



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116419796 A

(43) 申请公布日 2023.07.11

(21) 申请号 202180075531.5

(22) 申请日 2021.10.22

(30) 优先权数据

2020-188083 2020.11.11 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.05.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/039082 2021.10.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/102373 JA 2022.05.19

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本东京都

(72) 发明人 青嶋真裕 石川洋平 宫武正人

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 孔博 胡玉美

(51) Int.Cl.

B01J 20/28 (2006.01)

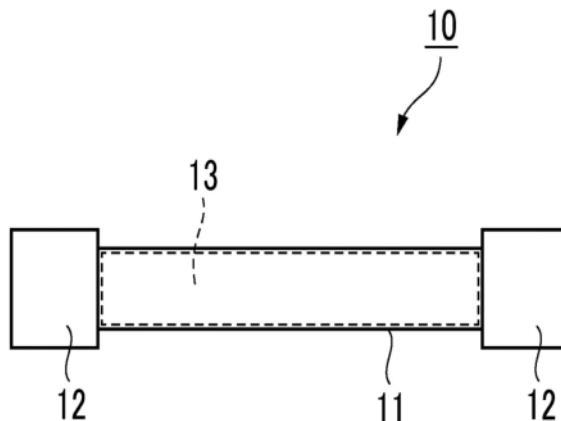
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

吸附材料粒子、制造吸附材料粒子的方法、
基材粒子、填充柱及回收稀土元素的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种吸附材料粒子,其包含含有有机聚合物的多孔载体粒子、附着于多孔载体粒子的表面的聚乙烯亚胺、以及与聚乙烯亚胺的氨基键合的二甘醇酸残基。多孔载体粒子的众数细孔径超过10nm。



1. 一种吸附材料粒子,其包含:
含有有机聚合物的多孔载体粒子;
附着于所述多孔载体粒子的表面的聚乙烯亚胺;及
与所述聚乙烯亚胺的氨基键合的二甘醇酸残基,
所述多孔载体粒子的众数细孔径超过10nm。
2. 根据权利要求1所述的吸附材料粒子,其中,
所述聚乙烯亚胺的通过沸点上升法测定的数均分子量为1500以上。
3. 根据权利要求1或2所述的吸附材料粒子,其中,
所述聚乙烯亚胺的粘度为8000mPa·s以上。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的吸附材料粒子,其中,
所述有机聚合物是包含源自苯乙烯类单体的单体单元的聚合物。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的吸附材料粒子,其用于回收稀土元素。
6. 一种制造吸附材料粒子的方法,其包括:
准备基材粒子,该基材粒子包含含有有机聚合物的多孔载体粒子和附着于所述多孔载体粒子的表面的聚乙烯亚胺;及
使二甘醇酸或其酸酐与所述聚乙烯亚胺的氨基键合,由此形成吸附材料粒子,
所述多孔载体粒子的众数细孔径超过10nm。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中,
所述有机聚合物包含具有反应性基团的结构单元,
所述基材粒子通过如下方法来准备,该方法包括:通过所述反应性基团与所述聚乙烯亚胺的反应,使所述聚乙烯亚胺与所述有机聚合物键合。
8. 一种基材粒子,其包含:
含有有机聚合物的多孔载体粒子;及
附着于所述多孔载体粒子的表面的聚乙烯亚胺,
所述多孔载体粒子的众数细孔径超过10nm。
9. 根据权利要求8所述的基材粒子,其中,
所述聚乙烯亚胺的通过沸点上升法测定的数均分子量为1500以上。
10. 根据权利要求8或9所述的基材粒子,其中,
所述聚乙烯亚胺的粘度为8000mPa·s以上。
11. 根据权利要求8至10中任一项所述的基材粒子,其中,
所述有机聚合物是包含源自苯乙烯类单体的单体单元的聚合物。
12. 根据权利要求8至11中任一项所述的基材粒子,其用于形成包含与所述聚乙烯亚胺的氨基键合的二甘醇酸残基的吸附材料粒子。
13. 一种填充柱,其具备柱主体部和填充于所述柱主体部的权利要求1至5中任一项所述的吸附材料粒子。
14. 一种回收稀土元素的方法,其包括:
使包含稀土元素的溶液与权利要求1至4中任一项所述的吸附材料粒子接触,由此使所述稀土元素吸附于所述吸附材料粒子;及
通过与包含酸的酸性溶液的接触,使所述稀土元素从所述吸附材料粒子脱离。

吸附材料粒子、制造吸附材料粒子的方法、基材粒子、填充柱 及回收稀土元素的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种吸附材料粒子、制造吸附材料粒子的方法、基材粒子、填充柱及回收稀土元素的方法。

背景技术

[0002] 作为选择性地吸附和脱离稀土元素的吸附材料,提出有将二甘醇酸导入到各种粒子的表面的吸附材料(专利文献1、非专利文献1、2)。

[0003] 以往技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本专利第6103611号公报

[0006] 非专利文献

[0007] 非专利文献1:Takeshi Ogata,Hydrometallurgy,152(2015)178-182

[0008] 非专利文献2:Tomohiro Shinozaki,Ind.Eng.Chem.Res.,57(2018)11424-11

发明内容

[0009] 发明要解决的技术课题

[0010] 本发明的一方面涉及一种稀土元素的吸附量大的吸附材料粒子。

[0011] 用于解决技术课题的手段

[0012] 本发明的一方面涉及一种吸附材料粒子,其包含含有有机聚合物的多孔载体粒子、附着于所述多孔载体粒子的表面的聚乙烯亚胺、以及与所述聚乙烯亚胺的氨基键合的二甘醇酸残基。所述多孔载体粒子的众数细孔径超过10nm。

[0013] 本发明的另一方面涉及一种制造吸附材料粒子的方法,其包括:准备基材粒子,该基材粒子包含含有有机聚合物的多孔载体粒子和附着于所述多孔载体粒子的表面的聚乙烯亚胺;及使二甘醇酸或其酸酐与所述聚乙烯亚胺的氨基键合,由此形成吸附材料粒子。所述多孔载体粒子的众数细孔径超过10nm。

[0014] 本发明的又一方面涉及一种基材粒子,其包含含有有机聚合物的多孔载体粒子和附着于所述多孔载体粒子的表面的聚乙烯亚胺。所述多孔载体粒子的众数细孔径超过10nm。

[0015] 本发明的又一方面涉及一种填充柱,其具备柱主体部和填充于所述柱主体部的上述吸附材料粒子。

[0016] 本发明的又一方面涉及一种回收稀土元素的方法,其包括:使包含稀土元素的溶液与上述吸附材料粒子接触,由此使所述稀土元素吸附于所述吸附材料粒子;及通过与包含酸的酸性溶液的接触,使所述稀土元素从所述吸附材料粒子脱离。

[0017] 发明效果

[0018] 本发明的一方面提供一种稀土元素的吸附量大的吸附材料粒子。

附图说明

[0019] 图1是表示填充柱的一例的示意图。

具体实施方式

[0020] 本发明并不限于以下例子。

[0021] 本发明所涉及的吸附材料粒子包含含有有机聚合物的多孔载体粒子、附着于多孔载体粒子的表面的聚乙烯亚胺、以及与聚乙烯亚胺的氨基键合的二甘醇酸残基。

[0022] 多孔载体粒子是含有有机聚合物作为主要成分的聚合物粒子。有机聚合物可以交联。多孔载体粒子中的有机聚合物的比例以多孔载体粒子的质量为基准可以为50~100质量%、60~100质量%、70~100质量%、80~100质量%或90~100质量%。

[0023] 有机聚合物可以是包含交联性单体作为单体单元的聚合物。交联性单体例如可以是二乙烯基苯、二乙烯基联苯、二乙烯基萘及二乙烯基菲等二乙烯基化合物。这些交联性单体可以单独使用一种,也可以并用两种以上。从耐久性、耐酸性及碱性的观点考虑,交联性单体可以是作为苯乙烯类单体的二乙烯基苯。有机聚合物中的源自交联性单体的单体单元的比例相对于构成有机聚合物的所有单体单元可以为1~80摩尔%、1~60摩尔%或1~40摩尔%。

[0024] 有机聚合物可以是交联性单体与单官能性单体的共聚物。作为单官能性单体的例子,可以举出苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻乙基苯乙烯、间乙基苯乙烯、对乙基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、对正丁基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、对正己基苯乙烯、对正辛基苯乙烯、对正壬基苯乙烯、对正癸基苯乙烯、对正十二烷基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对苯基苯乙烯、对氯苯乙烯及3,4-二氯苯乙烯等苯乙烯类单体(苯乙烯及苯乙烯衍生物)。这些可以单独使用一种,也可以并用两种以上。从耐酸性及耐碱性的观点考虑,单官能性单体可以是苯乙烯。

[0025] 有机聚合物可以包含具有与氨基反应的反应性基团的单体作为单体单元。有机聚合物可以是包含交联性单体和具有反应性基团的单体作为单体单元的共聚物。反应性基团例如可以是环氧基、氯基或它们的组合。作为具有环氧基的单体的例子,可以举出甲基丙烯酸缩水甘油酯。包含甲基丙烯酸缩水甘油酯作为单体单元的有机聚合物的一例是二乙烯基苯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物。作为具有氯基的单体的例子,可以举出4-氯甲基苯乙烯。有机聚合物中的源自具有反应性基团的单体的单体单元(结构单元)的比例,相对于构成有机聚合物的所有单体单元,可以为15~80摩尔%、15~65摩尔%、30~80摩尔%或30~65摩尔%。

[0026] 若多孔载体粒子的细孔径小,则比表面积变大,通常,若多孔载体粒子的表面积大,则期待吸附材料粒子对稀土元素的吸附量增大。然而,根据本发明人的见解,多孔载体粒子的细孔径大于某一定值以上时,稀土元素的吸附量显著增大。具体而言,若多孔载体粒子的众数细孔径超过10nm,则吸附材料粒子能够以显著大的吸附量吸附稀土元素。作为推测的理由,可以举出若细孔径大,则细孔难以因聚乙烯亚胺等而堵塞。从同样的观点考虑,多孔载体粒子的众数细孔径可以为11nm以上、12nm以上或13nm以上。多孔载体粒子的众数细孔径可以为100nm以下、95nm以下或90nm以下。

[0027] 众数细孔径是指在通过氮气吸附法测定的细孔径分布中频率最大的细孔径,也可

以被称为孔径。细孔径分布例如通过将氮气用作吸附物质的BJH法来测定。算出在细孔径分布中细孔径为1~200nm的范围内的频率,将其中表示频率最大的细孔径视为众数细孔径。

[0028] 若多孔载体粒子的比表面积和/或细孔容积大,则具有吸附材料粒子对稀土元素的吸附量变得更大的倾向。从这一观点考虑,多孔载体粒子的比表面积可以为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上或 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上,也可以为 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以下。多孔载体粒子的细孔容积可以为 $5.0\text{mL}/\text{g}$ 以上、 $6.0\text{mL}/\text{g}$ 以上、 $7.0\text{mL}/\text{g}$ 以上、 $8.0\text{mL}/\text{g}$ 以上或 $9.0\text{mL}/\text{g}$ 以上,也可以为 $30\text{mL}/\text{g}$ 以下。比表面积及细孔容积可以从通过氮气吸附法测定的细孔分布求出的值。

[0029] 多孔载体粒子的平均粒径可以为 $30\sim 1000\mu\text{m}$ 或 $50\sim 500\mu\text{m}$ 。若多孔载体粒子的平均粒径变小,则填充有吸附材料粒子的填充柱的压力可能增加。在此,多孔载体粒子的平均粒径能够通过以下测定法求出。

[0030] 1) 使粒子分散于水(包含表面活性剂等分散剂)中,制备包含1质量%粒子的分散液。

[0031] 2) 使用流式粒子图像分析装置,通过分散液中的粒子约为1万个的图像测定平均粒径。

[0032] 附着于多孔载体粒子的聚乙烯亚胺是包含具有氨基的结构单元的聚合物。聚乙烯亚胺可以是支链状或直链状,也可以包含3个以上源自氮丙啶的结构单元。

[0033] 从提高稀土元素的吸附量的观点考虑,聚乙烯亚胺的通过沸点上升法测定的数均分子量可以为1500以上、3000以上、5000以上或8000以上。从对多孔载体粒子的附着容易性的观点考虑,聚乙烯亚胺的通过沸点上升法测定的数均分子量可以为100000以下、80000以下、50000以下或20000以下。可以根据通过凝胶渗透色谱法(GPC)求出的换算值即数均分子量来选择聚乙烯亚胺。在该情况下,根据将作为标准物质的麦芽三糖、麦芽庚糖及普鲁兰多糖(数均分子量:5800、12200、23700、48000、100000、186000、380000、853000)用作标准物质而制作的校准曲线,求出数均分子量的换算值。凝胶渗透色谱法例如在洗脱液为0.2M单乙醇胺水溶液(用乙酸调整为 $\text{pH}=5.1$)中使用差示折射检测器的条件下进行。通过这种GPC法测定的聚乙烯亚胺的数均分子量可以为3500以上、7000以上或10000以上,也可以为30000以下、20000以下或15000以下。

[0034] 从提高稀土元素的吸附量的观点考虑,聚乙烯亚胺在 25°C 下的粘度可以为 $8000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上或 $20000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上。从对多孔载体粒子的附着容易性的观点考虑,聚乙烯亚胺在 25°C 下的粘度可以为 $1000000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、 $500000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下或 $300000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。在此,粘度可以由旋转式粘度计(例如,E型粘度计)测定的值。

[0035] 附着于多孔载体粒子的表面的聚乙烯亚胺中的至少一部分可以通过共价键与有机聚合物键合。例如,在有机聚合物具有反应性基团的情况下,通过该反应性基团与氨基的反应,聚乙烯亚胺能够通过共价键与有机聚合物键合。

[0036] 聚乙烯亚胺的量与多孔载体粒子的质量之比,例如,可以为5~80重量%、10~80重量%、5~70重量%或10~70重量%。吸附材料粒子中的氨基的量在每1g吸附材料粒子中可以为 $0.1\sim 100\text{mmol}$ 、 $0.1\sim 50\text{mmol}$ 、 $0.5\sim 100\text{mmol}$ 或 $0.5\sim 20\text{mmol}$ 。

[0037] 吸附材料粒子或后述基材粒子中的氨基的量能够通过以使用氢氧化钠的滴定来测定因与氨基的反应而消耗的硫酸的量的方法来求出。测定基材粒子中的氨基的量的方法包括以下操作。

[0038] 1) 在基材粒子(A)g中加入甲醇,将所得到的分散液在75℃下加热30分钟。

[0039] 2) 从分散液中,通过抽滤将基材粒子回收至过滤器上。一边继续抽吸,一边向过滤器上的基材粒子加入纯水,由此将甲醇替换为纯水,接着,使用少量的0.1M氢氧化钠水溶液调节基材粒子。然后,用纯水清洗基材粒子直至滤液变成中性。

[0040] 3) 使用少量的纯水将清洗后的基材粒子转移到玻璃制容器。以容器中的纯水的总量成为(B)g的方式进行调整。

[0041] 4) 在容器内的分散液中加入0.05M硫酸(C)g,然后,在室温下经30分钟以150rpm搅拌容器内的分散液。

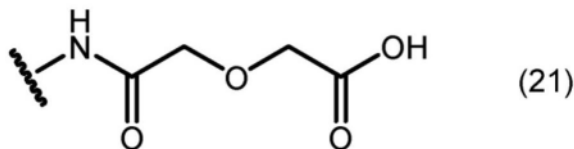
[0042] 5) 分取分散液的上清液(D)g,向其中加入纯水以调整液体量。

[0043] 6) 使用0.01M氢氧化钠水溶液对稀释后的上清液进行滴定,并记录中和所需的氢氧化钠水溶液的量(E)mL。

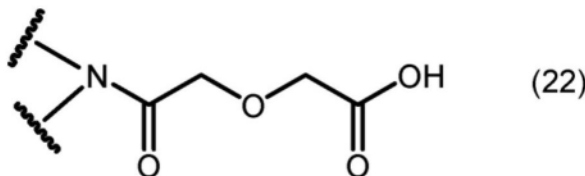
[0044] 7) 氨基的量通过下式算出。

[0045] 氨基的量(mmol/g) = $[\{0.1 \times C \times D / (B+C) - 0.01 \times E\} \times (B+C) / D] / A$

[0046] 例如,如由下述式(21)或(22)表示,二甘醇酸残基是与聚乙烯亚胺的氨基键合的1价基团。式中的氨基是聚乙烯亚胺的氨基,除去氨基的部分是二甘醇酸残基。通过二甘醇酸残基与稀土络合物相互作用,吸附材料粒子能够吸附稀土元素。



[0047]



[0048] 吸附材料粒子例如能够通过如下方法来制造,该方法包括:准备基材粒子,该基材粒子包含多孔载体粒子和附着于多孔载体粒子的表面的聚乙烯亚胺,并且不具有二甘醇酸残基;及使二甘醇酸或其酸酐与聚乙烯亚胺的氨基键合,由此形成吸附材料粒子。

[0049] 基材粒子通过使聚乙烯亚胺附着于多孔载体粒子的表面来制作。多孔载体粒子含有具有反应性基团的有机聚合物时的准备基材粒子的方法的一例包括:通过在含有单体成分(包含具有反应性基团的单体)、多孔化剂及水性介质的反应液中的悬浮聚合,生成多孔载体粒子;及通过反应性基团与聚乙烯亚胺的反应,使聚乙烯亚胺与有机聚合物键合。

[0050] 根据用于形成多孔载体粒子的多孔化剂的量,能够控制多孔载体粒子的众数细孔径、比表面积及细孔容积。若多孔化剂的量相对小,则具有众数细孔径变大的倾向、以及比表面积及细孔容积变小的倾向。例如,通过将多孔化剂的量相对于单体成分的总量调整在50~300质量%的范围内,能够尤其容易得到具有超过10μm的众数细孔径的多孔载体粒子。

[0051] 多孔化剂是在聚合时促进粒子的相分离,由此形成多孔聚合物粒子的成分。多孔化剂的一例是有机溶剂。若多孔化剂中的疏水性成分的比例小,则也具有赋予更大的众数细孔径的倾向。作为疏水性多孔化剂的例子,可以举出脂肪族烃或芳香族烃。作为用作多孔

化剂的脂肪族烃或芳香族烃的例子,可以举出甲苯、二甲苯、二乙苯、环己烷及辛烷。多孔化剂可以包含具有亲水性基团的亲水性成分。作为亲水性基团的例子,可以举出醇性羟基、羧酸酯基、酮基及醚基。例如,单体成分包含具有环氧基的单体的情况下,若多孔化剂中的具有醇性羟基的亲水性成分的比例大,则具有容易形成具有更大的众数细孔径的多孔载体粒子的倾向。作为可以用作多孔化剂的亲水性成分的例子,可以举出乙酸丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、甲基乙基酮、二丁醚、1-己醇、1-辛醇、2-辛醇、癸醇、月桂醇及环己醇。为了更容易制造具有适当的细孔径分布的多孔载体粒子,多孔化剂例如可以包含选自包括甲苯、二甲苯、二乙苯、环己烷及辛烷的组中的至少一种疏水性成分、以及选自包括乙酸丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、甲基乙基酮、二丁醚、1-己醇、1-辛醇、2-辛醇、癸醇、月桂醇及环己醇的组中的至少一种亲水性成分。在并用疏水性成分和亲水性成分的情况下,疏水性成分的比例以多孔化剂的总量为基准可以为30~95质量%。

[0052] 水性介质可以包含水。可以使该水作为多孔化剂发挥作用。例如,若在反应液中加入油性表面活性剂,则形成包含单体及油性表面活性剂的粒子,通过该粒子吸收水可以促进粒子内的相分离。通过从相分离的粒子中除去一相,粒子被多孔质化。

[0053] 水性介质包含水或水与水溶性溶剂(例如低级醇)的混合溶剂。水性介质可以包含表面活性剂。表面活性剂可以是阴离子类、阳离子类、非离子类或两性离子类的表面活性剂。

[0054] 用于悬浮聚合的反应液可以包含聚合引发剂。作为聚合引发剂,例如可以举出过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、邻氯过氧化苯甲酰、邻甲氧基过氧化苯甲酰、3,5,5-三甲基己酰过氧化物、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯及二叔丁基过氧化物等有机过氧化物;以及2,2'-偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮二环己烷碳腈及2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)等偶氮类化合物。聚合引发剂的量相对于单体成分100质量份可以为0.1~7.0质量份。

[0055] 为了提高包含单体成分的粒子的分散稳定性,反应液可以包含分散稳定剂。作为分散稳定剂,例如可以举出聚乙烯醇、多元羧酸、纤维素类(羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、甲基纤维素等)、聚乙烯吡咯烷酮。也可以并用这些和三聚磷酸钠等无机类水溶性高分子化合物。分散稳定剂可以是聚乙烯醇或聚乙烯吡咯烷酮。分散稳定剂的量相对于单体100质量份可以为1~10质量份。

[0056] 用于悬浮聚合的反应液可以包含亚硝酸盐类、亚硫酸盐类、氢醌类、抗坏血酸类、水溶性维生素B类、柠檬酸及多酚类等水溶性聚合抑制剂。

[0057] 用于悬浮聚合的聚合温度能够根据单体及聚合引发剂的类型适当地选择。聚合温度可以为25~110℃或50~100℃。

[0058] 根据需要,在清洗和干燥所生成的多孔载体粒之后,使聚乙烯亚胺的氨基与有机聚合物的反应性基团反应。该反应例如可以在含有多孔载体粒子、聚乙烯亚胺及溶剂的反应液中,根据需要,一边加热,一边进行。溶剂不受特别的限制,例如,可以是水。

[0059] 根据需要,在清洗和干燥基材粒子之后,使二甘醇酸或其酸酐与附着于多孔载体粒子的聚乙烯亚胺的氨基键合。该反应例如能够在含有基材粒子、二甘醇酸或其酸酐、溶剂的反应液中,根据需要,一边加热,一边进行。溶剂不受特别的限制,例如可以是四氢呋喃。通过该反应形成导入了二甘醇酸残基的吸附材料粒子。所形成的吸附材料粒子根据需要被清洗和干燥。

[0060] 可以使用包含多孔载体粒子和附着于多孔载体粒子的表面的聚乙烯亚胺的基材粒子,以得到导入了除了二甘醇酸残基以外的配体的吸附材料粒子或分离材料粒子。基材粒子的平均粒径通常与吸附材料粒子的平均粒径实质上相同。

[0061] 通过如下方法能够有效地回收稀土元素,该方法包括:使包含稀土元素的溶液与吸附材料粒子接触,由此使稀土元素吸附于吸附材料粒子;及使稀土元素在包含酸的酸性溶液中从吸附材料粒子脱离。

[0062] 用于吸附的溶液及用于脱离的酸性溶液的温度不受特别的限定,例如可以为15~35℃。用于吸附的溶液与吸附材料粒子的接触时间例如可以为20秒以上或40秒以上,也可以为48小时以下。用于脱离的酸性溶液与吸附材料粒子的接触时间例如可以为5秒以上或10秒以上,也可以为6小时以下。

[0063] 使用了本发明所涉及的吸附材料粒子的回收方法根据基于吸附材料粒子的大吸附量和所吸附的稀土元素的有效脱离,可以有效地回收稀土元素。与包含二氧化硅粒子作为多孔载体粒子的吸附材料相比,本发明所涉及的吸附材料粒子对酸的耐性高,因此在重复使用时的劣化小的方面也是有利的。

[0064] 使稀土元素吸附于吸附材料粒子时的溶液的pH可以为1.0~2.0左右。用于使酸性度稀土元素脱离的酸性溶液的酸性调整为稀土元素适当地脱离程度的强度。例如,酸性溶液的酸浓度可以为2克当量/L(2g当量/L)以下、1克当量/L以下(1g当量/L)或0.5克当量/L以下(0.5g当量/L)。本发明所涉及的吸附材料粒子即使在使用较弱酸性的酸性溶液的情况下,也能够使稀土元素高效地脱离。使用弱酸性的酸性溶液,不仅有利于抑制吸附材料的劣化,而且在减小环境负载的方面也是有利的。酸性溶液例如可以是盐酸。

[0065] 所回收的稀土元素可以是铈、钇及镧类元素中的任一种,也可以是镉、钕等镧类元素。包含回收的稀土元素的溶液可以是水溶液。溶液中的稀土元素通常作为阳离子溶解于溶剂(例如水)中。

[0066] 可以将吸附材料粒子用作柱填充剂。图1是表示填充柱的一实施方式的示意图。图1所示的填充柱10具备筒状的柱主体部11、连接部12、包含上述例的吸附材料粒子的柱填充剂13。连接部12配置于柱主体部11的两端,以将柱主体部11连接于柱色谱装置。柱填充剂13填充于筒状的柱主体部11中。柱主体部11及连接部12的材质不受特别的限制,可以是不锈钢,也可以是聚醚醚酮(PEEK)等树脂。

[0067] 包含吸附材料粒子的柱填充剂13通常与溶剂一同填充于柱主体部11。作为溶剂,若为吸附材料粒子可分散的溶剂,则不受特别的限制,例如可以是水。

[0068] 在使用填充柱回收稀土元素的情况下,例如使包含稀土元素的溶液通过填充柱,接着,使酸性溶液通过填充柱。

[0069] 实施例

[0070] 本发明并不限定于以下实施例。

[0071] 1. 多孔载体粒子

[0072] 在500mL的三口烧瓶中,加入了纯度为57%的二乙烯基苯(NIPPON STEEL CORPORATION制造,商品名称:DVB570)12.6g、甲基丙烯酸缩水甘油酯8.4g、多孔化剂(癸醇15.75g和二乙苯15.75g)、过氧化苯甲酰0.21g、聚乙烯醇水溶液(浓度0.5质量%)369g及磷酸钙分散液(浓度10质量%)30g。将在三口烧瓶内形成的混合液在80℃的水浴中,一边加

热,一边搅拌约8小时,由此使其进行了聚合。通过过滤取出包含通过聚合而生成的二乙烯基苯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物的粒子,用盐酸和丙酮依次清洗,从而得到多孔载体粒子。使用筛子将所得到的多孔载体粒子进行分级,取出具有300~500 μm 的粒径的组分(平均粒径:约400 μm)的多孔载体粒子5。使用全自动气体吸附量测定装置(Autosorb-iQ, Quantachrome Corporation制造),通过氮气吸附法测定了所得到的多孔载体粒子5的众数细孔径、比表面积及细孔容积。

[0073] 除了变更了多孔化剂的总量、多孔化剂中作为疏水性成分的二乙苯的比率以外,通过与上述相同的方法制作出细孔分布不同的多孔载体粒子1~4及6~15。

[0074] 2. 吸附材料粒子的制作

[0075] 2-1. 基材粒子

[0076] 实施例1~10

[0077] 将多孔载体粒子5加入到甲醇中,通过摇动搅拌悬浮液,用甲醇润湿了多孔载体粒子。然后,一边使用纯水维持润湿状态,一边过滤悬浮液,由此将甲醇替换为纯水。在包含纯水和润湿的多孔载体粒子的悬浮液中,加入了水:聚乙烯亚胺以质量比计为1:2的量的聚乙烯亚胺(EPOMIN SP-200(商品名称),基于沸点上升法的数均分子量为10000,粘度为40000~150000 $\text{mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$)。接着,将悬浮液在80 $^\circ\text{C}$ 下加热8小时,由此进行了多孔载体粒子的环氧基与聚乙烯亚胺的反应。在用乙醇及水充分清洗通过过滤而取出的多孔载体粒子之后,在80 $^\circ\text{C}$ 下干燥15小时,由此得到导入了聚乙烯亚胺的实施例5的基材粒子。

[0078] 除了将多孔载体粒子5变更为多孔载体粒子1、2、3、4、6、7、8、9或10以外,以与实施例5的基材粒子的制作相同的顺序,得到实施例1~4及6~10的基材粒子。然而,仅在实施例7中使用的多孔载体粒子7的情况下,通过分级而取出具有150~300 μm 粒径的组分(平均粒径:约225 μm)的多孔载体粒子,并将其用于基材粒子的制作。

[0079] 比较例1~4

[0080] 除了将多孔载体粒子5变更为多孔载体粒子11、12、13或14以外,以与实施例5的基材粒子的制作相同的顺序,得到比较例1~4的基材粒子。

[0081] 实施例11、12

[0082] 除了使用多孔载体粒子3或10,并将聚乙烯亚胺变更为EPOMIN SP-018(商品名称,基于沸点上升法的数均分子量为1800,粘度为8500~15000 $\text{mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$)以外,以与实施例5的基材粒子的制作相同的方式,得到实施例11及12的基材粒子。

[0083] 比较例5

[0084] 除了使用多孔载体粒子13,并将聚乙烯亚胺变更为EPOMIN SP-018(商品名称,基于沸点上升法的数均分子量为1800,粘度为8500~15000 $\text{mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$)以外,以与实施例5的基材粒子的制作相同的方式,得到比较例5的基材粒子。

[0085] 实施例13

[0086] 除了使用多孔载体粒子5,并将聚乙烯亚胺变更为EPOMIN HM-2000(商品名称,基于沸点上升法的数均分子量为30000,粘度为5000~15000 $\text{mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$ (浓度为50%的水溶液))以外,以与实施例5的基材粒子的制作相同的方式,得到实施例13的基材粒子。

[0087] 实施例14

[0088] 通过多孔载体粒子5的分级,取出具有150~300 μm 粒径的组分(平均粒径:约225 μm)

m)。除了使用所取出的组分的多孔载体粒子5,并将聚乙烯亚胺变更为EPOMIN HM-2000(商品名称,基于沸点上升法的数均分子量为30000,粘度为5000~15000mPa·s/25℃(浓度为50%的水溶液))以外,以与实施例5的基材粒子的制作相同的方式,得到实施例14的基材粒子。

[0089] 基材粒子的评价

[0090] 测定了各基材粒子的平均粒径及各基材粒子每1g的氨基的量。

[0091] 2-2.吸附剂粒子

[0092] 使各基材粒子1g与二甘醇酸酐2g在四氢呋喃中在50℃下反应了8小时。在用乙醇及水充分清洗通过过滤而取出的粒子之后,在80℃下干燥15小时,由此得到导入了二甘醇酸残基的实施例及比较例的吸附材料粒子。

[0093] 3.吸附试验

[0094] 准备了浓度为160ppm、包含镝(Dy)、pH调整为1.5的吸附试验用水溶液20mL。在该水溶液中加入各吸附材料粒子50mg。将包含吸附材料粒子的悬浮液一边维持在25℃,一边进行了振动。通过24小时的振动使镝离子吸附到吸附材料粒子之后,由从悬浮液提取的水溶液的ICP发光分析装置测定出水溶液中的镝离子浓度。根据吸附前后的离子浓度之差算出每1g吸附材料粒子中的镝离子的吸附量($\mu\text{mol/g}$)。

[0095] [表1]

	多孔载体粒子				吸附材料粒子		
		众数细孔径 (nm)	比表面积 (m^2/g)	细孔容积 (mL/g)	聚乙烯亚胺 Mn	胺值 (mmol/g)	Dy 吸附量 ($\mu\text{mol/g}$)
实施例 1	1	86.2	175	6.0	10000	3.64	186
实施例 2	2	85.3	293	11.9	10000	5.29	194
实施例 3	3	60.6	376	14.5	10000	6.06	249
实施例 4	4	46.9	321	12.5	10000	5.57	221
实施例 5	5	46.6	314	12.2	10000	5.53	217
实施例 6	6	38.0	397	14.4	10000	5.42	237
实施例 7	7	24.6	401	14.6	10000	5.52	255
[0096] 实施例 8	8	24.5	623	23.9	10000	5.91	259
实施例 9	9	18.9	353	13.1	10000	6.19	251
实施例 10	10	13.1	267	9.5	10000	5.95	257
实施例 11	3	60.6	376	14.5	1800	4.30	203
实施例 12	10	13.1	267	9.5	1800	5.3	268
实施例 13	5	46.6	314	12.2	30000	5.4	267
实施例 14	5	46.6	314	12.2	30000	5.4	275
比较例 1	11	10.0	265	9.8	10000	3.50	17
比较例 2	12	3.9	188	6.6	10000	2.23	7
比较例 3	13	3.7	296	10.0	10000	5.51	34
比较例 4	14	3.7	93	3.4	10000	2.03	7
比较例 5	13	3.7	296	10.0	1800	3.3	51

[0097] 如表1所示,确认到包含具有超过10nm的众数细孔径的多孔载体粒子的实施例的吸附材料粒子能够以显著高的吸附量吸附稀土元素。

[0098] 符号说明

[0099] 10-填充柱,11-柱主体部,12-连接部,13-柱填充剂。

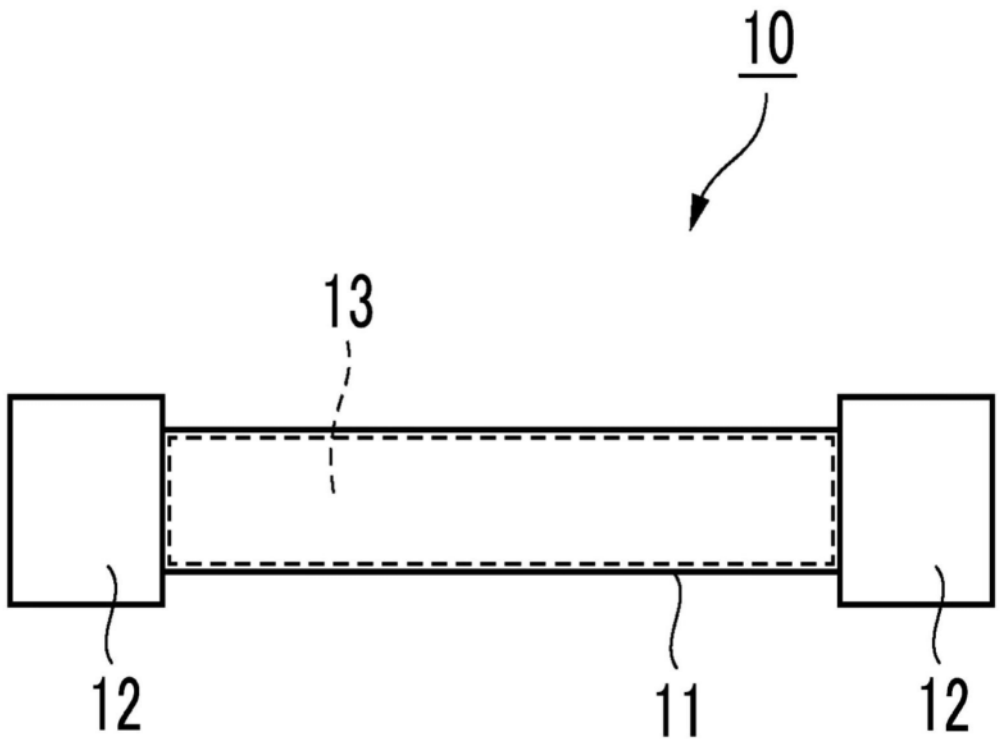


图1