

(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
2013 年 9 月 6 日(06.09.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/128536 A1

- (51) 国際特許分類:
C22B 59/00 (2006.01) *C22B 3/26* (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01) *C22B 7/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054708
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 27 日(27.02.2012)
- (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): 株式会社アサカ理研(ASAKA RIKEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9630725 福島県郡山市田村町金屋字マセロ 4 7 番地 Fukushima (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐久間幸雄 (SAKUMA, Yukio) [JP/JP]; 〒9630725 福島県郡山市田村町金屋字マセロ 4 7 番地 株式会社アサカ理研内 Fukushima (JP). 渡邊 俊貴 (WATANABE, Toshitaka) [JP/JP]; 〒9630725 福島県郡山市田村町金屋字マセロ 4 7 番地 株式会社アサカ理研内 Fukushima (JP).
- (74) 代理人: 山田文雄, 外(YAMADA, Fumio et al.); 〒1500044 東京都渋谷区円山町 2 8 番 4 号 大場ビル A 館 2 階 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, 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.
- (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, MD, 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).

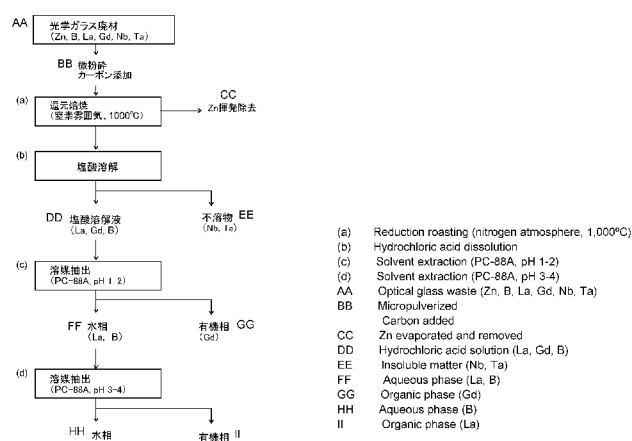
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING RARE EARTH ELEMENTS FROM OPTICAL GLASS WASTE

(54) 発明の名称: 光学ガラス廃材からの希土類元素の分離方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of separating with good efficiency the rare earths of La and Gd from optical glass waste. Carbon is added to pulverized optical glass waste and the mixture is subjected to reduction roasting in a nonoxidizing atmosphere in order to reduce the zinc oxide to zinc, and the zinc is selectively evaporated and removed. After the rare earth elements remaining in the roasting residue are eluted with hydrochloric acid or nitric acid, the Gd is extracted into the organic phase under acidic conditions at a pH of 2 or less using the extractant PC-88A (Daihachi Chemical Industry Co., Ltd., brand name). The La remaining in the aqueous phase is extracted into the organic phase under acidic conditions at a pH of 3 to 4 using the extractant PC-88A (Daihachi Chemical Industry Co., Ltd., brand name).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2013/128536 A1



光学ガラス廃材から La や Gd の希土類を効率良く分離することを課題とする。光学ガラス廃材の粉砕物に炭素を添加し非酸化性雰囲気中で還元焙焼して、酸化亜鉛を亜鉛に還元すると共に、亜鉛を選択的に揮発させて除去する。焙焼残渣中に残留する希土類元素を塩酸又は硝酸で溶出後、抽出剤 PC-88A（大八化学工業社製商品名）を用いて pH 2 以下の酸性条件下で Gd を有機相に抽出する。水相に残った La は PC-88A（大八化学工業社製商品名）を用いて pH 3～4 の酸性条件下で有機相に抽出する。

明 細 書

発明の名称：光学ガラス廃材からの希土類元素の分離方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸化亜鉛を含有する光学ガラス廃材からLa（ランタン）とGd（ガドリニウム）を分離回収する希土類元素の分離方法に関するものである。

背景技術

[0002] 光学ガラスは、通常のシリコンガラスとは異なり、ランタンやガドリニウム、タンタル（Ta）などの希土類元素の酸化物を用いて製造されている。これらの希土類元素は、物理的・化学的性質が互いに似ていることから相互分離が困難であり、高価な金属である。また、産出地が限られているため、価格変動の影響を大きく受ける。しかし、光学ガラス原料には上記希土類元素が含まれているものの、溶解工程やプレス工程、研磨工程などで製造工程でその大部分が廃材として廃棄されており、最終レンズ製品となるのは原料の半分以上である。このため、レンズ製造工程で生じた光学ガラス廃材から希土類元素を効率的に分離回収する技術が必要とされている。

[0003] これら希土類元素の分離には、イオン交換樹脂法（固-液抽出法）や溶媒抽出法（液-液分配法）などが知られているが、連続的な工程により大量処理が可能である溶媒抽出法が好ましい。溶媒抽出法とは、分離対象の金属元素を含む水溶液からなる水相と金属元素を抽出する抽出剤及びその希釈溶媒からなる有機相とを接触させて、金属元素を抽出剤に抽出させて分離する方法である。

[0004] その抽出剤には、従来より主にリン系化合物が利用されている。例えば、
リン酸エステルとしてはジ-2-エチルヘキシルリン酸（di-2-ethylhexyl-phosphoric-acid：略称D2EHPA）等が使用され、ホスホン酸化合物としては2-エチルヘキシルリン酸モノ-2-エチルヘキシルエステル（2-ethylhexyl-phosphoric acid-mono-2-ethylhexyl ester（PC-88A：大八化学工

業社製商品名))が使用されている。その他にも、抽出剤としてジグリコールアミド酸も使用されている(例えば、特開2007-327085、特開2011-1584)。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 現在、市販され実用化されている抽出剤の内、希土類元素に対する分離係数が高いものとして、上記PC-88Aが広く使用されているが、光学ガラス廃材から希土類元素を分離することには適用できなかった。光学ガラス廃材には酸化亜鉛が相当量含まれており、この酸化亜鉛由来の亜鉛(Zn)とランタンとを抽出剤PC-88Aでは効率よく分離することが出来なかったためである。

[0006] 本発明はこのような事情に鑑みなされたものであり、光学ガラス廃材から予め亜鉛を除去した後にその残渣からランタンやガドリニウムなどの希土類元素を効率よく分離することが出来る希土類元素の分離方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の目的は、少なくともLa、Gdを含む希土類元素とZnを含有する光学ガラス廃材から、La、Zn、Gdを分離する希土類元素の分離方法であって、以下の各工程を備えることを特徴とする分離方法によって達成される。

(a) 光学ガラス廃材の粉碎物に炭素を添加し、非酸化的雰囲気中で金属亜鉛の沸点以上の温度に加熱して酸化亜鉛を亜鉛に還元すると共に、亜鉛を揮発させ除去する焙焼工程;

(b) 工程(a)で得られた焙焼残渣を加熱しながら塩酸又は硝酸で溶解する工程;

(c) 工程(b)で得られた酸溶解液を水相として、PC-88Aを含有する有機相とpH1~2の酸性条件下で接触させることにより、Gdを有機相に抽出し、Laを水相に残す工程。

発明の効果

[0008] 本発明の希土類元素の分離方法によれば、光学ガラス廃材を予め窒素雰囲気中で金属亜鉛の沸点以上の温度に加熱して焙焼し、酸化亜鉛を亜鉛に還元すると共に、亜鉛を選択的に揮発させて除去する。このため、焙焼残渣中に残留する希土類元素群からガドリニウムを抽出剤PC-88Aを用いて効率的に溶媒抽出することが出来る。抽出されずに水相に残留したランタンは酸性条件を変更することにより、有機相に抽出することが出来る。

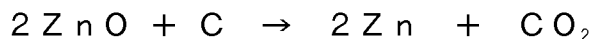
図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明による光学ガラス廃材からの希土類元素の分離方法の概略工程図

発明を実施するための形態

[0010] 本発明で使用する光学ガラス廃材とは、少なくともLa、Gdを含む希土類元素とZnを含有するガラス廃材であり、その他、Ta（タンタル）、Nb（ニオブ）、Zr（ジルコニウム）などの希土類元素やB（ホウ素）を含んだものであってもよい。また光学ガラス廃材とは、レンズ製造工程で生じた光学ガラス廃材のみならず、廃棄された光学レンズそのものも含む。

[0011] ガラス廃材は、微粉碎し、必要により分級して粒径を揃えておくことが好ましい。焙焼工程(a)で添加する炭素は光学ガラス廃材中に含まれる酸化亜鉛を亜鉛に還元するのに必要な量とする。酸化亜鉛の還元反応は以下のように進むと考えられる。



[0012] 従って、理論的には酸化亜鉛の1/2モル量の炭素を添加すればよいことになるが、酸化亜鉛の還元反応をより完全に進行させるためには、酸化亜鉛の等モル量以上の炭素を添加するのが好ましい。

[0013] また焙焼工程では、ガラス廃材中の酸化亜鉛の還元を促進する必要がある。ので、非酸化的雰囲気中で加熱する。例えば、窒素雰囲気中で行うことが出来る。不活性ガスであれば同様に使用することが出来る。ヘリウムを始めとする希ガス又は二酸化炭素など還元焙焼時に還元剤である炭素を酸化させず自身も変化しない気体、或いは水素又は一酸化炭素などそれ自身が還元剤と

なる気体の雰囲気中であればよい。

[0014] 焙焼工程(a)では、金属亜鉛の沸点（ 907°C ）以上に加熱する。金属亜鉛の蒸発を促進するためには、 1000°C 以上で加熱することが望ましい。

[0015] 焙焼工程後の焙焼残渣は塩酸又は硝酸で溶解する。塩酸は濃塩酸でも希塩酸でも用いることが出来るが、濃塩酸（12規定）よりも希塩酸のほうが溶解性は若干よくなる。但し、希釈度が大きい希塩酸（1規定程度）ではNb、Taの溶出量が増加するため好ましくない。従って、3～6規定塩酸を用いることが好ましい。硝酸を使用する場合に、濃硝酸よりも希硝酸を用いることが好ましい。加熱しながら、焙焼残渣を塩酸で溶解するとランタン（La）、ガドリニウム（Gd）、ジルコニウム（Zr）、ホウ素（B）が溶解する。ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）は塩酸に溶解せず、不溶物として分取することが出来る。塩酸溶解時の加熱は加熱還流により行うことが望ましく、これによりランタンはほぼ完全に塩酸に溶解する。なお、後記する実施例1で述べるように、光学ガラス廃材ではなく、光学ガラス原料の酸化ランタンや酸化ホウ素、酸化亜鉛などを混合しただけの模擬試料では、約 40°C の加熱でもランタンは塩酸にほぼ完全に溶解するが、光学ガラス原料を混合後融解して製造された光学ガラスの廃材では約 40°C の加熱ではランタンは塩酸に完全には溶解しない。反応液を加熱還流することにより、ランタンを塩酸にほぼ完全に溶解させることが出来る。

[0016] 溶媒抽出工程(c)において得られた有機相を分取し、これを高酸性条件下で水相に接触させれば、有機相中のガドリニウムを効率よく水相に逆抽出することが出来る。

[0017] 溶媒抽出工程(c)での抽出残液（水相）にはランタンが残留するが、これはpH3～4の条件下PC-88Aを含有する有機相で抽出することが出来る。この溶媒抽出工程(d)において得られた有機相を分取し、これを高酸性条件下で水相に接触させれば、有機相中のランタンを効率よく水相に逆抽出することが出来る。溶媒抽出工程(d)の抽出残液（水相）にはホウ素（B）が残留する。本発明の分離方法の概略は図1に示したとおりである。

実施例 1

[0018] 「希土類の科学」（足立吟也著、第1版第1刷（1999）、pp737、表30.3）に記載のあるランタン系光学ガラス「T a S F 2」の組成に基づき模擬試料を作成した。文献記載の組成は、 B_2O_3 22wt%、 La_2O_3 33wt%、 Gd_2O_3 14wt%、 Ta_2O_5 11wt%、 Nb_2O_5 3wt%、 ZrO_2 5wt%、 ZnO 11wt%であるが、ここでは ZrO_2 を除外して模擬試料を作成した。模擬試料中の各酸化物の採取量及び組成割合を表1に示す。表中 B_2O_3 の値はホウ酸（ H_3BO_3 ）採取量から換算した値である。

[0019] [表1]

試料採取量と組成割合								
	H_3BO_3	B_2O_3	ZnO	La_2O_3	Gd_2O_3	Ta_2O_5	Nb_2O_5	計
採取量 (mg)	786.0	(442.5)*	220.6	661.0	280.8	220.1	60.9	2229.4
組成割合 (wt%)		23.5*	11.7	35.0	14.9	11.7	3.2	100

* 換算値

[0020] カーボン源として、木炭を乳鉢で磨砕し試験用標準篩により $150\mu m$ 以下に分級したものをを用いた。模擬試料2.2294gに粉碎した炭素0.2236gを混合し、 $30\times 150mm$ のグラファイト製ボートに乗せ、石英管（内径30mm、長さ1000mm）中に入れて、窒素気流下電気炉で石英管外部温度が $1040^\circ C$ になるように加熱した。 $1040^\circ C$ に到達後1時間焙焼を行った。温度測定は、石英管外表面に熱電対を接触させて測定した。

[0021] 焙焼完了後、石英管内壁の付着物を6N塩酸約100mLで洗浄し得られた溶液中の各元素量をICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光分析装置）にて定量した。一方、焙焼残渣を200mLコニカルビーカーに移し、6N塩酸50mLを加え、 $40^\circ C$ で3時間攪拌して溶解した。得られた焙焼残渣溶解液中の各元素量をICP-AESにて定量した。 $40^\circ C$ 塩酸処理で溶解しなかった残渣を濾別し、さらに6N塩酸50mLを加え、 $100^\circ C$ で2時間攪拌して、溶解液を得て各元素量を定量した。

[0022] 焙焼により揮発した成分、焙焼残渣に残留した成分中40℃塩酸処理で溶解した成分、さらに100℃塩酸処理で溶解した成分の回収量を算出した。結果を表2に示す。回収量は、仕込み量中の各元素の量に対するパーセントで表示している。

[0023] [表2]

溶出成分分析結果		単位:回収% (仕込量を100として計算)				
元素	B	Zn	La	Gd	Ta	Nb
揮発成分	1.6	99.8	0.0	0.0	0.0	0.0
残渣40℃溶出	98.1	0.0	89.8	57.5	0.0	0.0
残渣100℃溶出	0.0	0.0	2.3	1.4	0.0	0.0
合計	99.7	99.8	92.1	58.9	0.0	0.0

[0024] この表2から分かるように、還元焙焼により、酸化亜鉛は揮発物としてほぼ全て除去され、分離回収目的物であるランタンは40℃塩酸処理で約90%が溶出した。また、ガドリニウムも約60%が塩酸溶液に溶出した。焙焼残渣から塩酸溶液中に溶出した元素はホウ素、ランタン、ガドリニウムの3つであった。また、Ta、Nbは焙焼残渣中であって、塩酸不溶であった。

実施例 2

[0025] La及びGdのみからなる水溶液を作製し、溶媒抽出法により両者の分離を試みた。0.1N塩酸400mLに0.5376gの $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及び0.2071gの $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を溶解させて水相とした。LaとGdの重量比率は、酸化物換算で上記文献と一致させた。調製の結果、水相中の初期濃度はLaが502.7ppm、Gdが219.0ppmとなった。

[0026] 有機相として、PC-88Aの6.14gをn-デカン400mLで希釈して、50.1mmol/L (La及びGdのモル濃度合計の10倍) 溶液を作製した。抽出操作は、水相及び有機相を2Lビーカーに入れ、マグネティックスターラーで激しく攪拌し二相を懸濁させ、pHメータを液中に挿入しNaOH及びHCl水溶液を適宜添加して、pH 1.5に調整後、20分間攪

拌して抽出処理を行った。その後静置し、有機相と水相に分離した。有機相に抽出された元素（Gd）は6 N塩酸溶液を用いて逆抽出（100 mL×3回）を行った。水相と逆抽出した塩酸溶液中の各元素量をICP-AESにより定量した。結果を表3に示す。

[0027] [表3]

各相中の元素量： 単位：％（仕込量を100として計算）

	La	Gd
有機相（pH 1.5抽出）	3.3%	97.2%
水相（抽出残液）	94.6%	1.4%

[0028] この結果から、Laの分配係数 $\log P_{OW}$ （ $\log P_{OW} = \log(C_0/C_W)$ 、 C_0 、 C_W は有機相及び水相中の濃度）は $\log P_{La} = -1.46$ 、Gdの分配係数は $\log P_{Gd} = 1.84$ と求められた。この分配係数を用いて抽出シミュレーションを行うと、表4に示すように、抽出2回目でLaは純度99.99%、収率93.41%となり、Laを完全分離かつ高収率で回収することが可能であることが分かった。

[0029] [表4]

水相（抽出残液）に残る金属イオン濃度、純度及び収率

抽出回数	La (ppm)	Gd (ppm)	La (純度%)	La (収率%)
0	502.7	219.0	69.66	100
1	485.9	3.1	99.36	96.65
2	469.6	0.0	99.99	93.41

実施例 3

[0030] 光学ガラス廃材を用いて還元焙焼処理を行った。光学レンズの廃材をハンマーにより粗粉碎した後、遊星ボールミルを用いて微粉碎し、試験用標準篩により $45\mu\text{m}$ 以下に分級し、これをガラス廃材試料とした。炭素は、実施例1と同様、木炭を磨砕し $150\mu\text{m}$ 以下に分級したものを用了。

[0031] ガラス廃材試料 2.0 g に表 5 に示す量のカーボンを混合し、30×150 mm のグラファイト製ボートに乗せ、石英管（内径 30 mm、長さ 1000 mm）中に入れて、窒素気流下電気炉で石英管外部温度が 1040℃ になるように加熱した。1040℃ に到達後 1 時間焙焼を行った。表 5 に示す実施例 3-3 の炭素量 0.02 g は、レンズ廃材試料中に含まれる酸化亜鉛の約 1/2 モル量である。実施例 3-2、3-5 の炭素量 0.20 g は、レンズ廃材試料中に含まれる酸化亜鉛の約 5 倍モル量、同様に実施例 3-1 の炭素量 2.00 g は、試料中酸化亜鉛の約 50 倍モル量である。

[0032] [表 5]

	レンズ廃材 [g]	カーボン [g]	温度 [℃]
実施例 3-1	2.00	2.00	1040
実施例 3-2	2.00	0.20	1040
実施例 3-3	2.00	0.02	1040
実施例 3-4	2.00	0.00	1040
実施例 3-5	2.00	0.20	950

[0033] 焙焼完了後、石英管内壁の付着物を 6 N 塩酸約 100 mL で洗浄し得られた溶液中の各元素量を ICP-AES にて定量した。表 6 に示すように、炭素量を 0.2 g 以上、焙焼温度を 1040℃ とした実施例 3-1、3-2 では亜鉛をほぼ完全に揮発除去することが出来た。実施例 3-5 でも金属亜鉛の沸点（907℃）以上に加熱したが、測定温度は石英管外壁の温度であるため、実際の焙焼温度が沸点（907℃）以上に達していなかったものと推測できる。或いは、マトリックスとの結合の切断や還元反応には活性化エネルギーを要するため、亜鉛の沸点よりも高温にする必要があったものと考えられる。また、添加する炭素量は理論量の 1/2 モル量（実施例 3-3）では十分な還元焙焼とはならず、酸化亜鉛の約半量しか還元して揮発除去させることが出来なかったことから、酸化亜鉛を金属亜鉛に完全に還元するためには

、少なくとも等モル量以上が必要と思われる。

[0034] [表6]

揮発成分（石英管付着物）の元素分析結果

単位：回収％（レンズ廃材中の各含有量を100として計算）

	炭素量	焙焼温度	Zn	B	La	Gd	Nb	Ta
実施例 3-1	2.00g	1040℃	98.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
実施例 3-2	0.20g	1040℃	99.7	0.1	0.0	—	—	—
実施例 3-3	0.02g	1040℃	43.4	0.1	0.0	—	—	—
実施例 3-4	0.00g	1040℃	6.8	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
実施例 3-5	0.20g	950℃	32.5	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0

[0035] 続けて、各焙焼残渣を200mLコニカルビーカーに移し、6N塩酸50mLを加え、40℃で一晩攪拌して溶解した。得られた溶解液中の各元素量をICP-AESにて定量した。表7に示すように、主たる回収目的物のLa、Gdの回収率は半分以下であった。

[0036] [表7]

焙焼残渣溶解液の元素分析結果

単位：回収％（レンズ廃材中の各含有量を100として計算）

	Zn	B	La	Gd	Nb	Ta
実施例 3-1	0	61.8	33.9	23.8	0.5	1.4
実施例 3-2	0.3	59.2	44.2	36.5	0	0.0
実施例 3-3	56.6	99.9	57.8	41.1	0	0.0
実施例 3-4	75.6	74.3	59.3	41.4	0	0.2
実施例 3-5	62.2	77.6	43.7	33.3	0	1.6

[0037] La、Gdは表5に示すように焙焼によって揮発していないことから、焙焼残渣中に存在していることは明らかである。しかし、40℃での塩酸処理で溶解しなかったため、さらに温度を上げて、6N塩酸が還流するまで加熱して溶解することを試みた。すなわち、表6の実施例3-2での40℃塩酸

処理を行なった後の不溶物を濾取し、これに再度 6 N 塩酸を添加し、2 時間加熱還流を行った。塩酸加熱溶解処理後、溶解液中の元素量を定量した。結果を、表 8 に示す。

[0038] [表8]

実施例 3 - 2 の焙焼残渣溶解液の元素分析結果

単位： 回収%（レンズ廃材中の各含有量を 100 として計算）

	Zn	B	La	Gd	Nb	Ta
4 0 °C 塩酸溶解処理	0.0	59.2	44.2	36.5	0.0	0.0
1 0 0 °C 塩酸溶解処理	0.0	19.8	43.5	15.1	0.0	0.0
合計量	0.0	79.0	87.7	51.6	0.0	0.0

[0039] 4 0 °C 塩酸溶解では 4 4 % しか溶出しなかった L a は、1 0 0 °C での塩酸溶解処理によって、さらに約 4 4 % 溶解し、L a の総回収率は約 8 8 % となった。この点、実施例 1 の模擬試料では、4 0 °C 塩酸処理で焙焼残渣から約 9 0 % の L a を塩酸に溶解することが出来ていた。この相違の原因は不明であるが、次のように考えることが出来る。模擬試料は亜鉛や、ホウ素、希土類元素の酸化物を混合しただけのものであり、各酸化物は微小とは言え粒子であり粒塊を形成している。これに対し、実施例 3（3 - 1 ~ 3 - 5）のレンズ廃材の元となる光学ガラスは、実施例 1 の模擬試料の原料たる、亜鉛、ホウ素、希土類元素の酸化物を混合しただけでなく、高温融解してガラス状にしたものである。均一構造であり粒塊構造は存在しない。このため、ガラス廃材となっても、各元素酸化物は均一混合物であり、その原子間結合は強固になっているものと推測される。このため、1 0 0 0 °C という還元焙焼した後も、各元素は強固に結合していて、4 0 °C 塩酸処理では溶出に不十分であったものと考えられる。

実施例 4

[0040] 光学ガラス廃材を実施例 3 - 2 とほぼ同様な方法で還元焙焼を行い、その

焙焼残渣から溶媒抽出法によりL a及びG dの分離を行った。

[0041] 実施例3と同様の方法にて調製した光学ガラス廃材粉碎試料（分級サイズ、 $45\mu\text{m}$ 以下） 2.0g に炭素 0.2g を混合し、 $30\times 150\text{mm}$ のグラファイト製ボートに乗せ、石英管（内径 30mm 、長さ 1000mm ）中に入れて、窒素気流下電気炉で石英管外部温度が 1040°C になるように加熱して1時間焙焼を行った。焙焼完了後、焙焼残渣を 200mL コニカルビーカーに移し、 6N 塩酸 50mL を加え加熱還流を行い含有物を溶出させた。

[0042] この塩酸溶出液を用いて、溶媒抽出法によりL a及びG dの分離を行った。水相として塩酸溶出液を水で希釈し 400mL としたものを用いた。水相中の各元素濃度は、L a: 526.0ppm 、G d: 197.5ppm 、B: 91.8ppm であった。有機相としては、 6.6g のPC-88Aをn-デカン 400mL に溶解して調製したものを用いた。抽出操作は、水相及び有機相を 2L ビーカーに入れ、マグネティックスターラーで激しく攪拌し二相を懸濁させ、pHメータを液中に挿入しNaOH及びHCl水溶液を適宜用いて目的とするpHに調整後、20分間攪拌することにより行い、その後静置して有機相と水相に分離した。

[0043] 最初の抽出操作はpH 1.5 の条件下で行った。有機相を分液した後、残余の水相に新たな有機相 400mL を混合しpH 3.0 にて20分間攪拌して2回目の抽出を行った。2回目抽出の有機相を分離後、残余の水相にさらに新たな有機相 400mL を混合し、pH 4.0 にて3回目の抽出を行った。各抽出操作で得られた有機相については 6N 塩酸水溶液を用いて逆抽出（ $100\text{mL}\times 3$ 回）を行い、逆抽出した塩酸溶液中の各元素量をICP-AESにより定量した。また、第3回目の抽出操作後の水相（抽出残液）についても各元素量をICP-AESにより定量した。結果を表9に示す。

[0044]

[表9]

実施例4の抽出結果

単位：%（初期の水相含有量を100として計算）

	B	La	Gd
pH 1.5 抽出	2.2	0.9	96.3
pH 3.0 抽出	1.3	70.3	1.7
pH 4.0 抽出	0.3	27.0	0.0
抽出残液	96.0	0.0	0.0

[0045] この結果から、各 pH における分配係数 $\text{Log } P_{OW}$ を求めると表 10 の通りとなった。

[0046] [表10]

L a, G dの分配係数 ($\text{Log } P_{OW}$)

	La	Gd
pH 1.5 抽出	-2.06	1.76
pH 3.0 抽出	0.42	-

[0047] この分配係数を用いて pH 1.5 における抽出シミュレーションを表 11 に示す。これにより、抽出 2 回目で L a は純度 99.99%、収率 98.28% で、水相（抽出残液）中に回収できることが分かった。具体的には 2 段のミキサ・セトラを使用すれば、L a と G d は高収率で完全に分離回収出来ることが示された。

[0048]

[表11]

水相（抽出残液）に残る金属イオン濃度、純度及び収率				
抽出回数	La (ppm)	Gd (ppm)	La (純度%)	La (収率%)
0 (初期値)	526.0	197.5	72.65	100
1	521.5	3.4	99.36	99.14
2	517.0	0.1	99.99	98.28

[0049] なお、光学ガラス廃材中のB（ホウ素）はLaと共に水相（抽出残液）に残ることになるが、pH4.0条件下でPC-88Aを用いた溶媒抽出を行えば、Laのみを抽出することができるので、1回の抽出操作でホウ素とLaもほぼ完全に分離することができる（表9参照）。pH3.0条件下は、表9から理解できるように1回の抽出操作では、ホウ素とLaもほぼ完全に分離することは出来ないが、数回の抽出操作を繰り返せば、例えば多段のミキサ・セトラを使用すれば、完全分離可能である。ホウ酸溶液と分離した有機相（La含有）は、塩酸溶液を用いて逆抽出を行い、得られた水相（逆抽出相）に炭酸塩又はシュウ酸塩を加えれば、炭酸ランタン又はシュウ酸ランタンの沈殿として濾別することにより、高純度のLa化合物を得ることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも L a、G d を含む希土類元素と Z n を含有する光学ガラス廃材から、L a、Z n、G d を分離する希土類元素の分離方法であって、以下の各工程を備えることを特徴とする分離方法：
- (a) 光学ガラス廃材の粉碎物に炭素を添加し、非酸化的雰囲気中で金属亜鉛の沸点以上の温度に加熱して酸化亜鉛を亜鉛に還元すると共に、亜鉛を揮発させ除去する焙焼工程；
- (b) 工程(a)で得られた焙焼残渣を加熱しながら塩酸又は硝酸で溶解する工程；
- (c) 工程(b)で得られた酸溶解液を水相として、P C－8 8 A を含有する有機相と p H 2 以下の酸性条件下で接触させることにより、G d を有機相に抽出し、L a を水相に残す工程。
- [請求項2] さらに以下の工程を備えることを特徴とする請求項 1 の希土類元素の分離方法：
- (d) 工程(c)後の水相を、P C－8 8 A を含有する有機相と p H 3 ～ 4 の酸性条件下で接触させることにより、水相に残留していた L a を有機相に抽出する工程。
- [請求項3] 前記工程(a)の加熱温度が 1 0 0 0℃以上である請求項 1 の希土類元素の分離方法。
- [請求項4] 前記工程(a)の非酸化的雰囲気は窒素雰囲気である請求項 1 の希土類元素の分離方法。
- [請求項5] 前記工程(a)で添加する炭素は、光学ガラス廃材中に含まれる亜鉛の等モル量以上である希土類元素の分離方法。
- [請求項6] 前記工程(b)の加熱は反応液を加熱還流して行うものである請求項 1 の希土類元素の分離方法。
- [請求項7] 前記光学ガラス廃材は、さらに B、T a、N b を含有していることを特徴とする請求項 1 の希土類元素の分離方法。

補正された請求の範囲

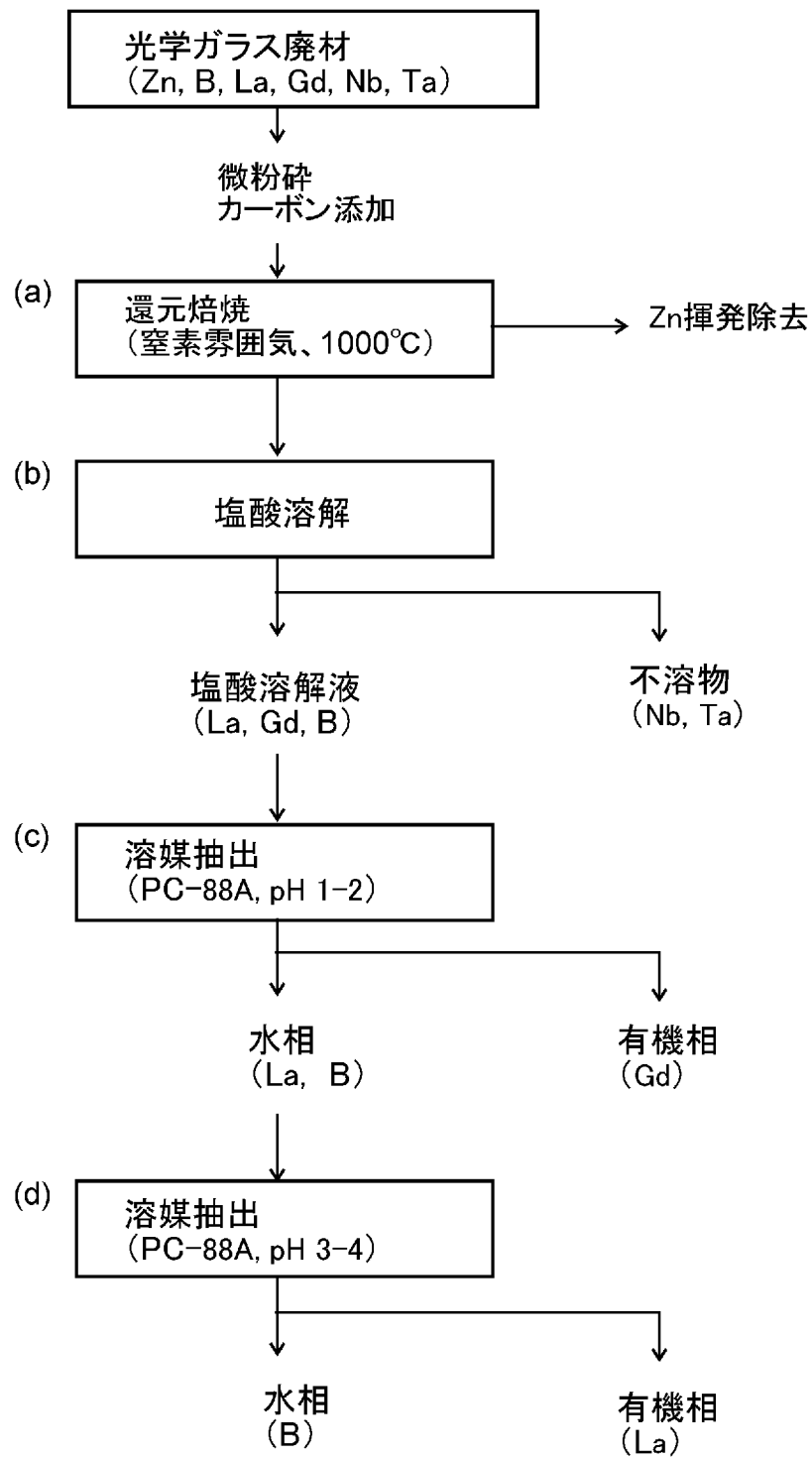
[2012年6月12日 (12.06.2012) 国際事務局受理]

- [請求項 1] 少なくとも L a、G d を含む希土類元素と Z n を含有する光学ガラス廃材から、L a、Z n、G d を分離する希土類元素の分離方法であって、以下の各工程を備えることを特徴とする分離方法：
- (a) 光学ガラス廃材の粉碎物に炭素を添加し、非酸化的雰囲気中で金属亜鉛の沸点以上の温度に加熱して酸化亜鉛を亜鉛に還元すると共に、亜鉛を揮発させ除去する焙焼工程；
- (b) 工程(a) で得られた焙焼残渣を加熱しながら塩酸又は硝酸で溶解する工程；
- (c) 工程(b) で得られた酸溶解液を水相として、P C - 8 8 A を含有する有機相と p H 2 以下の酸性条件下で接触させることにより、G d を有機相に抽出し、L a を水相に残す工程。
- [請求項 2] さらに以下の工程を備えることを特徴とする請求項 1 の希土類元素の分離方法：
- (d) 工程(c) 後の水相を、P C - 8 8 A を含有する有機相と p H 3 ~ 4 の酸性条件下で接触させることにより、水相に残留していた L a を有機相に抽出する工程。
- [請求項 3] 前記工程(a) の加熱温度が 1 0 0 0 °C 以上である請求項 1 の希土類元素の分離方法。
- [請求項 4] 前記工程(a) の非酸化的雰囲気は窒素雰囲気である請求項 1 の希土類元素の分離方法。
- [請求項 5] (補正後) 前記工程(a) で添加する炭素は、光学ガラス廃材中に含まれる亜鉛の等モル量以上である希土類元素の分離方法。
- [請求項 6] 前記工程(b) の加熱は反応液を加熱還流して行うものである請求項 1 の希土類元素の分離方法。
- [請求項 7] 前記光学ガラス廃材は、さらに B、T a、N b を含有していることを特徴とする請求項 1 の希土類元素の分離方法。

条約第 19 条 (1) に基づく説明書

請求の範囲第 5 項は、請求項第 1 項に従属する請求項であることを明確にした。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054708

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B59/00(2006.01)i, B09B3/00(2006.01)i, C22B3/26(2006.01)i, C22B7/00(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, B09B3/00, C22B3/26, C22B7/00

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	WO 2009/087908 A1 (Shibaura Institute of Technology), 16 July 2009 (16.07.2009), claims 8 to 17; paragraphs [0001], [0051] & US 2011/0017020 A1 & EP 2241381 A1 & CN 101909770 A & KR 10-2010-0106551 A	1-7
A	JP 08-333642 A (Mitsubishi Materials Corp.), 17 December 1996 (17.12.1996), claims 1, 2 (Family: none)	1-7
A	JP 11-209828 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 03 August 1999 (03.08.1999), claim 1 (Family: none)	1-7

☒ 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
11 May, 2012 (11.05.12)

Date of mailing of the international search report
22 May, 2012 (22.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054708

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 2012-12371 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Japan Atomic Energy Agency), 19 January 2012 (19.01.2012), paragraph [0005] (Family: none)	1-7

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, B09B3/00(2006.01)i, C22B3/26(2006.01)i, C22B7/00(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, B09B3/00, C22B3/26, C22B7/00

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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	WO 2009/087908 A1 (学校法人芝浦工業大学) 2009. 07. 16, 請求の範囲[8]-[17], [0001], [0051] & US 2011/0017020 A1 & EP 2241381 A1 & CN 101909770 A & KR 10-2010-0106551 A	1-7
A	JP 08-333642 A (三菱マテリアル株式会社) 1996. 12. 17, 請求項 1, 2 (ファミリーなし)	1-7

☒ 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 1 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 5 . 2 0 1 2

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)

河口 展明

4 K

3 7 7 0

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

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 11-209828 A (工業技術院長) 1999.08.03, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2012-12371 A (信越化学工業株式会社, 独立行政法人日本原子力 研究開発機構) 2012.01.19, 【0005】 (ファミリーなし)	1-7