質量%、38～75μmが2～4質量%、75～300μmが1～4質量%、及び300μm以上が3～6質量%である。そして、本発明の方法に係る上記の比表面積26m²/g以上のボーキサイトを原料とし、処理温度160℃以下の条件で行ったバイヤー工程から得られた原料ボーキサイト残渣や、比表面積26m²/g以上のボーキサイトを原料とし、処理温度230℃未満及びCaO添加量4質量%未満の条件で行ったバイヤー工程から得られた原料ボーキサイト残渣については、図3中細線ハッチングの場合が比表面積51.5m²/gであって、図3中太線ハッチングの場合が40.7m²/gである高比表面積の微細粒子であり、これらの原料ボーキサイト残渣を用いた本発明の方法により希

土類元素を高い浸出率で回収することができ、これに対して、図3中ドットの場合は比表面積が $17.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であって、たとえ本発明の方法により希土類元素の回収を行っても高い浸出率を達成することはできない。

[0026] また、比較的高比表面積の微細粒子と比較的低比表面積の粗大粒子とが混在して比表面積が $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であるボーキサイト残渣から、分画処理により選択的に微細粒子を主とする比表面積 $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の高比表面積画分の原料ボーキサイト残渣を得るための方法としては、例えば篩目 $38 \sim 400 \mu\text{m}$ 、好ましくは篩目 $38 \sim 300 \mu\text{m}$ の大きさの篩を利用して分級する方法を例示することができる。この篩目 $38 \sim 400 \mu\text{m}$ の篩を用いた分画処理は、湿式であっても、また、乾式であってもよく、本発明の原料ボーキサイト残渣として好適な高比表面積画分を得ることができる。この分画処理では、原料であるボーキサイトに起因する粗大粒子のほか、バイヤー工程で生成した結晶粒子のうちの粗大なものを除去することができる。このため、ボーキサイト残渣中に、結晶粒子として粗大なカルシウムアルミネート及びソーダライトが多く含まれ、かつ後述の中和処理を実施する場合、当該中和処理で使用する鉍酸水溶液の使用量を抑制することができる。

[0027] なお、バイヤー工程で副生するボーキサイト残渣中の多くの粒子が高比表面積の粒子であることが知られている原料を利用する場合には、前述のような分画処理を省略できるほか、分画処理以外の方法によりバイヤー工程で副生するボーキサイト残渣中の比表面積 $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の粒子を選択的に分離することができるなら、その方法を採用してもよいことはいうまでもない。

[0028] また、本発明方法において、原料ボーキサイト残渣中の希土類元素の含有量については特に制限はないが、浸出処理での浸出効率の観点から、好ましくは 110°C 及び2時間の乾燥条件で乾燥して得られた固体成分中に、Sc、Y及びランタノイドの各酸化物を合計で $1500 \sim 10000 \text{ ppm}$ の割合で含有することが望ましい。この希土類元素の合計含有量が 1500 ppm 未満であると、含有量が少ないことに起因して採算性が低下する場合がある。

[0029] また、本発明の原料ボーキサイト残渣については、Ca含有量がCaOとし

て4質量%未満であることが好ましい。これは、Ca含有量がCaOとして4質量%以上である場合、前述のように、新たに生成した結晶粒子が160℃以上において鉱酸には溶解し難いペロブスカイト(ABX₃)型構造のチタン酸カルシウム[CaTi(Fe)O₃]を形成すると考えられることのほか、前述のようなバイヤー工程において酸化アルミニウムが抜けた後の比表面積の大きい粒子表面にCa化合物のコーティング層ができ易くなり、このCa化合物のコーティング層が希土類元素の浸出を妨げるからである。

発明の効果

[0030] 本発明の方法によれば、原料として特定の比表面積を有する原料ボーキサイト残渣を用いることにより、容易にかつ高浸出率で希土類元素、特にSc、Y、及びランタノイドを分離して回収することができ、ボーキサイト残渣中の資源を有効に利用できるほか、希土類元素の原料鉱石の偏在、鉱石ごとの希土類元素中の各元素の存在比率の変動、資源の枯渇等の多くの懸念を解消することができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]図1は、バイヤー工程で副生したボーキサイト残渣を光学顕微鏡で観察した際の観察写真である(図1中の矢印は、粗大結晶質粒子を示す)。

[0032] [図2]図2は、バイヤー工程で副生したボーキサイト残渣を走査型電子顕微鏡で観察した際の観察写真である(図2中の矢印は、緻密な結晶物を示す)。

[0033] [図3]図3は、バイヤー工程から得られたボーキサイト残渣の粒度分布を示すグラフ図である。

[0034] [図4]図4は、本発明の実施例59に係る2段階溶媒抽出法による浸出液の不純物元素除去及び希土類元素濃縮を示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0035] 以下に、本発明を実施するための形態を具体的に説明する。

先ず、比表面積26m²/g以上のボーキサイトを原料とし、かつ、処理温度160℃未満の処理条件で実施したバイヤー工程から比表面積35m²/g以上の微細粒子を主とする原料ボーキサイト残渣を回収するか、又は、処理温度23

0℃の処理条件で実施したバイヤー工程からCaO含有量が4質量%未満であって、かつ、比表面積 $35\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微細粒子を主とする原料ボーキサイト残渣を回収するか、若しくは、比較的高比表面積の微細粒子と比較的低比表面積の粗大粒子とが混在して比表面積が $35\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であるボーキサイト残渣から、分画処理により選択的に微細粒子を主とする比表面積 $35\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の高比表面積画分の原料ボーキサイト残渣を回収する。

[0036] 続いて、前記原料ボーキサイト残渣に、所定の固液比において所定のpHとなるように所定の鉱酸水溶液からなる浸出処理液を添加し、混合してスラリーを調製し、所定の温度で浸出処理を行う。このスラリー調製においては、前記鉱酸として、硫酸、塩酸、硝酸及び亜硫酸から選ばれた1種を単独で、又は2種以上を混合して利用することができる。また、調製されたスラリーの固体成分(S)と液体成分(L)との固液比(L/S)は、2以上30以下、好ましくは4以上10以下であるのがよく、このスラリーの固液比(L/S)が2より低いとスラリーの粘性が上昇し、後の固液分離処理での取扱いが困難になり、その結果として浸出液の回収率が低下することになり、反対に、スラリーの固液比(L/S)を30より高くしても希土類元素の浸出率が飽和して向上しないだけでなく、使用する水量が増加して浸出液の液量が増加し、浸出処理後に浸出液を得る固液分離やこの浸出液から希土類元素を回収する分離回収の際に使用する装置が大型化し、また、装置の大型化や使用する薬剤、更には廃棄物処理のためにコスト高になるというデメリットが生じる。

[0037] また、この浸出処理におけるスラリーのpH値は0.5～2.2、好ましくは0.7～2.0であり、このスラリーのpH値が2.2より高くなると希土類元素の浸出率が低下して不十分になり、反対に、pH値が0.5未満になると浸出処理中のAlとFeとTi量の増加によって希土類元素の分離が困難になるほか、鉱酸及び後述のpH調整剤の消費が増大して希土類元素の回収コストが増加する。浸出処理液として硫酸を使用する場合、Y及びランタノイドの浸出率は浸出開始直後には高いが、時間の経過と共に低下する。これは、浸出によって生成する硫酸カルシウムが浸出液中に飽和し、析出し

始めると、浸出開始直後に浸出された希土類元素が前記硫酸カルシウムと共に沈するためである。浸出を継続すると、硫酸カルシウムと一旦は共沈した希土類元素は再度溶解するから、その浸出率も一旦は極小値をとるものの、再度向上する。

[0038] この浸出処理の際のスラリー調製については、原料ボーキサイト残渣に水を添加し、混合してから鉱酸を添加し、混合しつつpHを所定の値に調整してもよく、また、原料ボーキサイト残渣に所定の量の鉱酸を添加し、混合してから水を添加し、混合してもよいが、好ましくは、浸出処理液として所定の固液比(L/S)及び所定のpH値を達成できる所定の濃度及び量の鉱酸水溶液を予め調整しておき、この浸出処理液を原料ボーキサイト残渣に添加し、混合するのがよく、そのような方法によれば、調製されたスラリーの固液比(L/S)及びpH値を容易に所望の値に調整することができ、鉱酸の局所的な濃化に伴うFe等の不純物の浸出液への溶出等を未然に防止することもできる。

[0039] 浸出処理に先立って、バイヤー工程で生成した結晶粒子のうちのカルシウムアルミネート及びソーダライトの分解に伴って溶出するAl、Si、Ca等の元素を除去することが好ましい。そこで、浸出処理に先駆けて、希土類元素が溶出しないpH3.5～5の範囲で原料ボーキサイト残渣を中和処理することが好ましく、この中和処理によって後の浸出液からの希土類元素の分離回収が容易になる。また、この中和処理で使用する鉱酸水溶液としては、Caの溶出率が高い亜硫酸の利用が好適であるが、後述する希土類元素の分離回収の際に排出される廃酸の利用も可能である。

[0040] また、浸出処理に先立ち、原料ボーキサイト残渣中のFe成分に対して酸化剤を0.1以上0.3以下の当量、好ましくは0.15以上0.25以下の当量で添加するのがよく、これによって、原料ボーキサイト残渣中の成分に由来して含有されるFe²⁺イオンをFe³⁺イオンに変換し、後の希土類元素の分離回収の際にFe及びAlを沈殿させ、この希土類元素の分離回収処理を容易にすることができる。この目的で添加される酸化剤としては、好ましくは過酸化水素水や過塩素酸水溶液等を例示することができ、より好ましくは30質

量%-過酸化水素水や70質量%-過塩素酸水溶液である。この酸化剤の添加量が0.1当量より少ないと Fe^{2+} イオンがpHの高い状態まで浸出液中に残ってしまい、反対に、0.3当量より多くなっても効果は変わらず、酸化剤が無駄になる。

[0041] 更に、浸出処理の際の処理温度は、室温（20℃）以上160℃以下、好ましくは50℃以上105℃以下の範囲である。希土類元素の浸出率は、処理温度が高くなるにつれて高くなる傾向にあるが、エネルギーコストや回収される希土類元素の種類や浸出率等のバランスを考慮して選択し、決定するのがよい。例えば、後述する実施例5～11の浸出率をみた場合（表4参照）、Scの浸出率は100℃の36質量%から25℃の11.2質量%ないし28.8質量%へと低下し、Yの浸出率は100℃の61.5質量%から25℃の41.9質量%ないし53.3質量%へと低下し、ランタノイドのLaの浸出率は100℃の89.6質量%から25℃の65.7質量%ないし79.8質量%へと低下し、ランタノイドのNdの浸出率は100℃の82.2質量%から25℃の66.9質量%ないし77.1質量%へと低下し、また、ランタノイドのDyの浸出率は100℃の69.1質量%から25℃の50.8質量%又は68.7質量%へと低下する。また、この処理温度が160℃を超えると、Scの浸出率は高い値に維持されるものの、他の希土類元素の浸出率は大幅に低下する。

[0042] 浸出処理における前述の温度での保持時間は1秒以上、180時間以下とする。好ましくは、Scの浸出に対しては30分以上180時間以下、ランタノイドの浸出に対しては1秒以上7分以下である。浸出処理中、スラリーを攪拌するとバラツキの少ない浸出率が得られて好ましい。保持時間が1秒未満になると浸出率のバラツキが大きくなるという問題が生じる。また、ランタノイドの浸出に際しては、1秒以上7分以下の保持の直後に、スラリー量と等量以上であって50℃以下の温度の水で希釈し、冷却することも好適である。このようにすることにより、前記浸出温度での浸出処理の保持時間を容易に制御することができる。あるいは、1秒以上7分以下の保持時間でラ

ンタノイドを浸出させてランタノイドを回収した後に、改めて30分以上180時間以下の保持時間でScを浸出させるようにし、Scとランタノイドの両者を効率的に浸出させ、回収することができる。

[0043] 浸出処理後のスラリーにおいては、後述するようなpH調整法によってpHを2.5～6に調整し、このpH調整で析出したFe及びAlの水酸化物を固液分離除去してFeとAlの不純物濃度を低下させ、これにより希土類化合物の純度を高くすることができる。この目的で使用するpH調整剤は、特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニア、ボーキサイト残渣等が好適に使用される。pH調整剤として原料ボーキサイト残渣を用いた場合には、pH調整に必要なpH調整剤を節約し、かつ、追加されたボーキサイト残渣からの希土類元素の浸出が加わるので、希土類元素の濃度が高くなり、浸出処理に用いる鉱酸の量も節約できる。また、pH調整で析出したFe及びAlの水酸化物とボーキサイト残渣とを、浸出液から分離する固液分離操作が1回で済むので固液分離工程を少なくすることができる。

[0044] 浸出処理後のスラリーは、次に、濾過、遠心分離、沈降分離、デカンテーション等の手段で固液分離され、希土類元素を含む浸出液が回収される。この固液分離により生じた固体残渣については、好ましくは洗浄水を用いて洗浄し、固体残渣に付着した浸出液を洗浄し、水中に移行させて回収し、先に固液分離して得られた浸出液と併せて次の希土類元素を分離回収するための浸出液とされる。この固体残渣の洗浄に用いる洗浄水の使用量は、少なすぎると固体残渣に付着した浸出液を十分に回収することができず、反対に、多すぎると次の希土類元素の分離回収処理の際に負荷が大きくなるので、固体残渣(S)と洗浄水(L)の固液比(L/S)で通常2～30の範囲であるのがよい。

[0045] 上記の固液分離処理で得られた浸出液は、次にSc、Y及びランタノイドである希土類元素を分離して回収するための希土類元素の分離回収に移送される。この浸出液からの希土類元素の分離回収処理は、公知の方法によることができ、分離方法として、水酸化物析出法、蓚酸塩析出法、炭酸塩法、溶媒

抽出法、イオン交換法等が用いられる。Fe、Tiの溶出量の少ない本発明においては、浸出液を蓚酸塩析出法又は溶媒抽出法により直接処理することも可能であるが、浸出処理のpHを低く、高温にした条件ではAl及び／又はFeの溶出量が多くなり、蓚酸塩析出法又は溶媒抽出法で使用する薬剤の使用量が増加するので、浸出液のAlとFeの濃度を減少させ、かつ、浸出液を濃縮する前処理をすることがコスト低減のために好ましい。

[0046] 浸出液を濃縮するための前処理も、公知の方法によればよいが、その方法としては、固液分離処理で得られた浸出液を蒸発濃縮する方法、RO膜濃縮装置による濃縮法、及び溶媒を循環して不純物元素を含む希土類元素を溶媒抽出し、濃縮しながら一部の不純物を水相に残して分離する方法がある。

[0047] 前述のような濃縮処理により浸出液の量を1/5～1/100程度に濃縮した後の処理方法として、溶媒抽出法でSc、Y及びランタノイドである希土類元素を抽出分離すると同時に濃縮する方法と、希土類元素を水酸化物析出法、蓚酸塩析出法、炭酸塩法等で希土類水酸化物、希土類蓚酸塩、希土類炭酸塩の固体として固液分離して希土類元素化合物の固体を得る方法と、更に上述の方法において薬剤の使用量を低減するため、pH調整によって、浸出液からFe及びAlを水酸化物として予め固液分離して除去する方法を組み合わせる方法（pH調整法）とがある。

[0048] これらのうち、他の方法と組み合わせて用いるpH調整法は、浸出液のpH値が通常1～3の範囲であるので、先ず、浸出液にpH調整剤を添加してpH値を4～6に調整し、このpH調整で析出したFe及びAlの水酸化物を固液分離除去してFeとAlの不純物濃度を低下させる方法であり、これにより希土類化合物の純度を高くすることができる。この目的で使用されるpH調整剤は、特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニア、ボーキサイト残渣等が好適に使用される。このように希土類元素の粗精製と濃縮により、希土類元素濃度の高い浸出液、又は、固体の希土類元素化合物を得る。

[0049] この浸出液のpH調整に際しては、必要に応じて酸化剤を添加し、浸出液

中の Fe^{2+} イオンを Fe^{3+} イオンに酸化させるのがよく、これによって不溶性の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が安定となり、 Fe の分離除去が容易になる。酸化剤としては、例えば、空気吹き込み、過酸化水素、過塩素酸、過マンガン酸、次亜塩素酸等が好適に利用できる。酸化剤として過酸化水素を利用する場合には酸化剤の濃度は固液比に影響するのみであるので、取り扱いとコストから適当な濃度を選ぶことができる。酸化剤の添加量については、30質量%-過酸化水素水を用いる場合も、また、70質量%-過塩素酸水溶液を用いる場合も、共にボーキサイト残渣中の Fe 成分に対して 0.1 ~ 0.5 当量とすることが好ましい。

[0050] 次に水酸化物析出法について記載する。水酸化物析出法では、 Sc 、 Y 及びランタノイドである希土類元素を水酸化物として浸出液から分離するために、上記の固液分離処理で得られた浸出液、又は、該浸出液を pH 調整して Fe 及び Al を水酸化物として沈殿させ、固液分離して得られた液に対し、 pH 調整剤を添加して pH 値を 7 以上に調整し、希土類元素をその水酸化物として析出させ、これら希土類元素の水酸化物を固液分離し、粗回収物として回収する。 pH 調整剤は好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニア等であって、希土類元素は水酸化物として析出する。これを固液分離して希土類元素の水酸化物として回収するか、更に、不純物である Al の濃度を低下させることを目的として、析出した希土類元素の水酸化物に前記 Al の 5 倍当量以上の水酸化ナトリウム液を加えて、前記 Al 分をアルミン酸イオンとして溶解し除去することも好適である。

[0051] 蓚酸塩析出法では、上記の固液分離処理で得られた浸出液、又は、該浸出液を pH 調整して Fe 及び Al を水酸化物として沈殿させ、固液分離して得られた液に対し、その液中に存在する全希土類元素のモル量の 1.3 ~ 6 当量の蓚酸を加えて不溶性の希土類蓚酸塩を生成させ、固液分離することによってこの希土類蓚酸塩化合物を粗希土類元素化合物（粗回収物）として回収する。

[0052] 炭酸塩沈殿法では、上記の固液分離処理で得られた浸出液に pH 調整剤として炭酸あるいは炭酸ソーダを加え、 pH 4 ~ 5 に調整して希土類元素を炭

酸塩として沈殿させ、この炭酸塩を固液分離して希土類元素の粗回収物として回収する。

- [0053] 上記の固液分離処理で得られた浸出液、又は、該浸出液を pH 調整して Fe 及び Al を水酸化物として沈殿させ、固液分離して得られた液から溶媒抽出法により粗希土類元素化合物（粗回収物）を回収する場合、溶媒抽出法については公知の方法によればよいが、抽出剤として、リン酸エステル（DEHPA、EHPA）、ホスホン酸エステル（PC88A）、ホスフィン酸エステル（Cyanex 272、Cyanex 30）等のエステル類を、無極性の有機溶媒であるヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、オクタノールなどのアルコール、及び石油分留物であるケロシン等の溶媒で希釈したものが好適に利用できる。

溶媒抽出法による粗回収物の回収を 2 段階以上に亘って実施することも好ましい。2 段階以上に亘る溶媒抽出法による粗回収物の回収によれば、希土類元素の各元素への分離も可能となる。

- [0054] 浸出原料がボーキサイトからバイヤー法により水酸化アルミニウムを溶出させた後の固体残渣（ボーキサイト残渣）であって、上記の固液分離処理で得られた浸出液から溶媒抽出法により粗希土類元素化合物（粗回収物）を回収する場合には、浸出液を一旦 pH 2.5～3.5 に調整し、析出した析出物を除去してから、そのまま、または pH 1.2～2.5 に再調整した後に、溶媒抽出することが好ましい。このように pH を調整して析出物を除去することにより、溶媒抽出時の有機相と水相との間等に生成する乳濁物若しくは懸濁物（以下、「乳濁」という。）の発生を防止することができる。前記乳濁が発生した場合は、濾過により除去することができる。溶媒抽出時の水相の pH が 1.2 未満となると希土類元素の回収率が低下するため、好ましくない。

- [0055] このような pH の調整については、ボーキサイト残渣を添加して行うことも好適である。ボーキサイト残渣の添加により pH を調整すれば、アルカリ性薬品の使用量を抑制することができ、また、ボーキサイト残渣が、ボーキ

サイトからアルミニウムを製造する際のバイヤー工程で副生するものであるから、結果的にコストダウンを図ることができる。また、ボーキサイト残渣の添加によるpH調整を行った場合には、添加されたボーキサイト残渣中に含有される希土類元素が浸出液中に浸出するので、前記浸出処理に使用する酸水溶液の有効利用を図ることができると共に添加されたボーキサイト残渣から浸出した希土類元素を回収することができ、しかも、この際にCa及びTiがFeと共に析出し、浸出液中のこれらの元素の濃度が低下し、結果的に効率的な希土類元素の回収を行うことができる。

[0056] さらにこのような場合に、DEHPA（化学名：リン酸水素ビス(2-エチルヘキシル)）を抽出剤として利用すると共に、溶媒でその濃度を0.1～1.5Mとなるように希釈すると、Alの抽出率を低く保つことができ、結果的に分離回収する希土類元素の濃度を高くすることができて好ましい。抽出時間は、5分間以下とすることが好ましく、0.5～3分間とすることがさらに好ましい。抽出時間を0.5～3分間とすると、Alの抽出率を低く保つことができ、結果的に分離回収する希土類元素の濃度を高くすることができる。抽出時間が5分間を超えるとAlの抽出率が高くなり、結果的に分離回収する希土類元素の濃度が低下する。

[0057] DEHPAを抽出剤として利用する場合、PC88A（化学名：2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル）、リン酸トリブチル又はナフテン酸を前抽出剤として予備的に前抽出することも好適である。このような前抽出を行うことにより、浸出液中に含有されるFe、Sc、Ti等の元素の濃度を低減することができ、結果的にY及びランタノイドである希土類元素の分離回収を効率化することができる。このとき、Scは前抽出有機相に分離されるが、pH7.5以上のアルカリ水溶液を逆抽出剤として逆抽出することにより、前抽出有機相からScを固体水酸化物として回収することができる。この場合には既に、Fe、Tiが除去されているため、DEHPAを抽出剤として希土類元素を抽出する際にpH調整を行う必要がない。ただしこの場合には、溶媒抽出時の有機相と水相の中間に乳濁が発生する場合がある。前記乳濁が発生した

場合は、濾過により析出物を除去することができる。

[0058] 前記逆抽出に際しては、逆抽出剤として2 N～8 Nの塩酸水溶液又は濃度30～70質量%の硫酸水溶液を逆抽出剤として利用することが好ましい。

逆抽出剤として2 N～8 Nの塩酸水溶液を用いる場合、逆抽出時間は、5分間以下とすることが好ましく、0.5～3分間とすることがさらに好ましい。逆抽出時間を0.5～3分間とすると、Alの抽出率を低く保つことができ、結果的に分離回収する希土類元素の濃度を高くすることができる。逆抽出時間が5分間を超えるとAlの抽出率が高くなり、結果的に分離回収する希土類元素の濃度が低下する。

[0059] 他方、逆抽出剤として濃度30～70質量%の硫酸水溶液を用いる場合、希土類元素は固体硫酸塩として析出するので、体積を非常に小さくすることができる。逆抽出時間は、5分間以下とすることが好ましく、0.5～3分間とすることがさらに好ましい。逆抽出時間を0.5～3分間とすると、Alの抽出率を低く保つことができ、結果的に分離回収する希土類元素の濃度を高くすることができる。逆抽出時間が5分間を超えるとAlの抽出率が高くなり、結果的に分離回収する希土類元素の濃度が低下する。固体硫酸塩として析出した希土類元素は、固液分離により回収することができる。なお、希土類元素を回収した後の有機相について、30～70質量%の硫酸水溶液を逆抽出剤として120分間以上の逆抽出を行うことにより、有機相中のAlを硫酸アルミニウムとして回収することができる。

使用済みの抽出剤については、2 N～8 Nの塩酸水溶液又はアルカリ水溶液を逆抽出剤とする逆抽出を行うことにより、前記使用済みの抽出剤中に蓄積したSc、Ti、Thを低減させ、再生抽出剤として再利用することができる。

[0060] このSc、Y及びランタノイドである希土類元素の分離回収処理において、粗回収物から各元素への分離は、リン酸エステル類、ホスホン酸エステル類、ホスフィン酸エステル類、チオホスフィン酸エステル類、及びこれらのエステル類とリン酸トリブチル(tributyl phosphate)及び／又はトリオクチル

ホスフィンオキサイド(tri-octylphosphine oxide)との混合物から選ばれたエステル類を、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、及び石油分留物であるケロシンから選ばれた溶媒で希釈して得られた抽出剤を用いた溶媒抽出法で行なうのが望ましい。

このような溶媒抽出法による分離は、向流多段溶媒抽出法によることが好適である。

[0061] 本発明において、浸出液からの希土類元素の分離回収処理においては、上記のように、水酸化物法では、先ず、浸出液のpH値を4～6に調整し、このpH調整で析出したFe及びAlの水酸化物を固液分離して除去し、次いで更にpH調整剤を添加してpH値を7以上に調整し、析出したSc、Y及びランタノイドである希土類元素の水酸化物を固液分離して粗回収物を回収する。また、蓚酸塩析出法では、浸出液を直接、あるいは、水酸化物法と同じくpH調整によりFeとAlを水酸化物として析出させ、固液分離したのちに蓚酸を添加してSc、Y及びランタノイドである希土類元素を蓚酸塩として析出させ、Sc、Y及びランタノイドである希土類元素の蓚酸化合物として回収したのち、これを苛性ソーダで処理してSc、Y及びランタノイドである希土類元素の水酸化物として粗回収物を、又は、Sc、Y及びランタノイドである希土類元素の蓚酸化合物をか焼してSc、Y及びランタノイドである希土類元素の酸化物として粗回収物を回収する。炭酸塩法でも、浸出液からSc、Y及びランタノイドである希土類元素の炭酸化合物として回収したのち、これを苛性ソーダで処理してSc、Y及びランタノイドである希土類元素の水酸化物として粗回収物を、又は、Sc、Y及びランタノイドである希土類元素の炭酸化合物をか焼してSc、Y及びランタノイドである希土類元素の酸化物として粗回収物を回収する。本発明においては、この粗回収物を硫酸、塩酸又は硝酸に溶解した後、抽出剤を用いて溶媒抽出を行うので、高価な抽出剤の使用量を可及的に低減することができるという利点がある。

実施例

[0062] 以下に、ボーキサイト残渣を原料とする本発明の希土類元素の回収方法を

、実施例及び比較例に基づいて、具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例及び比較例に限定されるものではない。

[0063] 〔原料ボーキサイト残渣の調製〕

ボールミルを用いてボーキサイトを粉砕し、得られた表2に示す比表面積 $24 \sim 35 \text{ m}^2/\text{g}$ のボーキサイトを用い、また、表2に示す処理温度 $105 \sim 250^\circ\text{C}$ 及びCaO添加量 $0.0 \sim 3.5$ 質量%の条件でバイヤー工程を実施し、このバイヤー工程からボーキサイト残渣を回収した。その後、回収されたボーキサイト残渣の一部のものについてはそのまま原料ボーキサイト残渣とし、また、他のものについては、ボーキサイト残渣100重量部に対して水500重量部を添加し、混合して一旦スラリーを調製し、次いで篩目 $38 \mu\text{m}$ の篩を用いて水中で分級し、篩目 $38 \mu\text{m}$ の篩上と篩下とに分画して篩下の高比表面積画分を原料ボーキサイト残渣とした。

[0064] 得られた原料ボーキサイト残渣について、Sc、Y及びランタノイドである希土類元素の含有量(ppm)及び成分組成(Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、CaO、 SiO_2 及び TiO_2)を測定すると共に、その比表面積(m^2/g)を測定した。なお、比表面積の測定については直読式比表面積装置(商品名: MONOSORB; Quantachrome Instruments(FL, USA)製)を用いて行い、また、成分組成の測定についてはICP-AES(誘導結合プラズマ発光分光)分析法により行った。

結果を表2に示す。

なお、表2中にはバイヤー工程の条件及び分画処理が同一ながら比表面積の異なるデータが存在するが、これはボーキサイトが異なることに由来するものである。

[0065]

[表2]

原料ボーキサイト残渣 (試料No.)		1	2	3	4	5	6	7
バイヤー工程	ボーキサイト粉末の比表面積 (m^2/g)	28	24	34	35	27	35	35
	処理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	135	135	250	105	130	130	180
	CaO添加量 (質量%)	0.5	1.5	3.5	0.0	0.0	2.0	0.3
	篩目 $38\mu\text{m}$ の分画処理の有無 (「有」では篩下を使用)	無	無	無	有	有	有	有
希土類元素含有量 (ppm)		3530	1628	4024	3718	2271	3751	3694
比表面積 (m^2/g)		41.6	33.3	23.3	51.5	39.3	45.0	45.7
化合物組成 (質量%)	Al_2O_3	19.6	21.4	11.3	27.2	28.5	26.3	19.6
	Fe_2O_3	43.8	34.6	53.3	46.8	39.0	42.8	47.6
	CaO	3.1	5.0	9.0	2.0	1.6	6.8	2.6
	SiO_2	2.6	4.9	2.2	1.8	5.3	1.4	2.9
	TiO_2	5.5	4.3	5.4	5.5	4.7	5.2	6.0

[0066] [試料No.1の原料ボーキサイト残渣の分画処理]

試料No.1の原料ボーキサイト残渣について、その100重量部に対して水500重量部を添加し、混合して一旦スラリーを調製し、次いで篩目 $38\mu\text{m}$ 又は $300\mu\text{m}$ の篩を用いて水中で分級し、篩目 $38\mu\text{m}$ の篩上及び篩下と篩目 $300\mu\text{m}$ の篩上及び篩下とに分画し、各分画処理後の篩上及び篩下についてそれぞれ比表面積と希土類元素含有量の測定を行った。

結果を表3に示す。

[0067] [表3]

	分級前	篩目 $38\mu\text{m}$ 分級後		篩目 $300\mu\text{m}$ 分級後	
		篩下	篩上	篩下	篩上
粒子の割合 (質量%)	(100.0)	92.0	8.0	95.4	4.6
比表面積 (m^2/g)	41.6	45.8	17.6	42.1	15.8
希土類元素含有量 (ppm)	3530	3698	1584	3632	1461

[0068] この表3に示す結果から、分画処理を篩目 $38\mu\text{m}$ の篩で行った場合の篩下の割合が92質量%を占め、篩目 $300\mu\text{m}$ の篩で行った場合の篩下の粒子の割合95.4質量%と殆んど変わらないことが判明した。

[0069] [実施例1～11及び比較例1]

先ず、原料ボーキサイト残渣として試料No.1のものをを用い、また、浸出処理液として濃度 2 Nの硫酸水溶液を用い、表 4 に示すスラリー固液比(L/S)、スラリー pH（初期）、処理温度（℃）及び保持時間（分）の条件で希土類元素を回収するための浸出処理を実施し、次いで、浸出処理が終了した後、スラリーを濾過により固液分離し、浸出液を回収した。ここで、スラリー固液比及び浸出率の計算においては、110℃及び2時間の乾燥条件で乾燥させて得られた乾燥物の質量を測定し、当該質量を原料ボーキサイト残渣の固体重量(S)とした。

[0070] なお、実施例 6 においては、原料ボーキサイト残渣と水とで調製されたスラリー中に亜硫酸ガスを吹き込み、このスラリー中の水を亜硫酸水溶液とし、この亜硫酸水溶液を浸出処理液としたこと以外は、他の実施例と同様にし、浸出処理を行い、また、浸出液を回収した。

[0071] 得られた各実施例 1 ～ 11 及び比較例 1 の浸出液について、ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光）分析法により、Scと、Yと、ランタノイドであるLa、Nd及びDyと、不純物であるAl、Fe、Ca、Si及びTiとについて、その元素含有量を測定し、各元素の浸出率を求めた。

これらの結果を表 4 に示す。

[0072]

[表4]

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
浸出処理液 (酸の種類)		H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₃
スラリー固液比 (L/S)		7.3	6.3	8.4	8.8	8.9	20.0
スラリー pH 値 (初期)		2.04	0.99	0.98	1.02	0.98	1.48
浸出条件	温度 (°C)	75	150	50	75	100	60
	保持時間 (分)	30	60	30	30	30	15
浸出率 (質量%)	S c	9.7	56.8	25.8	32.7	36.0	1.0
	Y	53.9	64.5	52.4	56.4	61.5	56.3
	L a	72.4	58.6	75.5	81.7	89.6	61.5
	N d	67.1	60.2	71.3	75.6	82.2	65.3
	D y	54.1	67.9	62.4	63.5	69.1	51.2
	C a	18.1	2.3	29.0	32.1	31.8	84.2
	A l	18.7	55.3	24.7	30.1	40.4	22.5
	S i	79.8	85.9	91.3	90.9	99.0	99.6
	T i	0.0	0.0	0.4	0.5	0.2	0.2
	F e	0.0	0.7	0.3	0.6	0.4	0.3
		実 施 例					比較 例 1
		7	8	9	10	11	
浸出処理液 (酸の種類)		H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
スラリー固液比 (L/S)		9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	8.3
スラリー pH 値 (初期)		1.01	1.05	1.12	1.13	1.20	1.02
浸出条件	温度 (°C)	25	25	25	25	25	200
	保持時間 (分)	1	5	60	480	2880	300
浸出率 (質量%)	S c	11.2	13.7	15.8	22.9	28.8	35.9
	Y	41.9	45.1	45.4	51.5	53.3	7.8
	L a	71.1	63.5	65.7	74.3	79.8	15.7
	N d	77.1	67.9	66.9	75.3	77.1	5.9
	D y	68.7	51.3	50.8	60.2	62.8	14.2
	C a	62.5	60.9	35.5	30.1	25.2	5.6
	A l	19.1	18.4	18.1	21.0	23.0	2.7
	S i	95.7	86.0	85.3	89.7	84.0	29.8
	T i	0.7	1.0	1.0	1.2	1.4	0.3
	F e	0.1	0.1	0.2	0.4	0.8	0.1

[0073] [実施例 12～17 及び比較例 2～6]

表 5 に示す試料No. の原料ボーキサイト残渣を用い、また、表 5 に示す浸出

処理液を用い、表 5 に示すスラリー固液比(L/S)、スラリー pH（初期）、処理温度（℃）及び保持時間（分）の条件で希土類元素を回収するための浸出処理を実施した以外は、上記実施例 1 ～ 11 の場合と同様にして浸出液を回収し、得られた各実施例 12 ～ 17 及び比較例 2 ～ 6 の浸出液について、Sc と、Y と、ランタノイドである La、Nd 及び Dy と、不純物である Al、Fe、Ca、Si 及び Ti について、その元素含有量を測定し、各元素の浸出率を求めた。

結果を表 5 に示す。

[0074]

[表5]

		実 施 例					
		12	13	14	15	16	17
原料ボーキ サイト残渣	試料 No.	5	6	6	4	4	4
	比表面積 (m ² /g)	39.3	45.0	45.0	51.5	51.5	51.5
浸出処理液 (酸の種類)		H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃
スラリー固液比 (L/S)		6.3	25.0	3.0	5.9	5.6	5.9
スラリー pH 値 (初期)		1.04	1.15	0.78	1.05	1.06	1.08
浸出条件	温度 (°C)	25	25	75	25	100	100
	保持時間 (分)	30	30	30	30	30	30
浸出率 (質量%)	Sc	16.8	10.5	42.2	16.0	5.3	2.1
	Y	57.0	49.6	59.5	63.5	79.0	90.0
	La	57.3	73.1	85.9	73.5	99.7	99.6
	Nd	55.0	68.4	81.8	69.8	95.5	99.5
	Dy	50.2	58.2	62.4	56.1	69.3	83.4
	Ca	32.4	10.3	10.8	12.0	99.8	99.9
	Al	16.2	4.8	5.5	9.2	4.9	2.3
	Si	99.6	51.6	57.2	43.6	34.1	3.7
	Ti	0.6	0.1	0.1	0.4	0.1	0.0
	Fe	0.2	0.2	1.3	0.6	0.0	0.0
		比 較 例					
		2	3	4	5	6	
原料ボーキ サイト残渣	試料 No.	3	2	3	4	4	
	比表面積 (m ² /g)	23.3	33.3	23.3	51.5	51.5	
浸出処理液 (酸の種類)		H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	
スラリー固液比 (L/S)		7.7	8.8	7.7	10.0	12.5	
スラリー pH 値 (初期)		1.03	1.07	1.03	1.30	2.70	
浸出条件	温度 (°C)	25	25	100	25	25	
	保持時間 (分)	30	30	30	30	30	
浸出率 (質量%)	Sc	6.2	12.7	6.2	1.5	0.2	
	Y	25.5	32.4	30.3	36.7	13.3	
	La	22.2	38.0	28.8	47.5	22.0	
	Nd	23.7	43.6	29.5	33.6	16.1	
	Dy	31.8	44.5	38.2	39.7	10.5	
	Ca	4.7	15.4	97.6	86.0	47.9	
	Al	27.8	26.1	29.4	4.3	0.0	
	Si	99.8	66.1	99.6	50.7	4.1	
	Ti	0.1	0.3	0.0	0.2	0.0	
	Fe	0.3	0.2	0.0	1.4	0.0	

[0075] 表4及び表5に示す結果から明らかなように、各実施例1～17においては、その全てにおいて、原料ボーキサイト残渣中に含有されるランタノイドのLa、Nd及びDyの50質量%以上を浸出させることができたのに対して、比表面積が35m²/g未満の比較例2～4においては、その全てが50質量%以上を浸出させることができなかった。

[0076] また、浸出処理の温度が160℃を超える比較例1、浸出処理液の鉱酸としてリン酸を利用した比較例5、浸出処理におけるスラリーのpH値が2.2を超える比較例6においても、表5に示す結果から明らかなように、原料ボーキサイト残渣中に含有されるランタノイドのLa、Nd及びDyの50質量%以上を浸出させることができなかった。

[0077] 更に、浸出処理において、スラリーpH値が低いほど、処理温度が高いほど、及び保持時間が長いほど、ScおよびYの浸出率は高くなるが、ランタノイド(La、Nd及びDy)の浸出率については、スラリーのpH値が低いほど高くなり、また、処理温度20～160℃の範囲内で温度が高い方が短い時間で高い浸出率になる傾向にあった。また、ランタノイドの浸出率には保持時間5～60分の間に極小値があり、それよりも保持時間が短い場合には短いほど、長い場合には長いほど、浸出率は高くなる傾向が認められた。

[0078] [実施例18]

表6に示す試料No.の原料ボーキサイト残渣を用い、また、表6に示す浸出処理液を用い、表5に示すスラリー固液比(L/S)、スラリーpH(初期)、処理温度(℃)及び保持時間(分)の条件で希土類元素を回収するための浸出処理を実施した以外は、上記実施例1～17及び比較例2～6の場合と同様にして回収した浸出液の、Scと、Yと、ランタノイドであるNd及びDyと、不純物であるAl、Fe、Ca、Si及びTiとについて、その元素含有量を測定し、各元素の浸出率を求めた。

結果を表6に示す。

[0079] [実施例19]

実施例18と同一の方法において、浸出処理後にボーキサイト残渣により

中和してから回収した浸出液の、Scと、Yと、ランタノイドであるNd及びDyと、不純物であるAl、Fe、Ca、Si及びTiについて、その元素含有量を測定し、各元素の浸出率を求めた。

結果を表6に示す。

[0080] [表6]

		実施例 18	実施例 19
原料ボーキサイト残渣		試料 No.	5
		比表面積 (m ² /g)	39.3
		使用量 (kg)	0.100
浸出処理	酸の種類		H ₂ SO ₄
	固液比		5.5
	浸出条件	温度 (℃)	30
		p H	1.01
		時間 (分)	30
中和ボーキサイト残渣量 (kg)		0.0	0.081
中和処理		温度 (℃)	－
		p H	－
		時間 (分)	30
浸出液量 (m L)		550	550
浸出濃度 (ppm)		Sc	2.4
		Y	38
		Nd	36
		Dy	5.7
		Ca	640
		Al	1650
		Si	1120
		Ti	24
		Fe	86
		29	

[0081] 表6によれば、ボーキサイト残渣により中和した実施例19は、実施例18と比較して、不純物であるAl、Fe、Si及びTiの濃度が減少しているのに対し、Scと、Yと、ランタノイドであるNd及びDyの濃度が増加していることがわかる。またこの結果、Scと、Yと、ランタノイドであるNd及びDy

の回収量に対する鉱酸水溶液の使用量を減少させることができた。

[0082] [実施例 20]

実施例 3 で得られた表 7 に示す組成の浸出液を用い、溶媒抽出法により不純物元素の除去と希土類元素の濃縮を実施した。この溶媒抽出法では、先ず、浸出液の pH を一旦 3.0 とし、析出した析出物を除去してから、1.5 に調整し、その後、ケロシンで DEHPA を 0.8 M 濃度に希釈した抽出剤を用い、浸出液と抽出剤とを液比 1 : 1 で 3 分間攪拌して接触させた後、液液分離させて抽出有機相と抽出終了後の水相（抽出後水相）とに分離した。

[0083] [表 7]

サンプル	H ₂ SO ₄ 抽出液	
pH	2.0	
含有成分 (ppm)	Sc	1.2
	Y	44.2
	La	66.7
	Pr	10.8
	Nd	41.4
	Dy	5.6
	Ca	751
	Al	3,044
	Si	1,312
	Ti	16
	Fe	123

[0084] 抽出有機相については、6N-塩酸水溶液を逆抽出剤として用い、抽出有機相と逆抽出剤とを液比 1 : 1 で 3 分間攪拌して接触させた後、再び液液分離させて逆抽出終了後の有機相（逆抽出後有機相）と逆抽出水相とに分離し、抽出有機相中の希土類元素を逆抽出水相へと移行させて分離し、回収した。

逆抽出後有機相は、0.02N-塩酸水溶液を逆抽出剤として、逆抽出後有機相と逆抽出剤とを液比 1 : 1 で 3 分間攪拌して接触させた後、液液分離させて精製すれば、ケロシンで DEHPA を 0.8 M 濃度に希釈した抽出剤として循環的に再利用することができる。

この溶媒抽出法で回収された希土類元素と不純物の回収率を表 8 に示す。

[0085] [実施例 21～24]

実施例 20 と同一の方法において、浸出液と抽出剤との接触時間を 0.5 分、1 分、5 分及び 10 分とし、他の条件は実施例 20 と同一として、希土類元素を逆抽出水相へと移行させて分離し、回収した。

この溶媒抽出法で回収された希土類元素の回収率と不純物の濃度を表 8 に示す。

[0086] [実施例 25～29]

実施例 20 と同一の方法において、抽出有機相と逆抽出剤との接触時間を 0.5 分、1 分、5 分、10 分及び 15 分とし、他の条件は実施例 20 と同一として、希土類元素を逆抽出水相へと移行させて分離し、回収した。

この溶媒抽出法で回収された希土類元素と不純物の回収率を表 8 に示す。

[0087] [実施例 30]

実施例 3 で得られた表 7 に示す組成の浸出液を用い、溶媒抽出法により不純物元素の除去と希土類元素の濃縮を実施した。この溶媒抽出法では、先ず、浸出液の pH を一旦 1.75 とした後、ケロシンで DEHPA を 0.8 M 濃度に希釈した抽出剤を用い、浸出液と抽出剤とを液比 1 : 1 で 3 分間攪拌して接触させた後、液液分離させて抽出有機相と抽出後水相とに分離した。溶媒抽出時に有機相と水相の中間に乳濁が生成したが、該乳濁は、液液分離時に有機相側に分離し、その後に有機相をフィルターで濾過して除去した。

[0088] 抽出有機相については、6N-塩酸水溶液を逆抽出剤として、抽出有機相と逆抽出剤とを液比 1 : 1 で 3 分間攪拌して接触させた後、再び液液分離させて逆抽出後有機相と逆抽出水相とに分離し、希土類元素を抽出有機相から逆抽出水相へと移行させて分離し、回収した。

逆抽出後有機相は、0.02N-塩酸水溶液を逆抽出剤として、逆抽出後有機相と逆抽出剤とを液比 1 : 1 で 3 分間攪拌して接触させた後、液液分離させて精製すれば、ケロシンで DEHPA を 0.8 M 濃度に希釈した抽出剤として循環的に再利用することができる。

この溶媒抽出法で回収された希土類元素と不純物の回収率を表 8 に示す。

[0089] [実施例 3 1]

水酸化ナトリウム水溶液の添加に代えて、実施例 4 に用いたものと同じボーキサイト残渣の添加により pH 調整をした以外、他の実施方法及び条件は実施例 2 0 と同一として、希土類元素を逆抽出水相へと移行させて分離し、回収した。このとき、添加したボーキサイト残渣の量は、浸出原料であったボーキサイト残渣 0. 1 k g に対し、0. 1 1 5 k g であった。

この溶媒抽出法で回収された希土類元素と不純物の回収率を表 8 に示す。ただし回収率の計算にあたっては、pH 調整に使用したボーキサイト残渣中に含有されていた希土類元素を考慮し、浸出原料であったボーキサイト残渣の 2. 1 5 倍の量に対する回収率を示している。

[0090]

[表8]

		実 施 例					
		20	21	22	23	24	25
抽出時間 (分)		3	0.5	1	5	10	3
逆抽出時間 (分)		3	3	3	3	3	0.5
回収率 (質量%)	S c	0	0	0	0	0	0
	Y	87	90	88	84	87	43
	L a	87	85	90	81	76	73
	P r	94	98	93	92	90	93
	N d	96	98	96	94	92	94
	D y	100	100	100	100	100	88
	C a	39	53	44	33	29	41
	A l	1	1	1	2	2	0
	S i	0	0	0	0	0	0
	T i	4	4	5	3	3	3
	F e	32	19	29	35	36	29
		実 施 例					
		26	27	28	29	30	31
抽出時間 (分)		3	3	3	3	3	3
逆抽出時間 (分)		1	5	10	15	3	3
回収率 (質量%)	S c	0	0	0	0	0	0
	Y	76	88	89	89	78	70
	L a	77	77	77	77	71	63
	P r	95	95	95	95	87	64
	N d	96	96	96	96	89	63
	D y	100	100	100	100	90	77
	C a	43	43	41	44	41	14
	A l	1	2	3	4	1	1
	S i	0	0	0	0	0	0
	T i	4	4	4	4	3	0
	F e	28	28	30	30	32	4

[0091] 表8に示される、実施例20～29の希土類元素と不純物の回収率によれば、抽出時間が短い方が希土類元素の回収率が高いこと、逆抽出時間が長い方が希土類元素の回収率が高いが、最も回収率の低いYであっても1分の逆抽出時間で、75質量%を超える回収率が得られること、および抽出時間、逆抽出時間共に長くなるほどAlのような不純物の回収率が高くなることがわかる。

実施例 30 によれば、溶媒抽出時に有機相と水相の中間に乳濁が生成した場合には、抽出時間及び逆抽出時間が同一である実施例 20 と比較して、希土類元素の回収率は、わずかに低いことがわかる。

[0092] また、実施例 31 のボーキサイト残渣の添加により pH 調整したものは pH 調整時に添加したボーキサイト残渣から溶出した希土類元素も回収されているが、その回収率は、浸出原料であったボーキサイト残渣からの回収率ほどには高くないため、回収率は実施例 20 より低下しているものの、Ca 及び Ti が Fe と共に析出し、これらの元素の濃度が大幅に低下していることがわかる。さらに、ボーキサイト残渣は、ボーキサイトからアルミニウムを製造する際のバイヤー工程で副生するものであり、結果的にコストダウンとなっている。

[0093] [実施例 32]

実施例 3 で得られた表 7 に示す組成の浸出液を用い、溶媒抽出法により不純物元素の除去と希土類元素の濃縮を実施した。この溶媒抽出法では、まず、浸出液の pH を一旦 3.0 として、析出した析出物を除去してから、1.0 に調整した後、ケロシンで DEHPA を 0.8 M 濃度に希釈した抽出剤を用い、浸出液と抽出剤とを液比 1 : 1 で 3 分間攪拌して接触させた後、液液分離させて抽出有機相と抽出後水相とに分離した。

[0094] 抽出有機相については、6N-塩酸水溶液を逆抽出剤として、抽出有機相と逆抽出剤とを液比 1 : 1 で 3 分間攪拌して接触させた後、再び液液分離させて逆抽出後有機相と逆抽出水相とに分離し、希土類元素を抽出有機相から逆抽出水相へと移行させて分離し、回収した。

逆抽出後有機相は、0.02N-塩酸水溶液を逆抽出剤として、逆抽出後有機相と逆抽出剤とを液比 1 : 1 で 3 分間攪拌した後、液液分離させて精製すれば、ケロシンで DEHPA を 0.8 M 濃度に希釈した抽出剤として循環的に再利用することができる。

この溶媒抽出法で回収された希土類元素の回収率と不純物の濃度を表 9 に示す。

[0095] [実施例 3 3・3 4]

実施例 3 2 と同一の方法において、ケロシンで DEHPA を 1. 2 M 濃度に希釈した抽出剤、及びケロシンで DEHPA を 1. 5 M 濃度に希釈した抽出剤を用い、他の条件は実施例 3 2 と同一として、希土類元素を逆抽出水相へと移行させて分離し、回収した。

この溶媒抽出法で回収された希土類元素と不純物の回収率を表 9 に示す。

[0096] [実施例 3 5・3 6]

実施例 3 2 と同一の方法において、浸出液の pH を一旦 3. 0 として、析出した析出物を除去してから、再び pH の調整を行って 1. 5 又は 2. 0 とし、他の条件は実施例 3 2 と同一として、希土類元素を逆抽出水相へと移行させて分離し、回収した。

この溶媒抽出法で回収された希土類元素と不純物の回収率を表 9 に示す。

[0097] [実施例 3 7]

実施例 3 で得られた表 7 に示す組成の浸出液を用い、溶媒抽出法により不純物元素の除去と希土類元素の濃縮を実施した。この溶媒抽出法では、先ず、浸出液の pH を一旦 3. 0 とし、析出した析出物を除去してから、再び pH を 2. 0 に調整した後、ケロシンで PC88A を 0. 8 M 濃度に希釈した抽出剤を用い、浸出液と抽出剤とを液比 1 : 1 で 3 分間攪拌して接触させた後、液液分離させて抽出有機相と抽出後水相とに分離した。

[0098] 抽出有機相については、6N-塩酸水溶液を逆抽出剤として、抽出有機相と逆抽出剤とを液比 1 : 1 で 3 分間攪拌して接触させた後、再び液液分離させて逆抽出後有機相と逆抽出水相とに分離し、希土類元素を抽出有機相から逆抽出水相へと移行させて分離し、回収した。

逆抽出後有機相は、0. 02N-塩酸水溶液を逆抽出剤として、逆抽出後有機相と逆抽出剤とを液比 1 : 1 で 3 分間攪拌して接触させた後、液液分離させて精製すれば、ケロシンで PC88A を 0. 8 M 濃度に希釈した抽出剤として循環的に再利用することができる。

この溶媒抽出法で回収された希土類元素と不純物の回収率を表 9 に示す。

[0099] [実施例 38～40]

実施例 37 と同一の方法において、ケロシンで PC88A を 0.5～1.5 M 濃度に希釈した抽出剤を用い、他の条件は実施例 37 と同一として、希土類元素を逆抽出水相へと移行させて分離し、回収した。

この溶媒抽出法で回収された希土類元素と不純物の回収率を表 9 に示す。

[0100] [実施例 41～43]

実施例 37 と同一の方法において、浸出液の pH を一旦 3.0 として、析出した析出物を除去してから、再び pH の調整を行って 1.5～3.0 とし、他の条件は実施例 37 と同一として、希土類元素を逆抽出水相へと分離、回収した。

この溶媒抽出法で回収された希土類元素と不純物の回収率を表 9 に示す。

[0101]

[表9]

		実 施 例					
		32	33	34	35	36	37
抽出剤種類		DEHPA	DEHPA	DEHPA	DEHPA	DEHPA	PC88A
抽出剤濃度 (M)		0.8	1.2	1.5	0.8	0.8	0.8
浸出液 pH 調整値		1.0	1.0	1.0	1.5	2.0	2.0
回収率 (質量%)	S c	0	0	0	0	0	0
	Y	100	93	80	100	96	94
	L a	26	51	64	80	97	5
	P r	76	91	100	100	100	39
	N d	83	97	100	100	100	50
	D y	100	100	100	100	100	94
	C a	11	24	33	37	55	1
	A l	0	0	0	1	1	8
	S i	0	0	0	0	0	0
	T i	3	2	1	3	3	0
	F e	9	9	8	22	31	70
		実 施 例					
		38	39	40	41	42	43
抽出剤種類		PC88A	PC88A	PC88A	PC88A	PC88A	PC88A
抽出剤濃度 (M)		0.5	1.2	1.5	0.8	0.8	0.8
浸出液 pH 調整値		2.0	2.0	2.0	1.5	2.5	3.0
回収率 (質量%)	S c	0	0	0	0	0	0
	Y	97	94	94	88	97	100
	L a	2	12	18	1	9	10
	P r	18	56	65	11	56	63
	N d	25	69	77	14	68	76
	D y	97	97	91	87	100	100
	C a	1	2	2	1	1	1
	A l	7	9	8	4	11	13
	S i	0	0	0	0	0	0
	T i	0	0	0	0	1	0
	F e	82	61	48	65	79	73

[0102] 表9に示される、実施例32～43の希土類元素と不純物の回収率によれば、DEHPAの方がPC88Aよりも希土類元素の回収率が高く、Alの回収率が低いこと、抽出剤がDEHPA、PC88Aのいずれであっても浸出液のpHが高い方が希土類元素、Al共に回収率が高くなる傾向にあること、及びDEHPAを抽出剤とする場合は、その濃度が高いほど、希土類元素、Al共に回収率が高くなるが、PC88Aを抽出剤とする場合は、その濃度が高いほど希土類元素の回収率

は高くなるが、A I の回収率は濃度 1. 2 M 付近に極大点があることがあることがわかる。表 9 に示される、実施例 3 2 ~ 4 3 のすべてにおいて、S c の回収率は 0 % となっており、S c を回収するためには、後述の前抽出による必要がある。

[0103] [実施例 4 4 ~ 4 9]

実施例 3 で得られた表 7 に示す組成の浸出液を用い、前抽出を含む溶媒抽出法により不純物元素の除去と希土類元素の濃縮を実施した。この方法では、まず、浸出液の pH を一旦 3. 0 として、析出した析出物を除去してから、再び pH を 1. 0 又は 1. 2 5 に調整した後、ケロシンで PC88A を 0. 0 1 ~ 0. 0 2 M 濃度に希釈した前抽出剤を用い、浸出液と前抽出剤とを液比 1 : 1 で 3 分間攪拌して接触させた後、液液分離させて前抽出有機相と抽出後水相とに分離した。続いて、回収された抽出後水相について、ケロシンで DEHPA を 0. 8 M 濃度に希釈した抽出剤を用い、抽出後水相と抽出剤とを液比 1 : 1 で 3 分間攪拌して接触させた後、液液分離させて抽出有機相と抽出後水相とに分離した。

[0104] 前抽出有機相については、1M-炭酸ナトリウム水溶液を逆抽出剤として、前抽出有機相と逆抽出剤とを液比 1 : 1 で 3 分間攪拌して接触させた後、再び液液分離させて逆抽出後有機相と逆抽出水相とに分離し、希土類元素を抽出有機相から逆抽出水相へと移行させて分離し、回収した。

抽出有機相については、6N-塩酸水溶液を逆抽出剤として、抽出有機相と逆抽出剤とを液比 1 : 1 で 3 分間攪拌して接触させた後、再び液液分離させて逆抽出後有機相と逆抽出水相とに分離し、希土類元素を抽出有機相から逆抽出水相へと移行させて分離し、回収した。

逆抽出後有機相は、0. 02N-塩酸水溶液を逆抽出剤として、逆抽出後有機相と逆抽出剤とを液比 1 : 1 で 3 分間攪拌して接触させた後、液液分離させて精製すれば、ケロシンで DEHPA を 0. 8 M 濃度に希釈した抽出剤として循環的に再利用することができる。

この溶媒抽出法で抽出有機相から回収された希土類元素と不純物の回収率

、及び前抽出有機相から回収された希土類元素と不純物の回収率を表 10 に示す。

[0105] [表10]

		実 施 例					
		44	45	46	47	48	49
前抽出剤濃度 (M)		0.01	0.015	0.02	0.01	0.015	0.02
浸出液 pH 調整値		1.0	1.0	1.0	1.25	1.25	1.25
抽出有機相からの回収率 (質量%)	Sc	0	0	0	0	0	0
	Y	95	90	94	78	76	75
	La	24	24	23	45	45	43
	Pr	69	67	70	70	68	67
	Nd	75	78	74	74	72	72
	Dy	91	93	91	81	79	77
	Ca	9	8	10	18	18	18
	Al	0	0	0	1	1	1
	Si	0	0	0	0	0	0
	Ti	2	1	1	1	1	1
	Fe	8	8	8	17	16	15
前抽出有機相からの回収率 (質量%)	Sc	92	94	90	92	90	95
	Y	0	0	0	0	0	0
	La	0	0	0	0	0	0
	Pr	0	0	0	0	0	0
	Nd	0	0	0	0	0	0
	Dy	0	0	0	0	0	0
	Ca	0	0	0	0	0	0
	Al	0	0	0	0	0	0
	Si	0	0	0	0	0	0
	Ti	75	70	69	80	76	75
	Fe	18	21	23	19	23	25

[0106] 表 10 に示される、実施例 44～49 の希土類元素と不純物の回収率によれば、実施例 32 と比較して、Sc 以外の希土類元素の回収率は、ほぼ同等に保たれるが、不純物のうちの Ca と Ti の回収率が大きく低下していることがわかる。他方、前抽出有機相からの希土類元素と不純物の回収率によれば、90% 以上の Sc をその他の希土類元素と分離して回収できることがわかる。

[0107] [実施例 50～58]

実施例3で得られた表7に示す組成の浸出液を用い、溶媒抽出法により不純物元素の除去と希土類元素の濃縮を実施した。この溶媒抽出法では、先ず、浸出液のpHを一旦3.0として、析出した析出物を除去してから、再びpHを1.0に調整した後、ケロシンでDEHPAを0.8M濃度に希釈した抽出剤を用い、浸出液と抽出剤とを液比1:1で3分間攪拌して接触させた後、液液分離させて抽出有機相と抽出後水相とに分離した。

[0108] 抽出有機相については、50質量%-硫酸水溶液を逆抽出剤として、抽出有機相と逆抽出剤とを液比1:1で1~180分間攪拌して接触させた。希土類元素を含む元素が固体硫酸塩として析出したので、固液分離によりこの希土類元素を含有する固体硫酸塩を回収した。

逆抽出後有機相は、0.02N-塩酸水溶液を逆抽出剤として、逆抽出後有機相と逆抽出剤とを液比10:1で3分間攪拌して接触させた後、液液分離させて精製すれば、ケロシンでDEHPAを0.8M濃度に希釈した抽出剤として循環的に再利用することができる。

この溶媒抽出法で回収された希土類元素と不純物の回収率を表11に示す。

[0109]

[表11]

		実 施 例				
		50	51	52	53	54
逆抽出時間 (分)		1	3	5	30	60
回収率 (質量%)	S c	0	0	0	0	0
	Y	44	91	95	95	95
	L a	21	23	23	23	23
	P r	57	62	63	63	63
	N d	64	69	69	69	69
	D y	80	100	100	100	100
	C a	10	11	11	11	11
	A l	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
	S i	0	0	0	0	0
	T i	3	0	0	0	0
	F e	0	0	0	0	0
		実 施 例				
		55	56	57	58	
逆抽出時間 (分)		90	120	150	180	
回収率 (質量%)	S c	0	0	0	0	
	Y	95	95	95	95	
	L a	23	23	23	23	
	P r	63	61	60	60	
	N d	69	69	69	69	
	D y	100	100	100	99	
	C a	11	11	11	11	
	A l	0.1	0.2	0.2	0.2	
	S i	0	0	0	0	
	T i	0	0	0	0	
	F e	0	0	0	0	

[0110] 表 1 1 に示される、実施例 5 0 ～ 5 8 の希土類元素と不純物の回収率によれば、F e 及び T i は、殆ど回収されない一方、S c 以外の希土類元素は、高い回収率で回収できること、並びに A l の回収率は逆抽出時間が長くなるほど高くなるが、逆抽出時間が 5 分間以下であれば、回収率は 0. 1 % 未満の低い値に保持することができることがわかる。

[0111] [実施例 5 9]

実施例3で得られた表7に示す組成の浸出液を用い、図4に示す2段階の溶媒抽出法により不純物元素の除去と希土類元素の濃縮を実施した。以下、図4を参照しながら説明する。

この2段階溶媒抽出法では、まず、浸出液(1)のpHを2.0に調整した後、ヘキサンでDEHPAを0.02M濃度に希釈した抽出剤を用い、抽出操作A(Ext. A)において浸出液(1)と抽出剤とを液比1:1で3分間攪拌して接触させた後、液液分離させて抽出有機相A(2)と抽出後水相A(3)とに分離した。

このとき、YとDyは抽出有機相A(2)に、La-Ndまでの希土類元素は抽出後水相A(3)に、それぞれ含有される。

[0112] 抽出有機相A(2)については、0.2N-塩酸水溶液を逆抽出剤として、逆抽出操作A(R-Ext. A)において抽出有機相A(2)と逆抽出剤とを液比1:1で3分間攪拌して接触させた後、再び液液分離させて逆抽出後有機相A(4)と逆抽出水相A(5)とに分離し、YとDyとを抽出有機相A(2)から逆抽出水相A(5)へと分離した。

逆抽出後有機相A(4)については、2N-塩酸水溶液を逆抽出剤として、精製操作(P)において逆抽出後有機相A(4)と逆抽出剤とを液比1:1で3分間攪拌して接触させた後、液液分離させて精製すれば、後述のScの逆抽出工程を経て、ヘキサンでDEHPAを0.02M濃度に希釈した抽出剤として循環的に再利用され、また、使用済みの逆抽出剤は廃液(W)として廃棄される。

[0113] 更に、上記のYとDyとを抽出有機相A(2)から分離して含有する逆抽出水相A(5)については、ヘキサンでDEHPAを0.02M濃度に希釈した抽出剤を用い、抽出操作B(Ext. B)において逆抽出水相A(5)と抽出剤とを液比1:1で5分間攪拌して接触させた後、液液分離させて抽出有機相B(6)と抽出後水相B(7)とに分離し、抽出後水相B(7)は廃液とした。

[0114] 上記の抽出有機相B(6)については、2N-塩酸水溶液を逆抽出剤として、逆抽出操作B(R-Ext. B)において抽出有機相B(6)と逆抽出剤とを液比1:1で

5 分間攪拌して接所させた後、液液分離させて逆抽出後有機相 B (9) と逆抽出水相 B (10) とに分離し、抽出有機相 B (6) から上記逆抽出水相 B (10) へと Y と Dy とを移行させて分離し、回収 No. 1 (11) として回収した。

逆抽出後有機相 B (9) は、図示外の上記精製操作 (P) と同様にして、ヘキサンで DEHPA を 0.02 M 濃度に希釈した抽出剤として循環的に再利用される。

[0115] 他方、上記の抽出後水相 A (3) については、pH を 2 に調整した後、ヘキサンで DEHPA を 0.8 M 濃度に希釈した抽出剤を用い、抽出操作 C (Ext. C) において抽出後水相 A (3) と抽出剤とを液比 1 : 1 で 3 分間攪拌して接触させた後、液液分離させて抽出有機相 C (12) と抽出後水相 C (13) とに分離し、抽出後水相 C (13) は廃液 (14) とした。

[0116] 上記抽出有機相 C (12) については、0.1N-塩酸水溶液を逆抽出剤として、逆抽出操作 C (R-Ext. C) において抽出有機相 C (12) と逆抽出剤とを液比 1 : 1 で 5 分間攪拌して接触させた後、液液分離させて逆抽出後有機相 C (15) と逆抽出水相 C (16) とし、抽出有機相 C (12) から Ca を除去すると共に、Ca を含む逆抽出水相 C (16) は廃液 (17) とした。

[0117] そして、上記の逆抽出後有機相 C (15) については、2N-塩酸水溶液を逆抽出剤とし、逆抽出操作 D (R-Ext. D) において逆抽出後有機相 C (15) と逆抽出剤とを液比 1 : 1 で 5 分間攪拌して接触させた後、液液分離させて逆抽出後有機相 D (18) と逆抽出水相 D (19) とに分離し、La-Nd までの希土類元素を逆抽出後有機相 C (15) から逆抽出水相 D (19) へと分離し、この逆抽出水相 D (19) に蔦酸を加えて希土類蔦酸塩を析出させ、La-Nd までの希土類元素を回収 No. 2 (20) として回収した。

逆抽出後有機相 D (18) は、図示外の上記精製操作 (P) と同様にして、ヘキサンで DEHPA を 0.8 M 濃度に希釈した抽出剤として循環的に再利用される。

この 2 段階溶媒抽出法で回収された希土類元素の回収率と不純物の濃度を表 12 に示す。

[0118] この２段階溶媒抽出法においてS cは、逆抽出後有機相A (4)に抽出されたまま、上記精製操作(P)においても逆抽出されないので、S cを回収するために、上記精製操作(P)後の有機相E (21)に対し、1M-炭酸ナトリウム水溶液を逆抽出剤として、逆抽出操作E (R-Ext. E)において精製操作(P)後の有機相E (21)と逆抽出剤とを液比1 : 1で3分間攪拌して接触させた後、液液分離させて逆抽出後有機相と逆抽出水相とに分離し、S cを精製操作(P)後の有機相E (21)から逆抽出水相(22)へと移行させて分離し、回収No. 3(23)として回収した。

[0119] [実施例60]

実施例3で得られた表7に示す組成の浸出液を用い、蓚酸塩析出法により不純物元素の除去と希土類元素の濃縮を実施した。この蓚酸塩析出法においては、実施例3の浸出液について、この液中に含まれる希土類元素イオンの約1.5倍の化学等量の蓚酸を加えて希土類元素のみを蓚酸塩として沈殿させ、固液分離して希土類元素蓚酸塩を回収した。

この蓚酸塩析出法で回収された希土類元素の回収率と不純物の濃度を表12に示す。

[0120] [実施例61]

実施例3で得られた表7に示す組成の浸出液を用い、水酸化物析出法により不純物元素の除去と希土類元素の濃縮を実施した。この水酸化物析出法においては、先ず、実施例3の浸出液について、AlイオンとFeイオンの溶解度が小さく、希土類元素イオンの溶解度が大きなpH4.5に調整して、AlとFeを水酸化物として沈殿させ、固液分離して沈殿したAl及びFeの水酸化物を除去した後、更に苛性ソーダ液を加えてpHを11まで上昇させ、希土類元素イオンを水酸化物として沈殿させ、固液分離して希土類元素水酸化物を回収した。

この水酸化物析出法による希土類元素の回収率と不純物の濃度を表12に示す。

[0121]

[表12]

		不純物分離方法				
		実施例 59			実施例 60	実施例 61
		2 段階の溶媒抽出法			蔞酸塩 析出法	水酸化物 析出法
		回収 No. 1	回収 No. 2	回収 No. 3		
回収率 (質量%)	S c	0. 0	0. 0	90. 4	0. 0	95. 6
	Y	93. 5	0. 2	0. 0	93. 4	86. 7
	L a	1. 5	45. 3	0. 0	97. 6	89. 1
	P r	0. 0	93. 4	0. 0	95. 9	85. 2
	Nd	0. 0	97. 1	0. 0	96. 3	85. 5
	D y	97. 8	1. 9	0. 0	94. 5	83. 9
	C a	0. 2	1. 2	0. 0	7. 3	4. 0
	A l	0. 8	0. 0	0. 0	0. 1	0. 9
	S i	0. 1	0. 0	0. 0	0. 3	3. 2
	T i	20. 6	0. 0	0. 0	1. 1	0. 0
	F e	10. 7	0. 2	0. 0	0. 1	0. 4

請求の範囲

- [請求項1] ボーキサイトからアルミニウム成分を分離し採取するバイヤー工程で副生するボーキサイト残渣を原料とし、この原料から希土類元素を回収する希土類元素の回収方法であり、
- 前記原料として比表面積 $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のボーキサイト残渣を用い、
- この原料ボーキサイト残渣に硫酸、塩酸、硝酸、及び亜硫酸から選ばれた1種又は2種以上の鉱酸の水溶液からなる浸出処理液を添加し、固液比 $2 \sim 30$ 及び $\text{pH } 0.5 \sim 2.2$ のスラリーを調製し、室温 $\sim 160^\circ\text{C}$ の温度条件で希土類元素の浸出処理を行い、
- 次いで、浸出処理後のスラリーを固液分離して得られた浸出液から希土類元素を分離回収することを特徴とする希土類元素の回収方法。
- [請求項2] 前記原料ボーキサイト残渣が、比表面積 $2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のボーキサイト粉末を原料とし、処理温度 160°C 以下の条件で行ったバイヤー工程から得られたボーキサイト残渣である請求項1記載の希土類元素の回収方法。
- [請求項3] 前記原料ボーキサイト残渣が、比表面積 $2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のボーキサイト粉末を原料とし、処理温度 230°C 未満の条件で行ったバイヤー工程から得られたボーキサイト残渣であり、かつ、 CaO 含有量が4質量%未満である請求項1記載の希土類元素の回収方法。
- [請求項4] 前記原料ボーキサイト残渣が、ボーキサイト残渣を分画処理して得られた微細粒子を主とする高比表面積画分である請求項1～3のいずれかに記載の希土類元素の回収方法。
- [請求項5] 前記分画処理して得られた高比表面積画分が、ボーキサイト残渣を篩目 $38 \sim 400 \mu\text{m}$ の大きさの篩で分級し、篩上粒子を除去して得られたボーキサイト残渣である請求項4に記載の希土類元素の回収方法。
- [請求項6] 前記浸出処理に先駆けて、ボーキサイト残渣中の Fe 成分に対して $0.1 \sim 0.3$ 当量の割合で酸化剤を添加する請求項1～5のいずれ

かに記載の希土類元素の回収方法。

[請求項7] 前記酸化剤が、30質量%-過酸化水素水又は70質量%-硝酸水溶液である請求項6記載の希土類元素の回収方法。

[請求項8] 前記浸出処理を終えたスラリーにpH調整剤を添加してpH2.5～6に調整し、このpH調整後のスラリーを固液分離して得られた浸出液から希土類元素を分離回収する請求項1～7のいずれかに記載の希土類元素の回収方法。

[請求項9] 前記pH調整剤として、原料ボーキサイト残渣を用いる請求項8に記載の希土類元素の回収方法。

[請求項10] 前記浸出液からの希土類元素の分離回収に先駆けて、浸出液にpH調整剤を添加してpH4～6に調整し、このpH調整で析出したFe及びAlの水酸化物を固液分離して除去して得られた液から希土類元素を分離回収する請求項1～9のいずれかに記載の希土類元素の回収方法。

[請求項11] 前記浸出液にpH調整剤を添加してpH4～6に調整するpH調整の際に、過酸化水素、過塩素酸、過マンガン酸、及び次亜塩素酸から選ばれた酸化剤を添加し、抽出液中の Fe^{2+} イオンを酸化して Fe^{3+} イオンにする請求項10に記載の希土類元素の回収方法。

[請求項12] 前記希土類元素の分離回収においては、前記固液分離処理で得られた浸出液、又は、該浸出液をpH調整してFe及びAlを水酸化物として沈殿させ、固液分離して得られた液に、pH調整剤を添加してpH7以上に調整し、このpH調整で析出したCa及び希土類元素の水酸化物を固液分離して粗回収物として回収する請求項1～11のいずれかに記載の希土類元素の回収方法。

[請求項13] 前記希土類元素の分離回収においては、前記固液分離処理で得られた浸出液、又は、該浸出液をpH調整してFe及びAlを水酸化物として沈殿させ、固液分離して得られた液に存在する希土類元素の化学当量以上の蔞酸を加えて希土類元素を蔞酸塩として析出させ、更に該蔞

酸塩を固液分離して前記希土類元素を粗回収物として回収する、請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の希土類元素の回収方法。

[請求項14] 前記希土類元素の分離回収においては、前記固液分離処理で得られた浸出液、又は、該浸出液を pH 調整して Fe 及び Al を水酸化物として沈殿させ、固液分離して得られた液に、リン酸エステル類、ホスホン酸エステル類、ホスフィン酸エステル類、チオホスフィン酸エステル類、及びこれらのエステル類とリン酸トリブチル及び／又はトリオクチルホスフィンオキサイドとの混合物から選ばれたエステル類を、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、オクタノールなどのアルコール、及び石油分留物であるケロシンから選ばれた溶媒で希釈して得られた抽出剤を加えて溶媒抽出法により希土類元素を粗回収物として分離、回収する、請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の希土類元素の回収方法。

[請求項15] 前記溶媒抽出法による分離回収に先駆けて、浸出液の pH 調整時に発生した乳濁を予め濾過により除去する、請求項 14 に記載の希土類元素の回収方法。

[請求項16] 前記溶媒抽出法による分離回収に先駆けて、浸出液を pH 2.5 ～ 3.5 に調整し、析出した析出物を除去する、請求項 14 に記載の希土類元素の回収方法。

[請求項17] 前記溶媒抽出法による分離回収に先駆けて行う pH 調整は、ボーキサイト残渣の添加により行われる、請求項 16 に記載の希土類元素の回収方法。

[請求項18] 前記溶媒抽出法の抽出剤が DEHPA である、請求項 14 ～ 17 のいずれかに記載の希土類元素の回収方法。

[請求項19] 前記溶媒抽出法の抽出剤としての DEHPA の濃度が 0.1 ～ 1.5 M である、請求項 18 に記載の希土類元素の回収方法。

[請求項20] 前記溶媒抽出法の抽出時間が 5 分間以下である、請求項 14 ～ 19 のいずれかに記載の希土類元素の回収方法。

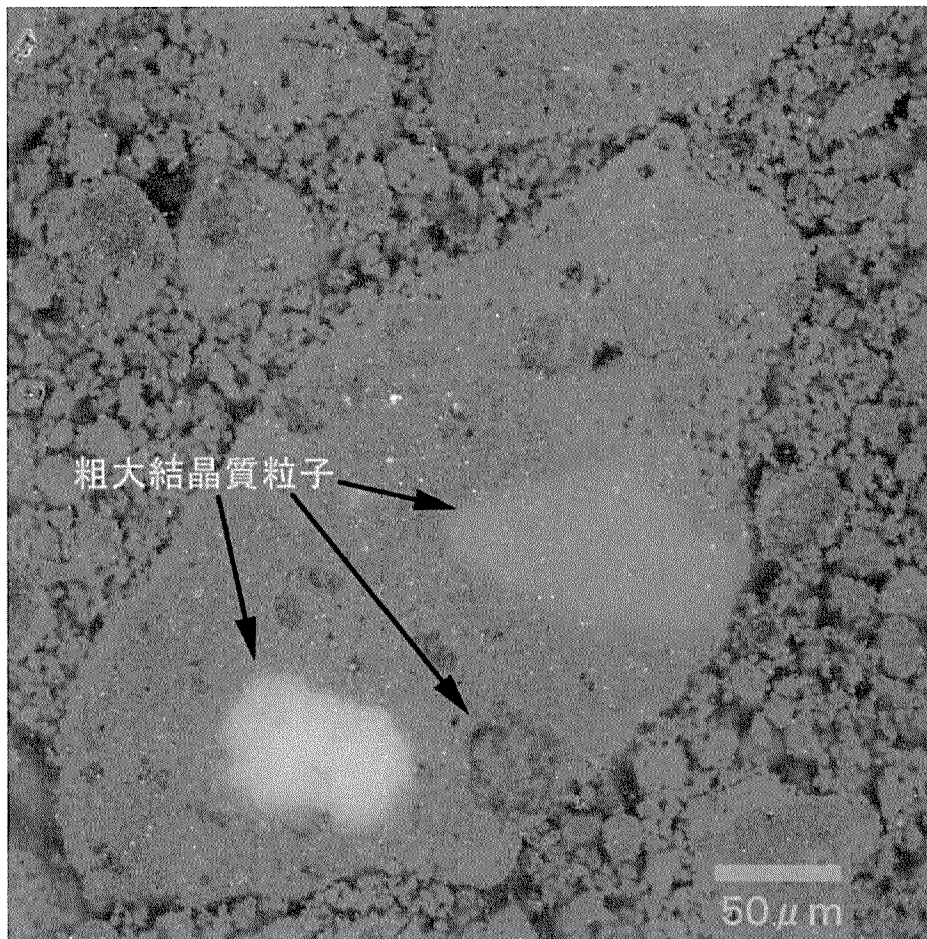
- [請求項21] 前記溶媒抽出法の抽出時間が0.5～3分間である、請求項20に記載の希土類元素の回収方法。
- [請求項22] 前記DEHPAを抽出剤として用いる溶媒抽出法に先駆けて、PC88A、リン酸トリブチル又はナフテン酸を前抽出剤として用いる浸出液の前抽出を行い、この浸出液からFe、Sc及びTiを分離する、請求項18～21のいずれかに記載の希土類元素の回収方法。
- [請求項23] 前記溶媒抽出法は、逆抽出剤が2N～8Nの塩酸水溶液であるとともに、逆抽出時間が5分間以下である、請求項14～22のいずれかに記載の希土類元素の回収方法。
- [請求項24] 前記溶媒抽出法の逆抽出時間が0.5～3分間である、請求項23に記載の希土類元素の回収方法。
- [請求項25] 前記溶媒抽出法で用いる逆抽出剤が濃度30～70質量%の硫酸水溶液であり、希土類元素を固体硫酸塩として回収する、請求項14～22のいずれかに記載の希土類元素の回収方法。
- [請求項26] 前記溶媒抽出法の逆抽出時間が5分間以下である、請求項25に記載の希土類元素の回収方法。
- [請求項27] 前記溶媒抽出法において、使用済みの抽出剤に対して、2N～8Nの塩酸水溶液又はアルカリ水溶液を逆抽出剤とする逆抽出を行い、前記使用済みの抽出剤中に蓄積したSc、Ti、Thを低減させ、再生抽出剤として再利用する、請求項14～26のいずれかに記載の希土類元素の回収方法。
- [請求項28] 前記粗回収物から各元素への分離は、粗回収物を酸水溶液に溶解し、次いでリン酸エステル類、ホスホン酸エステル類、ホスフィン酸エステル類、チオホスフィン酸エステル類、及びこれらのエステル類とリン酸トリブチル(tributyl phosphate)及び／又はトリオクチルホスフィンオキサイド(trioctylphosphine oxide)との混合物から選ばれたエステル類を、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、及び石油分留物であるケロシンから選ばれ

た溶媒で希釈して得られた抽出剤を用いる溶媒抽出法で行なう請求項 14～27 のいずれかに記載の希土類元素の回収方法。

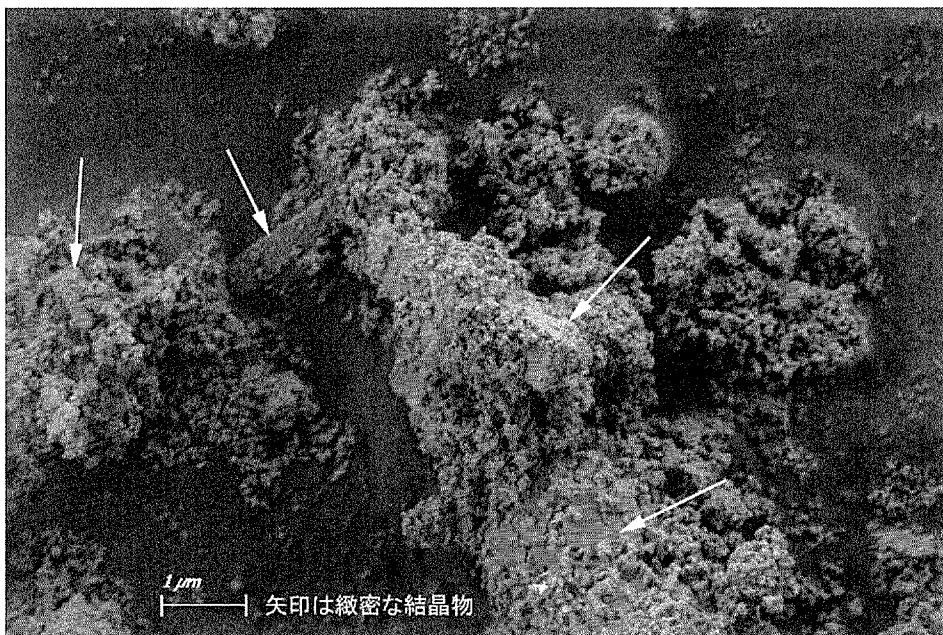
[請求項29] 前記粗回収物から各元素への分離の溶媒抽出法が向流多段溶媒抽出法である請求項 28 に記載の希土類元素の回収方法。

[請求項30] 前記原料ボーキサイト残渣は、110℃及び2時間の乾燥条件で乾燥して得られた固体成分中に希土類元素のSc、Y、及びランタノイドをその酸化物として合計で1500～10000ppmの割合で含有する請求項 1～29 のいずれかに記載の希土類元素の回収方法。

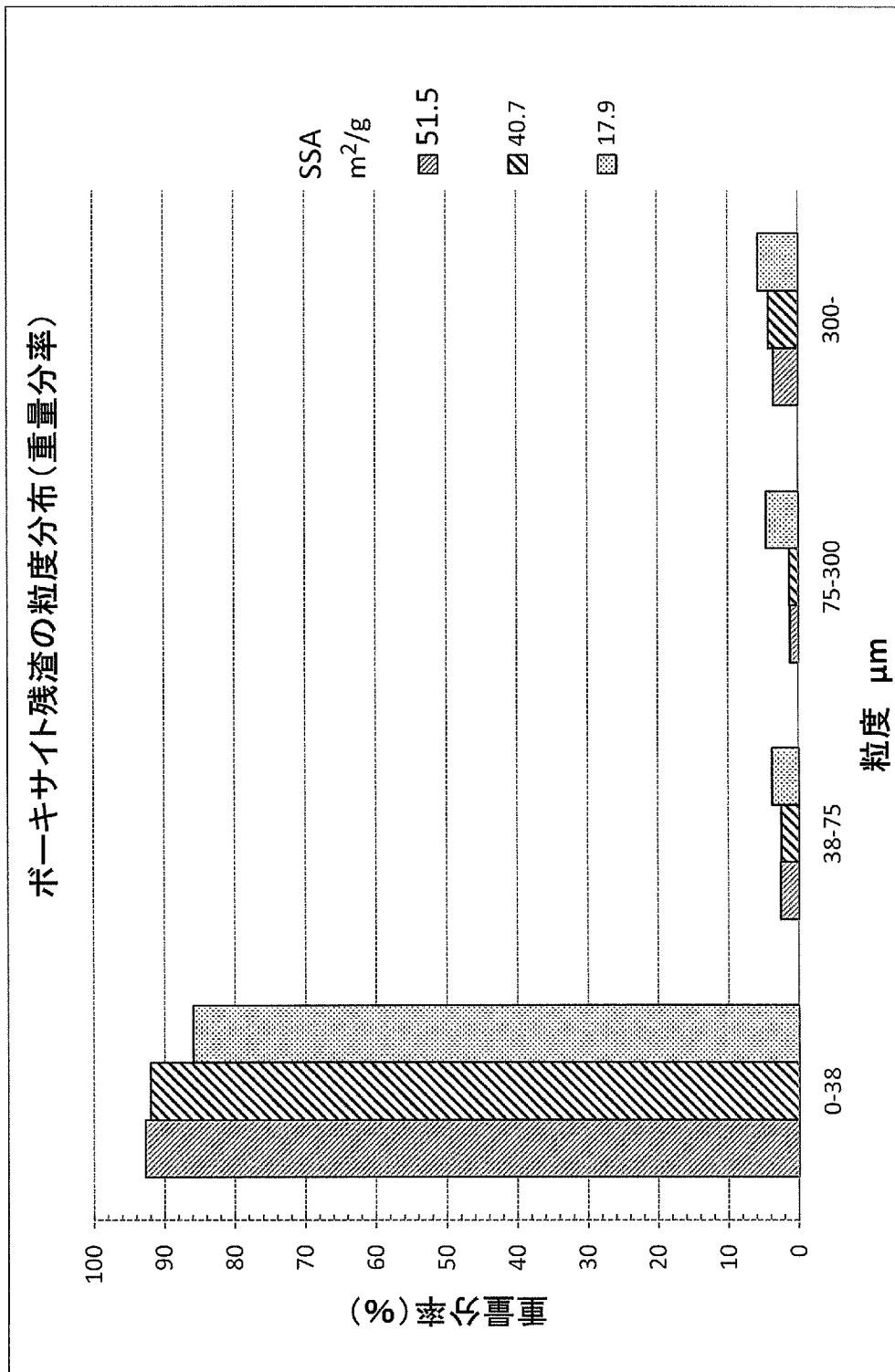
[図1]



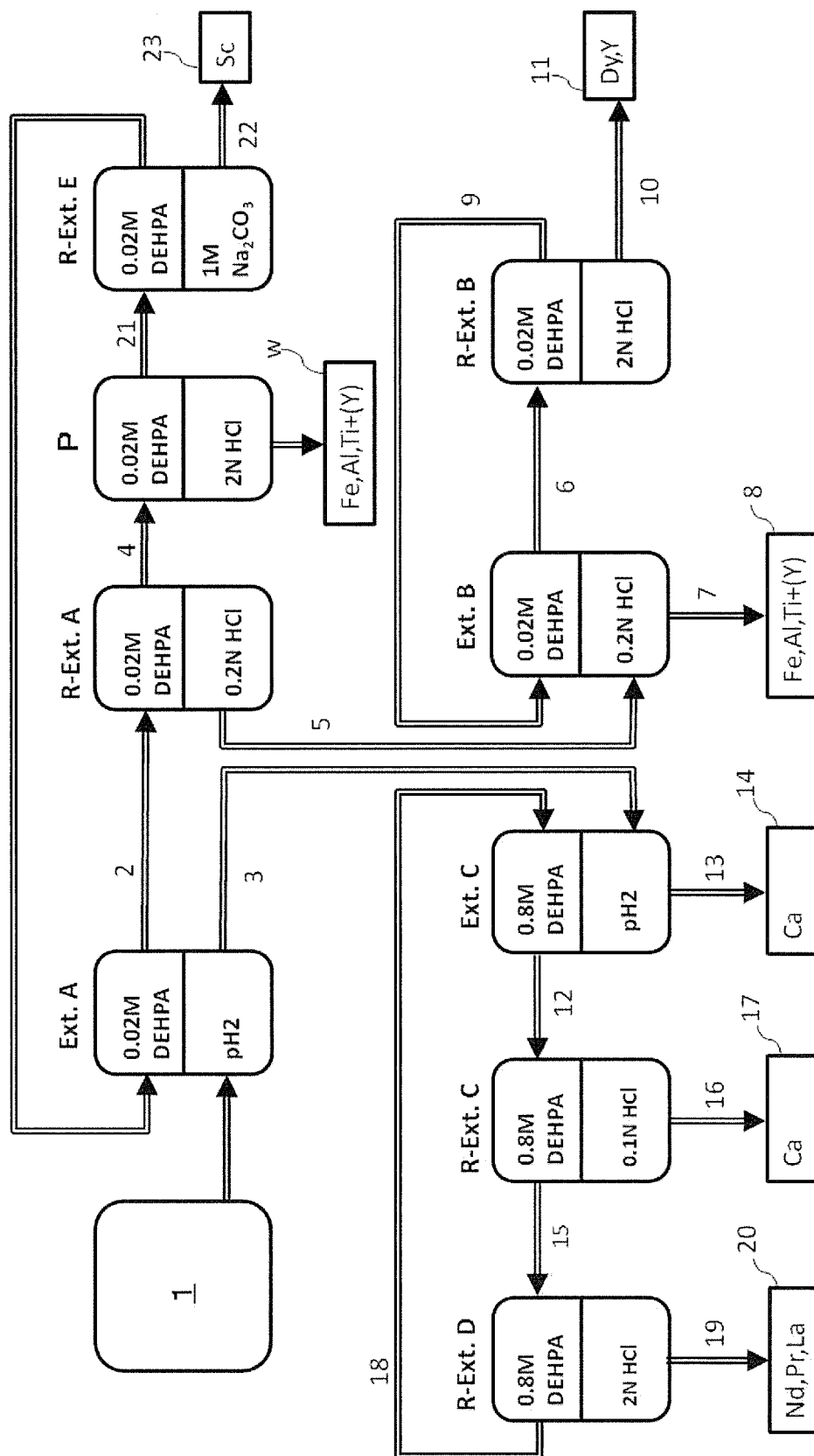
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/081855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B59/00(2006.01)i, B09B3/00(2006.01)i, C01F17/00(2006.01)i, C02F11/00(2006.01)i, C22B3/04(2006.01)i, C22B3/20(2006.01)i, C22B3/26(2006.01)i, C22B3/44(2006.01)i, C22B7/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22B59/00, B09B3/00, C01F17/00, C02F11/00, C22B3/04, C22B3/20, C22B3/26, C22B3/44, C22B7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-313928 A (Pacific Metals Co., Ltd.), 14 November 2000 (14.11.2000), paragraphs [0002] to [0047] (Family: none)	1-30
A	JP 2005-120420 A (JFE Engineering Corp.), 12 May 2005 (12.05.2005), paragraphs [0001] to [0041]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-30



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 March, 2013 (14.03.13)

Date of mailing of the international search report
26 March, 2013 (26.03.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22B59/00(2006.01)i, B09B3/00(2006.01)i, C01F17/00(2006.01)i, C02F11/00(2006.01)i,
C22B3/04(2006.01)i, C22B3/20(2006.01)i, C22B3/26(2006.01)i, C22B3/44(2006.01)i, C22B7/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22B59/00, B09B3/00, C01F17/00, C02F11/00, C22B3/04, C22B3/20, C22B3/26, C22B3/44, C22B7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-313928 A (太平洋金属株式会社) 2000. 11. 14, 【0002】 - 【0047】 (ファミリーなし)	1-30
A	JP 2005-120420 A (JFE エンジニアリング株式会社) 2005. 05. 12, 【0001】 - 【0041】 , 図 1, 2 (ファミリーなし)	1-30

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川崎 良平

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

4 6 6 1