

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22605002

研究課題名（和文） 塩化揮発法を用いた光学ガラスからのレアメタル回収プロセスの開発

研究課題名（英文） Selective recovery of rare metals from optical glass by chlorination

## 研究代表者

菅原 勝康 (SUGAWARA KATSUYASU)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・教授

研究者番号：60154457

研究成果の概要（和文）：本研究は、光学ガラスの製造工程で生じる研磨粉や切断片に含まれる希少元素を効率的に分離回収するためのプロセス開発を目的とした。研磨粉ならびに切断片を塩素気流中、200℃から1000℃で加熱したときの希少元素（La や Ga, Nb, Ta）ならびに共存元素（Ti, Zr, Zn）の塩化揮発挙動を詳細に追跡した。この実験結果をもとに、光学ガラス試料に炭素を添加し塩素気流中で500、700、1000℃と三段階に分けて加熱することにより、La や Ta, Nb, Gd を選択的に分離回収するプロセスを開発した。

研究成果の概要（英文）：To develop an efficient recovery process of rare metals from ground powder and fragment of optical glass, the release behavior of La, Nb, Ta, Gd and coexisting elements (Ti, Zr, Zn) was investigated under the conditions of terminal temperatures from 200 to 1000℃ in a Cl<sub>2</sub> gas stream. A three-step heat treatment process in a Cl<sub>2</sub> gas stream with carbon addition was proposed to recover the rare metals selectively from the optical glass.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：時限

科研費の分科・細目：元素戦略

キーワード：光学ガラス、塩素化、炭素還元、レアメタル、研磨粉

## 1. 研究開始当初の背景

光学レンズやプリズムは光学機器の心臓部であり、精密機械やオプトエレクトロニクス、宇宙産業など幅広い分野で使用されている。これらレンズやプリズムに使用されている光学ガラスは、主に La や Gd, Ta, Nb などの希少元素から構成されている。図1に、工学レンズの一例を示す。しかしながら光学ガラスの製造に使用されている元素のすべて

が海外からの輸入に依存しているのが現状である。昨今の希少元素価格の高騰や資源国での高付加価値政策に伴う資源の輸出制限が実施され始めている中で、現在から将来に亘り我が国の光学産業が優位を保ち維持発展するためには、原料となる希少元素の有効利用ならびに循環再利用技術を開発することが肝要かつ緊急の課題である。

## 2. 研究の目的

光学ガラスの製造では、希少元素を混合し、高温で熔融した後、成形、研磨しているが、レンズの特性を出すためには研磨や切断が不可避であり、製品となるのは原料仕込み量の僅か 15~20%程度である。そして原料の 80 から 85%を占める研磨粉や切断片は廃棄されているのが現状である。

本研究では、これら光学ガラス研磨粉や切断片からレアメタルを選択的に分離回収し、原料として再利用出来るプロセスを開発することを目的とした。

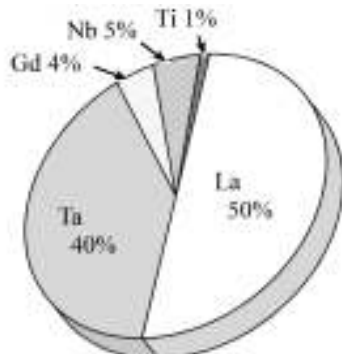


図1 光学ガラスの組成例



図2 (a) 研磨粉及び (b) 切断片

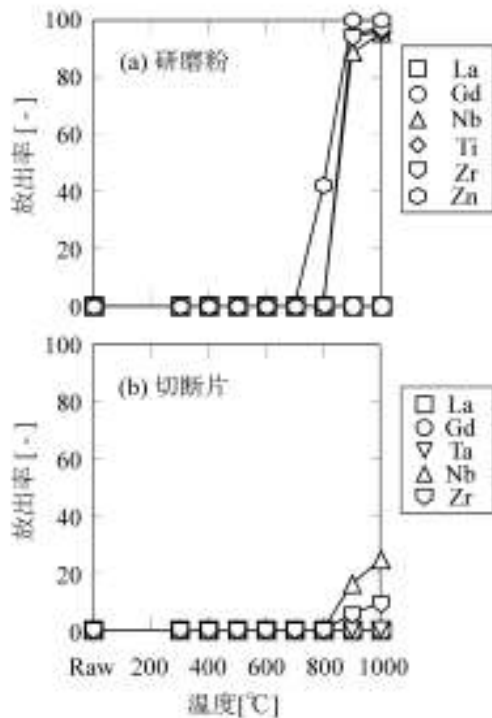


図3 元素の塩化揮発挙動

## 3. 研究の方法

光学ガラス製造工程で生じた研磨粉ならびに切断片を粉砕したものを実験に供した。図2に、試料として用いた研磨粉ならびに切断片の写真を示す。塩素化の実験では、石英管を反応管とする横型管状炉の中央に、試料を敷いたアルミナボートを設置した。反応器内に塩素ガスを流し、昇温速度 30°C/min、最終到達温度 200-1000°C、保持時間 0-120min で加熱処理した。加熱前後の試料ならびに揮発生成物はフッ化水素酸や硝酸を用いて溶解し、ICPにより定量した。試料に添加した炭素粉末は、フェノールフタレインを窒素気流中で加熱分解し、粉砕したものを使用した。

また熱力学平衡計算を HSC を用いて行い、各種元素の揮発形態や揮発温度の推定を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 各元素の塩化揮発挙動

塩素気流中で試料を加熱した時の、各元素の揮発挙動を図3に示す。700°Cから Zn が揮発し、さらに 800°Cから Nb、Ti、Zr の急激な揮発が観測された。一方、La、Gd、Ta については全く揮発が生じなかった。

### (2) 炭素添加の影響

試料に炭素粒子を重量比 1:1 で混合し、塩素気流中で加熱した。その結果を、図4に示す。Nb、Ti、Zr、Zn は 300-400°Cの低温から揮発し始め、800°Cまでにはすべて揮発した。Ta も 400°Cから揮発し始め 1000°Cまで

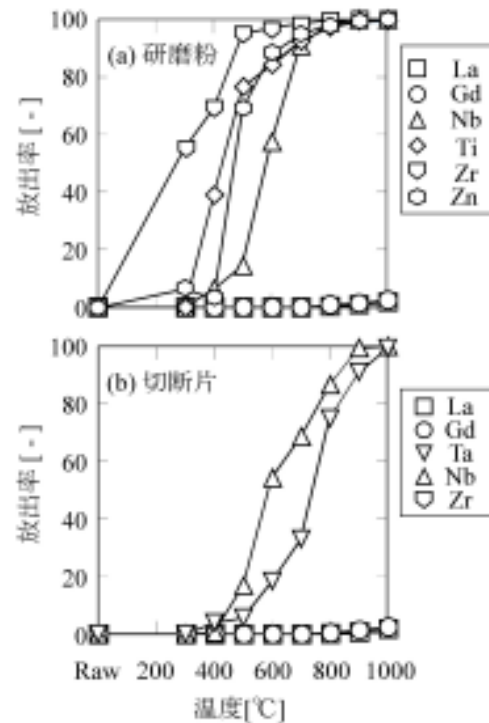


図4 揮発挙動に及ぼす炭素添加の影響

にはすべてが揮発した。炭素を試料に添加することで各元素の揮発開始温度が低温にシフトし、炭素添加が塩化揮発に有効であることが示された。一方、La及びGdの揮発率は、炭素を添加した場合でも800℃以上で2-3%と極めて小さな値であった。

### (3) 反応時間の影響

試料中のNb、Ta、La、Gdの分離方法を検討するために、700℃ならびに1000℃において試料を加熱保持した。実験結果を図5に示す。700℃で加熱保持すると30minでNbを完全に揮発させることが出来、またTaも120minまでに完全に試料から揮発分離することが出来た。すなわち700℃で加熱保持することにより、LaとGdの揮発を抑制させつつ、TaとNbのみを分離回収可能である。次に1000℃で加熱保持すると、120minまでにLaの95%が揮発し、Gdは保持時間の増加に伴い徐々に揮発率が增加する傾向にあるものの120minで20%以下の揮発率に留まった。

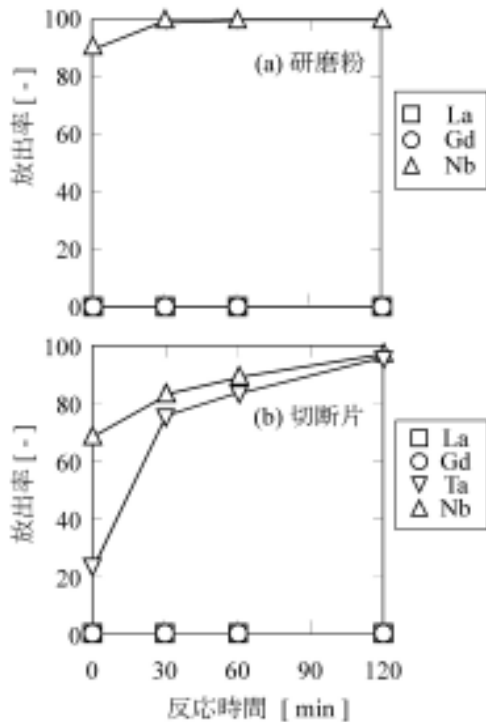


図5 揮発挙動に及ぼす反応時間の影響

### (4) 選択的分離プロセス

光学ガラス研磨粉並びに切断片に含まれる各元素の塩化揮発挙動をもとに、希少元素を選択的に分離回収するための三段階のステップからなる塩素還元プロセスを提案した。プロセスの概略図を図6に示す。まずStep 1では、炭素を添加した試料を塩素気流中500℃で加熱し、Ti、Zr、Znを揮発させる。次にStep 2として、Step 1で得られた固体残渣を塩素気流中で700℃にて加熱し、120minの加熱保持を行うことにより、TaおよびNbを揮発分離し回収する。さらにStep 3では、Step 2の残渣を1000℃にて120min加熱し、Laを揮発させGdは固相に残存させて回収する。

### (5) 今後の展望等

希少元素を高温で均一に溶解した光学ガラスから希少元素を分離回収することは、従来の湿式法では困難であったが、本方法により乾式でかつ短時間の処理で実施出来ることが明らかになった。またここで開発された手法は、Nd-Fe-B磁石からのNdやPrの分離回収にも応用可能であることが著者らの研究により明らかになっており、これから多くの分野での応用展開が期待できる。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

①望月友貴, 森広介, 菅原勝康: 塩化揮発法によるNd-Fe-B磁石からの希土類元素の分離, 化学工学論文集, 第37巻, 第1号, pp.70-77 (2011年)

②望月友貴, 庄司剛章, 加藤貴宏, 村上賢治, 菅原勝康: 塩化揮発による光学ガラスからのレアメタルの分離回収, 化学工学論文集, 第37巻, 第5号, pp.454-459 (2011年)

[学会発表] (計1件)

①Takahiro Kato, Kenji Murakami, Katsuyasu Sugawara: Rare metal recovery from ground powder of optical glass by chlorination, 14th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (Singapore), p.830-831 (2012)

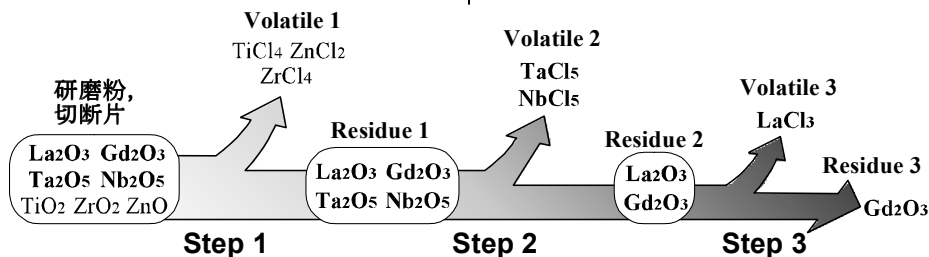


図6 分離プロセスの概略

〔図書〕(計2件)

- ①菅原勝康, 野中利瀬弘: 塩化揮発法による希少元素の選択的分離回収プロセスの開発, ケミカルエンジニアリング 55 (3), 1-6 (2010)
- ②菅原勝康, 望月友貴, 柴山敦: レアメタル・希少金属リサイクル技術の最先端ーナノ・有機・メタラジーが広げるリサイクル技術ー (第4章 溶融・揮発反応), フロンティア出版 (2011)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

名称: 塩化揮発法による希土類元素の分離方法及び分離システム

発明者: 菅原勝康、望月友貴、森広介

権利者: 秋田大学

種類: 特開

番号: 2012-41588

出願年月日: 平成22年8月17日

国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

菅原 勝康 (SUGAWARA KATSUYASU)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・教授

研究者番号: 60154457

### (2)研究分担者 (平成22年度のみ)

望月 友貴 (MOCHIZUKI YUUKI)

秋田大学・ベンチャービジネスラボラト

リー・博士研究員

研究者番号: 90546087