



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107002175 B

(45)授权公告日 2019.09.03

(21)申请号 201580052020.6

(22)申请日 2015.09.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107002175 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(30)优先权数据
2014-194202 2014.09.24 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.03.24

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/076960 2015.09.24

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/047700 JA 2016.03.31

(73)专利权人 日东电工株式会社
地址 日本大阪府

(72)发明人 村木勇三 樋口浩之 西川原正也
尾形刚志 成田弘一 田中幹也

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
G22B 59/00(2006.01)
B01D 15/00(2006.01)
B01J 20/26(2006.01)
B01J 20/34(2006.01)
G22B 3/24(2006.01)
G22B 7/00(2006.01)

(56)对比文件
JP 特开2014-148738 A,2014.08.21,
CN 102851501 A,2013.01.02,
CN 1327926 C,2007.07.25,
Takesshi Ogata et al.Immobilization of
Diglycol Amic Acid on Silica Gel for
Selective Recovery of Rare Earth
Elements.《Chemistry Letters》.2014,第1414-
1416页.

审查员 杨文昭

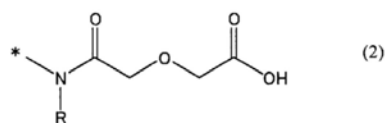
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

稀土类元素的吸附分离材料

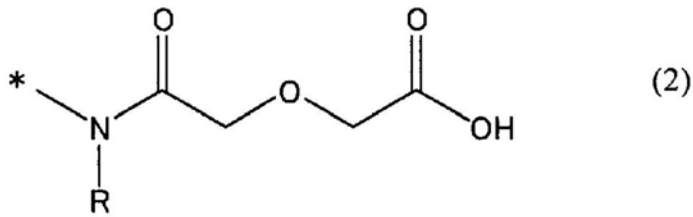
(57)摘要

本发明的目的是提供能够选择性吸附稀土类元素、使用简单化的装置和操作而显示优异的吸附和回收性能的吸附分离材料。该吸附分离材料选择性回收水溶液中溶解的稀土类元素,其中由以下通式(2)表示的二甘醇酰胺酸型配体中的至少一种通过接枝聚合而结合至高分子基材。(式(2)中:R表示氢原子,C1-3烷基,C1-3亚烷基,C1-2酰基,或醛基;并且*表示键)。



1. 一种吸附分离材料,其用于选择性回收水溶液中溶解的稀土类元素,其中由以下通式(2)表示的二甘醇酰胺酸型配体中的至少一种通过接枝聚合而结合至高分子基材:

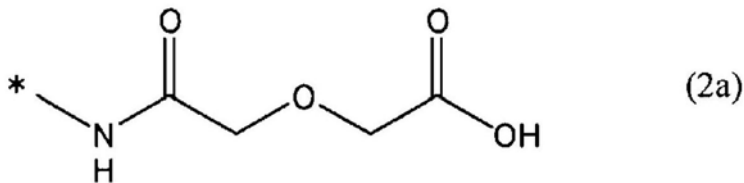
[化学式1]



式(2)中,R表示氢原子,碳数为1至3的烷基,碳数为1至2的酰基,或醛基,并且*表示键,其中所述高分子基材由选自由聚烯烃系树脂、非水溶性乙烯醇系树脂、聚酰胺系树脂和纤维素系树脂组成的组中的至少一种形成。

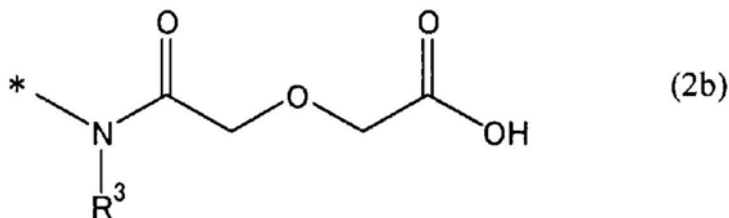
2. 根据权利要求1所述的吸附分离材料,其中由以下通式(2a)表示的仲酰胺和由以下通式(2b)表示的叔酰胺均结合至所述高分子基材:

[化学式2]



式(2a)中,*表示键;和

[化学式3]



式(2b)中, R^3 表示碳数为1至3的烷基,碳数为1至2的酰基,或醛基,并且*表示键。

3. 根据权利要求1或2所述的吸附分离材料,其中所述高分子基材是选自由无纺布、织物、无孔膜、无孔片、多孔膜、多孔片、中空纤维膜、纱线和珠粒组成的组中的至少一种。

4. 一种稀土类元素的吸附脱附方法,其包括:

吸附步骤:使含有稀土类元素的水溶液与根据权利要求1至3任一项所述的吸附分离材料接触,以使所述稀土类元素吸附至所述吸附分离材料;和

回收步骤:使吸附了所述稀土类元素的所述吸附分离材料与酸水溶液接触,以回收所述稀土类元素且使所述吸附分离材料再生。

稀土类元素的吸附分离材料

技术领域

[0001] 本发明涉及用于收集和回收稀土类元素的吸附分离材料及其制造方法。

背景技术

[0002] 稀土类元素是用于改善诸如蓄电池、发光二极管或磁体等电子产品的性能所必要的基本材料,并且在广泛的工业领域中使用。关于稀土类元素的供给现状,因为产出国十分有限,因而这些资源的危机已经突出,价格缺乏稳定性,并且在不远的将来需求预期超过供给。出于这些原因,已进行了许多尝试以减少稀土类元素的使用量和开发替代品。与此同时,还要求从低品质的天然矿物资源中回收稀土类元素,或者使稀土类元素从产品制造期间产生的过程内废料中或者从由城市中收集的诸如电子和电气用品等废物中再生(循环)。

[0003] 关于从低品质的天然矿物资源或废物中回收稀土类元素的工艺,有从含有高浓度的例如贱金属等金属的离子的水溶液中选择性分离和回收稀释的稀土类元素离子的方法。

[0004] 作为分离和回收稀土类元素离子的方法,使用萃取剂等的溶剂萃取法(液-液萃取法)和使用离子交换树脂等的柱提取法(固-液提取法)等是已知的。溶剂萃取法是以下方法:其中使包含含有要分离的金属元素的水溶液的水相与包含用于萃取特定金属元素的萃取剂和用于稀释萃取剂的有机溶剂的有机相接触,从而用萃取剂萃取特定的金属元素,由此分离特定的金属元素。

[0005] 在溶剂萃取法或柱提取法中,使用对稀土类元素离子的萃取能力或吸附能力优异的分剂,并且选择性萃取或吸附稀土类元素离子。

[0006] 已知的是,包含羧基的二甘醇酰胺酸(diglycolamic acid) (DGAA) 骨架($>N-CO-CH_2-O-CH_2-COOH$ 、 $-NH-CO-CH_2-O-CH_2-COOH$) 作为用于吸附稀土类元素离子的多齿配体是有效的,并且已经研究了使用具有该骨架的萃取剂的溶剂萃取法和使用具有该骨架的粒状吸附剂的柱提取法。关于溶剂萃取法,例如,提出了通过使用由特定的化学式表示的二甘醇酰胺酸作为萃取剂溶解在其中的溶液来萃取稀土类元素的技术(例如,专利文献1)。此外,关于柱提取法,例如,提出了通过使用其中将特定的二甘醇酰胺型配体引入至硅胶表面的吸附剂的柱吸附来分离稀土类元素的技术(例如,非专利文献1)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:JP-A-2007-327085

[0010] 非专利文献

[0011] 非专利文献1:Tsuyoshi Ogata and Mikiya Tanaka,“稀土类元素离子通过新型吸附剂的分离和回收(Separation and recovery of rare earth element ions by novel adsorbent)”,稀土类,日本稀土类学会,2013年5月,第62期,第178-179页

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 由于使用萃取剂的溶剂萃取法具有大的萃取容量并且能够快速处理,因而所述溶剂萃取法对于其中要求通过连续处理而有效大量处理的稀土类元素的纯化和分离是有用的,但是所述溶剂萃取法具有经济上的问题,因为大型仪器和大量的有机溶剂是必要的。另一方面,使用其中通过硅烷偶联将DGAA引入至硅胶的粒状吸附剂的柱提取法具有的优势在于:与溶剂萃取法相比,设备简单并且操作性容易,但是所述柱提取法具有小的吸附容量并且易受悬浮物质影响。

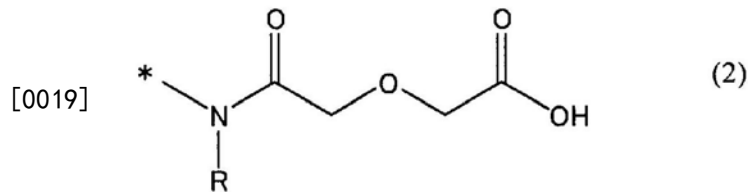
[0014] 做出本发明以解决上述常规问题,并且其目的是提供能够选择性吸附稀土类元素、设备和操作简单并且吸附和回收能力优异的吸附分离材料。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 上述问题可以通过下述本发明来解决。具体地,本发明包括以下示出的(1)至(5)。

[0017] (1)一种吸附分离材料,其用于选择性回收水溶液中溶解的稀土类元素,其中由以下示出的通式(2)表示的二甘醇酰胺酸型配体中的至少一种通过接枝聚合而结合至高分子基材。

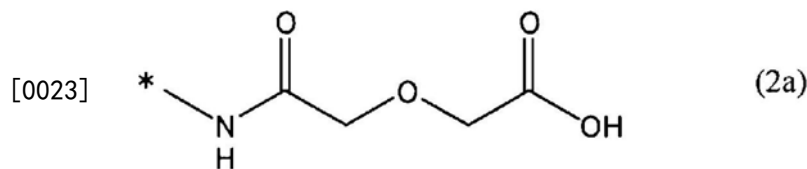
[0018] [化学式1]



[0020] (式(2)中,R表示氢原子,碳数为1至3的烷基,碳数为1至3的亚烷基,碳数为1至2的酰基,或醛基,并且*表示键。)

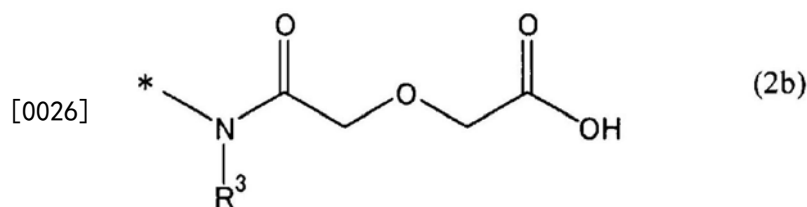
[0021] (2)如上述(1)中所述的吸附分离材料,其中由以下示出的通式(2a)表示的仲酰胺和由以下示出的通式(2b)表示的叔酰胺均结合至所述高分子基材。

[0022] [化学式2]



[0024] (式(2a)中,*表示键。)

[0025] [化学式3]



[0027] (式(2b)中,R³表示碳数为1至3的烷基,碳数为1至3的亚烷基,碳数为1至2的酰基,或醛基,并且*表示键。)

[0028] (3)如上述(1)或(2)中所述的吸附分离材料,其中所述高分子基材由选自自由聚烯烃系树脂、非水溶性乙醇系树脂、聚酰胺系树脂和纤维素系树脂组成的组中的至少一种形成。

[0029] (4) 如上述 (1) 至 (3) 任一项中所述的吸附分离材料, 其中所述高分子基材是选自由无纺布、织物、无孔膜、无孔片、多孔膜、多孔片、中空纤维膜、纱线和珠粒组成的组中的至少一种。

[0030] (5) 一种稀土类元素的吸附脱附方法, 其包括: 吸附步骤: 使含有稀土类元素的水溶液与上述 (1) 至 (4) 任一项中所述的吸附分离材料接触, 以使所述稀土类元素吸附至所述吸附分离材料; 和回收步骤: 使吸附了所述稀土类元素的所述吸附分离材料与酸水溶液接触, 以回收所述稀土类元素且使所述吸附分离材料再生。

[0031] 发明的效果

[0032] 根据本发明的吸附分离材料, 由于二甘醇酰胺酸型配体通过接枝聚合技术而结合至高分子基材, 因而吸附稀土类元素的功能能够赋予至各种形状的材料, 由此扩展使用环境。具体地, 由于吸附分离材料可以形成为片状或类穗带状 (braid-like shape) 并且可以仅通过将吸附分离材料浸渍于含有稀土类元素的水溶液中来吸附稀土类元素, 所以传统的溶剂萃取法中利用的大型仪器不是必要的。进一步, 从由于引起堵塞而在传统的柱处理法中难以使用的含有大量的悬浮物质的水溶液中的吸附容易进行。此外, 由于与传统的粒状吸附剂相比吸附容量大, 因而处理效率也提高。

附图说明

[0033] [图1] 图1是示出实施例和比较例的在各pH下的金属离子的吸附量的图。

[0034] [图2] 图2是示出实施例1和比较例1的在各pH下的镉的吸附等温线的图。

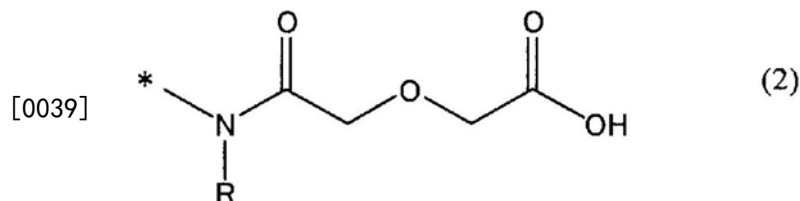
具体实施方式

[0035] 以下将详细地说明本发明。

[0036] (吸附分离材料)

[0037] 本发明的吸附分离材料通过将由以下示出的通式 (2) 表示的二甘醇酰胺酸型配体中的至少一种通过接枝聚合而引入并结合至高分子基材来得到, 并且是其中由通式 (2) 表示的二甘醇酰胺酸型配体中的至少一种形成对高分子基材的接枝聚合键的吸附分离材料。

[0038] [化学式4]



[0040] (式 (2) 中, R 表示氢原子, 碳数为 1 至 3 的烷基, 碳数为 1 至 3 的亚烷基, 碳数为 1 至 2 的酰基, 或醛基, 并且 * 表示键。)

[0041] 通式 (2) 中, 作为 R 的烷基的碳数优选为 1 至 2, 并且更优选 1。碳数为 1 至 3 的烷基具体地包括甲基、乙基和 (异) 丙基。

[0042] 通式 (2) 中, 作为 R 的亚烷基的碳数优选为 1 至 2, 并且更优选 1。碳数为 1 至 3 的亚烷基包括亚甲基、亚乙基和亚丙基。

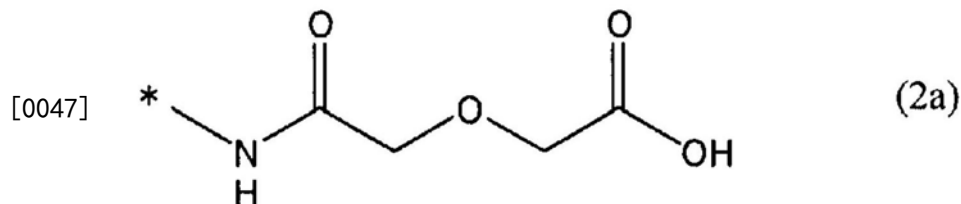
[0043] 通式 (2) 中, 作为 R 的碳数为 1 至 2 的酰基可以是任意的直链、支链或环状, 并且包括

例如,烷基羰基等。烷基羰基包括例如,乙酰基等。

[0044] 通式(2)中,作为R的醛基包括例如,甲酰基等。

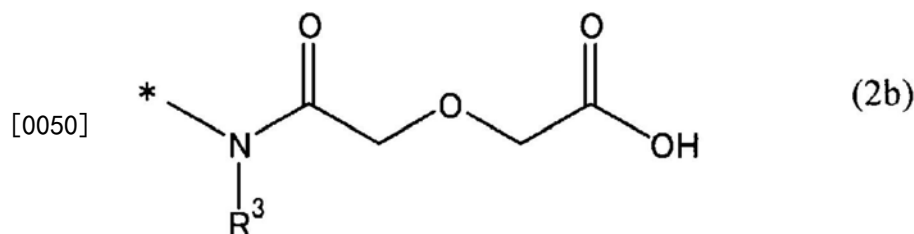
[0045] 本发明中,充分的是由通式(2)表示的二甘醇酰胺酸型配体中的至少一种通过接枝聚合引入并结合至高分子基材,并且优选的是结合由以下示出的通式(2a)表示的仲胺和由以下示出的通式(2b)表示的叔胺二者。

[0046] [化学式5]



[0048] (式(2a)中,*表示键。)

[0049] [化学式6]



[0051] (式(2b)中,R³表示碳数为1至3的烷基,碳数为1至3的亚烷基,碳数为1至2的酰基,或醛基,并且*表示键。)

[0052] 通式(2b)中,R³的具体实例与上述那些相同。

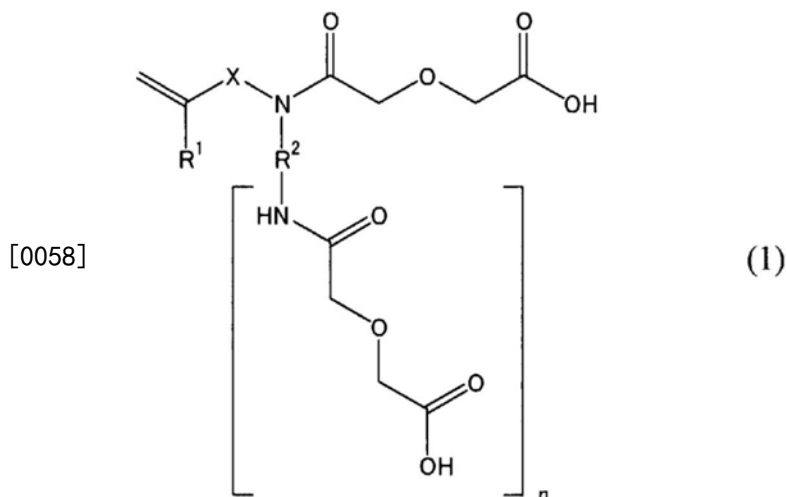
[0053] 为了通过将上述由通式(2)表示的二甘醇酰胺酸型配体中的至少一种通过接枝聚合引入至高分子基材而得到其中二甘醇酰胺酸型配体中的至少一种形成对高分子基材的接枝聚合键的本发明的吸附分离材料,示例例如,(i)其中合成具有由通式(2)表示的二甘醇酰胺酸型配体中的至少一种的乙烯基单体并且将所得乙烯基单体通过接枝聚合引入至高分子基材的方法;或(ii)其中将胺通过接枝聚合引入至高分子基材并且使结合至高分子基材的氨基与二甘醇酰胺酸反应从而形成由通式(2)表示的二甘醇酰胺酸型配体的方法等。本发明中,由通式(2)表示的二甘醇酰胺酸型配体可以通过任意的的方法结合至高分子基材,并且从生产性的观点,其中首先合成乙烯基单体、然后将乙烯基单体通过接枝聚合引入至高分子基材的方法(i)是优选的。

[0054] <根据方法(i)的接枝聚合>

[0055] 以下描述通过方法(i)制备吸附分离材料的方法。

[0056] 用于进行方法(i)的具有由通式(2)表示的二甘醇酰胺酸型配体的乙烯基单体是由以下示出的通式(1)表示的乙烯基单体。

[0057] [化学式7]



[0059] (式(1)中, R^1 表示氢原子、或碳数为1至3的烷基, X 表示单键或碳数为1至7的可具有取代基的二价有机基团。 n 表示0或1, 当 n 为0时, R^2 表示氢原子、碳数为1至3的烷基、碳数为1至2的酰基、或醛基, 而当 n 为1时, R^2 表示碳数为1至3的亚烷基。)

[0060] 通式(1)中, R^1 表示氢原子、或碳数为1至3的烷基。该烷基的碳数优选为1至2, 并且更优选1。作为 R^1 的碳数为1至3的烷基具体地包括甲基、乙基和丙基。

[0061] R^1 优选为氢原子、或碳数为1至2的烷基, 并且从避免通式(1)的乙烯基单体的疏水化的观点, R^1 特别优选为氢原子或甲基。

[0062] 通式(1)中, X 影响乙烯基单体的链聚合反应性以及亲水性/疏水性。

[0063] X 表示单键或碳数为1至7的可具有取代基的二价有机基团。该有机基团的碳数优选为1至5, 并且更优选1至4。

[0064] 可具有取代基的二价有机基团可以是任意的直链、支链或环状, 并且包括例如, 可具有取代基的亚烷基、可具有取代基的亚芳基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-NH-$ 和通过这些基团的组合形成的基团。

[0065] 可具有取代基的亚烷基的亚烷基包括亚甲基、亚乙基和亚丙基等。

[0066] 可具有取代基的亚芳基的亚芳基包括邻亚苯基、间亚苯基和对亚苯基等。

[0067] 上述亚烷基的取代基包括例如, 羟基; 如甲氧基和乙氧基等烷氧基; 和如甲氧基羰基和乙氧基羰基等烷氧基羰基等。

[0068] 上述亚芳基的取代基包括例如, 如甲基和乙基等烷基等。

[0069] 这些取代基可以键合至亚烷基和亚芳基等的基团中的任意位置, 并且可以键合多个相同或不同的取代基。

[0070] X 优选为单键或碳数为1至5的可具有取代基的二价有机基团, 并且更优选单键或碳数为1至4的可具有取代基的二价有机基团。从赋予通式(1)的乙烯基单体亲水性和链聚合反应性的观点, X 特别优选为单键, $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-C(=O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 、或 $-C(=O)-NH-(CH_2)_3-$ 等。

[0071] 通式(1)中, n 表示0或1。

[0072] 当 n 为0时, R^2 为氢原子、碳数为1至3的烷基、碳数为1至2的酰基、或醛基。烷基的碳数优选为1至2, 并且更优选1。

[0073] 作为 R^2 的碳数为1至3的烷基包括甲基、乙基和(异)丙基。

[0074] 作为 R^2 的碳数为1至2的酰基可以是任意的直链、支链或环状,并且包括例如,烷基羰基。烷基羰基包括例如,乙酰基。

[0075] 作为 R^2 的醛基包括例如,甲酰基。

[0076] 当 n 为0时, R^2 为氢原子、碳数为1至2的烷基、或碳数为1至2的酰基,并且更优选氢原子或甲基。

[0077] 当 n 为1时, R^2 表示碳数为1至3的亚烷基。该亚烷基的碳数更优选为1至2,并且进一步优选1。

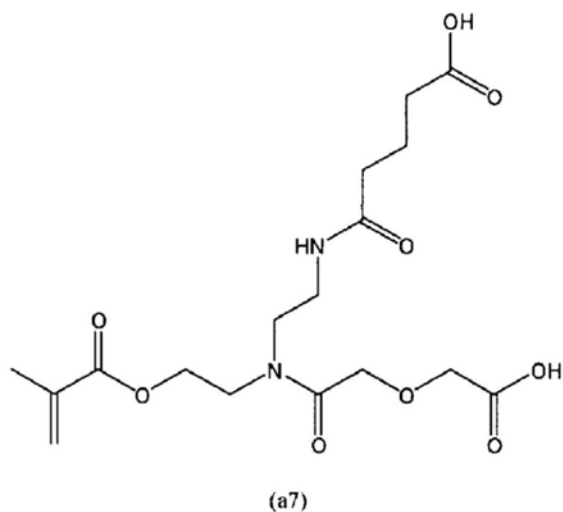
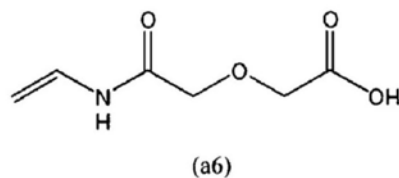
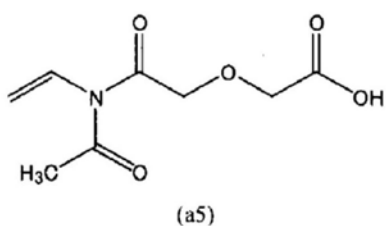
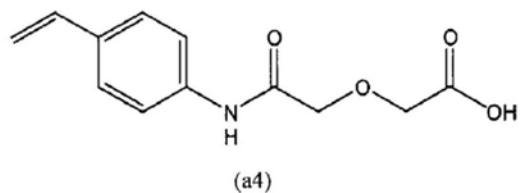
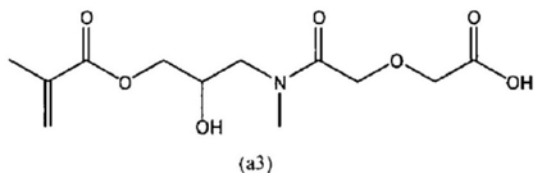
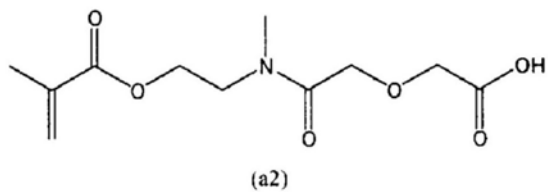
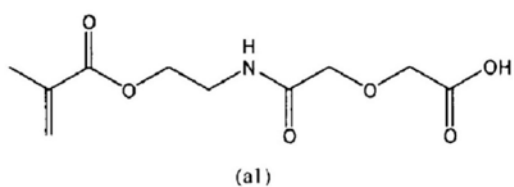
[0078] 作为 R^2 的碳数为1至3的亚烷基包括亚甲基、亚乙基和亚丙基。

[0079] 由通式(1)表示的乙烯基单体优选为选自由(甲基)丙烯酸化合物、(甲基)丙烯酰胺化合物、苯乙烯化合物、乙烯基酰胺(酰亚胺)化合物和烯丙基化合物组成的组中的至少一种化合物。

[0080] 由通式(1)表示的乙烯基单体的具体实例包括以下化合物(a1)至(a7)。

[0081] [化学式8]

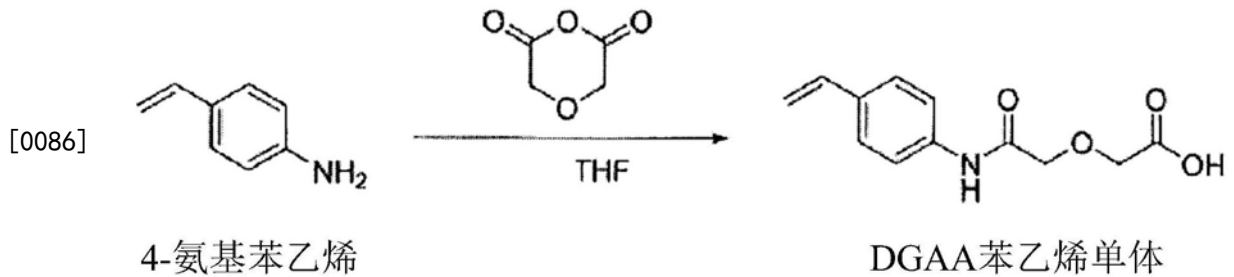
[0082]



[0083] 由通式(1)表示的乙烯基单体可以通过至少具有一个以上的伯胺或仲胺的乙烯基单体与二甘醇酸之间的缩合反应来制造。作为活性酸组分,使用作为酸酐的二甘醇酐。此外,通过使用对称的酸酐,存在的优势在于,一半的酸不与胺反应。

[0084] 关于缩合反应,描述制造具有DGAA的苯乙烯单体(DGAA苯乙烯单体)的情况作为实例。

[0085] [化学式9]



[0087] 例如,使4-氨基苯乙烯和二甘醇酐在例如四氢呋喃(THF)或二氯甲烷等非活性溶剂中在搅拌下反应,从而得到反应溶液。

[0088] 将所得反应溶液过滤,将滤液浓缩并且通过添加如己烷或庚烷等有机溶剂而结晶。析出的晶体通过过滤来收集,用庚烷洗涤并干燥,从而得到DGAA苯乙烯单体。

[0089] 由此得到的由通式(1)表示的乙烯基单体通过接枝聚合引入至高分子基材。

[0090] 构成高分子基材的材料包括例如,聚烯烃系树脂、非水溶性乙烯醇系树脂、聚酰胺系树脂、和纤维素系树脂,并且高分子基材包括各自由上述树脂形成的无纺布、织物、无孔膜(片)、多孔膜(片)、中空纤维膜、纱线和珠粒等。

[0091] 用于在高分子基材上形成接枝链的接枝聚合法不特别限定,并且包括例如,使用如过氧化物等热聚合引发剂的化学接枝聚合法、使用等离子体的接枝聚合法、光引发接枝聚合法和辐射线接枝聚合法。其中,不需要引发剂且提供处理的透过深度深的辐射线接枝聚合法是优选的,因为反应条件温和且接枝链可以形成于载体基材上而不会损害载体基材的特性。

[0092] 辐射线接枝聚合法包括例如,用辐射线照射载体基材(高分子基材)以生成自由基(反应起始点),然后使载体基材与单体组合物接触,以使用自由基作为起点来进行接枝聚合的方法(前照射法(pre-irradiation method));和在载体基材与单体组合物共存的状态下照射辐射线来进行接枝聚合的方法(同时照射法(simultaneous irradiation method))。由于在同时照射法中单体的均聚很可能与接枝聚合同时发生,因而优选使用前照射法。

[0093] 作为前照射法,可以使用在非活性气体中照射辐射线来进行聚合的聚合物自由基法,或者可以使用在氧的存在下照射辐射线来进行聚合的过氧化物法。

[0094] 用于辐射线接枝聚合的辐射线包括例如, α 射线、 β 射线、 γ 射线、电子束、加速电子束和X射线,并且可以根据用辐射线照射的载体的材质、形状和厚度等适当地确定。通常,在本发明中使用 γ 射线或电子束。

[0095] γ 射线源包括钴、铯和铱等。由于钴 γ 射线源具有大的透过深度,使得与使用电子束的情况相比,被照射的物体的厚度可以增加,因而其可以适用于以下方法:通过间歇方式照射以卷状物形式卷绕的长物体。

[0096] 作为电子束源,使用诸如范德格拉夫(Van de Graaff)、直线加速器或回旋加速器等加速器。此外,电子束源具有比 γ 射线源高300至1,000倍的照射剂量率以致短时间照射是可能的,但是由于其具有小的透过深度,因而其可适用于通过使用输送装置连续地照射薄层物体的情况。由于加速电子束的透过深度依赖于加速电压,因而加速电压可以根据待照射的物体的厚度和照射尺寸来适当地设定。

[0097] 辐射线的照射剂量通常为10至500kGy,并且优选15至200kGy。

[0098] 辐射线照射通常在室温(10至40℃)下进行,并且为了抑制生成的自由基的衰减,其可以根据需要在非活性气体(例如,氮气或氩气)中进行。

[0099] 作为含有本发明的乙烯基单体的溶液中使用的溶剂,可以使用水,如甲醇等醇类,作为非质子极性溶剂的二甲亚砷和二甲基甲酰胺,醚类,或其混合溶液。在溶液中本发明的乙烯基单体的浓度通常为10至80重量%,并且优选20至50重量%。

[0100] 接枝聚合反应步骤中的反应温度和反应时间不特别限定,并且可以考虑到载体基材中的自由基生成度、使用的乙烯基单体和期望的接枝率等而适当地设定。其通常可以在室温至100℃、优选室温至80℃下进行通常0.5至180分钟、优选1至60分钟。

[0101] 表示吸附分离材料中的接枝聚合度的重量接枝率可以通过下式得到。

[0102] 重量接枝率(wt%) = (接枝聚合之后的基材的重量-接枝聚合之前的基材的重量) / (接枝聚合之前的基材的重量) × 100

[0103] 在方法(i)中,多官能乙烯基单体可以在接枝聚合时包含在单体溶液中,使得在接枝聚合的同时发生交联反应。由于形成稳定的交联结构,由于吸附和脱附而引起的接枝链的损坏变小,从而能够重复地使用。多官能乙烯基单体包括例如,二乙烯基苯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三丙烯酸酯和四甘醇丙烯酸酯等。

[0104] <根据方法(ii)的接枝聚合>

[0105] 接下来,以下将描述通过方法(ii)制备吸附分离材料的方法。

[0106] 在方法(ii)中,首先,将胺通过接枝聚合引入至高分子基材。作为高分子基材,可以使用与方法(i)中使用的那些相同的基材。

[0107] 用于将氨基引入至高分子基材的接枝聚合法包括例如,如上述方法(i)中所述的化学接枝聚合法、使用等离子体的接枝聚合法、光引发接枝聚合法和辐射线接枝聚合法。

[0108] 胺包括伯胺和仲胺,并且可以使用具有这样的胺的乙烯基单体。可以单独使用一种乙烯基单体,或者可以以混合物使用两种以上。

[0109] 将其中通过接枝聚合法结合了氨基的高分子基材与二甘醇酐进行反应。

[0110] 具体地,将其中结合了氨基的高分子基材浸渍于含有二甘醇酐的溶液中并且使其在从室温至60℃、优选从室温至40℃的温度范围内反应1小时以上、优选24小时以上。

[0111] 二甘醇酐溶解在其中的溶液包括例如,四氢呋喃(THF)和二氯甲烷等。

[0112] 所得反应溶液在从室温至100℃、优选40至60℃的温度范围内干燥,从而得到吸附分离材料。

[0113] 在方法(ii)中,具有反应性官能团的乙烯基单体可以通过接枝聚合引入并结合至高分子基材,然后官能团可以与具有胺的化合物进行加成反应。

[0114] (稀土类元素对吸附分离材料的吸附和脱附)

[0115] 稀土类元素对本发明的吸附分离材料的吸附和脱附的方法包括吸附步骤:使含有稀土类元素的水溶液与本发明的吸附分离材料接触,以使稀土类元素吸附至吸附分离材料;和回收步骤:使其中吸附了稀土类元素的吸附分离材料与酸水溶液接触,以回收稀土类元素且使吸附分离材料再生。

[0116] 稀土类元素优选溶解于水系溶剂中,并且溶液可以通过适当地稀释来使用。用于溶解稀土类元素的溶剂包括例如,水、和由水与水溶性有机溶剂组成的混合溶剂等。在进行

吸附步骤时,在含有稀土类元素的水溶液中稀土类元素的浓度优选为 10^{-6} 至 10^{-1} mol/L,并且更优选 10^{-5} 至 10^{-2} mol/L。

[0117] 此外,吸附步骤优选在酸性条件下进行,并且含有稀土类元素的水溶液的pH更优选设定为pH 0至6,并且还更优选pH 1至3。通过在酸性条件下进行吸附步骤,可以选择性地吸附稀土类元素。

[0118] 水溶液的pH的调节可以通过添加硫酸、硝酸或盐酸等来进行。

[0119] 在吸附步骤中,使本发明的吸附分离材料与含有稀土类元素的水溶液接触的方法不特别限定,并且包括例如,浸渍。

[0120] 关于吸附分离材料与含有稀土类元素的水溶液的接触条件,在从室温至 80°C 、优选从室温至 60°C 的温度范围内进行接触15分钟以上、优选1小时以上。

[0121] 在回收步骤中,使其中吸附了稀土类元素的吸附分离材料与酸水溶液接触。通过与酸水溶液接触,稀土类元素在酸水溶液中洗脱。

[0122] 酸水溶液可以通过使用硫酸、硝酸或盐酸等来适当地制备,并且优选使用酸浓度大致为0.1至4mol/L的酸水溶液,并且更优选酸浓度大致为0.5至2mol/L的酸水溶液。

[0123] 使其中吸附了稀土类元素的吸附分离材料与酸水溶液接触的方法不特别限定,并且包括例如,浸渍。

[0124] 关于其中吸附了稀土类元素的吸附分离材料与酸水溶液之间的接触条件,在从室温至 80°C 、优选从室温至 60°C 的温度范围内进行接触15分钟以上、优选1小时以上。

[0125] 以此方式,稀土类元素在酸水溶液中洗脱,并且使吸附分离材料再生。

[0126] 实施例

[0127] 将参考实施例和比较例更具体地描述本发明,但是本发明不应解释为受限于以下实例。

[0128] <求得吸附分离材料中的重量接枝率的方法>

[0129] 重量接枝率通过下式而求得。

[0130] 重量接枝率(wt%) = (接枝聚合之后的基材的重量-接枝聚合之前的基材的重量) / (接枝聚合之前的基材的重量) \times 100

[0131] <吸附分离材料中DGAA的结合量的测量>

[0132] 其通过将DGAA结合反应前后的基材的质量变化看作W由以下式来得到。

[0133] DGAA的结合量(mmol/g) = (W(mg) / 反应基质的分子量(mg/mmol) / 反应后的基材的质量(g))

[0134] (实施例1)

[0135] <DGAA-乙烯基单体的合成>

[0136] 在120ml的THF中溶解16.5g(0.1mol)的甲基丙烯酸2-氨基乙酯盐酸盐,并且在用冰冷却下向其倒入15.2g(0.15mol)的TEA。在维持在 10°C 以下的同时向其中滴加80ml的含有11.6g(0.1mol)的二甘醇酐的THF溶液,然后将混合物回复至室温,并且持续搅拌整夜(约12小时)。

[0137] 过滤反应溶液,将滤液原样通过硅胶柱,THF作为洗脱液冲洗,并且将洗脱后的部分浓缩。将甲苯添加至所得浓缩液以结晶,并且析出的晶体通过过滤来收集。所得晶体用甲苯洗涤并且干燥,从而得到DGAA-甲基丙烯酸酯。

[0138] <吸附分离材料的制备>

[0139] 将维尼纶无纺布用作高分子基材,并且上述得到的DGAA-甲基丙烯酸酯的50wt%水溶液用作单体溶液。为了去除单体溶液中溶解的氧,将该溶液用氮气鼓泡1小时。

[0140] 用90kGy的电子束照射高分子基材,并且将照射后的高分子基材迅速浸渍于单体溶液中。使高分子基材和单体溶液在50℃下反应15分钟,由此将接枝链结合至高分子基材。然后,在用纯水彻底洗涤之后,将高分子基材在40℃下干燥1小时以上,从而得到吸附分离材料。

[0141] 重量接枝率为136wt%并且DGAA的结合量为2.35mmol/g。

[0142] (实施例2)

[0143] <胺引入至高分子基材>

[0144] 聚乙烯无纺布用作高分子基材,并且甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)用作单体溶液。为了去除单体溶液中溶解的氧,将该溶液用氮气鼓泡1小时。

[0145] 用90kGy的电子束照射高分子基材,并且将照射后的高分子基材迅速浸渍于单体溶液中。使高分子基材与单体溶液在70℃下反应4分钟,由此将接枝链结合至高分子基材。然后,在用纯水彻底洗涤之后,将高分子基材在40℃下干燥1小时以上,从而得到GMA结合基材。重量接枝率为97重量%。

[0146] 然后,将GMA结合基材浸渍于乙二胺中并且使其在60℃下反应6小时。所得反应物顺次用乙醇和纯水彻底洗涤,在60℃下在减压下干燥,从而得到氨基结合至其中的基材。

[0147] <吸附分离材料的制备>

[0148] 将由此所得的氨基结合至其中的基材浸渍于二甘醇醚的二氯甲烷溶液(98g/L的浓度)中并且使其在25℃下反应3天。将所得反应物顺次用二氯甲烷、乙醇和水彻底洗涤,并且在60℃下在减压下干燥,从而得到吸附分离材料。DGAA的结合量为1.96mmol/g。

[0149] (比较例1)

[0150] <吸附分离材料的制备>

[0151] 向5ml二氯甲烷中添加0.4887g二甘醇醚,并且混合之后,将1g的3-氨基丙基硅胶添加至其中并且使其在298K下反应3天。

[0152] 所得反应物通过过滤来收集,顺次用二氯甲烷、乙醇和水彻底洗涤,并且在60℃下在减压下干燥,从而得到吸附分离材料。DGAA的结合量为0.55mmol/g。

[0153] (试验例1:稀土类元素的吸附试验)

[0154] 作为稀土类元素的镉的氯盐和钆的氯盐以及作为贱金属的铜、铁(III)和锌的氯盐各自溶解于蒸馏水中而成为1mM,并且用盐酸将pH调节为1、2或2.5,由此得到各吸附试验水溶液。

[0155] 将制备的各吸附分离材料添加至各吸附试验水溶液中,并且吸附试验在约25℃下振荡一天来进行。

[0156] 吸附试验之后,收集溶液并且通过0.20μm的膜滤器过滤,水溶液中的金属离子浓度通过ICP发射光谱仪(ICPE-9000,由Shimadzu Corp.制造)来测量,从而由质量平衡计算金属离子的吸附量(mg/g)。

[0157] 结果示于图1中。

[0158] (试验例2)

[0159] <镉的吸附量试验>

[0160] 将镉的氯盐溶解于蒸馏水中使得在初始pH为1下的浓度是0.5、1、2、或5mM,并且在初始pH为3下的浓度是1、2、5、或6mM,由此得到各吸附试验水溶液。盐酸用于pH的调节。

[0161] 将实施例1和比较例1中制备的各吸附分离材料添加至各吸附试验水溶液中,并且吸附试验在约25℃下振荡一天来进行。

[0162] 吸附试验之后,收集溶液并且通过0.20μm的膜滤器过滤,水溶液中的金属离子浓度通过ICP发射光谱仪(ICPE-9000,由Shimadzu Corp.制造)来测量,从而由质量平衡计算镉的吸附量(mmol/g)。

[0163] 结果示于图2中。

[0164] 从图1的结果中,发现与比较例1的吸附分离材料相比,实施例1和2的吸附分离材料在各pH下的稀土类元素(镉和钕)的吸附能力是优异的。此外,从图2的结果,发现与比较例1的吸附分离材料相比,实施例1的吸附分离材料能够吸附更大量的镉。

[0165] 虽然已经参考具体实施方案详细地描述了本发明,但是可以对其进行对于本领域技术人员而言是显而易见的各种变化和改造而不偏离本发明的精神和范围。本申请是基于2014年9月24日提交的日本专利申请(日本专利申请No.2014-194202)的,并且将其内容通过参考引入本文中。

[0166] 产业上的可利用性

[0167] 通过使用本发明的吸附分离材料,可以选择性地吸附稀土类元素,此外,设备和操作简单使得对于从低品质的天然矿物资源和废物中分离和回收稀土类元素是有效的。

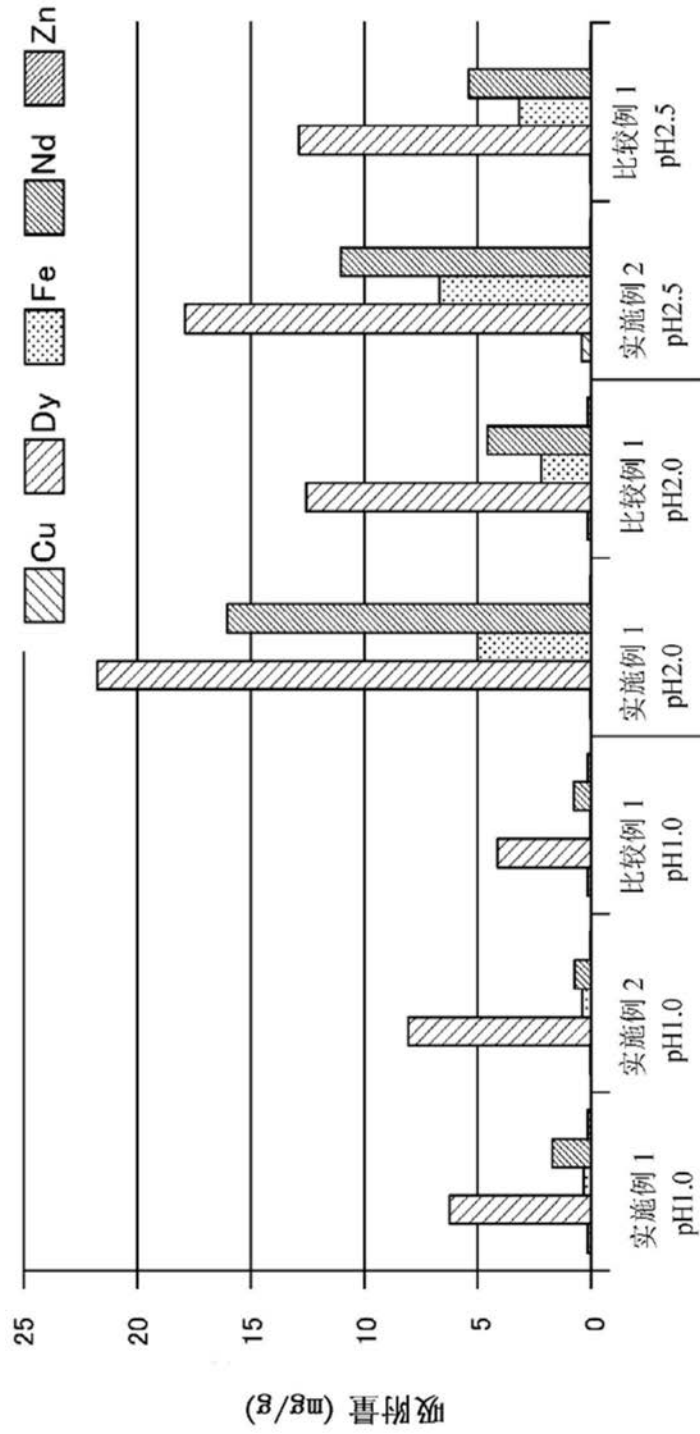


图1

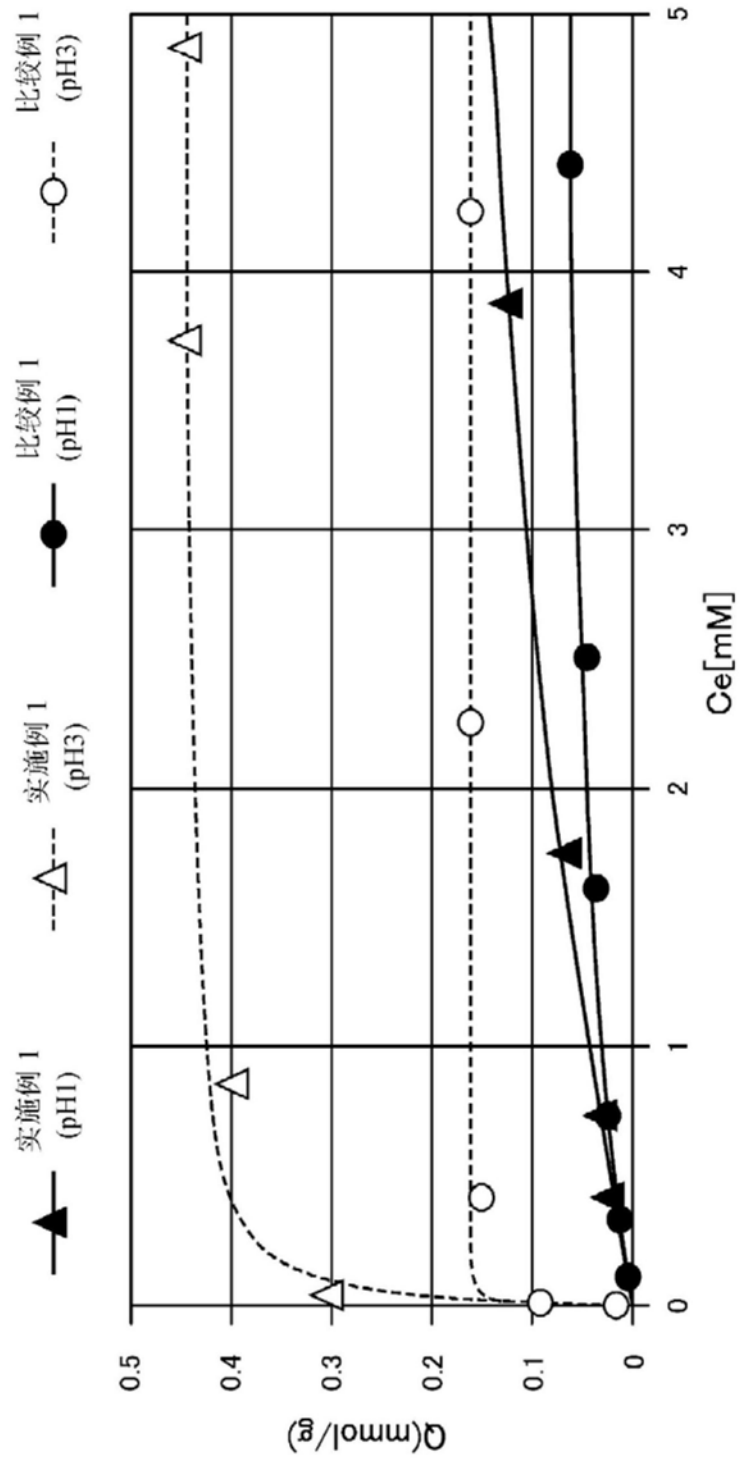


图2