(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 2 月 27 日(27.02.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/030218 A1

(51) 国際特許分類:
C22B 59/00 (2006.01) *C02F 1/64* (2006.01)
C02F 1/62 (2006.01) *C22B 3/24* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/071124

(22) 国際出願日: 2012 年 8 月 22 日(22.08.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 日立製作所 **(HITACHI, LTD.)** [JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目６番６号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐々木 洋 **(SASAKI Hiroshi)** [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目１番１号 株式会社 日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 山本 浩貴 **(YAMAMOTO Hiroki)** [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目１番１号 株式会社 日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 安田 俊夫 **(YASUDA Toshio)** [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目１番１号 株式会社 日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 井上 学, 外 **(INOUE Manabu** et al.); 〒1008220 東京都千代田区丸の内一丁目６番１号 株式会社 日立製作所内 Tokyo (JP).

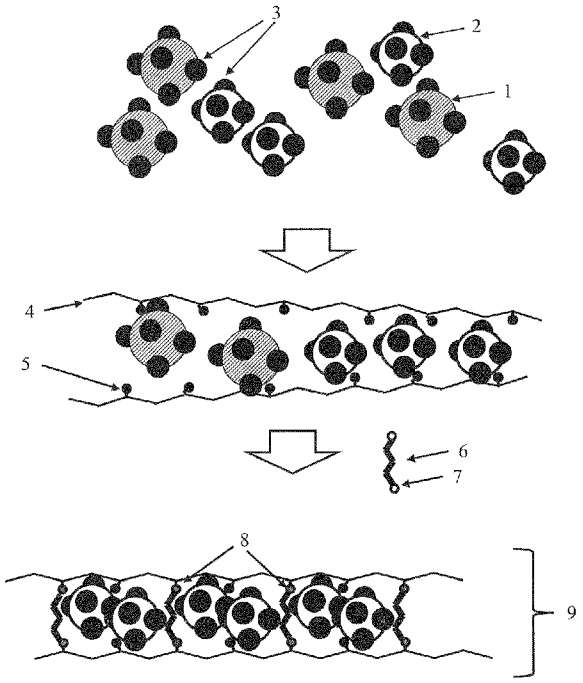
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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.

[続葉有]

(54) **Title**: FLOCCULANT, TRANSITION METAL SEPARATION METHOD, AND TRANSITION METAL SEPARATION DEVICE

(54) 発明の名称 : 凝集剤、遷移金属分離方法、遷移金属分離装置

[図1]



(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to improve the separation rate for specific transition metals. Provided is a flocculant that forms transition metal ions into aggregates by coordinate bonding, wherein the flocculant has a polymer with an amino group, and dicarboxylic acid or a dicarboxylate. Further provided is a transition metal separation method for aggregating and separating specific transition metal ions from an aqueous solution in which transition metal ions of a plurality of types are intermixed, wherein the method comprises the following: a first step in which, after a polymer with an amino group is added to the aqueous solution, dicarboxylic acid or a dicarboxylate is added thereto to form an aggregate; and a second step in which the aggregate and a dissolved component are separated from the aqueous solution.

(57) 要約: 特定の遷移金属の分離率を向上させる。 遷移金属イオンを配位結合により凝集物とする凝集剤において、アミノ基を有する高分子と、ジカルボン酸又はジカルボン酸塩とを有する。 また、複数種の遷移金属イオンが混在している水溶液から特定の遷移金属イオンを凝集させて分離する遷移金属分離方法において、前記水溶液にアミノ基を有する高分子を加えた後に、ジカルボン酸又はジカルボン酸塩を加えて凝集物を形成する第１工程と、前記水溶液から前記凝集物と溶解分とを分離する第２工程とを備える。

WO 2014/030218 A1

(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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 凝集剤、遷移金属分離方法、遷移金属分離装置

技術分野

[0001] 本発明は、凝集剤、遷移金属分離方法、遷移金属分離装置に関する。

背景技術

[0002] 世の中の多くの機器には複数の遷移金属が混合されて形成される種々のデバイスが搭載されている。その中には非常に希少、貴重な金属も有る。そこでそれらのみを分離し、回収する技術開発が近年活発に進められてきている。

[0003] 近年回収の検討がなされているものは磁石からのネオジム（Nd）、ディスプロシウム（Dy）である。これらを含んでいる磁石は磁気記録装置、或いはハイブリット車両等のモーター等に多く使われていており、保磁力を高めるため、或いは耐熱性を高めるためNd、或いはDyが添加されている。これ以外にも蛍光管の蛍光体として用いられている部材として、セリウム（Ce）、ユウロピウム（Eu）、テルビウム（Tb）も希少のため、回収が検討されている。

[0004] 特許文献１には、アミノ基を有する高分子と、酸性基を有する水溶性高分子とを有する凝集剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１１－１３２５７３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、上記特許文献の方法のように、先にアミノ基を有する高分子の水溶液を添加した後、酸性基を有する高分子を添加すると、多数のアミノ基を有するアミノ基を有する高分子と、多数の酸性基を有する酸性基を有する高分子が瞬時に遭遇するので、添加した付近のみで瞬時に不溶の凝集物を形成

し、容器全体に酸性基を有する高分子が広がれなくなる。つまり、容器の一部に存在する特定の遷移金属しか凝集物を形成できないという課題がある。

[0007] 本発明の目的は、特定の遷移金属の分離率を向上させることにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を達成するために、本発明は、遷移金属イオンを配位結合により凝集物とする凝集剤において、アミノ基を有する高分子と、ジカルボン酸又はジカルボン酸塩とを有することを特徴とする。

[0009] また、複数種の遷移金属イオンが混在している水溶液から特定の遷移金属イオンを凝集させて分離する遷移金属分離方法において、前記水溶液にアミノ基を有する高分子を加えた後に、ジカルボン酸又はジカルボン酸塩を加えて凝集物を形成する第１工程と、前記水溶液から前記凝集物と溶解分とを分離する第２工程とを備えることを特徴とする。

[0010] また、複数種の遷移金属イオンが混在している水溶液から特定の遷移金属イオンを凝集させて分離する遷移金属分離装置において、アミノ基を有する高分子の水溶液を含む第1のタンクと、ジカルボン酸又はジカルボン酸塩の水溶液を含む第２のタンクと、前記第1のタンクから配管を通って投入されるアミノ基を有する高分子の水溶液と、前記第2のタンクから配管を通って投入されるジカルボン酸又はジカルボン酸塩の水溶液と、前記複数種の遷移金属イオンが混在している水溶液とを混合して凝集物を形成する混合槽と、前記複数種の遷移金属イオンが混在している水溶液から前記凝集物と溶解分とを分離する分離機構とを備えることを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、特定の遷移金属の分離率を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の凝集工程の模式図である。

[図2]本発明の凝集工程の模式図である。

[図3]本発明の金属分離・回収のスキームである。

[図4]本発明の遷移金属分離・回収装置の模式図である。

[図5]本発明の遷移金属分離・回収装置の模式図である。

[図6]本発明の凝集剤で回収されるNd、Dyの割合である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、図面等を用いて、本発明の実施形態について説明する。ここでは、複数の遷移金属が混合している水溶液として、NdとDyが混合している水溶液を用いて説明する。また、大きなイオン半径の希土類をNd小さなイオン半径の希土類をDyとして説明する。これはこの2種類が多くの各種モータに用いられる磁石合金に含有しているためである。これ以外に例えば蛍光体で用いられるランタン（La）、セリウム（Ce）、ユウロピウム（Eu）、テルビウム（Tb）等でも同様の原理である。

[0014] （1）基本方法、原理

本発明のNdイオン、Dyイオンが混合している水溶液中からのDy回収の方法について、図１を用いて説明する。ここで各イオンの平均直径は、Ndイオンが2.32Å、Dyイオンが2.06Åと見積もられる。

[0015] なお、磁石合金を酸で溶解した場合、Nd、Dyとも3価のイオンの形になるため、本発明でもNdイオン、Dyイオンはどちらも3価のイオンを意味している。

[0016] （ｉ）凝集工程

複数の遷移金属イオンが混在している水溶液（ここではNdイオン1とDyイオン2の混合液であり、Ndイオン1とDyイオン2は数分子の水3が水和している）を撹拌中、この水溶液に水溶性のアミノ基を有する高分子4の水溶液を添加する。すると、アミノ基5の一部が遷移金属に配位結合する。次に、ジカルボン酸6の水溶液を添加する。すると、金属と配位していないアミノ基がジカルボン酸のカルボキシル基7とイオン結合してカルボン酸アンモニウム塩8を形成する。異なるアミノ基を有する高分子同士がジカルボン酸を介して分子間で架橋するので、水に不溶の凝集物9を形成する。この時、凝集物には特定の金属イオンが優先的にトラップする。この理由は後述する。

[0017] ここで、ジカルボン酸が水に溶解しにくい時は、水酸化ナトリウム等の塩基を加えてカルボキシル基をカルボン酸塩に変換することにより水に溶解し

やすくなる。ただ、加える水酸化ナトリウム等の塩基はカルボキシル基をカルボン酸塩に変換するのに必要なモル数添加する。加えすぎるとアミノ基を有する高分子同士のイオン結合が切れてしまうので加えすぎないよう調整する。

[0018] 形成した凝集物はアミノ基を有する高分子の間にジカルボン酸が架橋した構造になっている。架橋することにより形成される隙間には主にDyイオンがトラップされる。NdイオンはDyイオンより大きいのでこの隙間にはほとんど入れない。そのため凝集物中にはほとんど取り込まれない。ただし、図2に示すように、2組の架橋されたアミノ基を有する高分子の間でトラップされる可能性があるので、若干は凝集物中に取り込まれる。ただし、このNdイオンのトラップは分子間であるため、分子内でトラップされるDyイオンに比べると起こる確率は低い。そのため、凝集物にはイオンサイズの小さなDyイオンが主にトラップされる。

[0019] 即ち、本発明で複数種の遷移金属イオンが溶解している水溶液から、特定の遷移金属イオンを回収するという技術は、溶解している複数種の金属イオンのうちイオンサイズが小さなものを選択的に凝集物中に取り込む性質があることを利用している。

[0020] 架橋により凝集物を形成するためには、カルボキシル基が少なくとも２つ必要であるためジカルボン酸を用いる。ジカルボン酸の中でもアジピン酸が好ましい。アジピン酸はジカルボン酸を構成する２つのカルボキシル基の間に直鎖の炭化水素を有し、その炭素数は4個である。直鎖の炭素数が大きくなると、Ndイオンもトラップできる隙間になるので、Dyイオンのトラップの選択性が低下する。また直鎖の炭素数が小さくなると、Dyイオンも隙間に入れなくなり凝集による回収率が低下する。概ね炭素数が1～8個の場合はDyイオンを優先してトラップするがそれ以上大きくなるとNdイオンもかなりの割合トラップするようになり、結果的にDyの選択性が低下する。

[0021] なお、選択性をより高めるにはカルボキシル基間の直鎖の炭素数が2～6個にするのが好ましい。更に選択性を向上させるにはカルボキシル基間の直鎖

の炭素数が3～5個にするのがより好ましい。

[0022] 以上より、直鎖の炭素数は回収する金属イオンのサイズによって代える必要がある。例えばCeイオン（平均直径は2.5Å）とTbイオン（平均直径は2.08Å）が混在している水溶液の場合もNdイオンとDyイオンの混在している場合と同様ジカルボン酸のカルボキシル基間の直鎖の炭素数は3～5個が好適である。しかし、Ndイオン（平均直径は2.32Å）とFeイオン（三価の場合、平均直径は1.1Å）が混在している水溶液の場合、ジカルボン酸のカルボキシル基間の直鎖の炭素数を5～7個にすることで、Ndイオンが選択的にトラップされる。Feイオンは架橋で形成される隙間が広すぎてほとんどトラップされず、水溶液中に残る。こうして複数の遷移金属の混在している水溶液から特定の金属だけを選択的に回収することが可能になる。

[0023] アミノ基を有する高分子の添加量は回収する金属イオンの数で決まってくる。具体的には複数の遷移金属イオンの混在している水溶液から特定の金属を回収する際、回収する金属イオンの数のほぼ2倍量のアミノ基が加えられるようにアミノ基を有する高分子を添加するのが最も好適である。この比率の場合、アミノ基のうち1個が金属イオンと配位し、もう1個がジカルボン酸とイオン結合を形成するためと推定される。また回収率を高めるにはアミノ基がより多くなるように加える。これによりアミノ基が配位する金属イオンが増えるので回収率が高まる。但し狙った金属イオン以外のイオンも配位結合してトラップされるので分離率は低下する傾向がある。

[0024] アミノ基を有する高分子を添加した後に加えられるジカルボン酸の添加比率は、カルボキシル基数で見積ると、アミノ基を有する高分子のアミノ基数の1/2～1/10が好適である。これ以上添加すると回収する金属イオンと結合するアミノ基数が減るので回収率が低下する傾向がある。またこれ以上少なくすると、十分凝集せず、一部は複数の遷移金属イオンの混在している水溶液中に溶解するので、回収率が低下する傾向がある。

[0025] 凝集が生じるということは、異なる複数の分子のアミノ基とカルボキシル基の間でカルボン酸のアンモニウム塩構造を形成することであるから、複数

の遷移金属イオンの混在している水溶液のpH が極端に酸性、塩基性の場合、カルボン酸のアンモニウム塩構造が安定に存在できなくなってしまう。例えば複数の遷移金属イオンの混在している水溶液に塩酸を加えてpHが1以下の酸性にした場合、ジカルボン酸はカルボン酸塩がカルボキシル基になってしまう。

[0026] またアミノ基を有する高分子のアミノ基はアミンの塩酸塩構造になってしまう。こうして分子間のイオン結合による架橋が切断してしまうので凝集物は複数の遷移金属イオンの混在している水溶液中に溶解してしまう。一方複数の遷移金属イオンの混在している水溶液に水酸化ナトリウムを加えてpHが13以上の塩基性にした場合、ジカルボン酸はカルボン酸カルボン酸のナトリウム塩構造になってしまう。またアンモニウム塩構造を形成しているアミノ基を有する高分子のアミノ基はアミノ基に戻ってしまう。こうしてpHが1以下の場合と同様、分子間のイオン結合による架橋が切断してしまうので凝集物は複数の遷移金属イオンの混在している水溶液中に溶解してしまう。

[0027] アミノ基を有する高分子のアミノ基は弱塩基性で、ジカルボン酸のカルボキシル基は弱酸性であり、両者がイオン結合を形成しつつ、緩衝作用も示すので、これらを加えることで複数の遷移金属イオンの混在している水溶液のpHが大きく変化することは無い。そこで、複数の遷移金属イオンの混在している水溶液のpHを凝集前にある程度調整しておくことにより安定な凝集物を形成でき、高い分離率、及び回収率を維持することが可能となる。

[0028] 具体的には複数の遷移金属イオンの混在している水溶液のpHは3～7が好適である。凝集の際加えられるアミノ基を有する高分子のアミノ基、及びジカルボン酸のカルボキシル基の比率はアミノ基の方が大きいので、これらを加えることによりpHは若干塩基性にシフトする。そこで、この現象を考慮して、適正なpHは中性より若干酸性のpH3～7が理想値となる。

[0029] 架橋の際、仮にカルボキシル基が3個以上の高分子、例えばポリアクリル酸を用いると、架橋部分の多い構造が一瞬にして形成され、即座に凝集物が形成される。そのため、ポリアクリル酸のカルボキシル基がアミノ基を有する

高分子のアミノ基に遭遇する前に凝集してしまうため、遷移金属イオンの混在している水溶液全体に広がらない。しかし、架橋部分を最大でも2個しか形成できないジカルボン酸を使うことにより、瞬時の過剰な架橋が抑制できる。しかも金属イオンのサイズにフィットする分子間の隙間を形成するため、異なる希土類の混在した水溶液から、特定の金属イオンだけを選択的にトラップすることが可能となる。

[0030] （ii）凝集物を集める工程

上記工程で生じた凝集物は無数の小さな塊となって複数の遷移金属イオンの混在している水溶液中に漂っている。しかも、若干粘着性もある。そこで、これらを1つの塊に集める。1つの塊に集めることにより、ろ紙やメッシュを通して凝集物を回収する必要が無くなる。

ろ紙やメッシュを用いると、凝集物が付着するが、これは粘着性があるので回収しにくい。そこで、遠心分離により1つの塊にして、容器の隅に寄せ、複数の遷移金属イオンの混在している水溶液を吸引等で除去することにより、凝集物の回収が容易になる。

[0031] 1つの塊に集める方法としては、まず遠心分離による方法が挙げられる。これにより、凝集物は１つの塊となり、遠沈管の壁に付着する。遠沈管を傾けることにより、複数の遷移金属イオンの混在している水溶液を吸引で除去することが容易になる。

[0032] 他の方法として、凝集後の液を冷凍し、その後解凍する操作が挙げられる。液が冷凍する過程で、液自体が冷却され、凝集物の水に対する親和性が低下し、細かな凝集が集合し大きな凝集物の塊となっていく。その後、解凍すると大きな塊となった凝集物は撹拌等の振動を与えない限りその形状を維持する。

[0033] また凝集物を大きな塊にさせやすくするため、塩化ナトリウム等の無機塩を添加する方法も挙げられる。これは上記の遠心分離、或いは冷凍・解凍の方法に付随して行うものである。塩化ナトリウムを加えることにより、ある種の塩析の作用が発揮され、凝集物が1つの塊となりやすくなる。

塩化ナトリウム以外には硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化カリウム、硫酸カリウム、硝酸カリウム等が挙げられる。

[0034] （iii）凝集物溶解、再凝集工程

凝集物の中には分離回収された金属イオン（この場合は主にDyイオン）と凝集剤であるアミノ基を有する高分子とジカルボン酸とがイオン結合した状態のものが混在している。そこで、金属イオンのみを回収するため、凝集物溶解、及び再凝集を行う。

[0035] (a) 凝集物溶解

凝集物を溶解するため、無機の強酸を加える。具体的には塩酸か硝酸が好ましい。これらは加熱すると気化するので、加えすぎても凝集の系外に除くのが容易であるため好ましい。硫酸は硫酸イオンが2価なので、ジカルボン酸と同様、アミノ基を有する高分子に遭遇すると凝集物を形成する。本工程は凝集剤を除くのが目的なので硫酸は用いない。

[0036] (b) 再凝集

強酸を加えることにより凝集物を溶解すると、pHは2以下になる。この液を撹拌中、無機の強塩基の水溶液を少しずつ加える。するとpHが3付近になると凝集物が析出する。更強塩基の水溶液を加え続ける。するとpHが10以上になると凝集物が溶解する。更に強塩基の水溶液を加え続けると固体が析出する。これは遷移金属の水酸化物、具体的には主に水酸化ディスプロシウムである。これが完全に析出するまで強塩基の水溶液を加え続ける。

[0037] ここではディスプロシウムなので、pHが10以上になると水酸化物として析出してくるが、その他の希土類金属、例えばNd、TbなどもpHは9～11程度の弱塩基性になると水酸化物として析出するようになる。しかし金属イオンが鉄や銅等はpHが4～5程度でも水酸化物として析出するようになる。このpH領域は凝集剤も析出し始めている。しかし、凝集物はpHが10以上になると溶解するので、最終的に遷移金属の水酸化物のみが析出した状態になる。

[0038] 強塩基としては、安価で入手が容易なので水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物が好ましい。

[0039] 次に遠心分離等によって遷移金属の水酸化物を1つに集める。沈殿管中の水溶液を除き水酸化物が主成分の凝集物だけ残す。ここで水溶液中には強塩基、及びアミノ基を有する高分子とジカルボン酸塩が含まれている。よってこの操作で凝集剤であるアミノ基を有する高分子とジカルボン酸をほぼ除去する。

[0040] (a)と(b)が凝集物溶解、及び再凝集の工程であり、これを複数回繰り返すことにより、凝集物からアミノ基を有する高分子とジカルボン酸をほとんど除去し、純度の高い遷移金属の水酸化物を得ることができる。

[0041] (iv)凝集剤添加前工程

上記(iii)工程により得られた遷移金属の水酸化物に強酸を加えて、水酸化物を溶解する。溶解後はおおよそpHが1前後まで変化する。この後pHを約3～7程度まで強塩基添加により変化させると若干濁りが生じる。これは僅かに残った凝集剤成分である。これが生じた段階で強塩基添加を終了する。

[0042] この後、凝集剤成分であるアミノ基を有する高分子の水溶液、引き続きジカルボン酸、或いはジカルボン酸塩を添加し、凝集物を形成させる。以上、(i)～(iv)の工程を繰り返すことにより、ディスプロシウムの分離率が向上する。

[0043] (2)用いる凝集剤

(i)アミノ基を有する高分子

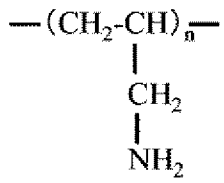
アミノ基を有する高分子としては同じ分子量中でアミノ基の割合が最も大きくなる点でポリエチレンイミンが好適である。またポリビニルアミン、ポリアリルアミンといった直鎖にアミノ基を有するタイプも比較的安価で水に溶解しやすいので好適である。キトサンは水に対する溶解性は低いが、かにの甲羅やえびの外骨格、カブトムシやゴキブリといった生物の外骨格の主成分であるキチンを加水分解することで得られるので、原料が生物由来という点で環境負荷が小さい特徴を持つ。ポリリシン、ポリアルギニンはアミノ酸由来で毒性も低い特徴がある。

[0044] アミノ基を有する高分子のアミノ基は単位体積あたりなるべく多くのアミ

ノ基を有する方が効率的である。具体的には、繰り返し基本単位が小さいほど、或いは繰り返し基本単位中になるべく多くのアミノ基を有する構造が好ましい。例えばポリエチレンイミンは、繰り返し基本単位がC_2H_4N、分子量は約43と小さいのでアミノ基を有する高分子の中では効率的である。またこれ以外ではポリアリルアミンのうちの幾つかの構造が挙げられる。

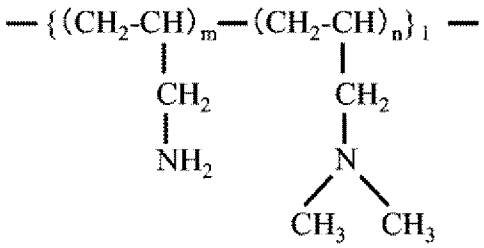
[0045] 例えば、下記化合物である。

[0046] [化1]



化合物1

[0047] [化2]



化合物2

[0048] 化合物1は繰り返し基本単位の分子量が約72であり、化合物2は異なる繰り返し単位であるが、片方は約72、もう一方が約100である。これ以外のアミノ基を有する高分子はピロール骨格やスルホニル部位等を有しているので、繰り返し基本単位の分子量は150～300前後もあるので、ポリエチレンイミンやポリアリルアミンのうち化合物1、2は好ましい。

[0049] アミノ基を有する高分子は平均分子量が大きくなると水溶液にしてもその粘度が高く、投入量管理、排水への投入操作の際扱いが難しくなる。具遺体

的にはポリエチレンイミンやポリアリルアミンといった汎用のアミノ基を有する高分子は平均分子量が100,000を超えると、20℃では10重量%の水溶液にしても粘度は1,000mPa・s以上になる。粘度が1,000mPa・s以上になると、ディスペンサ等の単位時間当たりの吐出量の小さい装置を使用することになる。また、仮に高粘度の液を大量に送れる装置を用いたとしても、高粘度の液を送る際のエネルギーは膨大であり、実用的では無い。そこで大量の液を吐出できるよう、できれば粘度はこれより下げたい。そこでアミノ基を有する高分子の平均分子量は100,000以下が好ましい。

[0050] 一方、平均分子量が大きい場合、凝集の際に、溶解分に残しておきたい金属種も一緒に凝集物に取り込まれる傾向がある。この傾向は平均分子量が25,000を超えると顕著になる。そのためアミノ基を有する高分子の平均分子量は25,000以下であることがより望ましい。

[0051] なお、凝集の際の凝集物へ極力取り込まれないようにするためにはなるべく低分子量のものが望まれるが、凝集を起こすには最低限、アミノ基が2個以上必要である。アミノ基を2個以上有する化合物で分子量が最も小さいのはエチレンジアミンであり、分子量は60である。シュウ酸は繰り返し基本単位がCH_2NH_2の高分子として考えることもできる。よって分子量の下限は60となる。

[0052] (ii)ジカルボン酸

ジカルボン酸は分子内に2個のカルボキシル基を有している。ジカルボン酸のカルボキシル基間は直鎖のアルキル鎖、分岐のアルキル鎖、シクロアルカン鎖、芳香環等がある。このうち直鎖のアルキル鎖の場合は、炭素数が1～8個が好適である。この間のジカルボン酸を選ぶことにより、イオンのサイズの小さな方を凝集物中に選択的にトラップすることが可能となる。これは図1に示すように凝集物内に形成される隙間のサイズが小さなサイズの遷移金属イオンをトラップするのに好適なサイズのためと推定される。

[0053] 炭素数が8個より大きくなると、隙間が大きくなるのでサイズによる選択性が低下する。また炭素数が0の場合は隙間が狭すぎて遷移金属イオンのトラップには狭くなってしまうため、選択性が下がったものと推定される。なお、

選択性をより高めたい場合は、炭素数が3～5のジカルボン酸を用いることが効果的である。

[0054] 分岐のアルキル鎖の場合は主鎖の炭素数が1～8個のジカルボン酸が好適である。これも凝集物内の隙間のサイズが炭素数が1～8個のジカルボン酸を使った場合にサイズが好適になるためと推定される。

[0055] シクロアルカン鎖の場合、カルボキシル基間の炭素数が1～8の場合が好適であり、これも上記アルキル鎖の場合と同じ理由と考えられる。

[0056] 芳香環の場合もカルボキシル基間の炭素数が1～8の場合が好適であり、これも上記アルキル鎖の場合と同じ理由と考えられる。

[0057] なお、ジカルボン酸うち水溶性が低い場合は酸性基の一部をアンモニウム塩構造、或いはナトリウム塩構造、カリウム塩構造にすることで水に対する溶解性を向上させることが可能である。一部をアンモニウム塩構造、或いはナトリウム塩構造、カリウム塩構造とした後、添加することでアミノ基を有する高分子と効率良くイオン結合を形成することが可能である。

[0058] (3) 用いる酸、塩基

(i) 酸

凝集物の溶解に用いる酸は通常の酸が使える。但し、酸性度の低い弱酸を用いた場合、凝集物の溶解には大量の酸が必要になるので、用いる酸は強酸が好適である。また酸性基を有する水溶性高分子と同様にカルボキシル基、スルホン酸基を有する酸を用いると、これらが凝集に影響を与えるので、これらの置換基を有する酸は好適では無い。むしろ用いる酸として好適なのは無機の強酸、例えば塩酸、硫酸、硝酸が好適である。

[0059] (ii) 塩基

凝集物形成に用いる塩基は通常の塩基が使える。但し、酸の場合と同様弱酸を用いると緩衝作用が発現するので、強塩基を用いる。具体的には無機の塩基、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好適である。なお、塩基としてアミノ基を有する高分子のみを加えて再凝集させても良い。

[0060] (4) 分離率、回収率向上のためのスキーム

本発明の凝集剤を用いて異なる遷移金属イオンとしてNdイオン、Dyイオンが混合している水溶液中からのDyを優先的に凝集物中に取り込むことでDyの回収率を向上させる方法について、図3を用いて説明する。

[0061] (a) 攪拌工程

初めに図3の（a）に示すようにNdイオン、Dyイオンが混合している水溶液10をシャッター付きフィルタ11が下部に設けられた遠沈管としても機能する容器12に投入する。撹拌機構13を稼働させ、容器内の水溶液を撹拌する。この状態でアミノ基を有する高分子4の水溶液を加え、次にジカルボン酸6の水溶液を加える。

[0062] (b) 凝集工程

すると、容器内に凝集物9が形成される。

[0063] (c) 遠心分離工程

次に遠心分離を行うことにより凝集物は容器の下部の端部に集まる。容器底のシャッター付きフィルタのシャッターを開放することで溶解分14が容器の外に排出され（c）のような状態となる。ここに酸の水溶液15を滴下する。

[0064] (d) (e) 凝集物の溶解・凝集工程

凝集物に酸の水溶液15を滴下すると、凝集物が溶解する。次に（d）に示すように塩基の水溶液16をpHが10以上になるよう加えると、主にDyの水酸化物17が形成される。この後、遠心分離を行い希土類の水酸化物を端部に集める。シャッター11を開け溶液成分を除くことにより希土類金属の水酸化物が得られる。

工程（ｄ）（e）を繰り返し行うことにより、凝集物から凝集剤をほぼ除くことが可能となる。

[0065] (f) 最終水洗工程

Dyイオンが所望の比率まで高まったら、精製水18を使って水酸化物を水洗する。

[0066] (g) 凝集物加熱工程

凝集物を大気中で加熱することにより、用いた凝集剤が熱分解し、最終的

にDy_2O_3が得られる。なお、これを磁石、モータとして再利用する場合は、これを還元しDyとした後、HDD用モータ、ハイブリット車のモータ等の磁石として用いることが可能となる。

[0067] (5) 装置の発明の形態1

次に、遷移金属を分離・回収に用いる装置について図4、5を用いて説明する。

なお、ここでは遷移金属イオンとしてNd、Dyの混合されている水溶液からDyを選択的に凝集し、回収する方法を記述する。この溶液の4に示す装置に投入前のpHは6.0である。

[0068] まず図4を使って説明する。初めに混合槽19内部にNd、及びDyのイオンが含まれている水溶液をポンプ20により、配管21を通って混合槽に投入する。この後撹拌羽根22を装着したオーバーヘッドスターラー23によって混合槽中の水溶液は凝集物が形成するまで攪拌され続ける。

[0069] 次に第1のタンク24からポンプ25を用いて、配管26を通ってアミノ基を有する高分子の水溶液が混合槽19に投入される。

次に第2のタンク27からポンプ28を用いて、配管29を通ってジカルボン酸、或いはジカルボン酸塩の水溶液を混合槽に投入する。

すると混合槽内でジカルボン酸又はジカルボン酸塩とアミノ基を有する高分子とからなる凝集物30が形成される。凝集物形成後、撹拌を停止する。

続いて、混合槽からオーバーヘッドスターラーを引き上げ、混合槽を沈殿管とする遠心分離操作を行う。

[0070] ここからは図5を用いて説明する。遠心分離を行うと、凝集物30は混合槽の下部の端部に集まる。この後、シャッター31を開くと、フィルタ32を通って混合槽から凝集物以外の液体（溶解分）が排出される。凝集物はフィルタでせき止められるため、混合槽からは排出されない。混合槽の液体成分が排出された後、シャッターを閉じる。凝集物と溶解分とを分離する分離機構としては、シャッターとフィルタで分離するものでも、遠心分離するものでもどちらでもよい。

[0071] 排出された溶解分はバルブ33を通って下部の回収槽34に入る。凝集物には主にDyイオンがトラップされるが、回収槽には主にNdイオンがトラップされる。

次に第3のタンク35からポンプ36を用いて、配管37を通って塩酸の水溶液を混合槽の凝集物に降りかける。これにより凝集物が溶解する。ここでは、引き上げておいたオーバーヘッドスターラーの羽根を混合槽に入れ、凝集物が溶解しやすいよう、撹拌する。

なお、ここでは塩酸を用いているが、同じ強酸の硝酸でもかまわない。硫酸の場合は一部の遷移金属の溶解性が低下するので、できれば、塩酸か硝酸を用いるのが好適である。

[0072] 次に第4のタンク38からポンプ39を用いて、配管40を通って水酸化ナトリウム水溶液を混合槽に投入すると、溶液が一度凝集するが、更に水酸化ナトリウム水溶液を加えることにより凝集物が溶解する。更に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、新たに凝集物30が生じる。これは遷移金属の水酸化物である。ここでは水酸化ナトリウムを用いているが、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物であればここでは使用可能である。

[0073] この状態で、混合槽からオーバーヘッドスターラーを引き上げ、混合槽を沈殿管とする遠心分離操作を行う。遠心分離を行うと、凝集物30は混合槽の下部の端部に集まる。この後、シャッター31を開くと、フィルタ32を通って混合槽から凝集物以外の液体（溶解分）が排出される。凝集物はフィルタでせき止められるため、混合槽からは排出されない。混合槽の液体成分が排出された後、シャッターを閉じる。

[0074] ここで回収槽34の代わりにバルブ33の下部には別の回収槽41を設置する。これには凝集剤の成分であるアミノ基を有する高分子、及びジカルボン酸、或いはジカルボン酸塩が回収される。上記操作で強塩基として水酸化ナトリウムを用いているので、ここでジカルボン酸、或いはジカルボン酸塩はナトリウム塩になっている。

[0075] ここで回収されたアミノ基を有する高分子、及びジカルボン酸、或いはジ

カルボン酸塩は、透析等でアミノ基を有する高分子と、ジカルボン酸或いはジカルボン酸塩に分離可能なので、ここで分離した両者は、再度凝集剤として遷移金属の分離回収に用いることができる。回収槽41の底面に透析膜42を設け、回収槽の下に、透析膜が触れるように水43を入れた容器44を設置する。これにより水の方にジカルボン酸、水酸化ナトリウム等が移動し、アミノ基を有する高分子は回収槽内に残る。水43を数回取りかえることにより、回収槽中にはアミノ基を有する高分子と水が残る。これを再度凝集で用いることは可能である。

[0076] 上記第3のタンクからポンプにより、配管を通って塩酸の水溶液を混合槽の凝集物に降りかけて凝集物を溶解させる工程から、水酸化ナトリウム水溶液を加えて、遷移金属の水酸化物を形成する工程を数回繰り返す。これにより凝集剤の成分であるアミノ基を有する高分子、及びジカルボン酸、或いはジカルボン酸塩が分離され、凝集剤成分のほとんど混入していない遷移金属の水酸化物が得られる。

[0077] なお、一連の工程が終了後、混合槽内部を洗浄するため、第5のタンク45からポンプ46により、配管47を通って精製水を投入する機構も設けておくことが好ましい。

[0078] 次に第1のタンクからポンプにより、配管を通ってアミノ基を有する高分子の水溶液を混合槽に投入し、引き続き第2のタンクからポンプにより、配管を通ってジカルボン酸、或いはジカルボン酸塩の水溶液を混合槽に投入して凝集物を形成する工程から、凝集剤成分のほとんど混入していない遷移金属の水酸化物が得られる工程までを数回繰り返すことにより、所望の遷移金属の水酸化物の純度が向上したものが得られる。ここではNdイオンとDyイオンの混在した水溶液を用いたので、Ndイオンに比べてイオンサイズの小さいDyイオンが凝集物中に選択的にトラップされ、数回の凝集剤による凝集工程を繰り返すことにより、高純度でDyの水酸化物、即ち高純度の水酸化ディスプロシウムが得られる。

[0079] こうして得られた酸化ディスプロシウムは酸素存在下で焙焼することによ

り酸化ディスプロシウムとなる。これを還元し、ディスプロシウムに変換した後、磁石等の製品に用いることが可能となる。

[0080] ところで、オーバーヘッドスターラーの撹拌羽根、混合槽、及び酸の水溶液の入っている第4のタンク、配管は内壁が酸に触れるので材質が金属の場合は腐食しやすい。特に酸として塩酸を用いた場合は顕著である。そこで、これら部材の内壁には有機の樹脂皮膜をコートすることにより、直接酸が接触することを防ぐことが好ましい。具体的には、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂等の熱可塑性樹脂をアセトン、2-ブタノン等の溶媒に溶解し、この液（塗料）を塗布後乾燥し、溶媒を揮発させることで製する。

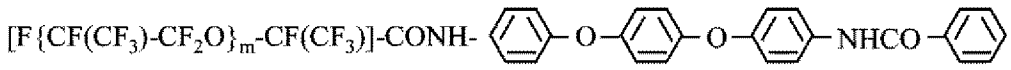
[0081] それ以外では、例えば汎用のエポキシ樹脂とフェノール樹脂或いはジアミン等の硬化剤を有機溶媒に溶解した液（塗料）を内壁に塗布後、加熱することにより、溶媒が揮発し、樹脂同士が熱硬化することにより皮膜を製することが可能である。混合槽がSUS、アルミ等の金属の場合はエポキシ樹脂とフェノール樹脂或いはジアミン等の硬化剤の組み合わせからなる樹脂が金属との密着性が高いので好適である。混合槽、タンク、配管等が耐酸性の高い樹脂製の場合も好適である。

[0082] 更に凝集物を回収する際、混合槽の内壁や、フィルタ表面に凝集物がこびりつき、回収に支障をきたす場合がある。そこで、これら凝集物がこびりつく可能性のある表面は表面エネルギーを低くしておくことが望ましい。具体的には水との接触角が90°以上が好適である。これは凝集物が形成する際、水分をかなり含有しているので、水を弾きやすい表面であれば凝集物も付着しにくくなるためである。これを達成するため、例えば分子中にシロキサン骨格を有するシリコーン化合物、或いは分子中にフッ素原子を多く含有するフッ素系化合物等、内壁を被覆する樹脂に対する相溶性が高く、且つ撥水性の高い材料を塗料に混合することで達成することが可能となる。

[0083] ところで、我々が上記樹脂（ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂エポキシ樹脂とフェノール樹脂或いはジアミン等を硬化した樹脂）に添加した化合物は下記化合物3～13であり、これらを塗料中の樹脂に対して2～5重量%添加

して製膜した膜の水との接触角は皆100°以上と高く、接触角が90°程度の表面に比べて凝集物の付着量は極めて少なく、目視ではほとんど付着が見られなかった。

[0084] [化3]



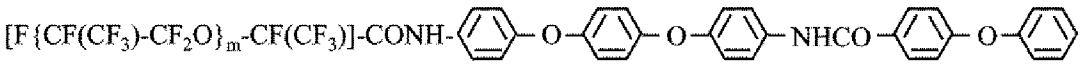
化合物3

[0085] [化4]



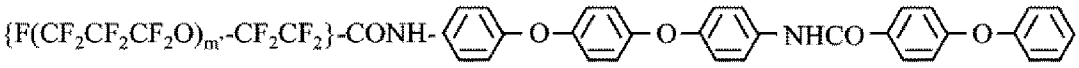
化合物4

[0086] [化5]



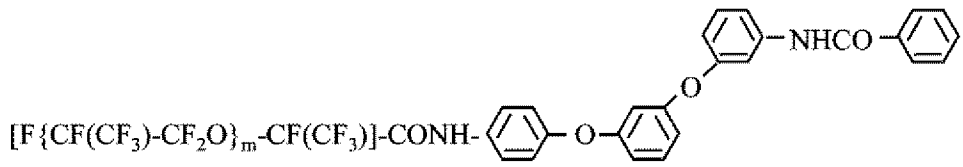
化合物5

[0087] [化6]



化合物6

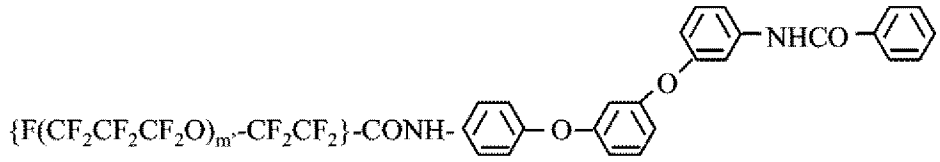
[0088] [化7]



化合物7

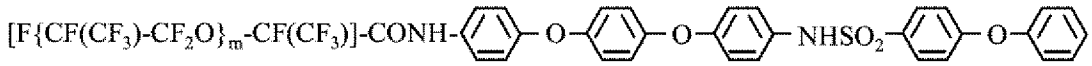
[0089]

[化8]



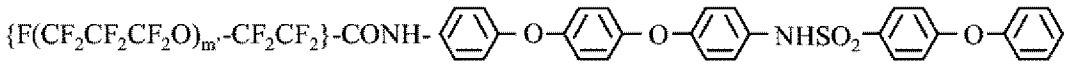
化合物8

[0090] [化9]



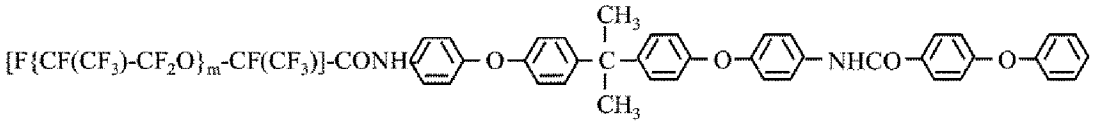
化合物9

[0091] [化10]



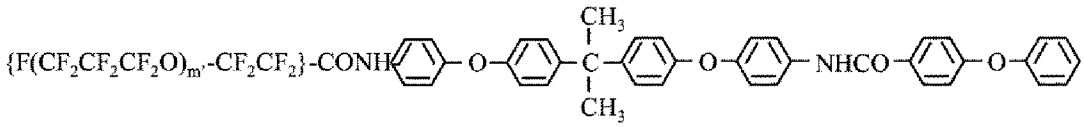
化合物10

[0092] [化11]



化合物11

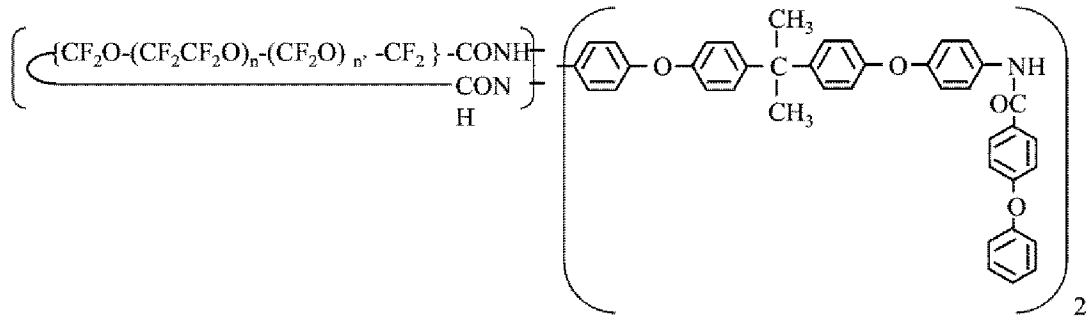
[0093] [化12]



化合物12

[0094]

[化13]



化合物13

[0095] これら化合物の含フッ素鎖はパーフルオロポリエーテル鎖と呼ばれ、いずれの化合物でもパーフルオロポリエーテル鎖の平均分子量は1500～3000が好適であった。これより平均分子量が小さい場合は撥水性が低く、また平均分子量が大きい場合は樹脂に対する相溶性が低く、塗料を静置すると次第に溶媒と分離し、底に溜まるようになる。そのため化合物1～11のパーフルオロポリエーテル鎖の平均分子量は1500～3000が好適である。

[0096] 接触角が高いほど凝集物の付着は抑制されるので好ましいが、化合物1～11を使わなくとも樹脂膜表面の水との接触角が90°以上になるものであれば特に限定は無い。

[0097] 本発明の実施例を以下に示す。

実施例 1

[0098] 初めにネオジム（Nd）、ディスプロシウム（Dy）の混在した水溶液からDyを分離回収する検討を示す。Nd、Dyとも3価で水和水がNd、及びDyイオン1個に対して8個の場合、イオンの直径はNdが2.24Å、Dyが2.06Åである。そのため、主に凝集物に取り込まれるのはイオンの直径の小さなDyの方である。

[0099] 塩化ネオジム（$NdCl_3$）、塩化ディスプロシウム（$DyCl_3$）を水に溶解した水溶液を調製する。その際、Nd、Dyの濃度がどちらも5000ppmとなるよう調整する。溶液の比重が1.0と近似した場合、Nd、Dyのモル濃度はそれぞれ34.66mmol／l、及び30.77mmol／lとなる。

[0100] この水溶液100ｇ（希土類金属イオン数は6.54mmol）を図4、5に示す装置の混合槽に入れ撹拌中、第1のタンクからアミノ基を有する水溶性の高分子として化合物1の10重量％水溶液を9.418ｇ（繰り返し単位数は13.1mmol）を添加する。更に第2のタンクからジカルボン酸の水溶液としてアジピン酸の10重量％水溶液を0.955ｇ（繰り返し単位数は1.31mmol）を添加する。

[0101] アジピン酸水溶液添加後、白い凝集物が発生する。ろ液、及び洗浄液、凝集物を分析したところ、ろ液、及び洗浄液には主にNdイオンが含まれている。一方、凝集物には主にDyイオンが含まれている。凝集物を塩酸で溶解し、Inducutively Coupled Plasma法（誘導結合プラズマ法）によりNd、Dyの比率を測定すると、それぞれ約30重量％、約98重量％であった。また溶解分を調べると、Ndが約3500ppm、Dyが約100ppmであった。以上より、一度の凝集により、溶液中の希土類のうちDyイオンを約98重量％、Ndイオンを約30重量％凝集物内に取り込むことになる。

[0102] Dyイオンの分離率を、凝集物に取り込まれたDyイオン／凝集物に取り込まれたDyイオンとNdイオンの和で表すと、その分離率は、76.6％となる。

[0103] ここから凝集物の溶解、及び再凝集の工程を記述する。まず1000rpmで15分間遠心分離を行い、凝集物を混合槽の底面の端部に集める。その後混合槽の底面のシャッターを開き、溶液分を混合槽から排出する。シャッターを閉めた後、凝集物に18重量％の塩酸水溶液を滴下すると、凝集物が次第に溶解する。凝集物が完全に溶解した時点で滴下を終了する。

[0104] 次にこの液を撹拌しつつ、20重量％の水酸化ナトリウム水溶液を滴下する。すると、凝集物が形成し、その後溶解する。更に滴下を続けると再び凝集物が析出する。これは主成分がディスプロシウムの水酸化物である。凝集物がの析出がほぼ終了したら、混合槽のシャッターを開け、溶液分を排出する。

[0105] 上記18重量％の塩酸水溶液を滴下する工程から混合槽のシャッターを開け、溶液分を排出する工程までを数回繰り返す。

これにより、凝集剤成分である化合物1、及びアジピン酸がほとんど除去され

る。ここまでが凝集剤を加える凝集工程の1回分である。

[0106] なお、ここで排出した溶液分は底面が透析膜になっている回収槽に集められる。回収槽は水を入れた容器に、透析膜が接するように設置する。容器内の水を撹拌しながら、1時間ごとに水を交換する。こうして10時間後、透析膜中からアジピン酸や水酸化ナトリウムがほとんど抜け、化合物1のみが濃縮された形で残る。これを回収し、濃度を調整して、第1のタンクに戻す。回収された化合物1は再度凝集時に用いる。

[0107] 次に2度目の凝集剤を加える凝集工程に移る前の工程（凝集前工程）を記述する。凝集物に18重量%の塩酸水溶液を凝集物が完全に溶解するまで加える。更に撹拌中20重量%の水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、凝集物が生成し始めたら、滴下を中止する。ここまでが凝集前工程である。

[0108] この後、再び第1のタンクから化合物1の水溶液、第2のタンクからアジピン酸の水溶液を加えて2度目の凝集剤添加による凝集を行わせる。

[0109] 2度目の凝集を行うとDyイオンの分離率は91.4%となった。4度目の凝集を行うとDyイオンの分離率は99.1%となった。またDyイオンの回収率は92%であった。これを焙焼し酸化ディスプロシウムに変換し、還元することによりディスプロシウムを得た。

[0110] 以上より、NdイオンとDyイオンの混在している溶液からDyを選択的に分離・回収することが可能となった。

実施例 2

[0111] 次にセリウム（Ce）、テルビウム（Tb）の混在する水溶液から、Tbを分離回収する検討を記す。Ce、Tbとも3価で水和水がCe、及びTbイオン1個に対して8個の場合、イオンの直径はCeが2.28Å、Tbが2.08Åである。そのため、主に凝集物に取り込まれるのはイオンの直径の小さなTbの方である。

[0112] 実施例1で用いた塩化ネオジム（$NdCl_3$）、塩化ディスプロシウム（$DyCl_3$）を水に溶解した水溶液の代わりに、塩化セリウム（$CeCl_3$）、塩化テルビウム（$TbCl_3$）を水に溶解した水溶液を調製する。その際、Ce、Tbの濃度がどちらも5000ppmとなるよう調整する。

[0113] この水溶液を用いて実施例1と同様の凝集実験を行い、凝集物中のCe、Ｔｂの比率を測定すると、それぞれ約30重量％、約98重量％であった。また溶解分を調べると、Ceが約3500ppm、Tbが約100ppmであった。以上より、一度の凝集により、溶液中の希土類のうちTbイオンを約98重量％、Ceイオンを約30重量％凝集物内に取り込むことになる。

Tbイオンの分離率は、76.6％となる。

[0114] 2度目の凝集を行うとTbイオンの分離率は91％となった。4度目の凝集を行うとTbイオンの分離率は99％となった。またTbイオンの回収率は90％であった。これを焙焼し酸化テルビウムに変換し、還元することによりテルビウムを得た。

[0115] 以上より、CeイオンとTbイオンの混在している溶液からTbを選択的に分離・回収することが可能となった。

実施例 3

[0116] ジカルボン酸としてアジピン酸以外のカルボキシル基間が直鎖の炭化水素鎖であるジカルボン酸を用いる以外は実施例1と同様にして、1回凝集後のNdイオン、Dyイオンの凝集物へのトラップ率を調べた。結果を図6に示す。

[0117] 炭化水素鎖の炭素数が0～10個のジカルボン酸を用いたところ、炭素数1～8のジカルボン酸を用いた場合にNdトラップ率が低く、且つDyトラップ率が高いことが判った。特に炭素数3～5のジカルボン酸を用いた場合にNdトラップ率がかなり低くなり、且つDyトラップ率が特に高いことが判った。

[0118] 以上より凝集に用いるジカルボン酸は直鎖の炭化水素鎖で且つ、炭化水素鎖の炭素数が1～8個が好ましく、炭素数が3～5個が更に好ましいことが判った。

符号の説明

[0119] 1…Ndイオン

2…Dyイオン

3…水

4…アミノ基を有する高分子

5…アミノ基

6…ジカルボン酸

7…カルボキシル基

8…カルボン酸アンモニウム塩

9…凝集物

10…Ndイオン、Dyイオンが混合している水溶液

11…シャッター付きフィルタ

12…容器

13…撹拌機構

14…溶解分

15…酸の水溶液

16…塩基の水溶液

17…Dyの水酸化物

18…精製水

19…混合槽

20…ポンプ

21…配管

22…撹拌羽根

23…オーバーヘッドスターラー

24…第1のタンク

25…ポンプ

26…配管

27…第2のタンク

28…ポンプ

29…配管

30…凝集物

31…シャッター

32…フィルタ

33…バルブ

34…回収槽

35…第3のタンク

36…ポンプ

37…配管

38…第4のタンク

39…ポンプ

40…配管

41…回収槽

42…透析膜

43…水

44…容器

45…第5のタンク

46…ポンプ

47…配管

請求の範囲

［請求項1］ 遷移金属イオンを配位結合により凝集物とする凝集剤において、

アミノ基を有する高分子と、

ジカルボン酸又はジカルボン酸塩とを有することを特徴とする凝集剤。

［請求項2］ 請求項１において、前記ジカルボン酸を構成する２つのカルボキシル基間の構造又は前記ジカルボン酸塩を構成する２つのカルボン酸塩間の構造が、直鎖又は分岐の炭化水素鎖或いは環状炭化水素を有し、前記炭化水素鎖又は環状炭化水素の炭素数が１～８であることを特徴とする凝集剤。

［請求項3］ 請求項１において、前記ジカルボン酸塩を構成する２つのカルボン酸塩間の構造が、ベンゼン環であることを特徴とする凝集剤。

［請求項4］ 請求項１において、前記ジカルボン酸がアジピン酸であることを特徴とする凝集剤。

［請求項5］ 請求項１において、前記ジカルボン酸塩がアジピン酸塩であることを特徴とする凝集剤。

［請求項6］ 複数種の遷移金属イオンが混在している水溶液から特定の遷移金属イオンを凝集させて分離する遷移金属分離方法において、

前記水溶液にアミノ基を有する高分子を加えた後に、ジカルボン酸又はジカルボン酸塩を加えて凝集物を形成する第１工程と、

前記水溶液から前記凝集物と溶解分とを分離する第２工程とを備えることを特徴とする遷移金属分離方法。

［請求項7］ 請求項６において、前記アミノ基を有する高分子のアミノ基の数をＢ、前記ジカルボン酸中のカルボキシル基の数又は前記ジカルボン酸塩中のカルボン酸塩の数をＡとするときに、Ａ：Ｂ＝１：３～１０であることを特徴とする遷移金属分離方法。

［請求項8］ 請求項６において、前記水溶液にアミノ基を有する高分子を加える前に、前記水溶液のｐＨを３～７に制御することを特徴とする遷移金

属分離方法。

[請求項9] 請求項６において、前記第１工程と前記第２工程とを複数回繰り返すことを特徴とする遷移金属分離方法。

[請求項10] 請求項６において、前記第２工程により分離した前記凝集物に酸を加えて溶解する第３工程と、

塩基を加えて水に難溶の遷移金属の水酸化物を析出させる第４工程と、

前記水酸化物を遠心分離する第５工程とを備えることを特徴とする遷移金属分離方法。

[請求項11] 請求項１０において、前記第１工程から前記第５工程を複数回繰り返すことを特徴とする遷移金属分離方法。

[請求項12] 請求項１０において、前記酸が塩酸であり、前記塩基が水酸化ナトリウムであることを特徴とする遷移金属分離方法。

[請求項13] 請求項１０において、前記第５工程により分離した前記溶解分から透析によりアミノ基を有する高分子を回収する第６工程と、

前記第６工程により回収した前記アミノ基を有する高分子を前記水溶液に加える第７工程とを備えることを特徴とする遷移金属分離方法。

[請求項14] 複数種の遷移金属イオンが混在している水溶液から特定の遷移金属イオンを凝集させて分離する遷移金属分離装置において、

アミノ基を有する高分子の水溶液を含む第1のタンクと、

ジカルボン酸又はジカルボン酸塩の水溶液を含む第２のタンクと、

前記第1のタンクから配管を通って投入されるアミノ基を有する高分子の水溶液と、前記第2のタンクから配管を通って投入されるジカルボン酸又はジカルボン酸塩の水溶液と、前記複数種の遷移金属イオンが混在している水溶液とを混合して凝集物を形成する混合槽と、

前記複数種の遷移金属イオンが混在している水溶液から前記凝集物と溶解分とを分離する分離機構とを備えることを特徴とする遷移金属

分離装置。

［請求項15］ 請求項１４において、前記溶解分が溜められる回収槽と、前記回収槽に設けられ前記溶解分から前記アミノ基を有する高分子の水溶液を分離する透析膜とを備えることを特徴とする遷移金属分離装置。

[図1]

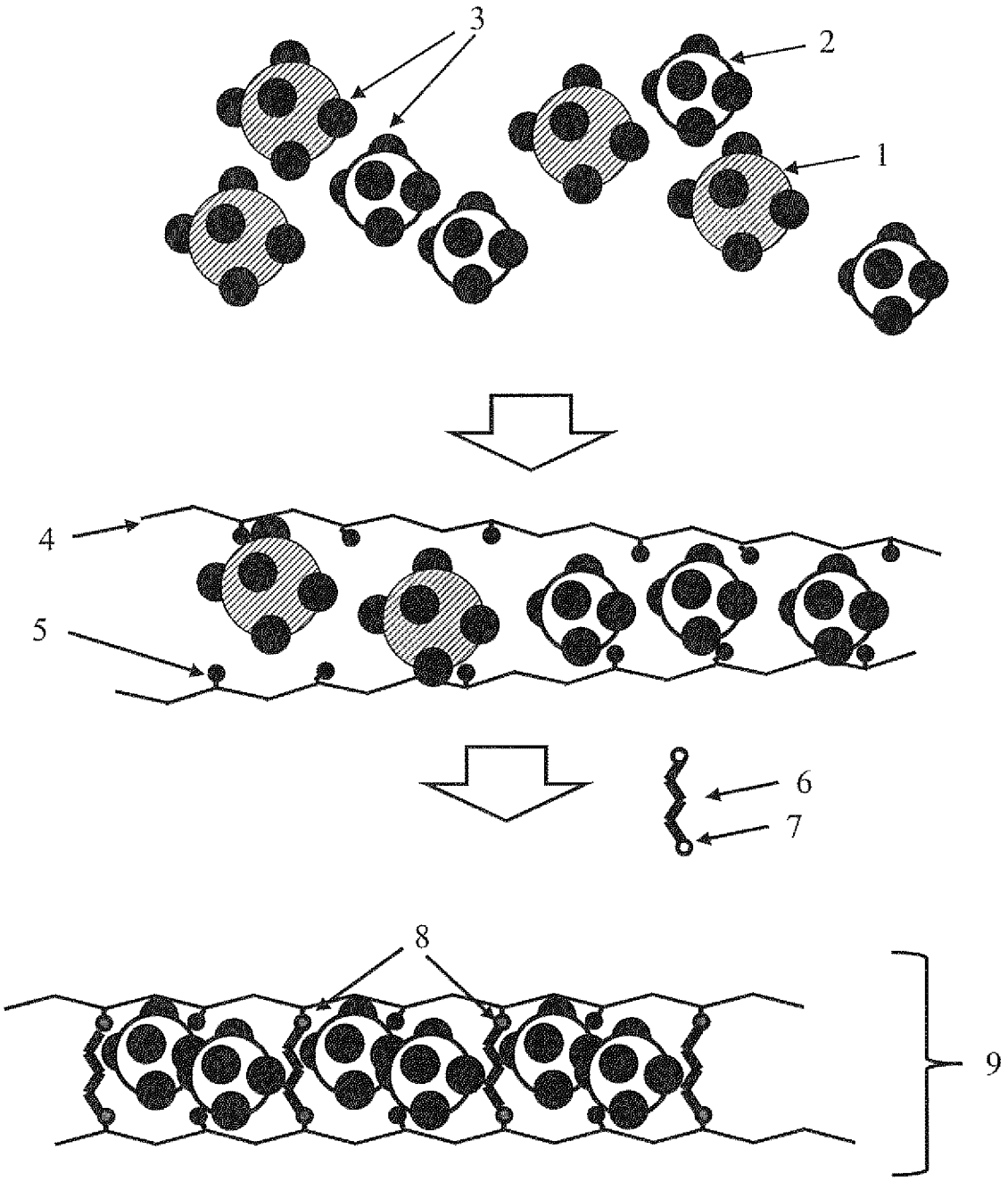


図1

[図2]

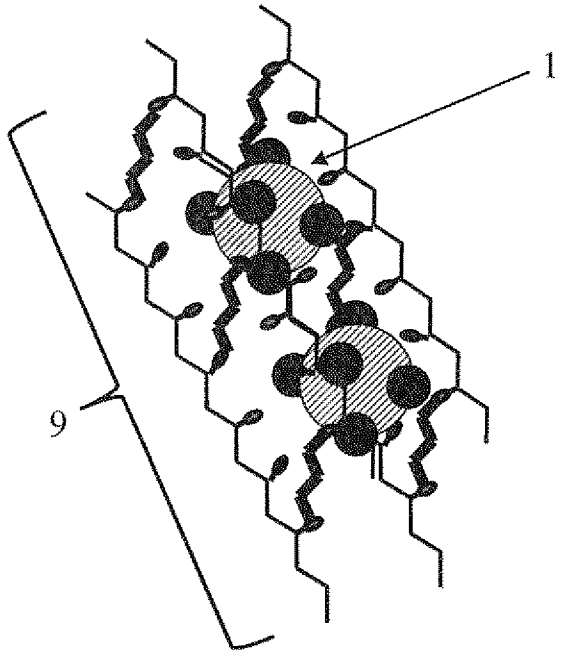


図2

[図3]

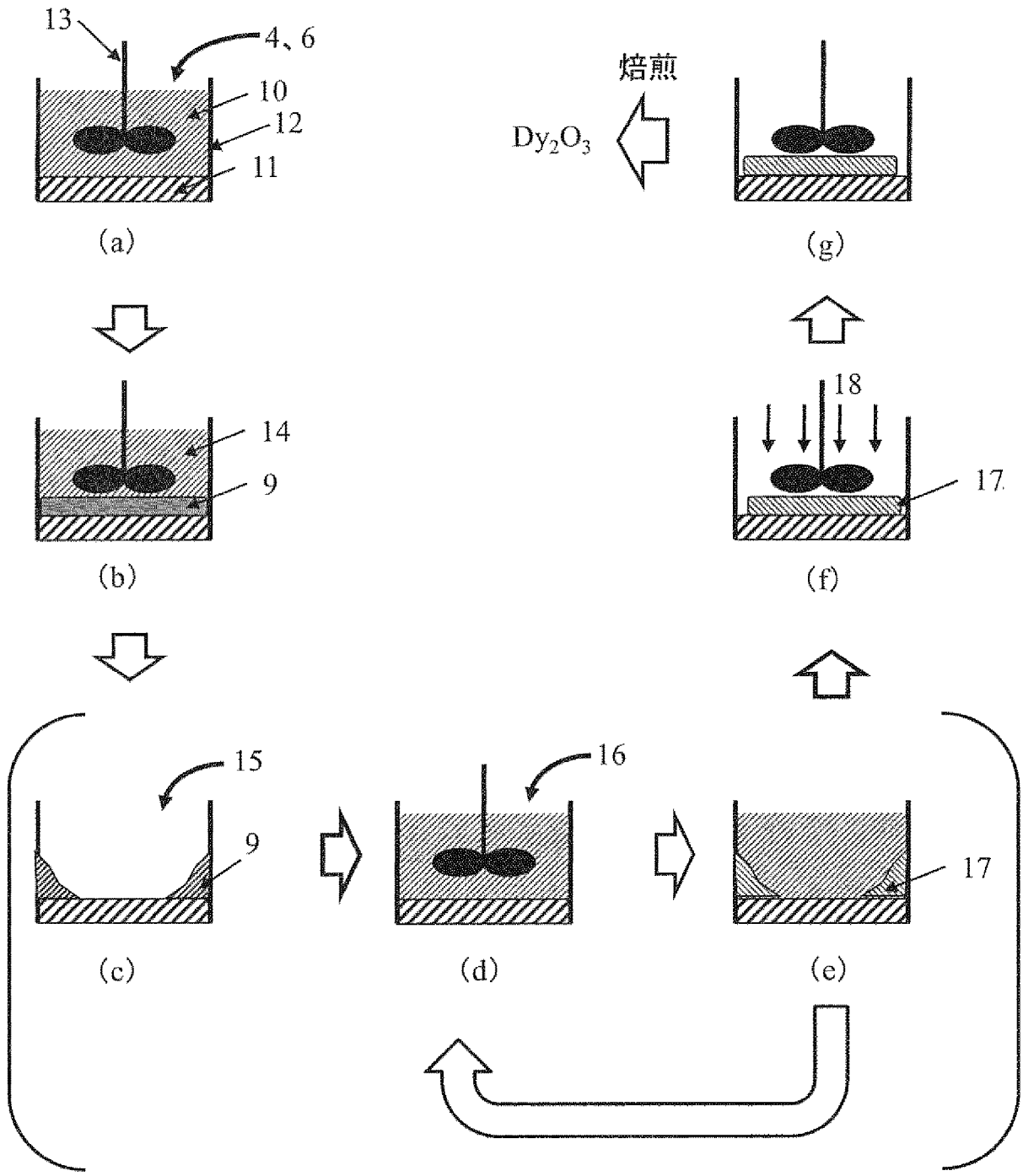


図3

[図4]

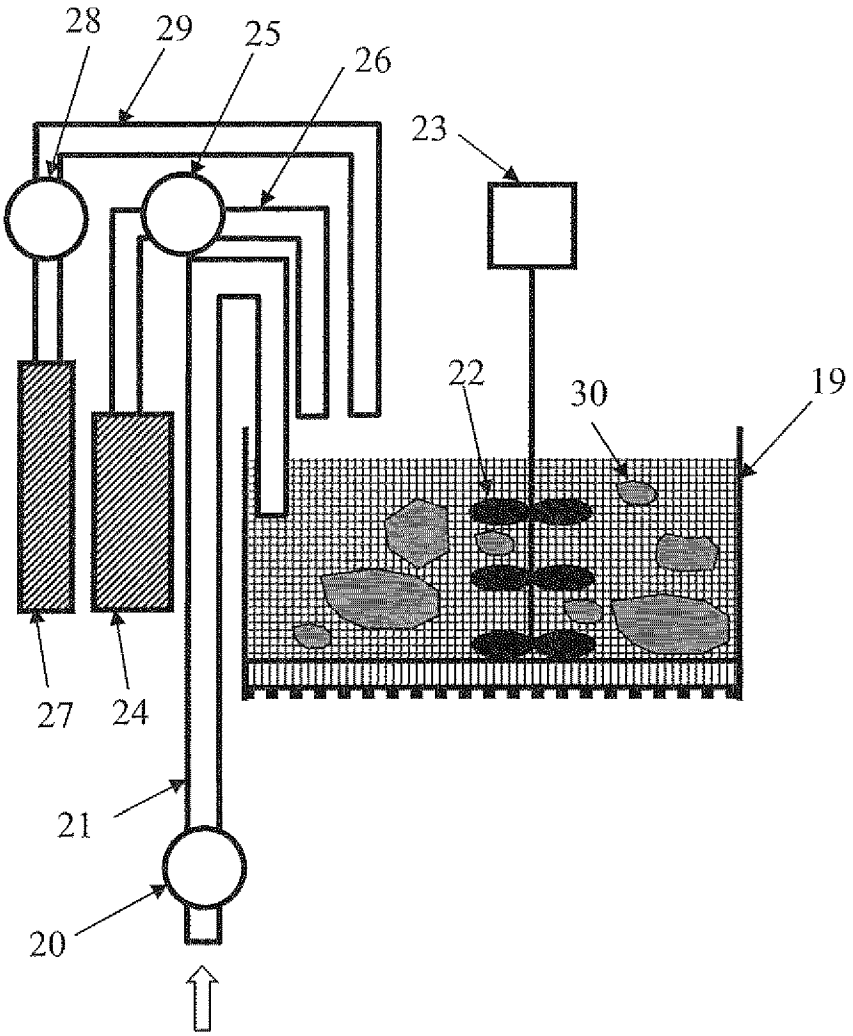


図4

[図5]

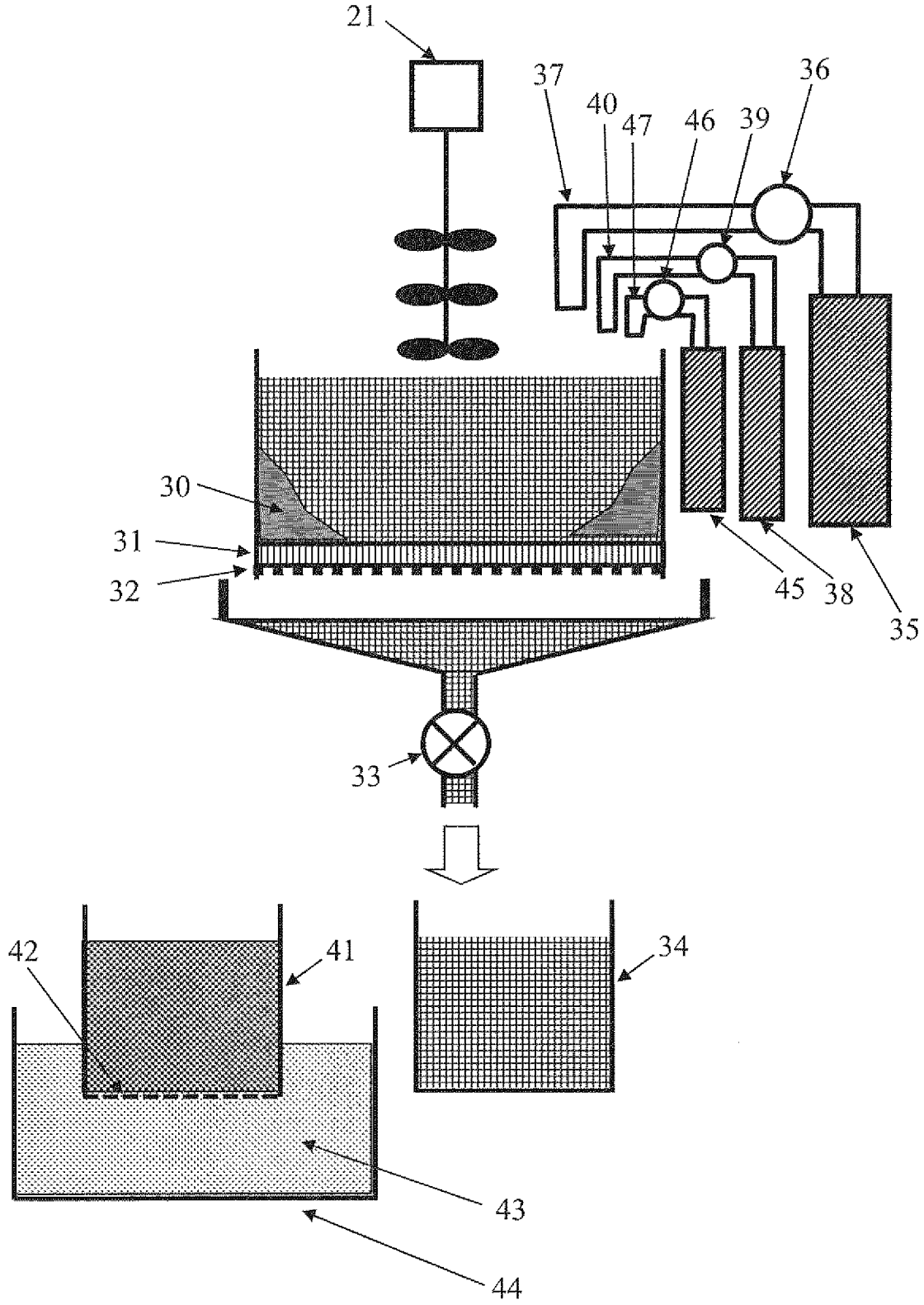


図5

[図6]

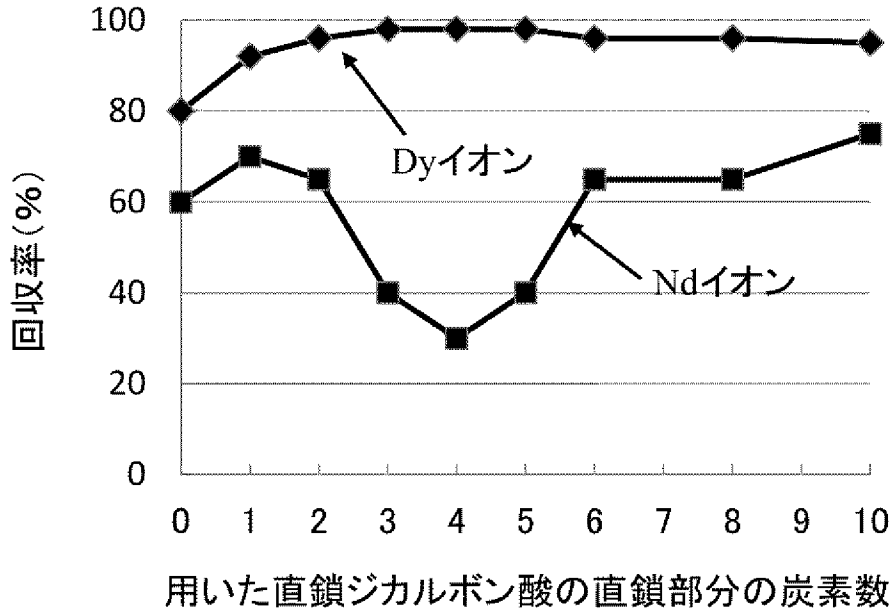

100
80
60
40
20
0
回収率（%）
Dyイオン
Ndイオン
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
用いた直鎖ジカルボン酸の直鎖部分の炭素数

図6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/071124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22B59/00(2006.01)i, *C02F1/62*(2006.01)i, *C02F1/64*(2006.01)i, *C22B3/24*(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, C02F1/62, C02F1/64, C22B3/24

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 2011-132573 A (Hitachi, Ltd.), 07 July 2011 (07.07.2011), entire text & WO 2011/077961 A1	1-15
A	JP 2012-30139 A (Hitachi, Ltd.), 16 February 2012 (16.02.2012), entire text & CN 102345022 A	1-15
A	JP 2011-88047 A (Nippon Filcon Co., Ltd.), 06 May 2011 (06.05.2011), entire text (Family: none)	1-15

☐ 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	Date of mailing of the international search report
07 November, 2012 (07.11.12)	20 November, 2012 (20.11.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０７１１２４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C22B59/00(2006.01)i, C02F1/62(2006.01)i, C02F1/64(2006.01)i, C22B3/24(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C22B59/00, C02F1/62, C02F1/64, C22B3/24

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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
A	JP 2011-132573 A (株式会社日立製作所) 2011.07.07, 全文 & WO 2011/077961 A1	1-15
A	JP 2012-30139 A (株式会社日立製作所) 2012.02.16, 全文 & CN 102345022 A	1-15
A	JP 2011-88047 A (日本フイルコン株式会社) 2011.05.06, 全文 (ファミリーなし)	1-15

☐　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 ０７．１１．２０１２	国際調査報告の発送日 ２０．１１．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　４Ｅ　４１４２ 池ノ谷　秀行 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５