



BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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.

MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(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,

明 細 書

発明の名称：金属成分の分離方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属成分の分離方法に関する。本出願は、2016年1月5日出願の日本出願第2016-000555号に基づく優先権を主張し、前記日本出願に記載されたすべての記載内容は、参照により本明細書に組み込まれる。

背景技術

[0002] 非特許文献1には、重希土類を供給するための鉱床として、アルカリ岩関連鉱床及びイオン吸着型鉱床が記載されている。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：実松健造、「希土類鉱床のタイプとその特徴」、産総研TODA Y、国立研究開発法人産業技術総合研究所、2009年、第9巻、第10号、p4-5

発明の概要

[0004] 本開示の1つの側面は、

(1) ケイ酸塩と金属元素とを含む処理材から前記金属元素に由来する金属成分を分離する方法であって、

アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物と、水との共存状態で前記水酸化物及び前記水を加熱することにより前記水由来の水蒸気による気泡が発生している溶融アルカリと、前記処理材とを反応させて反応生成物を得る反応工程と、

前記反応工程後の前記処理材と前記溶融アルカリとの反応生成物を水に溶解させて、得られた溶液中に前記金属元素を含有する沈殿物を生成させる第1沈殿工程と、

を有する金属成分の分離方法、

に関する。

図面の簡単な説明

[0005] [図1]実施例 1 における操作手順を表すフロー図である。

[図2]実施例 2 における操作手順を表すフロー図である。

[図3]実施例 3 における操作手順を表すフロー図である。

[図4]実施例 3 における操作手順を表すフロー図である。

発明を実施するための形態

[0006] [本開示が解決しようとする課題]

アルカリ岩関連鉱床は、世界各地のいくつかの地域に存在しており埋蔵量が多い。しかしながら、希土類元素は、アルカリ岩関連鉱床の鉱石を構成する極めて安定な結晶組織中に存在している。そのため、当該鉱石から希土類元素を抽出することは困難であり、技術的に確立されていない。一方、イオン吸着型鉱床では、希土類元素は、鉱石の結晶組織にそれほど強固に結びついていないため、比較的抽出しやすく、現在の供給源となっている。

[0007] しかしながら、イオン吸着型鉱床は、特定の地域のみが存在しており、世界的に生産地域の偏在が生じている。そのため、イオン吸着型鉱床からの希土類元素の供給は、不安定である。

[0008] このような状況下で、重希土類を多く含むアルカリ岩関連鉱床から希土類元素を抽出する技術は、重希土類の供給リスク低減をもたらすことができると考えられる。一般に、希土類元素は、酸等で鉱石を溶解させ、希土類元素をイオン化して液中にイオンとして溶出させることによって鉱石から抽出される。酸等で鉱石を直接溶解することが困難な場合、酸等で鉱石を溶解する前に、鉱石に対して焙焼等の前処理を施すこともある。

[0009] しかしながら、例えば、ユーディアライトのようなシリカ成分 (SiO_2) を主成分とする鉱石を処理する場合、上述した従来の方法には、以下の問題点が生じることが見出された。

[0010] まず、1つ目の問題点は、酸等への鉱石の溶解が困難であることである。ユーディアライトは、化学的に安定なケイ酸塩系の鉱物を主成分として含む

ため、酸等で容易に溶解することができない。酸等でユーディアライトを溶解するためには、大量の酸等を用いる必要がある。また、酸等でユーディアライトを溶解するためには、加熱を要する場合も多い。また、酸等でユーディアライトを溶解できたとしても、得られた溶液中の希土類元素の濃度が非常に希薄となる。そのため、溶解後に行なわれるろ過等の希土類元素の分離工程の効率の低下を招く。さらに、希土類元素等の抽出後には、多量の酸が残るため、廃液量の増大を招く。

[0011] 2つ目の問題点は、酸等への鉱石の溶解後のろ過にも支障が生じることである。上述のように、酸等に鉱石を溶解することによって得られた溶液（以下、「鉱石の酸溶解液」ともいう）には、シリカ成分が多量に存在している。このシリカ成分は、鉱石の酸溶解液中では水と結びついてシリカゲルを構成する。シリカゲルは、非常に粘性の高い状態である。そのため、一般に抽出分離処理で実施されるろ過工程（固液分離）において、ろ布、ろ紙等のろ過面にシリカゲルが付着して、目詰まりが発生する。したがって、要求されるろ過処理の実行が極めて困難となる。さらに、シリカゲルは、抽出対象の希土類元素等に由来するイオンを吸着し、希土類等の回収量を低下させることもある。

[0012] 上述のような問題があるため、アルカリ岩関連鉱床から産出されるユーディアライトから希土類元素を抽出するプロセスが実用化に至っていないと考えられる。また、このような問題点は、ユーディアライトを用いる場合に限らず、ケイ酸塩を主成分とするケイ酸塩鉱石を用いる場合に共通する。

[0013] そこで、本発明は、ケイ酸塩と金属元素とを含む処理材から金属成分を効率よく分離することができる方法を提供することを目的とする。

[0014] [本開示の効果]

本開示によれば、ケイ酸塩と金属元素とを含む処理材から金属成分を効率よく分離することができる。

[0015] [本発明の実施形態の説明]

最初に本発明の実施形態を列記して説明する。

(1) 本発明の一実施形態に係る金属成分の分離方法は、

ケイ酸塩と金属元素とを含む処理材から前記金属元素に由来する金属成分を分離する方法であって、

アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物と、水との共存状態で前記水酸化物及び前記水を加熱することにより前記水由来の水蒸気による気泡が発生している溶融アルカリと、前記処理材とを反応させて反応生成物を得る反応工程と、

前記反応工程後の前記処理材と前記溶融アルカリとの反応生成物を水に溶解させて、得られた溶液中に前記金属元素を含有する沈殿物を生成させる第1沈殿工程と、

を有する。

本実施形態に係る方法によれば、ケイ酸塩と金属元素とを含む処理材から金属成分を効率よく分離することができる。

なお、本明細書においては、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物と水との共存物であっても、加熱することによって溶融した状態にある産物を「溶融アルカリ」というものとする。

また、前記「水酸化物と、水との共存状態」は、加熱して溶融した時点で前記水由来の水蒸気による気泡が発生する条件を満たせば、特に限定されない。前記「水酸化物と、水との共存状態」は、一定量の水が吸着した水酸化物を用いて形成された状態であってもよい。

[0016] (2) 前記反応工程において、前記水酸化物と前記水とを、7℃/分以上の昇温速度で加熱することが好ましい。

(3) 前記反応工程において、前記水酸化物と前記水とを、15℃/分以上の昇温速度で加熱することが好ましい。

(4) 前記(1)から前記(3)のいずれか一項に記載の方法では、前記反応工程において、前記水酸化物と前記水とを、100℃/分以上の昇温速度で加熱することが好ましい。

前記(2)から前記(4)に記載の構成が採用された方法によれば、反応

工程において、溶融アルカリ中に十分な量の気泡を発生させて、溶融アルカリと処理材とをより効率よく反応させることができる。

- [0017] (5) 前記第1沈殿工程において、前記処理材と前記溶融アルカリとの反応生成物中のケイ酸イオンの全部若しくは一部を、前記沈殿物を生成させた前記溶液の液体成分中に含有させることが好ましい。

前記(5)に記載の構成が採用された方法のように、第1沈殿工程において、ケイ酸イオンと金属元素とを分離することで、シリカゲルの発生を抑制することができる。

- [0018] (6) 前記処理材は、ケイ酸塩鉱石であることが好ましい。

前記(6)に記載の構成が採用された方法によれば、ケイ酸塩を多く含むケイ酸塩鉱石であっても効率よく金属成分を分離することができる。

- [0019] (7) 前記処理材は、ユーディアライト又はジルコンであることが好ましい。

前記(7)に記載の構成が採用された方法によれば、希土類元素を含有する難処理鉱であるユーディアライト及びジルコンから効率よく金属元素、特に希土類元素を分離して回収することができる。

- [0020] (8) 前記アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物は、 NaOH 、 KOH 又は Ca(OH)_2 であることが好ましい。

前記(8)に記載の構成が採用された方法によれば、安価で入手し易い薬品によって処理材から金属成分を分離することができる。

- [0021] (9) 前記処理材に含まれる金属元素は、希土類元素であることが好ましい。

この場合、処理材から希土類元素を効率よく分離することができる。

- [0022] (10) 前記処理材に含まれる金属元素は、 Mn 、 Zr 、又は Mn と Zr との組み合わせであることが好ましい。

前記(10)に記載の構成が採用された方法によれば、例えば、処理材として鉱石を用いた場合に、鉱石中に含まれるレアメタルの一部も分離することができる。

[0023] (11) 前記反応工程において、前記溶融アルカリの温度は、100℃以上、600℃以下であることが好ましい。

前記(11)に記載の構成が採用された方法のように、溶融アルカリの温度を制御することで、ケイ酸塩と金属元素との反応性を向上させることができる。また、ケイ酸塩の反応性が増すことにより、最終的にSi成分と金属成分との分離性を高めることができる。なお、本明細書において、「Si成分」の語の概念には、Si自体及び元素としてSiを含む物質が包含される。また、「金属成分」の語の概念には、処理材中の金属元素に由来する金属単体が包含される。

[0024] (12) 前記反応工程において、前記溶融アルカリの量は、質量基準で、前記処理材に対して、0.1倍以上、10倍以下であることが好ましい。

前記(12)に記載の構成が採用された方法のように、溶融アルカリの量を調整することで、ケイ酸塩と金属元素の反応性を向上させることができる。また、ケイ酸塩の反応性が増すことにより、最終的にSi成分と金属成分との分離性を高めることができる。

[0025] (13) 前記反応工程後であって前記第1沈殿工程の前に、

気泡が発生しなくなった溶融アルカリと、前記処理材とを加熱した状態で保持する保持工程、
を有することが好ましい。

前記(13)に記載の構成が採用された方法によれば、溶融アルカリと処理材とを、より充分に反応させることができる。

[0026] (14) 前記第1沈殿工程の後に、

前記沈殿物に含まれる金属元素を酸に浸出させることによって前記沈殿物から前記金属元素を分離する酸浸出工程、
を有することが好ましい。

前記(14)に記載の構成が採用された方法によれば、Si成分の比率を減らした沈殿物から金属成分を効果的に浸出させて分離することができる。

[0027] (15) 前記第1沈殿工程の後に、

前記沈殿物を焙焼する焙焼工程、及び
前記焙焼工程後の沈殿物に含まれる金属元素を酸に浸出させることによって前記沈殿物から前記金属元素を分離する酸浸出工程
を有することが好ましい。

前記（１５）に記載の構成が採用された方法によれば、沈殿物を焙焼することにより、当該沈殿物中のＳｉ成分をシリコン酸化物として安定化させることができる。したがって、焙焼工程後に行なわれる酸浸出工程でＳｉ成分が酸に浸出されにくくなる。そのため、前記（１５）に記載の構成が採用された方法によれば、酸浸出工程における金属元素、特に希土類元素の浸出効率を向上させることができる。

[0028] （１６）前記酸が塩酸または硫酸溶液であることが好ましい。

前記（１６）に記載の構成が採用された方法によれば、Ｓｉ成分の比率を減らした沈殿物から、より効率よく金属成分を浸出させて分離することができる。

[0029] （１７） 前記酸浸出工程の後に、

前記酸浸出工程で得られた酸浸出液に含まれる金属元素を、溶媒抽出によって前記酸浸出液から分離して前記金属元素を含む溶媒抽出液を得る第１溶媒抽出工程、
を有することが好ましい。

前記（１７）に記載の構成が採用された方法によれば、沈殿物から浸出した金属元素を含む酸浸出液から、溶媒抽出という一般的な手法で効率的に対象の金属成分を分離することができる。

[0030] （１８）前記第１溶媒抽出工程の後に、

前記第１溶媒抽出工程で得られた溶媒抽出液から前記金属元素を水溶液中に逆抽出して得た逆抽出液と沈殿剤とを混合して前記金属元素を含有する沈殿物を生成させる第２沈殿工程、及び

前記第２沈殿工程で得られた沈殿物を溶融塩に溶解させた後、溶融塩電解を行なうことにより、前記沈殿物に含まれる前記金属元素に由来する金属成

分を電解採取する溶融塩電解工程、
を有することが好ましい。

前記（１８）に記載の構成が採用された方法によれば、得られる金属成分の純度を高めることができる。

[0031] （１９）前記酸浸出工程の後に、

前記酸浸出工程で得られた酸浸出液に含まれる金属元素を、イオン交換法によって前記酸浸出液から分離して前記金属元素を含む溶離液を得るイオン交換工程、
を有することが好ましい。

前記（１９）に記載の構成が採用された方法によれば、沈殿物から浸出した金属元素を含む酸浸出液から、イオン交換法という一般的な手法で効率的に対象金属を分離することができる。

[0032] （２０）前記イオン交換工程後に、

前記溶離液に含まれる前記金属元素を、溶媒抽出によって前記溶離液から分離して前記金属元素を含む溶媒抽出液を得る第２溶媒抽出工程、
を有することが好ましい。

前記（２０）に記載の構成が採用された方法によれば、前記溶離液から、溶媒抽出という一般的な手法で効率的に対象の金属成分を分離することができる。

[0033] また、前記（２０）においては、

（２１）前記第２溶媒抽出工程の後に、

前記第２溶媒抽出工程で得られた溶媒抽出液から前記金属元素を水溶液中に逆抽出して得た逆抽出液と沈殿剤とを混合して前記金属元素を含有する沈殿物を生成させる第３沈殿工程、及び

前記第３沈殿工程で得られた沈殿物を溶融塩に溶解させた後、溶融塩電解を行なうことにより、前記溶媒抽出液に含まれる金属元素を含む金属成分を電解採取する溶融塩電解工程、
を有することが好ましい。

前記（２１）に記載の構成が採用された方法によれば、得られる金属成分の純度を高めることができる。

[0034] （２２）前記第１沈殿工程の後に、

前記第１沈殿工程において、前記溶液から前記沈殿物を分離した後の上澄み液から二酸化ケイ素を生成する二酸化ケイ素生成工程、
を有することが好ましい。

前記（２２）に記載の構成が採用された方法によれば、処理材から分離したＳｉ成分を、有効に利用することが可能な二酸化ケイ素として回収することができる。

[0035] （２３）前記処理材が、ユーディアライトであり、前記反応工程において、前記水酸化物としてのＮａＯＨと、前記水とを、１００℃／分以上の昇温速度で加熱し、

前記金属成分として希土類金属を処理材から分離することが好ましい。

前記（２３）に記載の構成が採用された方法によれば、希土類元素を含有する難処理鉱であるユーディアライトから効率よく希土類金属を分離して回収することができる。

[0036] [本発明の実施形態の詳細]

本発明の一実施形態に係る金属成分の分離方法（以下、単に、「本実施形態に係る方法」ともいう）の具体例を以下に説明する。なお、本発明は、これらの例示に限定されるものではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味及び範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

[0037] 本実施形態に係る方法は、ケイ酸塩と金属元素とを含む処理材から前記金属元素に由来する金属成分を分離する方法である。本実施形態に係る方法は、少なくとも、反応工程及び第１沈殿工程を有する方法である。以下に、各工程について詳述する。

[0038] ー反応工程ー

この工程は、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物と水との

共存状態で前記水酸化物及び前記水を加熱することにより前記水由来の水蒸気による気泡が発生している熔融アルカリと、前記処理材とを反応させて反応生成物を得る工程である。

[0039] (処理材)

処理材は、ケイ酸塩と金属元素とを含むのであれば、特に限定されない。処理材としては、例えば、鉱石、不要になった家電製品及び工業製品等が挙げられるが、特に限定されない。処理材がケイ酸塩を多く含み、当該ケイ酸塩の内部に金属元素が取り込まれた状態である場合、当該処理材は、従来の方法では金属元素を分離することが非常に困難であった。これに対し、本実施形態に係る方法によれば、かかる処理材から金属元素を容易に効率よく分離することができる。

[0040] 処理材におけるケイ酸塩の含有率は、特に限定されない。処理材がケイ酸塩中に金属元素が取り込まれていて従来の方法では金属元素を分離できないような処理材である場合、本発明の実施形態に係る金属成分の分離方法の効果がより高く発揮される。処理材におけるケイ酸塩の含有率は、例えば、30質量%以上であることが好ましい。処理材におけるケイ酸塩の含有率が高いほど、本実施形態に係る方法は有効である。

なお、本実施形態に係る方法においては、ケイ酸塩の概念には、二酸化ケイ素 (SiO_2) も含まれるものとする。

[0041] 処理材における金属元素の含有率は、特に限定されない。処理材における金属元素の含有率は、高いほど望ましい。処理材における金属元素の含有率は、例えば、5質量%以上であることが好ましい。

また、処理材に含まれる金属元素の種類は、特に限定されない。金属元素は、典型元素金属又は遷移元素金属に含まれるものであればよい。金属元素は、例えば、ジスプロシウム (Dy)、ネオジム (Nd)、プラセオジム (Pr)、テルビウム (Tb)、ユウロピウム (Eu)、イッテルビウム (Yb) 等の希土類元素；マンガン (Mn)、ジルコニウム (Zr)、カルシウム (Ca)、鉄 (Fe)、タンタル (Ta) 等が挙げられるが、特に限定さ

れない。金属元素のなかでは、希土類元素、マンガン、ジルコニウム、マンガンとジルコニウムとの組み合わせであることが好ましい。本実施形態に係る方法によれば、処理材から特に効率よく分離することができるからである。

[0042] 処理材が鉱石である場合、処理材は、例えば、ケイ酸塩鉱石であることが好ましい。アルカリ岩関連鉱床の構成鉱石の中では、重希土類を比較的多く含有し、世界的に埋蔵量が多いケイ酸塩鉱石を処理材として用いることにより、重希土類の元素を効率よく分離することができる。ケイ酸塩鉱石としては、例えば、ユーディアライト、ジルコン、エルピダイト、モサンドライト等が挙げられるが、特に限定されない。ケイ酸塩鉱石のなかでは、希土類元素を含有する難処理鉱であるユーディアライト又はジルコンを用いた場合、効率よく金属元素、特に希土類元素を分離して回収することができる。

また、処理材が工業製品等である場合、前記処理材としては、例えば、ガラス、ガラス製光ファイバー、触媒、研磨剤等が挙げられるが、特に限定されない。

[0043] (溶融アルカリ)

溶融アルカリは、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物と、水との共存状態で前記水酸化物と水とを加熱することにより形成される。溶融アルカリが水を含む場合、溶融アルカリ中には、水蒸気による気泡が発生する。溶融アルカリ中に気泡が発生している場合、溶融アルカリと処理材との反応が進行しやすくなる。そのため、処理材中のケイ酸塩と金属成分と溶融アルカリとを効率よく反応させることができる。

アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物としては、例えば、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K) などのアルカリ金属の水酸化物及びカルシウム (Ca) などのアルカリ土類金属の水酸化物が挙げられるが、特に限定されない。アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物は、例えば、水酸化ナトリウム (NaOH)、水酸化カリウム (KOH) 又は水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) であることが好ましい。一般

的に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化カルシウムは、安価で、入手しやすいことから、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又は水酸化カルシウムを用いることにより、金属成分の分離のコストを低減させることができる。また、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又は水酸化カルシウムを用いることにより、処理材から金属成分を効率よく分離することができる。アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物は、単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。

[0044] なお、前記水酸化物に元素として含まれるアルカリ金属元素若しくはアルカリ土類金属元素は、分離対象の金属元素をより確実に処理材から分離する観点から、分離対象の金属元素と異なる種類の金属元素である。例えば、分離対象の金属元素がカルシウムである場合、当該カルシウムをより確実に処理材から分離する観点から、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物として水酸化カルシウム以外の物質が用いられる。

[0045] アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物と、水との共存状態において、前記水酸化物と水との混合物における水の量は、反応を開始させるのに十分な量の水蒸気の気泡を発生させる量であることが少なくとも必要である。一方、前記水酸化物と水との混合物における水の量は、過度な水蒸気発生を抑制できる量であることが必要である。上記の反応開始に必要な水蒸気量、及び過度な水蒸気発生を抑制できる水蒸気量は、処理材の性質、反応に用いられる容器の形状、当該容器の大きさ等によって大きく変化するため、一概には決定することができない。しかしながら、工業的に一般的なアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物の種類、処理材の種類、反応容器の形状、反応容器の大きさから、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物100gあたりの水の量は、水酸化物に吸着した水分も含めて0.1g以上、10g以下であることが好ましい。

[0046] アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物と水とを加熱する際には、加熱によって前記水酸化物が溶融するまで、前記水酸化物と共存状態にあった水が前記水酸化物と水との混合物から脱離せずに共存状態を維持する

昇温速度で加熱すればよい。これにより、熔融アルカリ中に前記水に由来する水蒸気の気泡を発生させることができる。

前記水酸化物と前記水との加熱時の昇温速度が高いほど、熔融アルカリ中に残存する水の量が多くなるため、熔融アルカリ中により多くの水蒸気による気泡を発生させることができる。気泡の発生量が多いほど、処理材と熔融アルカリとの反応の進行を促進できる。

処理材と熔融アルカリとの反応の進行を促進する観点から、前記水酸化物と前記水との加熱時の昇温速度は、 $7^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが好ましく、 $15^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることがより好ましく、 $100^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることがさらに好ましい。昇温速度が $7^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上である場合、熔融アルカリと処理材とをより効率よく反応させることができる。

[0047] 前記水酸化物の一例である NaOH は、雰囲気中の水分を吸着し易い。そのため、通常、 NaOH における含水率は、2質量%程度である。したがって、 NaOH の融点である 450°C まで $100^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の昇温速度で当該 NaOH を加熱すると、吸着していた水が脱離する前に NaOH が熔融し、水蒸気による気泡が発生する。また、昇温速度が $15^{\circ}\text{C}/\text{分}$ である場合、 NaOH に吸着していた水の約半分量が熔融した NaOH と共存する状態となり、水蒸気による気泡が発生する。さらに、昇温速度が $7^{\circ}\text{C}/\text{分}$ である場合も、熔融した NaOH と水とが共存し、水蒸気による気泡が発生する。

[0048] 熔融アルカリの温度は、 100°C 以上、 600°C 以下であることが好ましい。熔融アルカリの温度が 100°C 以上である場合、熔融アルカリ中に水由来の水蒸気による気泡を発生させることができる。また、熔融アルカリの温度が 600°C 以下である場合、反応を進めやすくしつつ、エネルギーコスト的に不利になることを抑制することができる。熔融アルカリ中に前記気泡を発生させ、かつ反応を進めやすくしつつ、エネルギーコスト的に不利になることを抑制する観点から、熔融アルカリの温度は、 300°C 以上、 600°C 以下であることがより好ましく、 350°C 以上、 500°C 以下であることがさらに好ましい。

[0049] 前記反応工程において、溶融アルカリの量は、処理材に対して、質量基準で、0.1倍以上、10倍以下であることが好ましい。溶融アルカリの量が、処理材に対して、質量基準で0.1倍以上である場合、処理材中に含まれるケイ酸塩と溶融アルカリとを一定程度反応させることができる。また、溶融アルカリの量が、処理材に対して、質量基準で10倍以下である場合、エネルギーコストの増加を抑制することができる。処理材中に含まれるケイ酸塩と溶融アルカリとを一定程度反応させ、かつエネルギーコストの増加を抑制する観点から、処理材に対する溶融アルカリの量は、0.5倍以上、5倍以下であることがより好ましく、1倍以上、3倍以下であることが更に好ましい。

[0050] (溶融アルカリと処理材との反応)

溶融アルカリと処理材とを反応させるには、水蒸気による気泡が発生した状態の溶融アルカリ中に処理材を浸漬すればよい。処理材を溶融アルカリに浸漬するタイミングは、特に限定されない。アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物と水とを加熱する際に処理材を添加していてもよく、水蒸気による気泡が発生している状態の溶融アルカリに処理材を添加してもよい。

[0051] 一般に、ケイ酸塩鉱石の主成分が、化学的に安定な二酸化ケイ素である場合、ケイ酸塩鉱石の溶解は、非常に困難である。これに対し、本実施形態に係る方法では、溶融アルカリ中に気泡が発生しているため、溶融アルカリと処理材との攪拌効果が生み出される。そのため、本実施形態に係る方法では、溶融アルカリと処理材との接触面積を大きくすることができる。その結果、処理材に含まれるケイ酸塩及び金属元素が溶融アルカリと反応してイオン化することができる。ケイ酸塩も溶融アルカリと反応するため、処理材において金属元素がケイ酸塩の構成組織の内部に取り込まれていたとしても、ケイ酸塩と一緒に金属元素を溶融アルカリと反応させることができる。

溶融アルカリと処理材との接触面積を大きくする観点から、処理材は、可能な限り細かく粉碎しておくことが好ましい。

[0052] 上述のように、溶融アルカリと処理材とを反応させる初期の状態において、溶融アルカリ中に水蒸気の気泡が発生していると速やかに反応を開始させることができるが、気泡が発生していないと反応を開始させることができない。一方で、反応が開始してしまえば、溶融アルカリ中の水酸化物イオン (OH^-) と、ケイ酸塩とが反応することにより水が生成する。生成した水が熱せられて水蒸気の気泡となることにより、攪拌効果が生じる。したがって、反応工程においては、少なくとも反応の初期状態において溶融アルカリ中に水蒸気による気泡が発生していればよく、反応進行後においては、溶融アルカリ中に水を供給する必要は特にない。

[0053] ー保持工程ー

この工程は、水蒸気による気泡が発生しなくなった溶融アルカリと、処理材とを加熱した状態で保持する工程である。溶融アルカリから気泡が発生しなくなってから直ぐに後述する第1沈殿工程を行なってもよいが、保持工程を経ることで、溶融アルカリと処理材とをより十分に反応させることができる。

[0054] ー第1沈殿工程ー

この工程は、前記反応工程後の前記処理材と前記溶融アルカリとの反応生成物を水に溶解させて、得られた溶液中に前記金属元素を含有する沈殿物を生成させる工程である。

ケイ酸塩及び金属元素がイオン化して溶解している反応生成物と、水とを混合して溶解させることにより、反応生成物中に溶解していたケイ酸イオンと金属元素のイオンとを分離することができる。すなわち、ケイ酸イオンは、水に溶解する傾向があるのに対し、金属元素イオンは、水酸化物等を生成して固形物となり沈殿する。この固形物をろ過等により水溶液と分離することで、ろ過工程の効率を下げるような多量のシリカゲルを生成させることなく、処理材に含まれていたSi成分と金属成分とを分離することができる。

[0055] 第1沈殿工程においては、前記反応生成物と水との混合比を調整することで、金属成分とSi成分の分離比を高めることができる。これにより、前記

反応生成物中に溶解していたケイ酸イオンの全部若しくは一部を、上澄み液、すなわち、沈殿物を生成させた後の溶液の液体成分中に含有させることができる。前記反応生成物に混合する水の量が少なすぎると溶解が十分進行せず、逆に前記反応生成物に混合する水の量が多過ぎると処理液の量が増えすぎるため、非効率である。このため、反応生成物に混合する水の量は、前記反応生成物に対し、質量基準で、1倍以上、100倍以下であることが好ましく、2倍以上、50倍以下であることがさらに好ましい。なお、後述の実施例では、反応工程後の処理材と溶融アルカリとの反応生成物に混合する水の量は、前記反応生成物に対し、質量基準で、2.5倍以上、6.25倍以下として実施した。

[0056] 本実施形態に係る方法においては、第1沈殿工程後に、酸浸出工程を行なうことで、金属元素を含む沈殿物から金属成分を酸に浸出させて回収することができる。また、処理材に複数種類の金属元素が含まれていた場合には、酸中にそれらの複数種類の金属イオンが含まれているため、酸浸出工程に続けて溶媒抽出工程又はイオン交換工程を行なうことにより、所望の金属成分を分離して回収することができる。溶媒抽出工程及びイオン交換工程のどちらを行なうかは、分離して回収する対象の金属成分の種類に応じて適宜選択すればよい。

また、本実施形態に係る方法においては、第1沈殿工程後に、溶融塩電解工程を行なうことにより、金属元素を含む沈殿物から所望の金属成分を分離して回収することもできる。

第1沈殿工程後に、酸浸出工程と溶媒抽出工程又はイオン交換工程とを行なうか、あるいは第1沈殿工程後に、溶融塩電解工程を行なうかは、分離して回収する対象の金属成分に応じて適宜選択すればよい。

[0057] 一酸浸出工程一

この工程は、前記第1沈殿工程で得られた沈殿物に含まれる金属元素を酸に浸出させることによって前記沈殿物から前記金属元素を分離する工程である。かかる酸浸出工程を行なうことにより、Si成分の比率が小さい沈殿物

から金属成分を効果的に浸出させて分離することができる。

酸に沈殿物を浸すことで、沈殿物に含まれている金属成分が酸中に溶出する。これは、沈殿物が金属成分の水酸化物であるため、酸との中和反応により金属成分が溶出するためである。酸の種類は、特に限定されない。酸としては、例えば、塩酸溶液、硝酸溶液、硫酸溶液等の酸溶液が挙げられる。なお、酸溶液に用いられる溶媒は、通常、水である。これらのなかでは、塩酸溶液、硝酸溶液及び硫酸溶液が好ましく、塩酸溶液がより好ましい。Si成分の比率が小さい沈殿物から、より効率よく金属成分を浸出させて分離することができるからである。

[0058] 酸浸出工程後には、得られる金属成分の純度をより高めるために、後述の第1溶媒抽出工程と第2沈殿工程と第1溶融塩電解工程とを含む一連の処理（処理手順A）を行なってもよく、後述のイオン交換工程と第2溶媒抽出工程と第3沈殿工程と第2溶融塩電解工程とを含む一連の処理（処理手順B）を行なってもよい。

[0059] 処理手順A

ー第1溶媒抽出工程ー

この工程は、前記酸浸出工程で得られた酸浸出液に含まれる金属元素を、溶媒抽出によって前記酸浸出液から分離して前記金属元素を含む溶媒抽出液を得る工程である。かかる第1溶媒抽出工程を行なう場合、酸浸出液から効率的に金属元素を分離することができる。

溶媒抽出による酸浸出液からの金属元素の分離方法は、特に限定されない。かかる方法として、公知の方法を用いることができる。例えば、金属元素がイオン化して存在している酸浸出液に、抽出剤を溶解させた有機溶液を添加すればよい。これにより、金属元素のイオンと抽出剤とによる錯体を形成させ、当該錯体として金属元素を有機溶液中に抽出して回収することができる。なお、抽出剤としては、例えば、2-エチルヘキシルホスホン酸2-エチルヘキシル（PC-88A）、ジ（2-エチルヘキシル）リン酸（D2EHPA）などが挙げられるが、特に限定されない。

[0060] ー第2沈殿工程ー

この工程は、前記第1溶媒抽出工程で得られた溶媒抽出液から前記金属元素を水溶液中に逆抽出して得た逆抽出液と沈殿剤とを混合して前記金属元素を含有する沈殿物を生成させる工程である。沈殿剤としては、例えば、シュウ酸などのシュウ酸化合物などが挙げられるが、特に限定されない。

[0061] 第2沈殿工程においては、前記逆抽出液への沈殿剤の添加量（モル数）は、分離対象の金属成分の種類および逆抽出液中の前記金属成分のモル数に応じて適宜決定することができる。詳しくは、逆抽出液中に存在する分離対象の金属成分と沈殿剤との反応で形成される沈殿物の化学量論比を考慮し、逆抽出液中の金属成分のモル数に対して、前記沈殿物の化学量論比となるような沈殿剤のモル数を当該沈殿剤の添加量の基準量として用いる。前記基準量に対して沈殿剤の添加量は、多いほど確実に沈殿するが、薬剤コストの増加を招く。一方、前記基準に対して沈殿剤の添加量は、少なすぎると沈殿形成が十分に進まない。そのため、これらを勘案して適切な量を選択できる。このような観点から、通常、沈殿剤の添加量は、添加される沈殿剤が逆抽出液に含まれる分離対象の金属成分のすべてと過不足なく反応して沈殿物となる量を基準量として決定される。前記沈殿剤の添加量は、前記基準量の1倍以上10倍以下の量であることが好ましく、1.1倍以上5倍以下の量であることがより好ましく、1.2倍以上2倍量以下の量であることがさらに好ましい。例えば、沈殿物が希土類金属のシュウ酸塩の場合、互いに過不足なく反応する希土類金属イオンとシュウ酸イオンとの比（希土類金属イオン／シュウ酸イオン）は、沈殿物 $[\text{RE}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ；式中、REは希土類金属を示すの化学量論比の1／1.5となる。この系で希土類金属イオン1モルを含む逆抽出液の場合を例にすると、沈殿剤に由来するシュウ酸イオンの添加量は、1.5モル以上15モル以下が好ましく、1.65モル以上7.5モル以下がより好ましく、1.8モル以上3モル以下がさらに好ましい。この場合、沈殿剤は、シュウ酸の状態で添加してもよい。

[0062] ー第1熔融塩電解工程ー

この工程は、前記第2沈殿工程で得られた沈殿物を溶融塩に溶解させた後、溶融塩電解を行なうことにより、前記沈殿物に含まれる前記金属元素を電解採取する工程である。

かかる溶融塩電解工程を行なうことにより、Si成分の比率が小さい沈殿物から金属成分を効果的に抽出して分離することができる。なお、水溶液中での電解では、水素よりも卑な金属元素、特に希土類元素は、水溶液中に含まれるイオン、酸化物などを還元して金属として析出させることができない。しかし、第1溶融塩電解工程では、このような希土類金属などの金属元素に由来する金属イオン、当該金属元素に由来する酸化物などを、溶融塩中での電解によって還元して金属として析出させることができる。

溶融塩電解による沈殿物からの金属元素の分離方法は、上記で得られた金属元素を含む沈殿物を出発材料として用いる方法であれば、特に限定されない。かかる方法として、公知の方法を用いることができる。

例えば、金属元素を含む沈殿物を溶融塩に溶解させ、当該溶融塩中に一对の電極を配置した状態で電位を制御することにより金属元素を電極表面に析出させることができる。分離して回収する対象となる金属成分が希土類金属の場合に、溶融塩電解による回収が特に有効である。例えば、沈殿物中にDy、Nd及びPrが含まれていたとしても、カソード電極の材料としてNiを用いて電位を制御することにより、Dyイオンを選択的にNiと合金化させることができる。更に、Dyが表面で合金化したNiをアノード電極の材料とし、カソード電極の材料としてグラファイト、Dy等を用いて溶融塩電解することにより、NiとDyとの合金に含まれるDyを還元してカソード電極の表面に析出させることができる。これにより、高純度のDy単体を回収することができる。

[0063] 処理手順B

ーイオン交換工程ー

この工程は、前記酸浸出工程で得られた酸浸出液に含まれる前記金属元素を、イオン交換法によって前記酸浸出液から分離して前記金属元素を含む溶

離液を得る工程である。かかるイオン交換工程を行なう場合、酸浸出液から効率的に金属元素を分離することができる。

イオン交換法による酸浸出液からの金属元素の分離方法は、特に限定されない。かかる方法として、公知の方法を用いることができる。例えば、金属元素がイオン化した酸溶液から、イオン交換樹脂、イオン交換膜、ゼオライト等のイオン交換体を用いて金属イオンを回収し、その後に前記イオン交換体から所望の金属成分に対応する金属イオンを溶離させればよい。

[0064] ー第2溶媒抽出工程ー

この工程は、前記イオン交換工程で得られた溶離液に含まれる金属元素を、溶媒抽出によって前記溶離液から分離して前記金属元素を含む溶媒抽出液を得る工程である。かかる第2溶媒抽出工程を行なう場合、溶離液から効率的に金属元素を分離することができる。

溶媒抽出による溶離液からの金属元素の分離方法は、特に限定されない。かかる方法として、公知の方法を用いることができる。例えば、金属元素に由来する金属イオンを含む溶離液に、抽出剤を溶解させた有機溶液を添加すればよい。これにより、金属元素に由来する金属イオンと抽出剤とによる錯体を形成させ、当該錯体として金属元素を有機溶液中に抽出させて回収することができる。前記抽出剤は、第1溶媒抽出工程に用いられる抽出剤と同様である。

[0065] ー第3沈殿工程ー

この工程は、前記第2溶媒抽出工程で得られた溶媒抽出液から前記金属元素を水溶液中に逆抽出して得た逆抽出液と沈殿剤とを混合して金属元素を含有する沈殿物を生成させる工程である。前記沈殿剤は、第2沈殿工程に用いられる抽出剤と同様である。

[0066] 第3沈殿工程において、前記逆抽出液への沈殿剤の添加量（モル数）は、第2沈殿工程と同様に決定することができる。前記沈殿剤の添加量は、添加される沈殿剤が逆抽出液に含まれる分離対象の金属成分のすべてと過不足なく反応して沈殿物となる量を基準量として決定される。前記沈殿剤の添加

量は、前記基準量の1倍以上10倍以下の量であることが好ましく、1.1倍以上5倍以下の量であることがより好ましく、1.2倍以上2倍量以下の量であることがさらに好ましい。

[0067] ー第2溶融塩電解工程ー

この工程は、前記第3沈殿工程で得られた沈殿物を溶融塩に溶解させた後、溶融塩電解を行なうことによって前記溶媒抽出液に含まれる金属元素を電解採取する工程である。かかる第2溶融塩電解工程を行なうことにより、Si成分の比率が小さい沈殿物から金属成分を効果的に抽出して分離することができる。この第2溶融塩電解工程では、第1溶融塩電解工程と同様に、希土類金属などの金属元素に由来する金属イオン、当該金属元素に由来する酸化物などを、溶融塩中での電解によって還元して金属として析出させることができる。

溶融塩電解による沈殿物からの金属元素の分離方法は、第3沈殿工程で得られた金属元素を含む沈殿物を出発材料として用いる方法であれば、特に限定されない。かかる方法として、公知の方法を用いることができる。

例えば、第3沈殿工程で得られた沈殿物を溶融塩に溶解させ、当該溶融塩中に一对の電極を配置した状態で電位を制御することにより金属元素を電極表面に析出させることができる。分離して回収する対象となる金属成分が希土類金属の場合に、溶融塩電解による回収が特に有効である。例えば、沈殿物中にDy、Nd及びPrが含まれていたとしても、カソード電極の材料としてNiを用いて電位を制御することにより、Dyイオンを選択的にNiと合金化させることができる。更に、Dyが表面で合金化したNiをアノード電極の材料とし、カソード電極の材料としてグラファイト、Dy等を用いて溶融塩電解することにより、NiとDyとの合金に含まれるDyを還元してカソード電極の表面に析出させることができる。これにより、高純度のDy単体を回収することができる。

[0068] ー焙焼工程ー

この工程は、第1沈殿工程の後に、沈殿物を焙焼する工程である。焙焼工

程後には、焙焼工程後の沈殿物に含まれる金属元素を酸に浸出させることによって前記沈殿物から前記金属元素を分離する酸浸出工程が行なわれる。第1沈殿工程で得られた沈殿物には、処理材に由来するS i成分が残存している場合がある。このように、第1沈殿工程で得られた沈殿物が、処理材に由来するS i成分、例えば、ケイ酸塩を含む場合、前記沈殿物を焙焼することにより、酸に対して難溶性のシリコン酸化物が生成される。したがって、焙焼工程後に行なわれる酸浸出工程でS i成分が酸に浸出されにくくなる。一方、前記沈殿物に含まれる金属元素、特に希土類元素は、前記沈殿物を焙焼することによって酸化物を形成する。しかし、希土類元素を含む酸化物は、一般的に、シリコン酸化物に比べて酸に溶解しやすい。そのため、本実施形態に係る方法が焙焼工程を含む場合、酸浸出工程における金属元素、特に希土類元素の浸出効率を向上させることができる。

[0069] 焙焼温度は、S i成分を含む安定な複合酸化物が形成されるが、金属元素を含む安定な化合物が形成されない温度であればよい。焙焼温度は、沈殿物の組成などに応じて適宜決定することができる。具体的には、焙焼温度は、ガラスの軟化点を目安に設定することができる。より具体的には、焙焼温度は、S i成分を含む安定な複合酸化物を形成させ、かつ金属元素を含む安定な化合物を形成させない観点から、好ましくは600℃以上、より好ましくは700℃以上、さらに好ましくは1000℃以下である。

[0070] なお、焙焼工程に先立ち、沈殿物に、S iと安定な複合酸化物を形成する添加物質をさらに添加してもよい。添加物質を沈殿物に添加することにより、より安定な複合酸化物が形成されるため、焙焼温度を低くすることができる。例えば、最も一般的なケイ酸塩であるケイ酸ナトリウムの軟化点は、600℃である。この温度で焙焼することにより、比較的軟化点の低いケイ酸塩は最初の溶融アルカリ処理前に近い状態に変化すると考えられる。例えば、ケイ酸塩の一例であるケイ酸カルシウムに、添加物質として酸化カルシウム(CaO)などをさらに添加した場合、ケイ酸カルシウムと酸化カルシウムとの混合物の軟化点は、ソーダ石灰ガラスの軟化点に近い温度(700℃

）を示すと予想される、したがって、沈殿物が高い軟化点を有するケイ酸塩を含む場合であっても、700℃以上の温度でSi成分を含む難溶性の化合物が生成されると予想される。さらに、焙焼温度は1000℃以上であれば、大部分のケイ酸塩の軟化点を越えると予想される。したがって、1000℃以上の温度で沈殿物を焙焼することで、当該沈殿物に含まれるSi成分の大部分が不溶化すると考えられる。沈殿物と添加物との混合物の組成を軟質ガラスの組成になるように添加物質を加える場合、焙焼温度を、軟質ガラスの一般的な軟化点である450℃以上に設定することが好ましい。前記添加物質としては、例えば、ナトリウム、アルミニウム、カルシウム等が挙げられるが、特に限定されない。なお、前記添加物質は、分離対象の金属元素以外の元素を含む物質の中から選択することができる。

[0071] 以上のようにして、処理材から所望の金属成分を分離して回収することができる。

[0072] 二酸化ケイ素生成工程

本実施形態に係る方法においては、第1沈殿工程において分離されたSi成分を含む上澄み液から二酸化ケイ素を生成する二酸化ケイ素生成工程を行なうことが好ましい。これにより、処理材に含まれていた有価物を残すことなく回収することができる。

この工程は、上澄み液から二酸化ケイ素を生成する工程である。上澄み液は、反応工程後の処理材と溶融アルカリとの反応生成物を水に溶解させて得られた溶液から沈殿物を分離して得られる。

上澄み液から二酸化ケイ素を生成する方法は、特に限定されない。例えば、酸等によって上澄み液のpHを調整することにより、二酸化ケイ素(SiO₂)を生成させることができる。

実施例

[0073] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、これらの実施例は例示であって、本発明は、これらに限定されるものではない。本発明の範囲は、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味及び範囲内での

すべての変更が含まれることが意図される。

[0074] [実施例 1]

図 1 に示される手順に従って、ケイ酸塩鉱石であるユーディアライトから金属成分を分離した。以下、具体的な手順を詳述する。

[0075] ー反応工程及び保持工程ー

表 1 に示される質量混合比となるように、ユーディアライトとアルカリとを混合した。具体的には、ユーディアライト 4 g と、アルカリである水酸化ナトリウム (NaOH) とを、ユーディアライトとアルカリとの質量混合比がユーディアライト 1 に対してアルカリが 1 (処理例 1)、2 (処理例 2)、4 (処理例 3) となるように混合して混合物を得た。また、ユーディアライト 4 g と、アルカリである水酸化カリウム (KOH) とを、ユーディアライトとアルカリとの質量混合比がユーディアライト 1 に対して 2 となるように混合して混合物を得た (処理例 4)。NaOH 又は KOH には、混合時の雰囲気中の水分が吸着していた。前記アルカリにおける含水率は、2 質量%程度であった。前記ユーディアライトは、粒径が 300 μm となる程度に粉碎して用いた。

[0076] [表 1]

	処理例 1	処理例 2	処理例 3	処理例 4
アルカリ種	NaOH	NaOH	NaOH	KOH
質量混合比 (ユーディアライト:アルカリ)	1:1	1:2	1:4	1:2

[0077] 得られた混合物を、450℃に加熱したグラッシーカーボン製のるつぼ (図 1 中、「GC るつぼ」) に入れた。つぎに、Ar 雰囲気中において、るつぼ中の混合物を約 150℃/分の昇温速度で 450℃まで加熱した後、450℃で 2 時間さらに加熱した。これにより、アルカリを溶融させて溶融アルカリとユーディアナイトとの混合物 (以下、「溶融アルカリ含有混合物」ともいう) を得た。これと同時に、ユーディアナイトに由来するケイ酸塩と溶融アルカリに由来する水酸化物イオンとを反応させ、反応生成物を得た。N

a O H又はK O Hは、加熱開始から3分間から4分間経過時に溶融した。溶融後には、前記溶融アルカリ含有混合物から水蒸気による気泡が激しく発生した。溶融アルカリ含有混合物中では、水蒸気の気泡が10分間程度発生し続けていた。これは、反応初期の段階にはアルカリに吸着していた2質量%程度の水由来の水蒸気が発生し、反応進行時には前記ケイ酸塩と前記水酸化物イオンとの反応により生成する水由来の水蒸気が発生していたためと考えられる。前記溶融アルカリ含有混合物から気泡が発生しなくなっても当該溶融アルカリ含有混合物を450℃に保持した。得られた反応生成物を目視で観察したところ、未反応のユーディアライトは、確認されなかった。

[0078] ー第1沈殿工程ー

得られた反応生成物を室温まで放冷させた後、反応生成物を水50mLに混合して溶解させた。得られた溶液を3日間放置した。これにより、ユーディアライトに含まれていた金属成分が水酸化物となって沈殿した。その後、10μmのポアサイズを有するメンブレンフィルターでろ過し、ろ液(1)と沈殿物とを分離して回収した。

[0079] (各元素の沈殿物への移行率)

原料鉱石のユーディアライトと、第1沈殿工程で得られた沈殿物とを誘導結合プラズマ(ICP)分析に供し、元素の含有量を調べた。得られた分析結果に基づき、原料鉱石から沈殿物への各元素の移行率を算出した。その結果を表2に示す。

[0080]

[表2]

	各元素の移行率(質量%)			
	処理例1	処理例2	処理例3	処理例4
Si	43	34	25	65
Nd	100	100	98	99
Dy	98	100	100	100
La	97	99	96	100
Zr	100	99	95	99
Ca	96	100	92	98
Fe	100	99	94	96
Mn	76	98	93	97

[0081] 表2に示された結果から、沈殿物へのNd、Dy、La、Zr、Ca、Fe及びMnの移行率は、沈殿物へのSiの移行率と比べて高いことがわかる。これらの結果から、Nd、Dy、La、Zr、Ca、Fe及びMnは沈殿物に移行しやすいが、Siは沈殿物に移行しにくいことがわかる。したがって、上述のように、反応工程、保持工程及び第1沈殿工程を行なうことにより、Nd、Dy、La、Zr、Ca、Fe及びMnを、Siから分離し、沈殿物として回収することができることがわかる。

[0082] [実施例2]

—酸浸出工程—

図2に示される手順に従って、実施例1の処理例3により得られた沈殿物から金属成分を分離した。まず、沈殿物500mgを、0.1mol/Lの塩酸水溶液又は1.0mol/Lの塩酸水溶液90mLに溶解させて、金属元素の浸出を行なった。具体的には、まず、沈殿物と塩酸水溶液との混合物を室温で2日間攪拌した。静置後の混合物をその容量が100mLになるように水で希釈した。得られた希釈物のろ過を行なって当該希釈物から沈殿物を取り除くことにより、酸浸出液として、ろ液(2)及びろ液(3)を得た。

[0083] (各元素のろ液への移行率)

ろ液(2)及びろ液(3)をICP分析に供し、各ろ液中の金属元素量を

算出した。得られた算出値を用い、原料鉱石であるユーディライトから各ろ液への各元素の移行率をさらに求めた。その結果を表3に示す。

[0084] [表3]

	処理例3のろ液(2)、(3)への各元素の移行率(質量%)	
	0.1mol/Lの塩酸溶液で 浸出したろ液(2)	1.0mol/Lの塩酸溶液で 浸出したろ液(3)
Si	19	21
Nd	95	93
Dy	78	89
La	88	86
Zr	16	9
Ca	75	70
Fe	65	68
Mn	33	36

[0085] 表3に示された結果から、ろ液へのSiの移行率は、19～21質量%であることから、Siはろ液に移行しにくいことがわかる。これに対し、金属成分、特にNd、Dy、La等の希土類元素は、原料鉱石中に含まれるほとんどをろ液中に分離して回収することができることがわかる。

[0086] [比較例1]

実施例1の処理例1と同様に、ユーディアライト4gと、NaOH4gとをグラッシーカーボン製のるつぼに入れた。そして、Ar雰囲気中において、るつぼ中の混合物を5℃/分の昇温速度で450℃まで加熱した。その結果、加熱後の混合物中に水蒸気による気泡は発生したものの、実施例1と比較して穏やかであった。加熱後の混合物を目視で確認したところ、未反応と思われるユーディアライトが確認された。

[0087] [参考例]

雰囲気中の水分が吸着して含水率が2質量%となったNaOHをグラッシーカーボン製のるつぼに入れ、60分間で450℃となるように加熱し、NaOHを溶融させ、溶融アルカリを得た。昇温速度は7～8℃/分と計算される。溶融アルカリからはわずかに気泡の発生が観察された。したがって、前

記昇温条件でも、熔融アルカリに少量の水が残存していることが認められることから、少量の水がNaOHとの共存状態を保持しているといえる。

[0088] [実施例3]

図3及び図4に示される手順に従って、ケイ酸塩鉱石であるユーディライトから金属成分を分離した。具体的には、まず、実施例1の処理例3と同様の操作を行ない、沈殿物を得た。得られた沈殿物を、表4に示されるように、800℃（処理例5）又は1000℃（処理例6）で2時間焙焼した（焙焼工程）。焙焼後の沈殿物0.1gを0.1mol/Lの塩酸水溶液40mLに溶解させ、混合物を得た。得られた混合物を室温で44時間攪拌した（酸浸出工程）。攪拌後の混合物のろ過を行って当該混合物から沈殿物を取り除くことにより、ろ液（酸浸出液）を得た。

[0089] (Siのろ液への移行率)

ろ液をICP分析に供し、ろ液中のSi量を算出した。得られた算出値を用い、原料鉱石であるユーディライトからろ液へのSiの移行率をさらに求めた。その結果を表4に示す。

[0090] [表4]

	元素の浸出率(質量%)		
	処理例3	処理例5 焙焼800℃	処理例6 焙焼1000℃
Si	0.29	0.19	0.11

[0091] 表4に示された結果から、処理例5及び処理例6のろ液へのSiの移行率は、酸浸出工程前に焙焼を行っていない処理例3のろ液へのSiの移行率に比べて低いことがわかる。処理例5及び処理例6のろ液の調製の際には、酸浸出工程前に焙焼が行なわれている。これに対し、処理例3のろ液の調製の際には、酸浸出工程前に焙焼が行なわれていない。これらの結果から、酸浸出工程前に焙焼を行なうことにより、沈殿物を焙焼して、酸浸出工程前の沈殿物中に含まれるSiをシリコン酸化物として安定化させ、その後の酸浸

出工程でS i が浸出されにくくなっていることが考えられる。したがって、酸浸出工程前に焙焼を行なうことにより、酸への金属成分、特に、希土類元素の浸出効率が向上し、金属成分、特に、N d、D y、L a等の希土類元素と、S i とを良好に分離することができることがわかる。

[0092] [実施例 4]

実施例 3 において、焙焼を行う前に、沈殿物に、S i と安定な複合酸化物を形成する添加物質として、ナトリウム、アルミニウム又はカルシウムを添加する。これにより、S i が安定な複合酸化物を形成して沈殿物中に残留するため、物質酸浸出工程後に得られたろ液へのS i の移行率をより低減させることができる。また、S i と安定な複合酸化物を形成する添加物質を用いることにより、安定な複合酸化物が合成されることから、焙焼の温度をより低減させることができる。

[0093] [実施例 5]

抽出剤を溶解させた有機溶媒を実施例 3 で得られた酸浸出液に添加する。得られた混合物を攪拌し、錯体を生成させる。これにより、前記錯体を含む溶媒抽出液を得る。つぎに、前記溶媒抽出液と沈殿剤（シュウ酸）とを混合して沈殿物を生成させる。その後、沈殿物を溶融塩に溶解させる。得られた混合物を用い、溶融塩電解を行なう。これにより、電極に金属単体を析出させ、回収することができる。

[0094] [実施例 6]

実施例 3 で得られた酸浸出液にイオン交換樹脂を混合し、酸浸出液に含まれる金属元素をイオン交換樹脂に吸着させる。その後、イオン交換樹脂に吸着した金属元素を溶離させて、溶離液を得る。抽出剤を溶解させた有機溶媒を前記溶離液に添加する。得られた混合物を攪拌し、錯体を生成させる。これにより、前記錯体を含む溶媒抽出液を得る。つぎに、前記溶媒抽出液と沈殿剤（シュウ酸）とを混合して沈殿物を生成させる。その後、沈殿物を溶融塩に溶解させる。得られた混合物を用い、溶融塩電解を行なう。これにより、電極に金属単体を析出させ、回収することができる。

[0095] [実施例 7]

実施例 1 で得られたろ液 (1) の pH を酸によって調整し、上澄み液中に酸化ケイ素を生成させる。これにより、二酸化ケイ素を回収することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ケイ酸塩と金属元素とを含む処理材から前記金属元素に由来する金属成分を分離する方法であって、
- アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物と水との共存状態で前記水酸化物及び前記水を加熱することにより前記水由来の水蒸気による気泡が発生している溶融アルカリと、前記処理材とを反応させて反応生成物を得る反応工程と、
- 前記反応工程後の前記処理材と前記溶融アルカリとの反応生成物を水に溶解させて、得られた溶液中に前記金属元素を含有する沈殿物を生成させる第1沈殿工程と、
- を有する金属成分の分離方法。
- [請求項2] 前記反応工程において、前記水酸化物と前記水とを、7℃／分以上の昇温速度で加熱する、請求項1に記載の金属成分の分離方法。
- [請求項3] 前記反応工程において、前記水酸化物と前記水とを、15℃／分以上の昇温速度で加熱する、請求項1又は請求項2に記載の金属成分の分離方法。
- [請求項4] 前記反応工程において、前記水酸化物と前記水とを、100℃／分以上の昇温速度で加熱する、請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の金属成分の分離方法。
- [請求項5] 前記第1沈殿工程において、
- 前記処理材と前記溶融アルカリとの反応生成物中のケイ酸イオンの全部若しくは一部を、前記沈殿物を生成させた前記溶液の液体成分中に含有させる、請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の金属成分の分離方法。
- [請求項6] 前記処理材がケイ酸塩鉱石である、請求項1から請求項5のいずれか一項に記載の金属成分の分離方法。
- [請求項7] 前記処理材が、ユーディアライト又はジルコンである、請求項1から請求項6のいずれか一項に記載の金属成分の分離方法。

- [請求項8] 前記アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物が、 NaOH 、 KOH 又は Ca(OH)_2 である、請求項1から請求項7のいずれか一項に記載の金属成分の分離方法。
- [請求項9] 前記処理材に含まれる金属元素が希土類元素である、請求項1から請求項8のいずれか一項に記載の金属成分の分離方法。
- [請求項10] 前記処理材に含まれる金属元素が Mn 、 Zr 、又は Mn と Zr との組み合わせである、請求項1から請求項8のいずれか一項に記載の金属成分の分離方法。
- [請求項11] 前記反応工程において、前記溶融アルカリの温度は、 100°C 以上、 600°C 以下である、請求項1から請求項10のいずれか一項に記載の金属成分の分離方法。
- [請求項12] 前記反応工程において、前記溶融アルカリの量は、質量基準で、前記処理材に対して、0.1倍以上、10倍以下である、請求項1から請求項11のいずれか一項に記載の金属成分の分離方法。
- [請求項13] 前記反応工程後であって前記第1沈殿工程の前に、
気泡が発生しなくなった溶融アルカリと、前記処理材とを加熱した状態で保持する保持工程、
を有する請求項1から請求項12のいずれか一項に記載の金属成分の分離方法。
- [請求項14] 前記第1沈殿工程の後に、
前記第1沈殿工程で得られた沈殿物に含まれる金属元素を酸に浸出させることによって前記沈殿物から前記金属元素を分離する酸浸出工程、
を有する、請求項1から請求項13のいずれか一項に記載の金属成分の分離方法。
- [請求項15] 前記第1沈殿工程の後に、
前記第1沈殿工程で得られた沈殿物を焙焼する焙焼工程、及び
前記焙焼工程後の沈殿物に含まれる金属元素を酸に浸出させること

によって前記沈殿物から前記金属元素を分離する酸浸出工程を有する、請求項 1 から請求項 13 のいずれか一項に記載の金属成分の分離方法。

[請求項16] 前記酸として塩酸溶液を用いる、請求項 14 又は請求項 15 に記載の金属成分の分離方法。

[請求項17] 前記酸浸出工程の後に、
前記酸浸出工程で得られた酸浸出液に含まれる金属元素を、溶媒抽出によって前記酸浸出液から分離して前記金属元素を含む溶媒抽出液を得る第 1 溶媒抽出工程、
を有する、請求項 14 から請求項 16 のいずれか一項に記載の金属成分の分離方法。

[請求項18] 前記第 1 溶媒抽出工程の後に、
前記第 1 溶媒抽出工程で得られた溶媒抽出液から前記金属元素を水溶液中に逆抽出して得た逆抽出液と沈殿剤とを混合して前記金属元素を含有する沈殿物を生成させる第 2 沈殿工程、及び
前記第 2 沈殿工程で得られた沈殿物を熔融塩に溶解させた後、熔融塩電解を行なうことにより、前記沈殿物に含まれる前記金属元素に由来する金属成分を電解採取する熔融塩電解工程、
を有する、請求項 17 に記載の金属成分の分離方法。

[請求項19] 前記酸浸出工程の後に、
前記酸浸出工程で得られた酸浸出液に含まれる金属元素を、イオン交換法によって前記酸浸出液から分離して前記金属元素を含む溶離液を得るイオン交換工程、
を有する、請求項 14 から請求項 16 のいずれか一項に記載の金属成分の分離方法。

[請求項20] 前記イオン交換工程後に、
前記溶離液に含まれる前記金属元素を、溶媒抽出によって前記溶離液から分離して前記金属元素を含む溶媒抽出液を得る第 2 溶媒抽出工

程、

を有する、請求項 19 に記載の金属成分の分離方法。

[請求項21]

前記第 2 溶媒抽出工程の後に、

前記第 2 溶媒抽出工程で得られた溶媒抽出液から前記金属元素を水溶液中に逆抽出して得た逆抽出液と沈殿剤とを混合して前記金属元素を含有する沈殿物を生成させる第 3 沈殿工程、及び

前記第 3 沈殿工程で得られた沈殿物を熔融塩に溶解させた後、熔融塩電解を行なうことにより、前記溶媒抽出液に含まれる金属元素に由来する金属成分を電解採取する熔融塩電解工程、

を有する、請求項 20 に記載の金属成分の分離方法。

[請求項22]

前記第 1 沈殿工程の後に、

前記第 1 沈殿工程において、前記溶液から前記沈殿物を分離した後の上澄み液から二酸化ケイ素を生成する二酸化ケイ素生成工程、

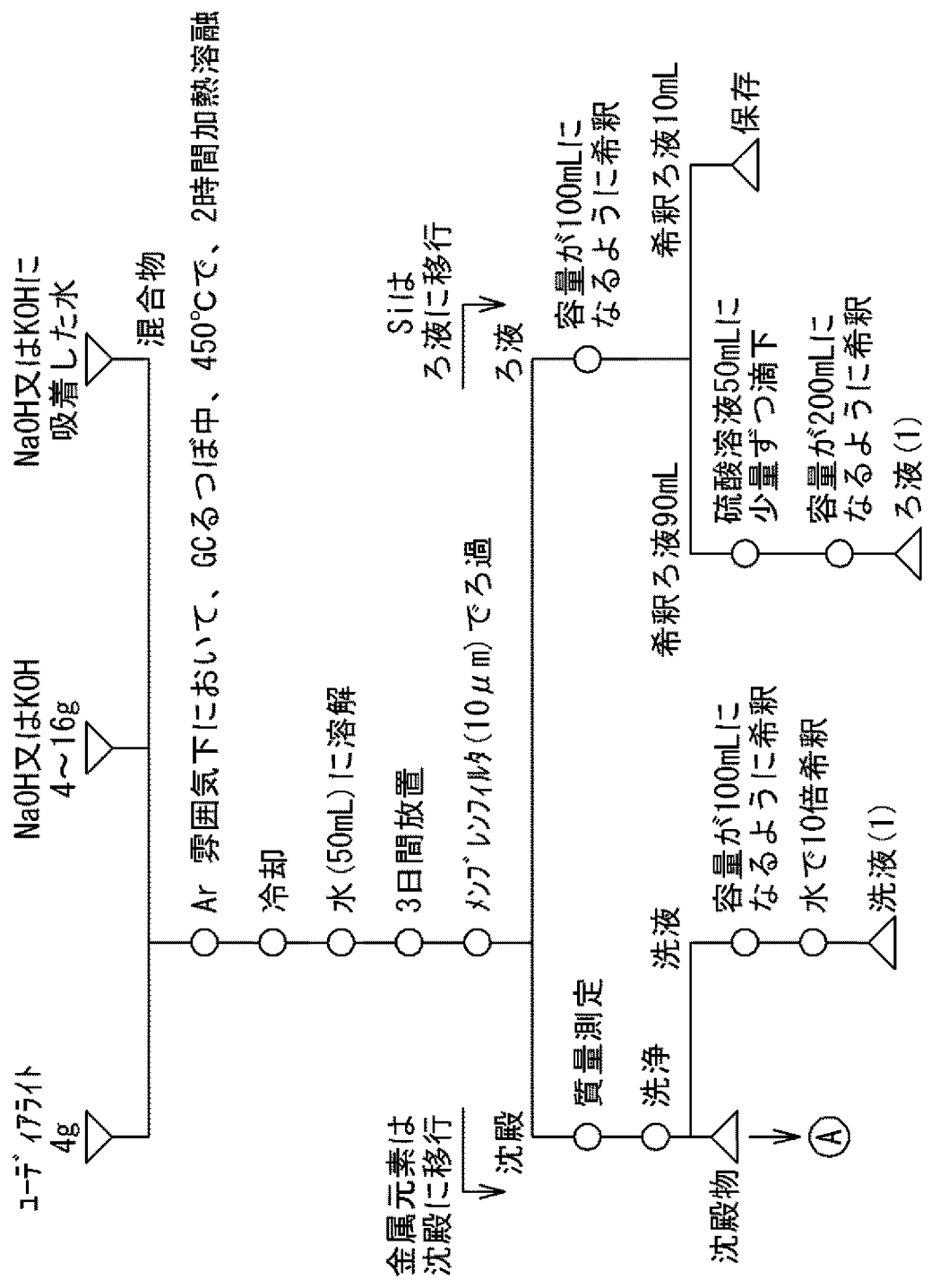
を有する、請求項 1 から請求項 21 のいずれか一項に記載の金属成分の分離方法。

[請求項23]

前記処理材が、ユーディアライトであり、前記反応工程において、前記水酸化物としての NaOH と、前記水とを、 100°C / 分以上の昇温速度で加熱し、

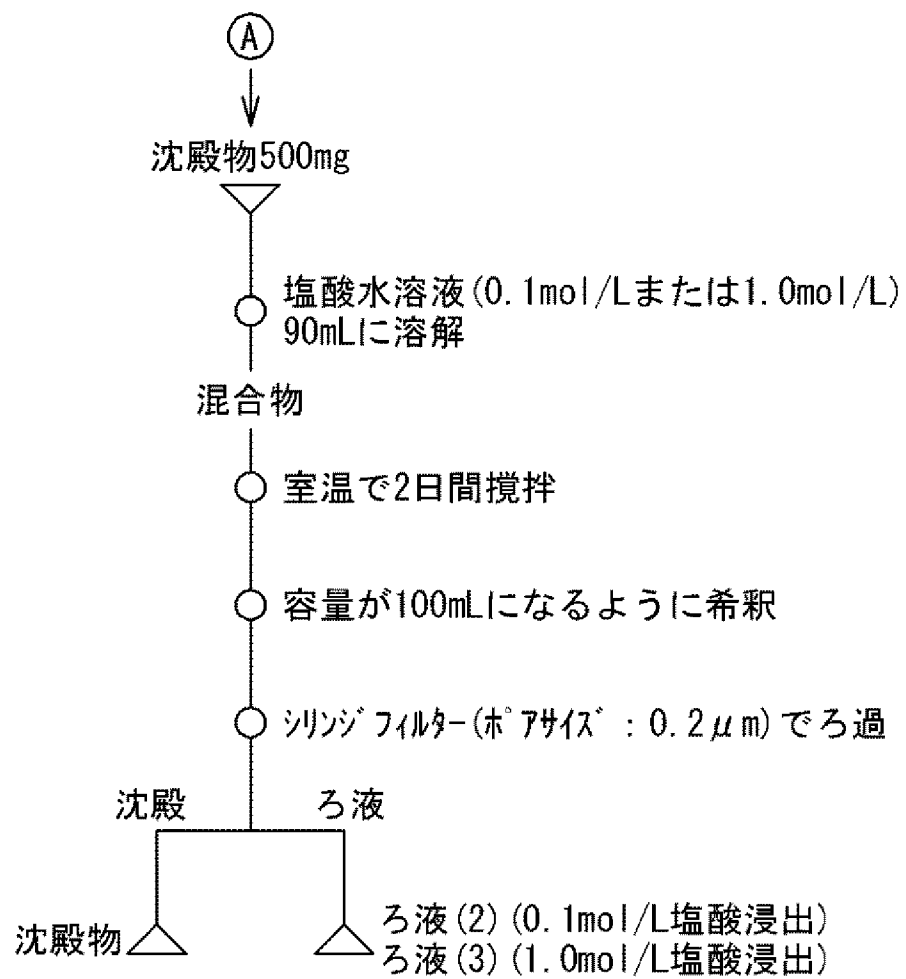
前記金属成分として希土類金属を処理材から分離する、請求項 1 から請求項 22 のいずれか一項に記載の金属成分の分離方法。

[図1]
図 1

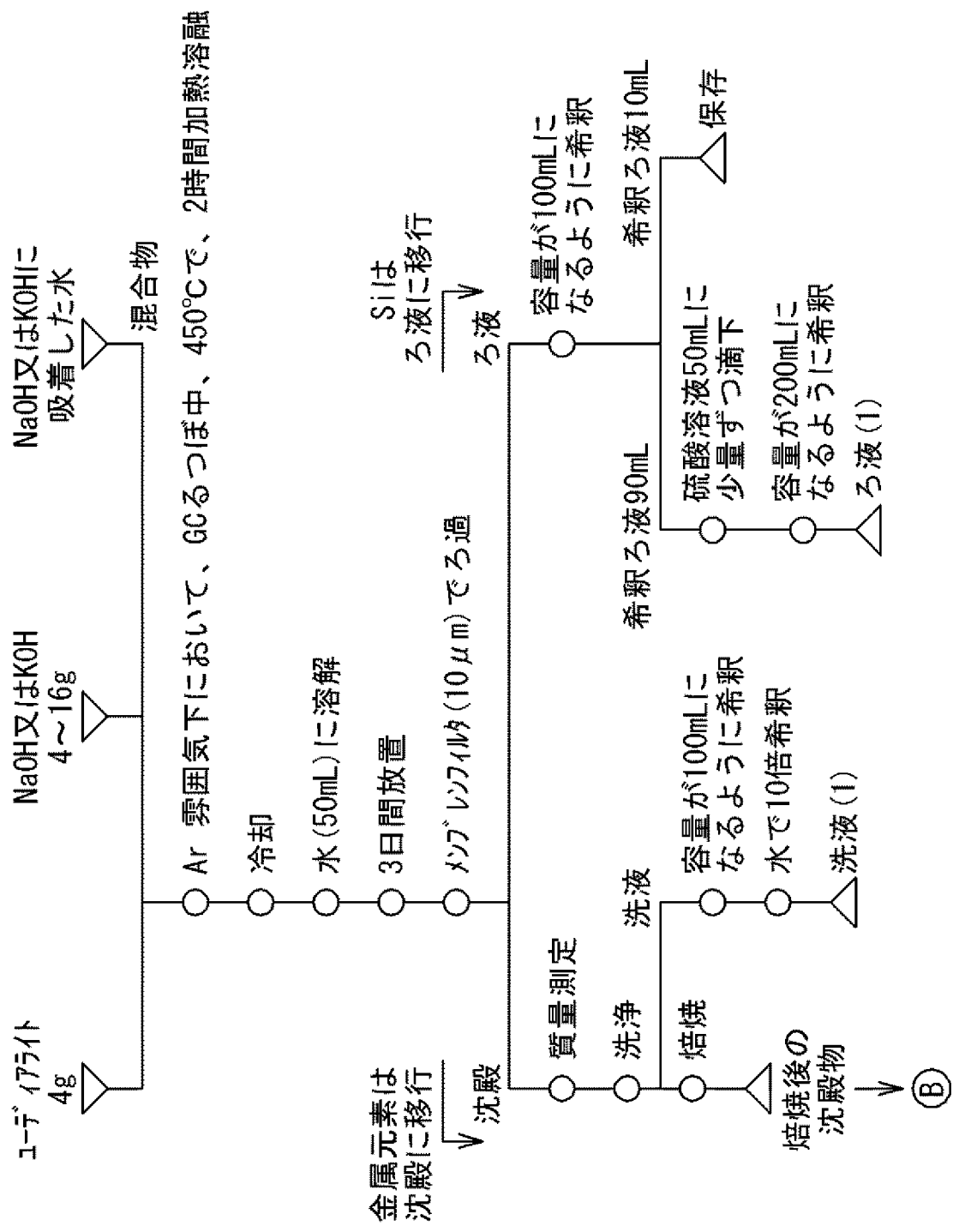


[図2]

図 2

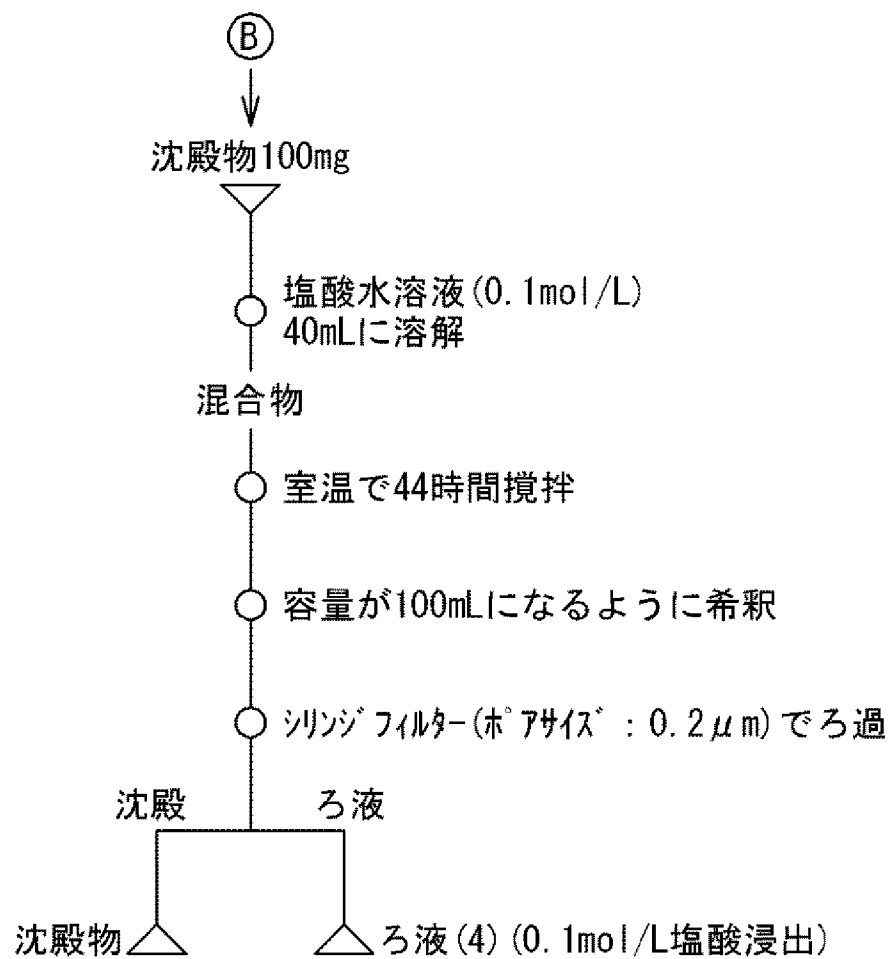


[図3]
図 3



[図4]

図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088977

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B59/00(2006.01)i, C22B3/06(2006.01)i, C22B3/12(2006.01)i, C22B3/26(2006.01)i, C22B3/42(2006.01)i, C22B34/14(2006.01)i, C22B47/00(2006.01)i, C25C3/26(2006.01)i, C25C3/30(2006.01)i, C25C3/34(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, C22B3/06, C22B3/12, C22B3/26, C22B3/42, C22B34/14, C22B47/00, C25C3/26, C25C3/30, C25C3/34

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 49-77899 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 26 July 1974 (26.07.1974), claims; page 1, lower left column, line 13 to lower right column, line 8 (Family: none)	1-8, 10-13 9, 14-23
X A	JP 6-127944 A (Tosoh Corp.), 10 May 1994 (10.05.1994), paragraphs [0001], [0009] to [0020] (Family: none)	1-8, 10-13, 14, 16 <u>9, 15, 17-23</u>
A	JP 61-238930 A (Seitetsu Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 24 October 1986 (24.10.1986), entire text (Family: none)	1-23

☒ 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
13 February 2017 (13.02.17)

Date of mailing of the international search report
21 February 2017 (21.02.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088977

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-238931 A (Seitetsu Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 24 October 1986 (24.10.1986), entire text (Family: none)	1-23
A	WO 93/04207 A1 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION), 04 March 1993 (04.03.1993), entire text & EP 662158 A1 & AU 668881 B & ZA 9206238 A & AU 2486492 A & CA 2115421 A	1-23

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, C22B3/06(2006.01)i, C22B3/12(2006.01)i, C22B3/26(2006.01)i,
C22B3/42(2006.01)i, C22B34/14(2006.01)i, C22B47/00(2006.01)i, C25C3/26(2006.01)i,
C25C3/30(2006.01)i, C25C3/34(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, C22B3/06, C22B3/12, C22B3/26, C22B3/42, C22B34/14, C22B47/00, C25C3/26, C25C3/30, C25C3/34

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

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
X A	JP 49-77899 A (住友金属鉱山株式会社) 1974. 07. 26, 特許請求の範囲、第 1 頁左下欄第 1 3 行-右下欄第 8 行 (ファミリーなし)	1-8, 10-13 9, 14-23
X <u>A</u>	JP 6-127944 A (東ソー株式会社) 1994. 05. 10, [0 0 0 1]、[0 0 0 9] - [0 0 2 0] (ファミリーなし)	1-8, 10-13, 14 , 16 <u>9, 15, 17-23</u>

☑ 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 3 . 0 2 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 2 . 2 0 1 7

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)

池ノ谷 秀行

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

4 E

4 1 4 2

C (続き) . 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 61-238930 A (製鉄化学工業株式会社) 1986. 10. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 61-238931 A (製鉄化学工業株式会社) 1986. 10. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-23
A	WO 93/04207 A1 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 1993. 03. 04, 全文 & EP 662158 A1 & AU 668881 B & ZA 9206238 A & AU 2486492 A & CA 2115421 A	1-23