

廃研磨材を利用した
希土類元素リサイクル技術の開発

株式会社アサカ理研

酸化セリウム系ガラス研磨材のリサイクルに関する研究

廃研磨材を利用した希土類元素リサイクル技術の開発

株式会社アサカ理研 平岡太郎・笹崎克之
株式会社オプトネクス 坪井 忠・宗像優博・蒲生金太郎
福島大学共生システム理工学類 佐藤理夫

酸化セリウム(CeO_2)系研磨材廃棄物から、含有する希土類元素(ランタン、セリウム)を分離・抽出し、高純度化技術開発を行った。研磨材廃棄物に含有する希土類元素類は、酸性溶液で溶解した。その後、PC-88Aを抽出剤とした溶媒抽出によりLaとCeの相互分離を行い、Ceは純度98%以上で回収することが出来た。

Key words : 希土類、セリウム、ランタン、研磨材、再生、溶媒抽出

1. 緒言

情報産業や運輸、エネルギーなどの多くの分野で高効率・高機能化のため、レアメタルと呼ばれる金属元素が必要とされている。近年レアメタルは世界的な経済規模の拡大の中で、需要の急速な増大、価格の高騰、枯渇の危惧や資源偏在、さらには採掘に伴う環境負荷の増大などの供給不安定要因が急速に高まっており、持続可能な活用が問われる時代に入ってきている。その中でも希土類元素は、磁性材料や蛍光体、触媒、超伝導材料、研磨材など幅広い分野で使用されている。しかし、その原料鉱石は中国が世界の産出量の90%以上を占めており、その他の産地もインド、オーストラリア、ブラジルなどに偏在している。日本は世界需要の約半分を占めるが、大部分を中国からの輸入に頼っている。近年は、中国の経済成長によって中国からの輸出が減少しており、世界的な需給バランスの逼迫が懸念されている。

希土類元素の中でも、酸化セリウムを主体とする希土類化合物粒子(以下、酸化セリウム系研磨材と呼ぶ)は、液晶テレビやハードディスク用ガラス基板、光学レンズなどの表面研磨材として多量に使用されているが、使用後の研磨材は研磨屑などを多量に含むため再利用が難しく、使用済み研磨材は凝集沈殿などの処理をして廃棄されているのが現状である。しかし、この研磨材廃棄物中には、主成分であるセリウム(Ce)と希土類元素のランタン(La)を含有する。原料確保の多様化は将来的に重要と考えられ、酸化セリウム(CeO_2)系ガラス研磨材廃棄物(以下、廃研磨材とする)を新規な希土類原料とするための技術開発が必要である。

当社は、廃電子基板からの貴金属回収事業やセリウムを主原材料としたクロムエッチング液のリサイクル事業を行っており、希土類等希少金属のリサイクルは

当社においても重要課題と認識している。

本研究では、廃研磨材をリサイクルすることにより、廃棄物量削減、希土類原料の多様化に寄与する技術開発を行った。具体的には、再生不能となった研磨剤廃棄物からLa、Ceを抽出・分離・精製して高純度のLa、Ce化合物を得ることを目的とした。

2. 実験

廃研磨材は、株式会社オプトネクスで発生した廃研磨材をサンプルとして使用した。この廃研磨材の諸データを表1に、写真を図1に示す。

表1 研磨材諸表

研磨材提供者	(株)オプトネクス
使用研磨材製品名	ミレークE (三井金属社製)
廃研磨材スラリー濃度	10 wt%
廃研磨材スラリーpH	10



図1 研磨材(左)と廃研磨材(右)

廃研磨材に含まれる La, Ce を抽出するため、廃研磨材を酸性溶液に分散させスラリーとし、酸化剤を加えて加熱・攪拌することで、廃研磨材中の La, Ce を溶液化した。得られた溶液には、廃研磨材中に含まれるガラスなどの研磨屑が含まれているため、ろ過してそれらを除去した。その後、所定の pH、濃度に調整し溶媒抽出により La, Ce を相互分離した。本研究による溶媒抽出では、主に Ce が有機相に抽出される。有機相に抽出した Ce は、逆抽出により剥離後水酸化セリウム ($\text{Ce}(\text{OH})_4$) として回収し、その後誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)により分析し、純度・収率を算出した。また、溶媒抽出後の水相も同様に分析を行った。

廃研磨材の溶解、pH 調整等に用いた塩酸(HCl)、硝酸(HNO_3)、過酸化水素(H_2O_2)、アンモニア水(NH_4OH)は和光純薬工業株式会社製の試薬特級、水酸化ナトリウム(NaOH)は試薬一級を使用した。また、溶媒抽出工程における各種条件検討には、RE099%以上の酸化ランタン(La_2O_3)、酸化セリウム(CeO_2)、水酸化セリウム($\text{Ce}(\text{OH})_4$)を使用した。また、溶媒抽出剤には大八化学工業株式会社製「(2-エチルヘキシル)ホスホン酸 2-エチルヘキシル(商品名 PC-88A)」を用い、n-デカン(和光純薬工業株式会社製試薬特級)にて希釈して使用した。

3. 結果と考察

3.1. 廃研磨材の成分分析、希土類成分溶解方法の検討

廃研磨材の溶解方法を検討するにあたり、まず始めに廃研磨材のおおよその構成成分を把握するためエネルギー分散型エックス線分析装置(EDX)にて成分分析を行った。廃研磨材はスラリー状になっているため、90～100℃で蒸発乾固し、分析した。表 2-1、2-2 に EDX 分析結果を示す。

表 2-1 新品研磨材 EDX 分析結果

元素	質量濃度[%]	原子数濃度[%]
C	1.33	6.18
O	13.03	45.34
F	5.68	16.64
La	24.46	9.8
Ce	55.5	22.05
計	100	

表 2-2 廃研磨材新品研磨材 EDX 分析結果

元素	質量濃度[%]	原子数濃度[%]
C	7.97	14.6
O	42.77	58.76
F	2.47	2.86
Na	3.63	3.47
Al	0.81	0.66
Si	18.27	14.34
K	3.21	1.8
Ca	0.58	0.32
La	1.82	0.29
Ce	18.46	2.9
計	100	

廃研磨材から検出された元素は、希土類では La と Ce、それ以外の成分として C、F、O が検出された(※C は分析時のバックグラウンド成分と考えられるので、C 成分は以後省略する)。この分析結果から推測される構成分子は、原子数濃度から推測すると多い順に CeO_2 、 La_2O_3 で他に微量の CeF_3 、 CeF_4 、 LaF_3 から構成されていると考えられる。また、廃研磨材に La、Ce 以外の希土類として含有が予想された Nd、Pr は検出されなかった(EDX の検出限界から予想して)これらの含有量は 1 wt.%以下であると考えられる。一方、廃研磨材には研磨材に見られる Ce、La、C、F、O 以外に Na、K、Ca、Mg、Si が分析されるが、これらは研磨したガラスの成分とスラリー調整に使用した原水に含まれる成分であると予想される。

この EDX 分析では、微量成分まで定量的に分析することが出来ないため、廃研磨材を溶解して詳細分析を実施した。含有する金属成分は ICP-AES、陰イオン成分はイオンクロマトグラフ(IC)にて分析した。廃研磨材成分中で、 La_2O_3 は酸に易溶であるが、主成分である CeO_2 は、HCl、 HNO_3 のような強酸(濃 H_2SO_4 を除く)に対して難溶である。 H_2O_2 、ヒドロキシルアミン(NH_2OH)等の還元剤を添加した水溶液中では、Ce(IV) が Ce(III) に還元され酸に溶解するようになるため、本試験では廃研磨材 1g に 60% HNO_3 15ml と、還元剤として 30% H_2O_2 を 15ml 添加した混合液を 70～100℃に加熱し、1 時間攪拌して La、Ce を溶解した。冷却後、廃研磨材のように溶解残渣のあるサンプルは、濾紙(5 種 C)もしくはガラス繊維濾紙(GF/B)にて固液分離を行った。

分離した溶液は、ICP-AES と IC で金属成分と陰イオンを各々測定した。ろ過残渣は、乾燥重量を測定した後 EDX にて分析を行った。図 2 に、上記詳細分析の工程概略とサンプル写真を示す。表 3 に、各分析結果及び乾燥残渣重量測定結果をもとに算出した廃研磨材 1g の成分構成を示す(便宜上、陽イオンは酸化物換算で表示した)。

表 3 研磨材（新品）1g 中の成分含有量

元素	含有量[g]
La ₂ O ₃	0.298
CeO ₂	0.618
Pr ₆ O ₁₁	0.046
Nd ₂ O ₃	0
F	0.038
計	1

これらの分析の結果、研磨材中には Ce、La の他に Pr が検出され、希土類元素の中では Ce>La>Pr の順に含まれていることが分かった。これら希土類元素の含有率は、酸化物換算で、CeO₂ が約 60 wt%、La₂O₃ が約 30 wt%、Pr₆O₁₁ が約 5 wt% あった（※元素換算も酸化物換算とほぼ同じ値となった）。廃研磨材溶液についても、新品と同様に Ce、La、Pr が検出された（表 4）。廃研磨材の溶解残渣は、ほぼ白色であり、EDX 分析結果、表 5 の通り Si と O のみ検出された。これらは、研磨時に混入するガラス成分と考えられる。

また、HNO₃+H₂O₂ 混合溶液のほかには硫酸での溶解試験も同様の条件で実施し、ほぼ同様の分析結果が得られた。

表 4 廃研磨材中の成分含有量

元素	含有量[g]
La ₂ O ₃	0.256
CeO ₂	0.547
Pr ₆ O ₁₁	0.039
Nd ₂ O ₃	0
Al ₂ O ₃	0.005
SiO ₂	0.01
CaO	0.003
Na ₂ O	0.01
K ₂ O	0.009
F	0.021
計	0.9

表 5 廃研磨材溶解残渣 EDX 分析結果

元素	質量濃度[%]	原子数濃度[%]
O	54.54	62.68
Si	36.84	24.12

3.2. 酸溶解性の違いを利用した分離試験

廃研磨材に含有されている Ce、La、Pr の分離・高純度化について、最終的な分離・精製工程として溶媒抽出法の適用を検討しているが、前工程である程度 Ce、La それぞれ純度を上げたものから溶媒抽出を行うほうが、抽出工程での不純物の混入など工程負荷の軽減につながると考えている。前述のように、CeO₂ は酸（HCl、HNO₃）に対して難溶性であるのに対し、La₂O₃ や Pr₆O₁₁ はこれらの酸に可溶性であることから、単純に希土類研磨材を酸（HCl、HNO₃）に溶解することで Ce と La・Pr の二つのグループに分けることが出来ると推測した。そこで、これら希土類酸化物の酸溶解性の違いを利用することで、どの程度 Ce と La（Pr）が分離できるか検討を行った。

処理工程図を図 3 に示す。初めに、廃研磨材 1g を HNO₃（1+4）50ml に液温 60～80℃ にて 1h 加熱攪拌し放冷後、固液分離を行い残渣とろ液（ろ液 B）に分離した。Ce が多く含まれていると予想される残渣は、HNO₃：H₂O₂=1：4（体積比）の溶液 50ml にて 60～100℃、1h 攪拌加熱溶解し、再度固液分離を行いろ液（ろ液 A）と残渣（残渣 A）に分離した（残渣 A は、ほぼ白色であった。これを EDX で分析した結果、Si と O のみが検出されていることから、得られた残渣はガラス成分と考えられる。表 5 参照）。

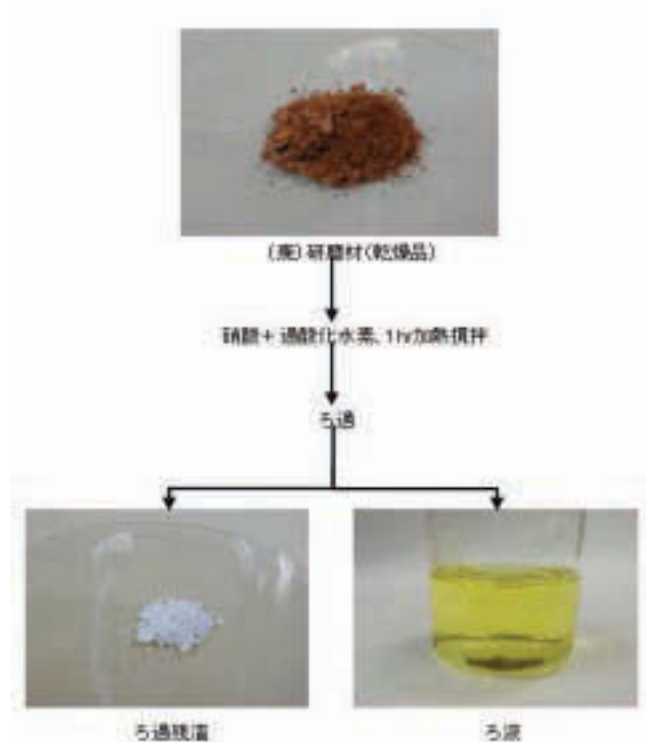


図 2 ICP-AES、IC、EDX 分析前処理工程
（研磨材溶解工程）

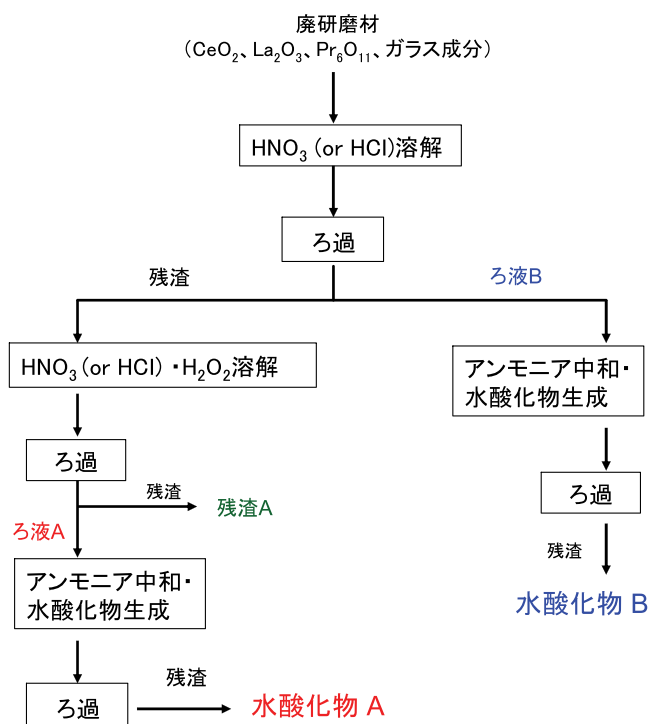


図3 酸溶解性の違いを利用した Ce、La 分離工程

ろ液 A は、アンモニア水で pH≒8 に中和し、生成した水酸化物(水酸化物 A)をろ過して回収した。ろ液 B に関しても同様の処理を行い、水酸化物 B をろ過して回収した。本試験中のろ液 A、B、生成した水酸化物 A、B、残渣 A を図 4 に示す。

ろ液 A は、ほぼ無色透明であるがろ液 B は黄色透明、水酸化物 A は黄白色であるが水酸化物 B はほぼ白色であることから、これらに含まれる希土類成分はかなり異なり、分離したろ液 A、水酸化物 A には Ce が、ろ液 B、水酸化物 B には La が多く含まれていると予想される。そこで、得られた水酸化物 A、B と残渣 A の成分確認を行った。水酸化物 A、B をそれぞれの全量を HNO₃ : H₂O₂=1:4(体積比)の溶液 50ml に溶解し、成分を ICP-AES にて分析し La、Ce、Pr 各含有率の比較を行った。

表 6 に、処理前廃研磨材中の希土類成分の比率(*表 3 の各廃研磨材中のガラス成分を除いて各希土類元素の割合を計算したもの)と上記工程で得た水酸化物 A、B 中の希土類成分の比率を示す。

表 6 廃研磨材と水酸化物中の希土類成分比率[wt%]

元素	廃研磨材	水酸化物 A	水酸化物 B
La	31.4	6.3	42.3
Ce	64	91	53.4
Pr	4.6	2.7	4.3

廃研磨材中の希土類元素の含有率は、La が約 30wt%、

Ce が約 65wt%、Pr が約 5wt%であるが、この廃研磨材に本処理を行うことにより、水酸化物 A は Ce が 90wt% 以上のものが得られた。これは、最初の HNO₃ 処理によりほとんどの La 化合物がろ液 B に溶解したためろ液 A(水酸化物 A)中の Ce 純度が相対的に上昇(65→90wt%)したと考えられる。一方で、水酸化物 B は La が 40～50wt%の純度のものしか得ることができなかったが、これは最初の HNO₃ 処理によって難溶性の CeO₂ が少なからず溶解したためと考えられる。Pr は、水酸化物 A、B 中いずれにも全希土類成分の 2～5%程度検出されている。Pr₆O₁₁ は、La₂O₃ 同様酸に可溶性であるので水酸化物 B にのみ分析されると期待されたが水酸化物 A 中にも分析していることから、最初の酸処理で Pr₆O₁₁ が完全に溶解されなかったため水酸化物 A にも検出されたのではないかと考えられる。

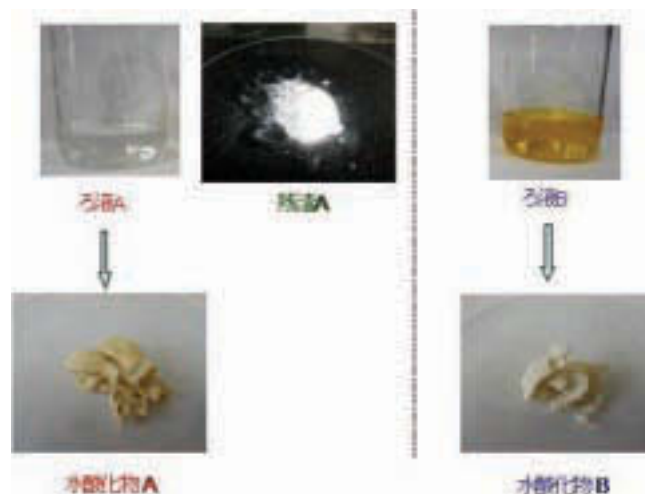


図4 酸溶解性の違いを利用した Ce、La 分離工程でのろ液、水酸化物

3.3. 研磨材溶解に使用する酸の種類による影響

HNO₃+H₂O₂ 混合溶液以外に、HCl+H₂O₂、H₂SO₄ でも廃研磨材の溶解を試みたが、HNO₃+H₂O₂ 同様に廃研磨材成分中の希土類成分を溶解し、固液分離することでおおよそのガラス成分を除去できることを確認した。これら酸による溶解時の違いとして、廃研磨材の溶解性においては H₂SO₄ による溶解の方が HNO₃+H₂O₂、HCl+H₂O₂ 系より簡易であった。これは溶解時に廃研磨材の溶解残りがあった場合に H₂SO₄ 系ではそのまま H₂SO₄ を添加すれば良いに対し、HNO₃+H₂O₂、HCl+H₂O₂ 系では酸、H₂O₂ のいずれを添加すればよいか判断する必要がある。つまり HNO₃+H₂O₂、HCl+H₂O₂ 系では溶解残りが無いようにするための酸と H₂O₂ の最適な比率を把握する必要がある。また、H₂SO₄ 系では溶解時の発熱量が大きいいため、特に加熱しなくても高温(80℃以上)になるのに対し、HNO₃+H₂O₂、HCl+H₂O₂ 系では酸と H₂O₂ を添

加しただけでは高温(80℃以上)になるような発熱がないため加熱する必要がある。

以上のように、研磨材の溶解は H_2SO_4 を用いた方が $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 系より都合が良いが、 H_2SO_4 では研磨材成分を全溶解してしまうため前述の酸溶解性の違いを利用した Ce、La の分離を行うことができなくなる。また酸溶解後、アンモニア水にて中和し希土類水酸化物を生成した場合、これら水酸化物を乾燥させた後の色が $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 系の場合は白～黄白色であるのに対し H_2SO_4 使用時は濃い茶色になる場合があった(図 5)。



図 5 研磨材 H_2SO_4 溶解による希土類水酸化物写真

この原因を探るために EDX にて分析を行ったところ硫酸使用時に得られる水酸化物からは、S と N が多く検出された(表 7)。

表 7 研磨材 H_2SO_4 溶解時の希土類水酸化物の成分(EDX 分析)

元素	質量濃度[%]	原子数濃度[%]
N	13.48	23.57
O	38.53	58.97
S	15.38	11.75
La	7.01	1.24
Ce	25.6	4.47

これは、ろ過時のケーキ洗浄が不足したために H_2SO_4 と中和に使用した NH_3 が残ったためと考えられる。 H_2SO_4 使用時のろ過洗浄水量は、 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 使用時とほぼ同じであることから H_2SO_4 の粘性、吸着性が洗浄に影響したのではないかと考えており、 H_2SO_4 、 NH_3 残りをなくすためには $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 系より多くの水が必要になると予想される。

3.4. 溶媒抽出法を用いた高純度化試験

前述のように、酸溶解性の違いを利用した Ce、La の分離を試みた結果、Ce に関しては 90%程度まで純度を上げることができたが、最終製品として考えている

Ce(OH)₄(研磨材・ガラス添加剤用)、CeO₂(触媒・電子部品・ガラス添加剤)、La₂O₃(触媒・セラミックコンデンサー・ガラス添加剤)等に要求される純度は 99%以上であるため、さらなる高純度の工程検討が必要である。

一般的な希土類の分離・高純度方法は、大きく分けて①分別結晶法、分別沈殿法、②イオン交換法、③溶媒抽出法の 3 つに分類される。これら分離法についての詳細説明は省略するが、③溶媒抽出法がコスト、処理時間等で優位であるため現在では希土類の分離方法の主流となっている。そこで、本研究では溶解した廃研磨材に溶媒抽出法を用いることで、Ce、La それぞれをどの程度まで分離・高純度化できるか検討を行うことにした。

溶媒抽出法は、各種物質の溶けている水溶液に水と混じり合わない有機溶媒を加え、それぞれの溶媒に対する溶解度の差を利用することで目的物質の分離・抽出を行う方法である。抽出後水相を取り出し、再度各種物質の溶けている水溶液を加え、繰返し抽出作業を行う。元素によって有機相への移動のしやすさ(分離係数)が異なるため、この操作を繰返し行うことで元素の分離・高純度化が可能となる。回数は使用する抽出剤の分離係数によっても異なるが、一般に高純度化するためには 10～50 回程度行う必要がある。

今回廃研磨材からの Ce、La 抽出の抽出剤として、多くの溶媒抽出に使用されているリン酸トリブチル(TBP)を使用し、希釈剤としてケロシン(灯油)を用い、これらの希釈比率を TBP : ケロシン = 1 : 1(体積比)にて使用した。また一般に TBP を用いた場合、抽出される側である水相は HNO_3 溶液を用いるので、廃研磨材を $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ にて溶解し、ろ過による固液分離を行った後、ろ液に NaOH(工業用)を添加し pH=0.5 に調整した。このようにして調整した希土類溶解液と抽出有機溶媒を 1:1(体積比)の割合で分液ロートにいれ、1 回あたり 5 分間混合を行った。その後、水相交換を行い、再度溶媒抽出を行った。この操作を 10 回繰返し続けたのち、有機相に溶解した希土類の成分を分析するために、有機相の希土類を 1N の HCl 溶液にて逆溶媒抽出を行った後、HCl に溶解した成分を ICP-AES にて分析した。抽出前後の Ce、La 濃度及び Ce/La 比を表 8 に示す。抽出前の水相の Ce、La 濃度はそれぞれ Ce : 23.0g/L、La : 10.0g/L であり、Ce/La 比は 2.3 となるが、溶媒抽出後の有機相の Ce、La 濃度はそれぞれ Ce : 1.5g/L、La : 0.64g/L であり、今回用いた条件においては水相の希土類元素の 1 割弱程度しか有機相に移動していないことが分かった。

表 8 溶媒抽出前後での Ce、La 濃度とその比

	抽出前 (g/L)	抽出後 (g/L)
Ce	23.0	1.5
La	10.0	0.64
Ce/La	2.3	2.34

また Ce/La 比は 2.34 であることから溶媒抽出前後での Ce/La 分配比に変化が無く、Ce、La を分離できていないことがわかった。

一般に Ce のほうが La よりも有機相に移動しやすいことから、この溶媒抽出操作を行うことで有機相側の Ce 濃度(純度)が上昇するものと期待したが、抽出溶媒が TBP の場合は、Ce、La の分離・高純度化を確認することが出来なかった。また水相の希土類元素がほとんど有機相に移動しなかった。この理由は、一般に TBP の三価金属の抽出能はあまり高くなく、四価以上の金属分離に適していることもひとつの要因であると考えられる(*今回の系では Ce、La はいずれも三価で溶解していると考えられる)。

溶媒抽出法は、抽出される側の(抽出目的物を溶解する)酸の種類、酸の濃度、pH、によって抽出条件が変わるが、希土類の抽出に関しても同じことが言える。また抽出する側である有機相の抽出剤、希釈剤(有機溶媒)、希釈率等によっても抽出条件がかわる。用いた希土類の抽出剤として、TBP より分配効率の良い抽出剤は、ジ-2-エチルヘキシルリン酸(D2EHPA)、(2-エチルヘキシル)ホスホン酸 2-エチルヘキシル(商品名 PC-88A)がある。その中でも、PC-88A は、カチオン交換抽出機構の抽出剤であり、Ce と La の分離係数(β)が 7 を超え、抽出回数が少なくても比較的分離・精製が可能ではないかと考えられる⁽¹⁾。よって、以降の抽出試験では PC-88A を抽出剤として、n-デカンを希釈剤とした有機相による抽出条件の検討を行った。

3.5. 各成分の抽出率に及ぼす pH の影響

Ce、La の溶媒抽出による分離・高純度化を検討するにあたって、抽出時の pH は抽出率に大きく影響を与えることから、まず始めに Ce、La の溶媒抽出率の pH 依存性について調査した。図 6 に調査方法の概略を示す。まず試薬の CeO_2 、 La_2O_3 をそれぞれ別々に 1g ずつ $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (=1:1(体積比))混合溶液にて溶解した。この溶液にアンモニア水もしくは NaOH 水溶液を添加して pH を調整し、Ce、La 濃度を 1g/L に調整した。この各希土類溶液を水相とし、同体積の抽出有機溶媒(有機相)とともにビーカーにいれ、マグネチックスターラーにより回転数約 300rpm で 10 分攪拌した(図 7)。攪拌中は pH が一定になるように HNO_3 、アンモニア水、NaOH を添加した。水相と有機相を分離後、ICP-AES にて水相中の Ce、La 濃度を測定し、抽出前の濃度と比較する

ことで水相から有機相への抽出率を求めた。

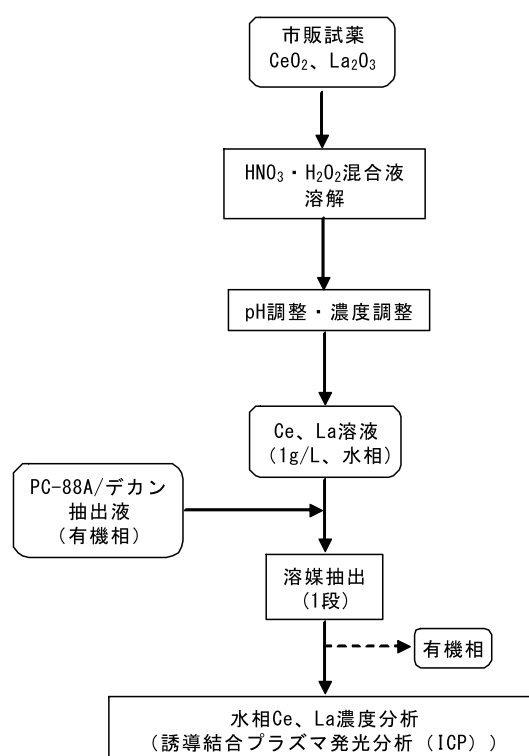


図 6 Ce、La の溶媒抽出率の pH 依存性試験フロー

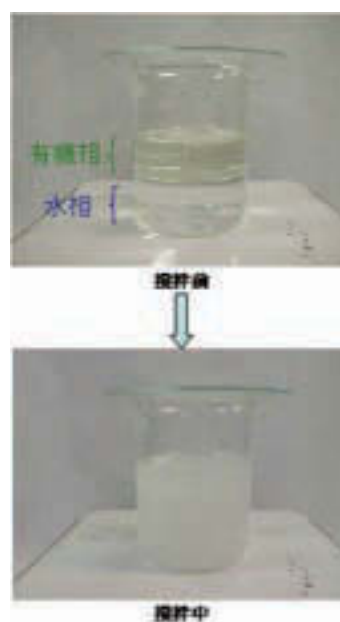


図 7 溶媒抽出の様子

Ce、La の抽出率の pH 依存性を図 8 に示す。Ce、La は共におおよそ pH=0.5 以上で抽出されるようになり、pH=1.8 以上で抽出率はほぼ 100%になる。同じ pH で比較すると若干 Ce が La より抽出されやすいことが分かった。

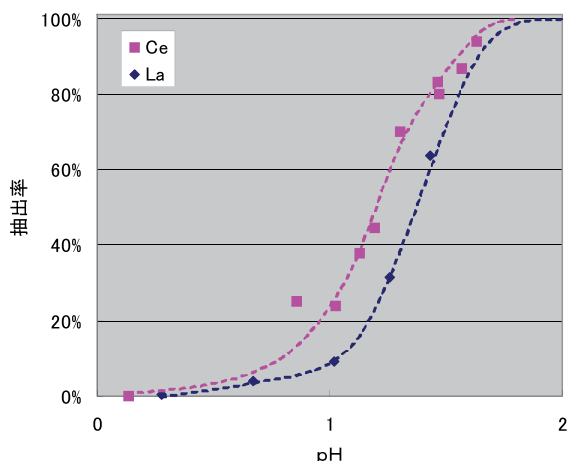


図8 Ce、La 抽出率の pH 依存性

以上の結果より Ce、La を分離するためには pH=1~2 で抽出する必要があることが分った。また、有機相に移動した Ce、La は、pH<0.1 で逆抽出を行えばほぼ 100% 逆抽出することが出来ることもあわせて確認した。実際の廃研磨材には Ce、La 以外に Na、Al、Si、K、Ca (表 4 参照) の不純物が含まれることから、次にこれら不純物の溶媒抽出率の pH 依存性についても調査した。図 9 に調査方法の概略を示す。試料は廃研磨材を固液分離したろ液を pH 調整したものを使用した。その他の溶液調整、抽出条件、測定方法は上記 Ce、La の抽出試験方法と同じである。

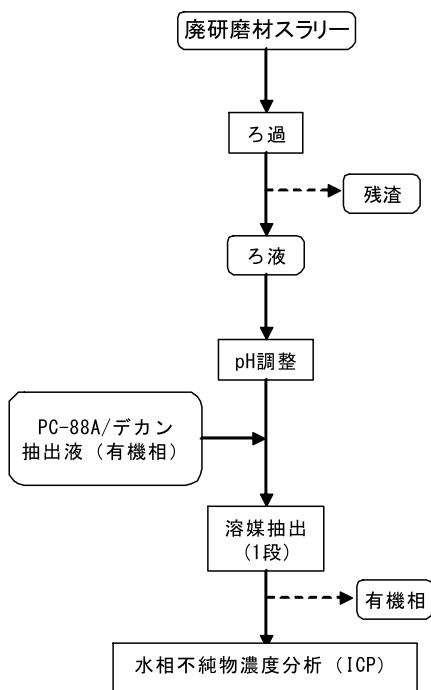


図9 不純物の溶媒抽出率 (pH 依存性) 調査フロー

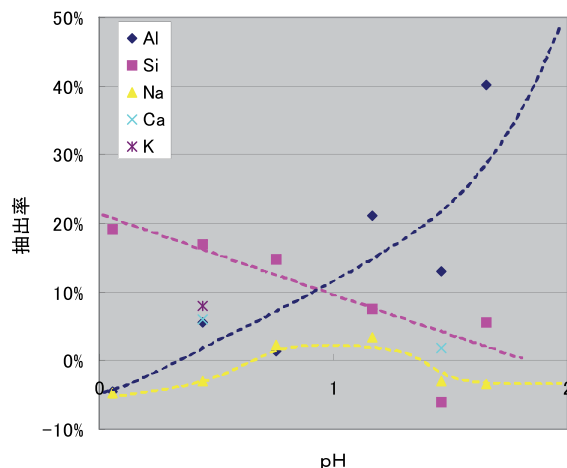


図10 廃研磨材中不純物抽出率の pH 依存性

図 10 に各 pH での不純物の抽出率を示す。Al は、pH が高くなるにつれて有機相への抽出率が高くなり pH=1.8 で約 40% の抽出率であった。Si は、低 pH での抽出率が高く pH=0 付近で抽出率が約 20% であり、pH=2 付近ではほとんど抽出されなくなった。Na は、pH=1 付近で 3% 程度抽出されているが測定誤差を考慮すると、本試験で測定した pH 領域ではほとんど抽出されないと考えられる。その他の元素は、抽出率がマイナス表示になっているが、これは有機相に含まれていた不純物が水相に移動したことによる濃度増加を示しており、この pH 領域においては基本的に K、Ca は有機相に抽出されないことが分った。

以上の結果より、廃研磨材を pH=1~2 にて溶媒抽出を行うと Ce、Al が有機相、La、Na、Si、K、Ca が水相に分離・濃縮されていくと予想されるので、分離・高純度化においては各希土類純度へのこれら不純物の影響を考慮する必要がある。

3.6. Ce、La の分離に及ぼす pH の影響

次に、pH=1~2 の範囲のどの pH 領域で行うのが最も Ce と La の分離効率が良いのか調査を行った。上記 3.2 項で調整した市販試薬の Ce、La 溶液を Ce 純度が 80% (La 純度は 20%) になるように混合した。この溶液の pH を調整後、同体積の有機相と抽出剤を加えて混合し、抽出段数 3 段にて抽出を行った。水相と分離した有機相に同体積の 2M HCl を加えて、有機相中の Ce、La を逆抽出した。初めの水相中に残留した Ce、La と HCl 溶液に逆抽出された Ce、La を ICP-AES にて測定し、水相、有機相の各元素の純度と回収率を求めた。

表 9 に各 pH での各相の Ce、La 純度と Ce、La の回収率を示す。ここで回収率は、抽出前の Ce、La 量に対する抽出後に各相に得られた Ce、La 量の比で求めた。

表 9 溶媒抽出（3 段）後の Ce、La 純度と回収率

pH	1.05	1.25	1.55
水相 La 純度 (%)	23	52	87
水相 La 回収率 (%)	87	55	4
有機相 Ce 純度 (%)	93	94	89
有機相 Ce 回収率 (%)	32	73	96

水相は、pH が 1.05 から 1.55 と高くなるにつれて La 純度が高くなる一方、La 回収率は低くなった。有機相は、pH=1.25 のとき純度 94%と一番が高いが、全体としてみれば pH が高くなるにつれて Ce 純度は低くなる傾向が見られる。また、pH が高くなるにつれて Ce 回収率は高くなることが分かる。

溶媒抽出時の最適 pH については今後も詳細に検討する必要があるが、今回の試験では pH=1.25 での Ce 純度、回収率が比較的高いので、以降の廃研磨材の抽出は pH=1.25 で行うことにした。

3.7. Ce、La の分離・高純度化

一向流多段溶媒抽出法による分離・高純度化一

廃研磨材に含有されている Ce、La を溶媒抽出法により分離・高純度化を行うにあたり、溶媒抽出回数を減らすためにも、ある程度 Ce、La それぞれの純度を上げたものから溶媒抽出を行うことが望ましいと考えている。前述のように、Ce、La の酸溶解性の違いを利用して Ce、La 純度が比較的高い溶液ができることから、これらを出発溶液として溶媒抽出を行った。酸溶解性の違いを利用した Ce、La 溶液の調整方法を図 11 に示す。

初めに、廃研磨材スラリーと HNO_3 を同重量混合し、 30°C にて 1 時間攪拌した。その後、固液分離を行い残渣とろ液（ろ液 B、La 純度 50～80%）に分離した。Ce が多く含まれていると予想される残渣は、 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 混合溶液にて $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 、1 時間攪拌溶解し、再度固液分離を行いろ液（ろ液 A、Ce 純度 70～80%）とガラス残渣に分離した。ろ液 A、B は NaOH を加え pH=1.25 に調整した。

このようにして調整したろ液 A、B を用いて溶媒抽出を行った。溶媒抽出工程を図 12 に示す。Ce に関してはろ液 A から、La に関してはろ液 B から抽出段数 3 段にて溶媒抽出を行い、抽出後の純度が 99%に達していなければ再度 3 段抽出を行い、純度が 99%に近づくまで抽出を繰り返した。

その結果、Ce に関しては 3 段抽出を 2～3 回繰返し行うことで Ce 純度>99%（回収率 70%程度）のものができた。なお、ろ液 B から Ce の抽出を試みたところ、同様に 3 段抽出を 2～3 回繰返し行うことで Ce 純度>99%のものが得られた。La は、3 段抽出 2 回繰返しで 95%（回収率 70～90%）まで純度があがることを確認できた。今回は 99%までの抽出を行うまでには至ら

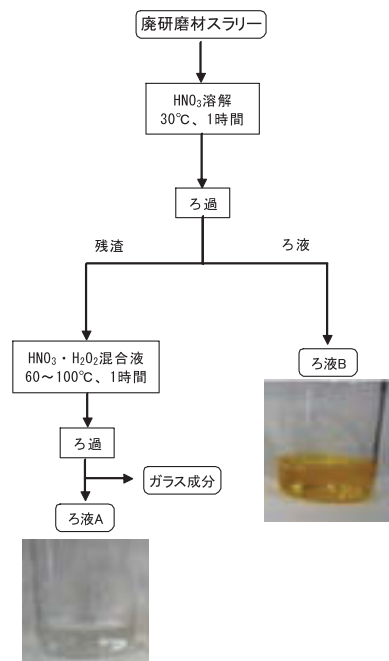


図 11 廃研磨材の溶解処理工程（溶媒抽出前処理）

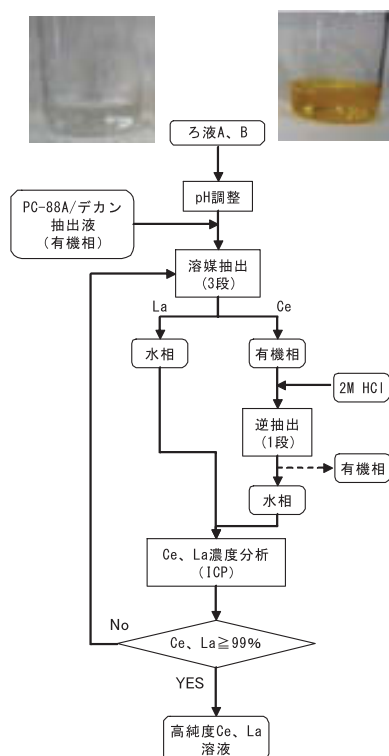


図 12 廃研磨材からの Ce、La 溶媒抽出工程

なかったが、あと数回抽出を繰り返せば 99% まで達するものと思われる。

ただし、前記 3.1 項で述べたように、Ce/La の β は 7.1 とかなり大きく、理論的には抽出を繰り返さなくても高純度化できるものと考えられるので、今回行った抽出条件はまだ最適化できていないものと考えられる。

3.8. 高純度 Ce 化合物の製造

このようにして高純度化した Ce 溶液は、アンモニア水を加えて中和し、生成する $\text{Ce}(\text{OH})_4$ の純度を測定した。純度は、 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ を $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 混合溶液に溶解し、この溶液の不純物濃度を ICP-AES にて測定し、不純物濃度を差し引くことで求めた。図 13 に $\text{Ce}(\text{OH})_4$ の製造工程と純度測定の方法を、表 10 に $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 中の不純物濃度を示す。

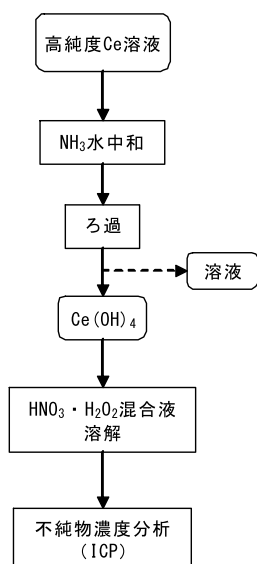


図 13 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 製造工程と純度測定

検出された不純物は廃研磨材に含まれるガラス成分のみであり、これら不純物は希土類製品の生成工程まで少なからず残留することが分かる。これら不純物濃度を差し引いて求めた $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 純度は 99.6% であった。不純物としては Si が一番多く、廃研磨材と使用した薬品由来のものが合計で約 1750ppm、 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 生成に使用したビーカー析出由来のものが約 1,650ppm とほぼ同量であることが分かった。

その他の不純物は Si の 1/10 以下の濃度であるので Si ほど純度に影響を与えていないが、これら不純物に関しても廃研磨材由来のもの以外に使用する器具、薬品、イオン交換水由来の不純物に注意し、これらを取り除くことで更に $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 純度を上げることが可能であると考えられる。

表 10 生成した $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 中の不純物濃度

Na	231.9
Al	138.1
Si	3387.8
K	338.6
Ca	88.1
不純物合計	4184.5
$\text{Ce}(\text{OH})_4$ 純度	99.60%

[mg/kg- $\text{Ce}(\text{OH})_4$]

4. まとめ

以上のように、溶媒抽出を行うことで廃研磨材中の Ce(La) を分離・高純度化でき、また、高純度化した液から生成した $\text{Ce}(\text{OH})_4$ も高純度であることが確認できた。今回は Ce のみの純度分析となったが、今後は La についても 99% まで高純度化を行い、水酸化物生成、純度の確認を行う予定である。また、これら希土類製品の用途によっては、特定不純物を極力除きたいものもあることから、高純度希土類製品に要求される品質を調査しながら、更なる高純度化に向けて今後検討を行う予定である。

参考文献

- 1) 足立吟也 編著：希土類の科学