

# 第1回「希土類金属等回収技術研究開発」事後評価検討会

---

平成25年12月20日

経済産業省資源エネルギー庁資源・燃料部鉱物資源課  
独立行政法人石油天然ガス・金属資源機構  
(JOGMEC)

## ■レアメタルの偏在性

	資源の上位産出国（2012年）						上位三カ国の 合計シェア
バナジウム	①中国	37%	②南アフリカ	35%	③ロシア	25%	【97%】
レアアース	①中国	86%	②アメリカ	6%	③豪州	4%	【96%】
タングステン	①中国	85%	②ロシア	5%	③カナダ	3%	【93%】
白金	①南アフリカ	72%	②ロシア	15%	③ジンバブエ	6%	【93%】
リチウム	①チリ	35%	①豪州	35%	③中国	16%	【86%】
インジウム※	①中国	58%	②カナダ	10%	②日本	10%	【78%】
モリブデン	①中国	42%	②米国	23%	③チリ	14%	【79%】
鉛	①中国	50%	②豪州	12%	③米国	7%	【69%】
コバルト	①コンゴ民	55%	②中国	6%	③カナダ	6%	【67%】
マンガン	①南アフリカ	22%	②豪州	21%	③中国	19%	【62%】
亜鉛	①中国	35%	②豪州	12%	③ペルー	10%	【57%】
銅	①チリ	31%	②中国	9%	③ペルー	7%	【47%】
ニッケル	①フィリピン	16%	②インドネシア	15%	③ロシア	13%	【44%】

（出典）USGS Mineral Commodity Summaries 2013

# ■中国とのレアアース問題

## 1. レアアース輸出枠削減問題

- (1) 2010年7月、商務部は2010年下期の輸出枠を公表（前年同期比7割減）。中国は、環境保護や資源枯渇防止のためと説明。
- (2) 同年9月後半から、密輸対策のため税関での検査強化との理由で、レアアース輸出停滞。→同年12月、概ね正常化（正常化は日本が最後）。
- (3) 同年12月末、商務部は2011年上期の輸出枠を公表（前年同期比3.5割減）。

## 2. レアアース価格高騰問題

- (1) 2010年7月以降、価格が高騰。（2004年の10～30倍）
- (2) 中国政府は、2011年以降、税関における価格指導などにより、価格への影響力を高めた。

## ○対策：

2010年10月1日、「レアアース総合対策」として1000億円を計上

1. 代替材料・使用量低減技術開発  
→研磨剤、モーターの低減技術の実用化加速
2. リサイクル対策  
→効率的なリサイクルのための技術開発
3. 加工・製造技術の国内立地助成  
→国内の安定的事業継続のための助成
4. 世界の鉱山開発や権益確保  
→①鉱山開発と権益確保  
米国、豪州、ベトナム、カザフスタン等  
→②資源探査  
北米、南ア、モンゴル等



## ●中国のレアアース輸出枠

（出典：中国商務部）（単位：トン）

暦年	2007	2008	2009	2010	2011			2012			2013		
					(第1期)	(第2期)	計	(第1期)	(第2期)	計	(第1期)	(第2期)	計
輸出数量枠	60,173	47,449	50,145	30,259	14,446	15,738	30,184	21,226	9,770	30,996	15,499	15,500	30,999

約40%削減
鉄合金を新たに管理対象に追加

## ●日本のレアアース需要量（酸化物換算）

（出典：新金属協会）（単位：トン）

暦年	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
需要量	29,040	32,390	32,064	20,518	26,665	21,080	14,470

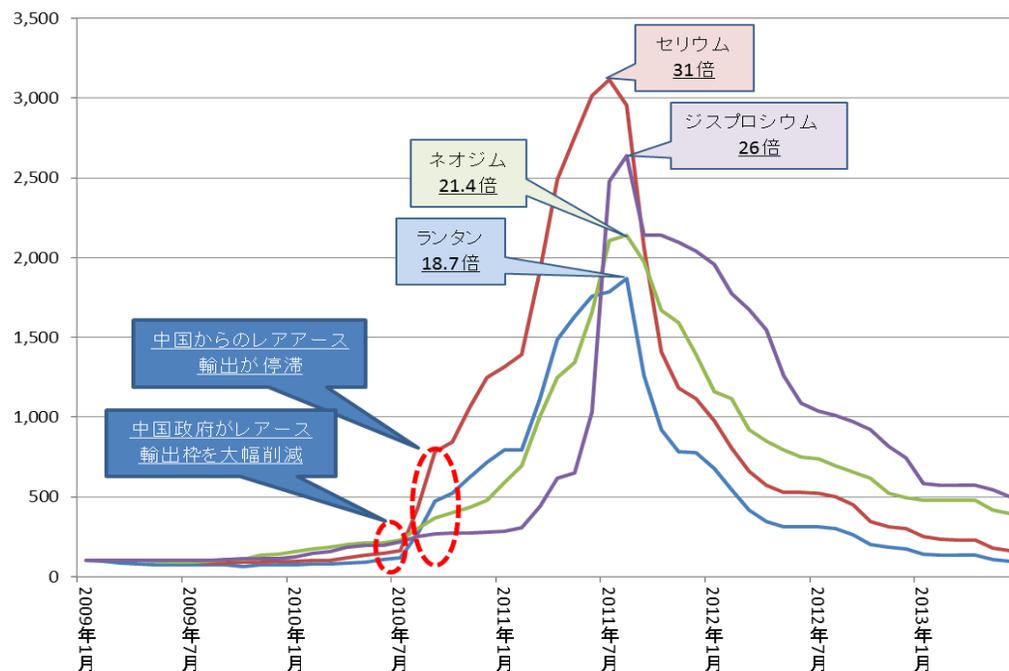
## ■ 資源価格の状況変化

1. 非鉄金属の需給が逼迫し、価格の著しい高騰を経験。例えば、銅価格は、1998年以降、1,500ドル～2,000ドル/トン程度で推移していたが、2003年以降急速に上昇。2011年2月には最高値10,148ドルを記録。
2. 国際資源情勢の急激な変動の背景には、中国など新興国における需要の激増も。
3. こうした情勢から、非鉄資源獲得を巡る競争は国際的に激化。

### 非鉄金属価格の推移



### レアアース価格の推移



※基準価格：2009年1月

(出典) 産業新聞

(出典) London Metal Exchange (LME)

# ■ 鉱物資源政策（支援施策の4本柱）

需要拡大の見込みや特定国への偏在性や依存度、供給障害リスク等の観点から、海外資源権益にリサイクルを加えた自給率を2030年にベースメタルについては80%以上、戦略レアメタルについては50%以上とすることを旨とする。（エネルギー基本計画 平成22年6月18日閣議決定）

## レアメタル確保に向けた4つの柱の強化

### 〈海外資源確保の推進〉

激化する資源獲得競争の中で、資源外交を含め資源確保に向けた多面的・総合的な対策を実施。

### 〈リサイクルの推進〉

技術開発により、国内で収集された使用済製品等に含有する非鉄金属の回収率向上を促進。

### 〈代替材料等の開発〉

希少金属の使用量低減技術及び希少金属の機能を代替する新材料の開発を実施。

### 〈レアメタル備蓄〉

官民協調によるレアメタル備蓄について、備蓄物資の機動的な保有・売却を実施。

- 資源外交による戦略的互惠関係の構築
- 資源国が要望する産業振興・人材育成・インフラ整備等の協力への積極的な対応
- JOGMEC等によるリスクマネー供給強化

- 「都市鉱山」の有効活用のため、携帯電話・デジカメ等使用済み小型家電回収の社会システム構築と経済的なレアメタル抽出技術開発

- ナノテク等我が国先端技術の結集による取組強化

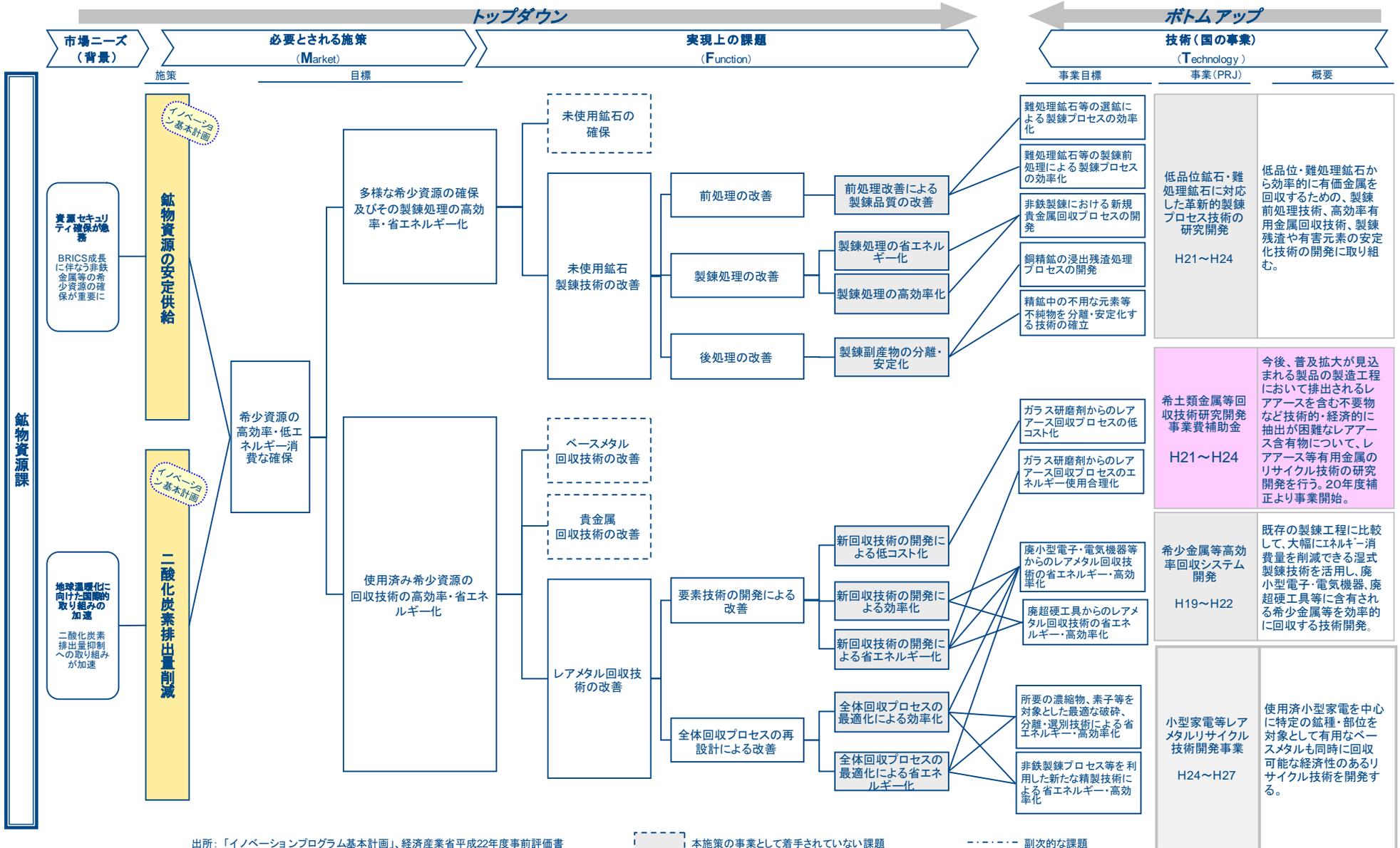
- 需要拡大の見込みや特定国への偏在性や依存度、供給障害リスク等の観点から、政策資源の集中投入が必要と考えられる鉱種について、需要の動向等に応じた機動的な積み増し、放出

## レアメタル確保に向けた共通基盤の整備



# 政策的位置付け

技術施策体系として、平成21年にとりまとめられた「イノベーション基本計画」において「鉱物資源の安定供給」に資する技術開発と位置付けられている。



## ■はじめに

### Ⅰ 背景

- ーレアアース(以下、RE)資源を中国に大きく依存する打開策として、REが利用される使用済み製品等からREを効率的にリサイクルする技術の開発・実用化が望まれていた。
- ー輸入量の多いレアアース(RE)元素は、Y、Ce、La等であり、それらは、主に研磨材・蛍光体の原料として使用されている。 → 研磨材：Ce、L → 蛍光体：Y、Eu、Tb、Ce、La

#### (研磨材について)

- ー光学レンズ、液晶ディスプレイ、ハードディスクなどのガラス表面の精密研磨処理に使用され、ガラス製造メーカーにおいて、その研磨性能が低下すると、産業廃棄物として廃棄されている。

#### (蛍光体について)

- ー照明系の蛍光物質として使用され、廃棄される蛍光体の発生源としては、以下に大別される。

① 蛍光体製造時に発生するスクラップ(工程スクラップ)

② 廃棄された蛍光灯内の蛍光体 (市場スクラップ)

③ 廃棄されたCRT内の蛍光体

- ー国内で発生する廃蛍光体に含まれるREは、元素に分離された状態ではリサイクルされていない。
- ー蛍光体のレアアース元素(Y、Eu、Tb等)の製造は溶媒抽出法で実施されており、リサイクルプロセスとしては、同法を保有するプロセスに廃蛍光体を繰返すことが、最尤と考えられる。

## Ⅱ 実施すべき事業の考え方

リサイクルの循環フローを成立させるべく、以下の考え方で事業を推進する。

（研磨材）

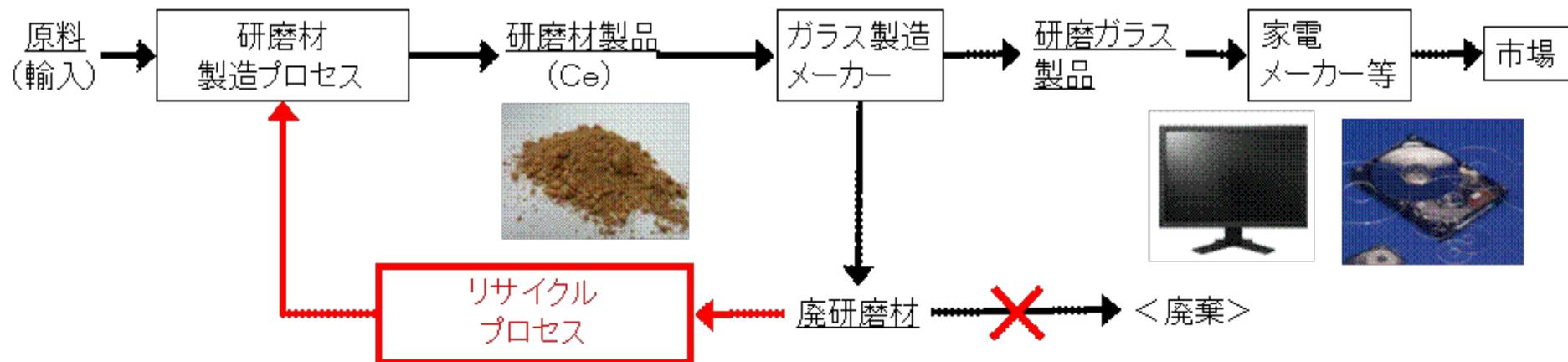
－ 廃研磨材に含まれる不純物を、低コストで除去し、液晶パネル向けクラスの品質を満足する研磨材へ再生させること。

（蛍光体）

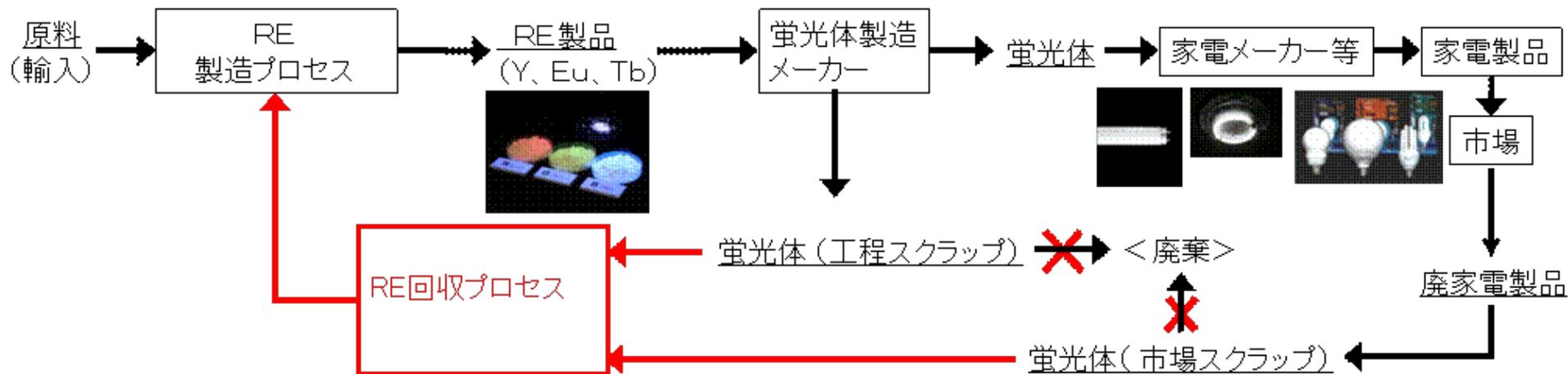
－ 溶媒抽出技術にて、前出①～③の廃蛍光体中のレアアースを、成分毎に抽出分離出来る技術を開発すること。

# ■ 研磨材・蛍光体に関する循環フロー

## 研磨材のリサイクル

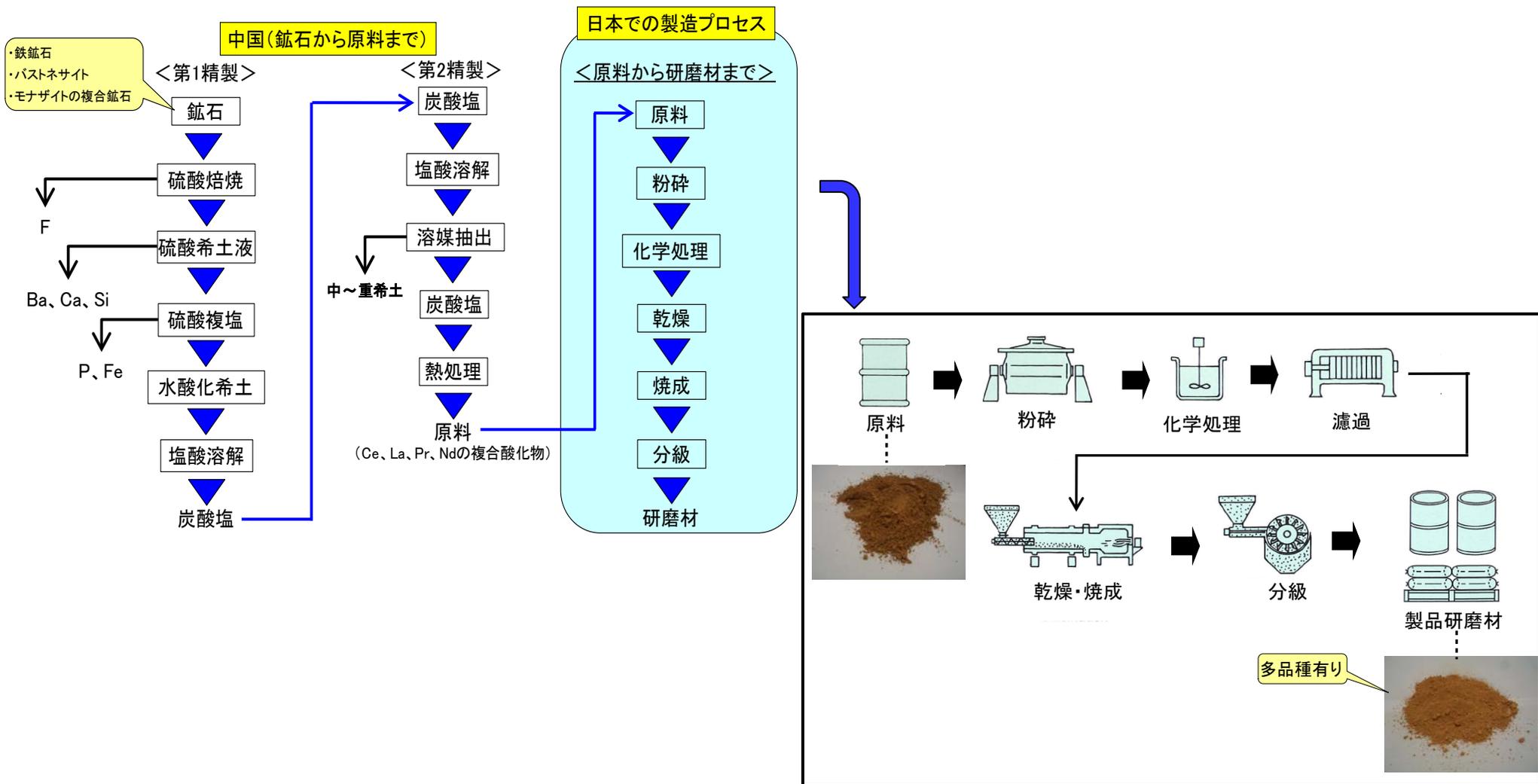


## 廃蛍光体からのREリサイクル



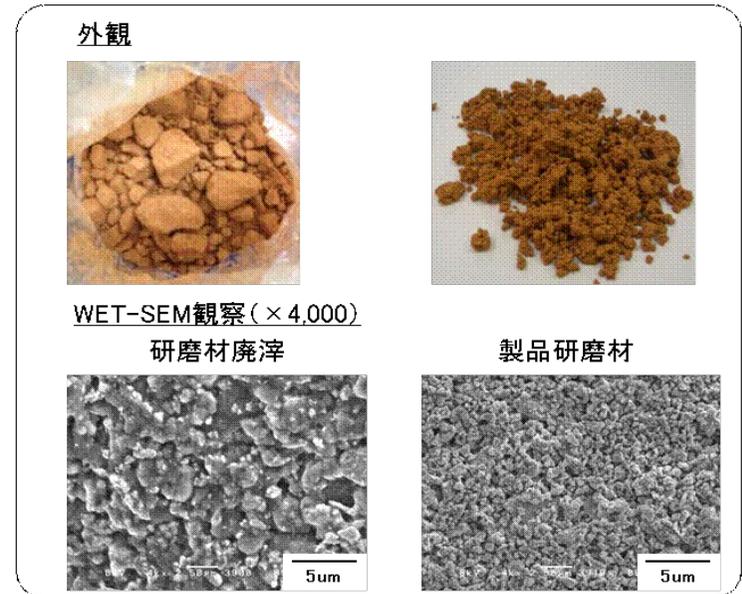
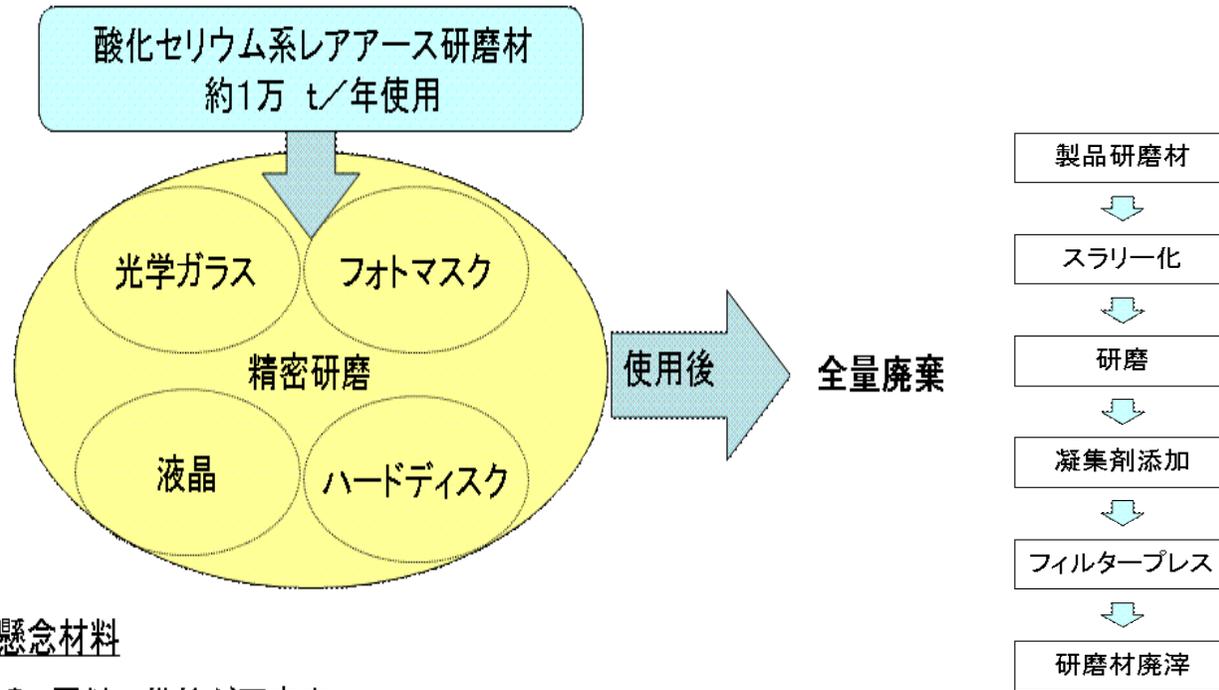
# ■ 研磨材について

酸化セリウムを主成分としたRE研磨材は、年間約1万t(平成21年度の数值)使用されている。原料は、主に中国からREの複合原料として輸入され、国内の研磨材メーカーにて、研磨材製品に加工されている。



# ■ 研磨材及び廃研磨材について

研磨材は、使用後の研磨材スラリーを凝集剤で凝集させ、廃研磨材として全量廃棄されている。



## 懸念材料

- 原料の供給が不安定  
原料の殆どは中国依存。中国の政策により原料確保が困難になる可能性有。
- 廃滓処理場の緊迫化  
使用後の研磨材は全量廃棄されており、水分やその他を含めると相当量の廃棄量になる。

## ■ 廃研磨材について

廃研磨材には、凝集剤由来の成分や研磨したガラス成分、また研磨の過程で使用した樹脂等が不純物として混入している。

		水分	TREO	F	Fe	Si	Ca	Al	Mg	Sr
研磨材 廃滓	A	60.6	69.8	3.5	9.86	1.88	0.62	0.45	0.06	0.08
	B	60.1	51.9	2.1	18.2	2.71	0.40	1.84	0.05	0.10
	C	56.6	60.2	3.4	12.8	1.73	0.23	0.65	0.04	0.18
製品			96.1	6.0	0.29	0.02	0.03	0.06	≤0.01	≤0.01

凝集剤由来の成分

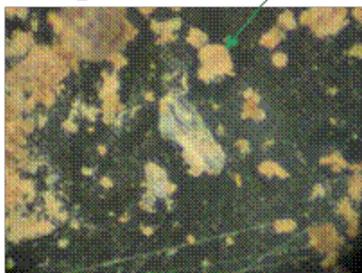
ガラス由来の成分

- 研磨材廃滓には、凝集剤由来のFeやガラス成分を含有している。

▶ 凝集剤やガラス以外の異物も多く含まれている。

研磨材凝集粒子

透明系異物  
SiO<sub>2</sub>



青異物  
ポリエステル系、炭酸塩



赤異物  
カルボン酸塩



緑異物  
エポキシ樹脂



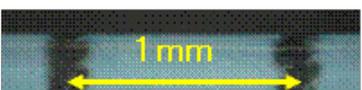
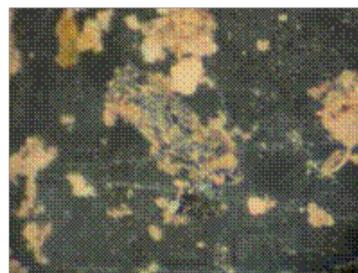
その他異物  
塩化ビニル



研磨パッド  
ポリエステルポリウレタン



活性炭



## ■リサイクル研磨材について

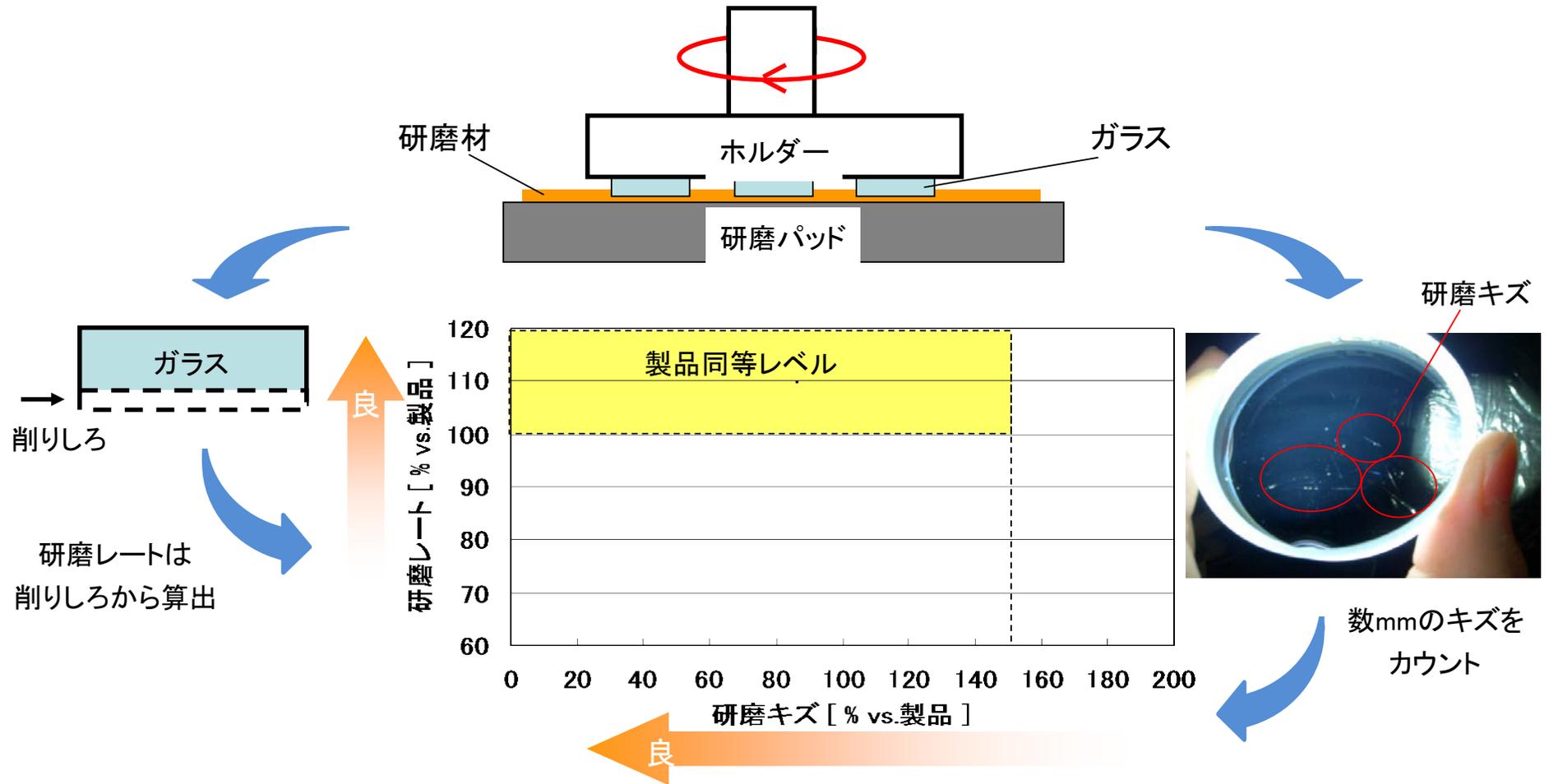
リサイクル技術には、製品研磨材と同等の成分・粒径の品質が求められる。

項目	TREO (Total Rare Earth Oxide)					F (%)
	(%)	CeO <sub>2</sub> (%)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> (%)	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	
研磨材製品	90～97	50～70	25～40	2～8	0.1～15	1～15

品種	平均粒径(μm)		特徴	
	ブレン法	レーザー回折散乱法		
研磨材製品	E05	0.3～0.5	0.5～0.9	最終仕上げ用
	E10	0.4～0.7	0.8～1.3	最終仕上げ用
	E20	0.7～1.0	1.0～1.5	1次研磨及び最終仕上げ用
	E30	0.9～1.2	1.2～1.6	1次研磨用
	E40	1.2～1.7	1.8～2.3	1次研磨用

# ■リサイクル研磨材について

製品品質としては、研磨キズ及び研磨レートも重要である。

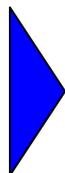


## ■ 廃蛍光体について

蛍光灯、CRTなどに使用されるイットリウム、ユーロピウム、テルビウム等を主体としたレアアース蛍光体は、製品製造工程における工程スクラップや、使用済み製品から他の金属等を回収した後、市場スクラップの形でほとんどが廃棄物として捨てられている。  
蛍光体に関する諸量は、以下と推定されている。(平成21年度の数値)

### 1) CRT用から廃棄される蛍光体

$Y_2O_3$  : 83t  
 $Eu_2O_3$  : 4.2t



蛍光体を使用したCRTは、生産されなくなるため、廃蛍光体の存在量は、年々減少していくと考えられる。

### 2) ランプ用蛍光体としての使用量

$Y_2O_3$  : 140t/年  
 $Eu_2O_3$  : 8.5t/年  
 $Tb_4O_7$  : 8.5t/年



# ■ 廃蛍光体について(工程スクラップと市場スクラップ)

工程スクラップの不純物は、少ない。工程・市場スクラップ共にほとんど廃棄されている。

## <工程スクラップ>

蛍光体製品製造工程から出るスクラップ

### CRT用蛍光体

Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	Cu
73.6	4.32	8.40	0.03
Fe	Zn	Si	
-	0.04	0.08	

CRT用蛍光体 Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S ⇒ Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu

### ランプ用蛍光体 (%)

La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
41.2	19.2	10.1	27.2
MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1.53	0.674	0.175	

ランプ用蛍光体 LAP ⇒ LaPO<sub>4</sub>:Ce,Tb

## <市場スクラップ>

使用済み製品から出るスクラップ

		(%)				
		A	B	C	D	E
レア ア イス	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.7	45.1	10.0	9.42	9.76
	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.06	2.96	0.7	0.73	0.79
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.2	12.6	3.43	3.18	3.5
	CeO <sub>2</sub>	6.42	5.46	1.61		1.56
	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	3.28	2.69	0.7	0.67	0.74
		69.66	68.81	16.44	14.00	16.35
不 純 物 成 分	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9.25	9.57	27.1	14.9	26.5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.19	2.65	1.79	3.67	2.32
	BaO	3.89	5.45	1.5	2.47	2.13
	CaO	1.49	2.61	44.9	36.3	43.0
	SiO <sub>2</sub>	0.62	0.21	3.08	14.2	0.93
	SrO	8.29	9.07		3.11	3.73
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	0.05	0.02	0.48	0.15
	MgO	0.53	0.29		0.83	0.25
	NiO	0.23	0.29	0.13	0.20	0.14
	MnO		0.05	1.14	0.40	1.02
	Cl	0.73	0.92	0.42	0.42	0.54
	F			2.76		1.83
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.54	0.38	0.52
	PbO				3.37	0.02
	ZnO			0.04	0.10	0.03
定 量 分 析	Pb	0.008	0.0044	0.0016	2.4	0.0076
	Hg	0.0004	0.0002	0.0006	0.0006	0.0002
	Cr	< 0.002	< 0.002	< 0.002	0.005	< 0.002

市場スクラップは共通してHg、Pbを含有

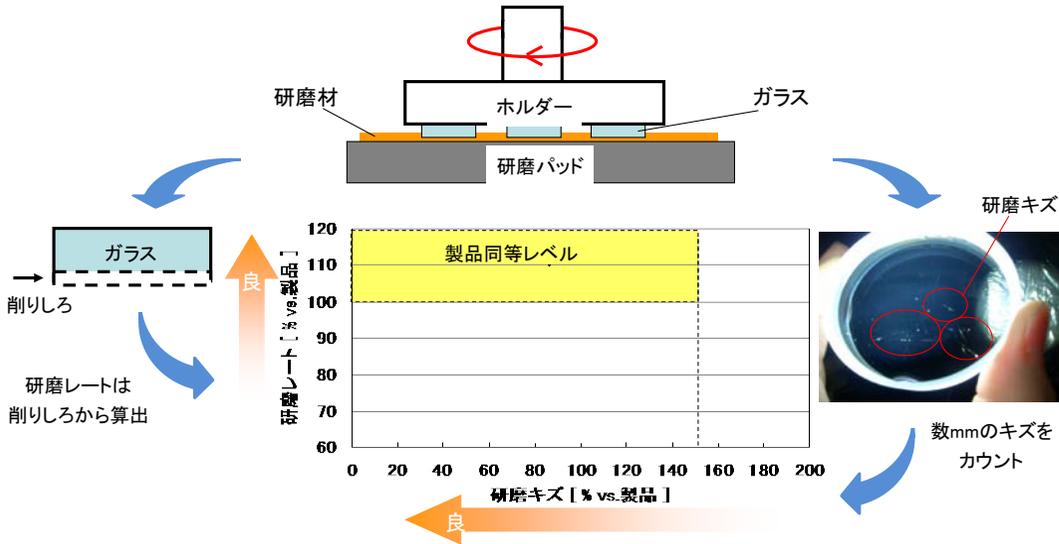
---

A. 使用済みレアアース研磨材廃滓からの  
研磨材再生技術の開発

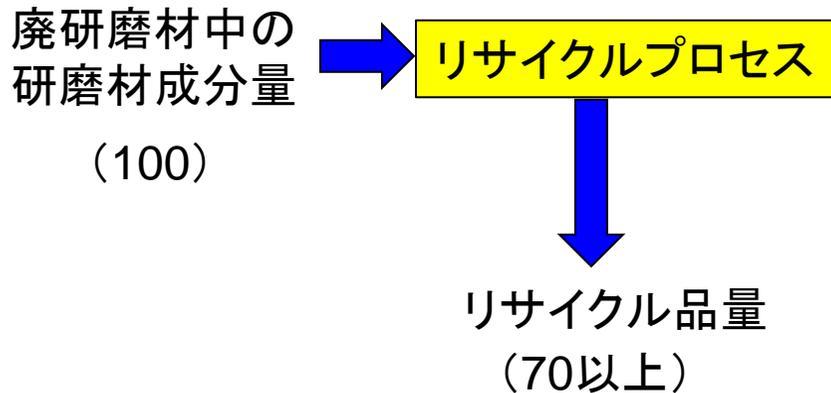
# ■全体目標

技術開発の全体目標を以下とした。

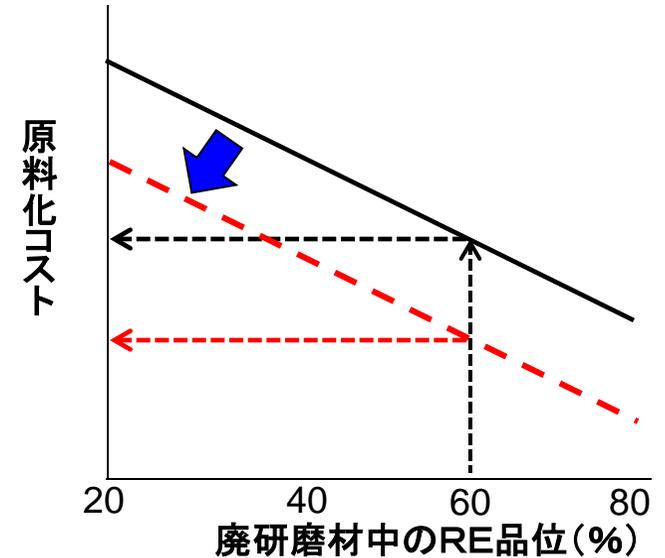
(1) 研磨キズ、研磨レート: 製品研磨材と同等であること。



(2) レアアースの歩留: 70%以上



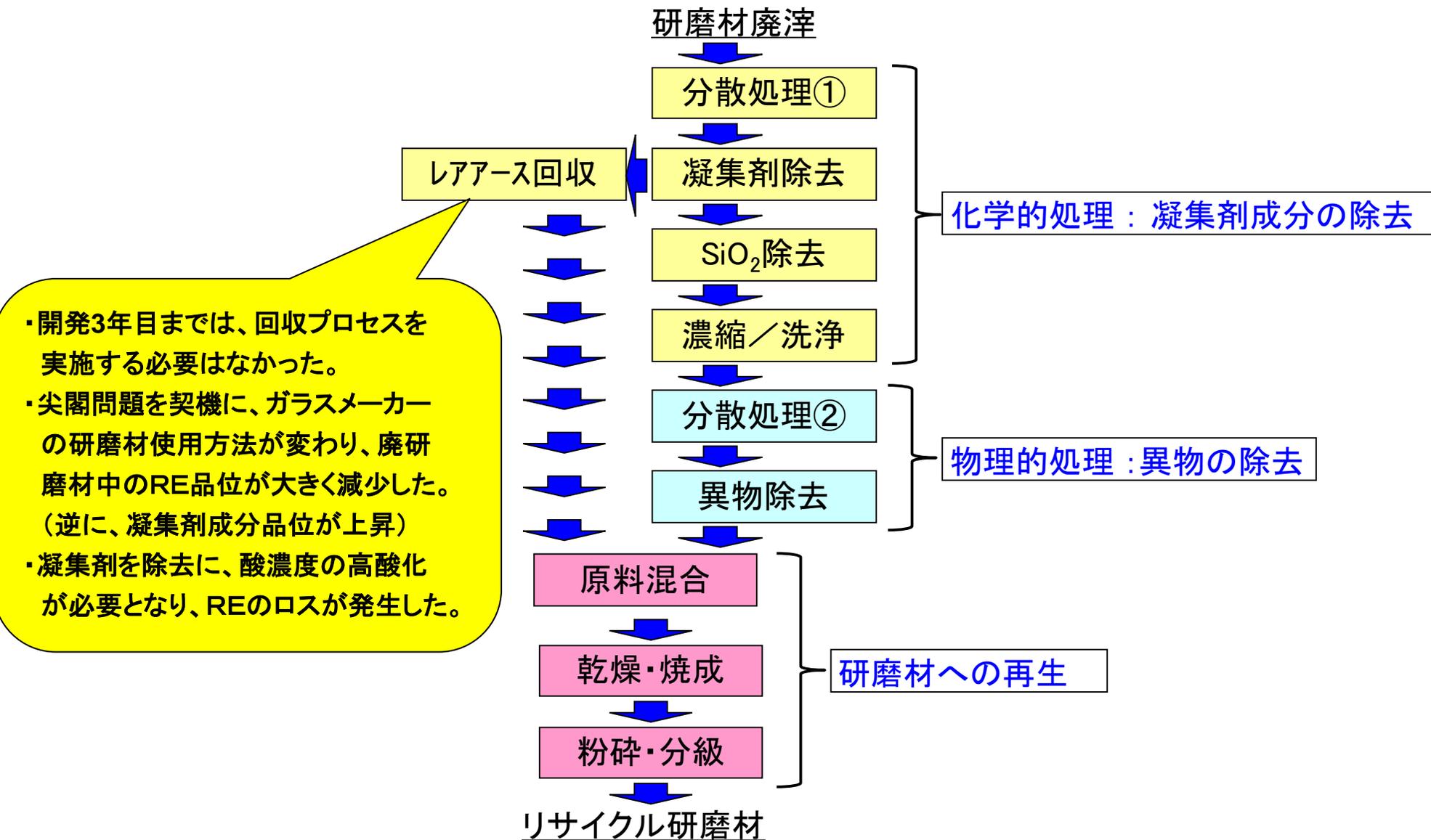
(3) リサイクルコスト: 輸入原料以下であること。



(4) 3t/月以上の設備での製造が可能であること。

## ■全体成果

最終的に確立したリサイクルプロセスは、化学的処理+物理的処理+再生の過程に加え、化学的処理のプロセスにてロスが発生するレアアースを回収する必要がある。



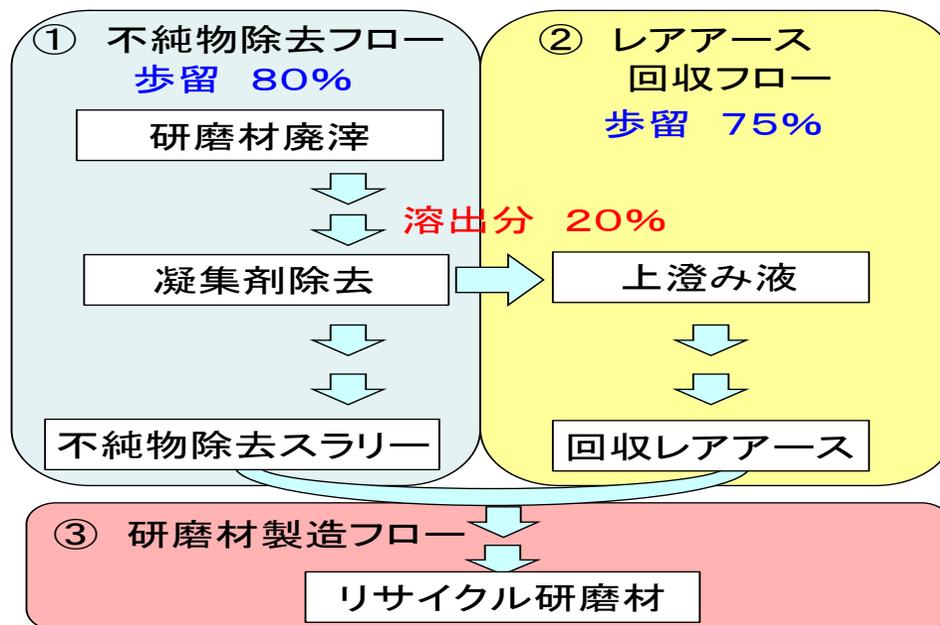
## ■全体成果(1)

- ・廃研磨材には、凝集剤由来の鉄成分およびガラス由来のSi、Al成分、その他異物が含まれている。
- ・酸／アルカリを用いた異物の溶解除去(化学処理)、フィルターを用いた異物の除去(物理処理)により、研磨キズは製品研磨材と同等になった。
- ・異物除去後の研磨材は粒径が小さく、研磨レートが低い。  
現場の製造工程に則った焙焼／分級処理を行う事で、製品研磨材の研磨レートに回復することができた。

		製品研磨材 (代表値)	リサイクル研磨材 (代表値)
TREO	%	90.9	94.17
CeO <sub>2</sub> /T	%	62.6	63.8
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /T	%	31.3	29.6
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> /T	%	5.1	5.1
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /T	%	1.0	1.5
Fe	%	0.18	0.10
Si	%	0.06	0.02
Al	%	0.02	0.06
F	%	6.3	5.9
SSA	m <sup>2</sup> /g	3.40	3.53
D50	μm	1.20	1.10
L.O.I	%	0.80	0.54
キズ	本	20	8
レート	%	100	104

## ■全体成果(2)

- ・歩留低下する原因としては、①酸処理時のレアアース溶解、②フィルター工程での研磨材成分の目詰まりが挙げられる。
- ・①酸処理時のレアアース溶解  
溶解したレアアース成分の回収プロセスを取り入れて、再度原料として使用する手法を確立し、95%以上の歩留まりで不純物を除去できる事を確認した。
- ・②フィルター工程での研磨材成分の目詰まり  
分散剤の選定や最適な異物除去プロセスの設計により、95%以上の歩留を達成した。



不純物除去工程の歩留(80%)

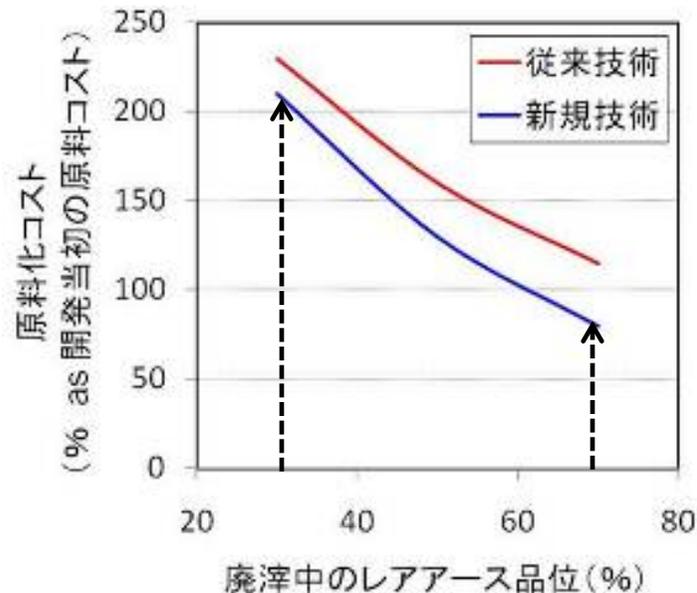
+

原料回収工程の歩留  $20 \times 75 = 15\%$

研磨材製造フローまでの歩留は95%

## ■全体成果(3)

- ・リサイクルコストとして輸入原料以下であることを目標とした。
- ・リサイクルコストは、研磨材廃滓の品位に大きく影響を受ける。
- ・開発当初のレアアース品位の高い原料の場合、輸入原料に対して80%程のコストで再生が可能であった。
- ・直近のレアアース品位の低い原料(顧客工程の原単位削減に伴い、ガラスや凝集剤などの不純物量が著しく増加)の場合、薬液やその他のコストが高くなり、輸入原料に対し2倍程度のリサイクルコストとなっている。(輸入原料価格は変動するため、定量的な評価は困難)
- ・不純物除去用の薬液コストが高くなることにより、従来の溶解法と比較してもコストメリットは小さくなっている。



原料品位と原料化コストの関係

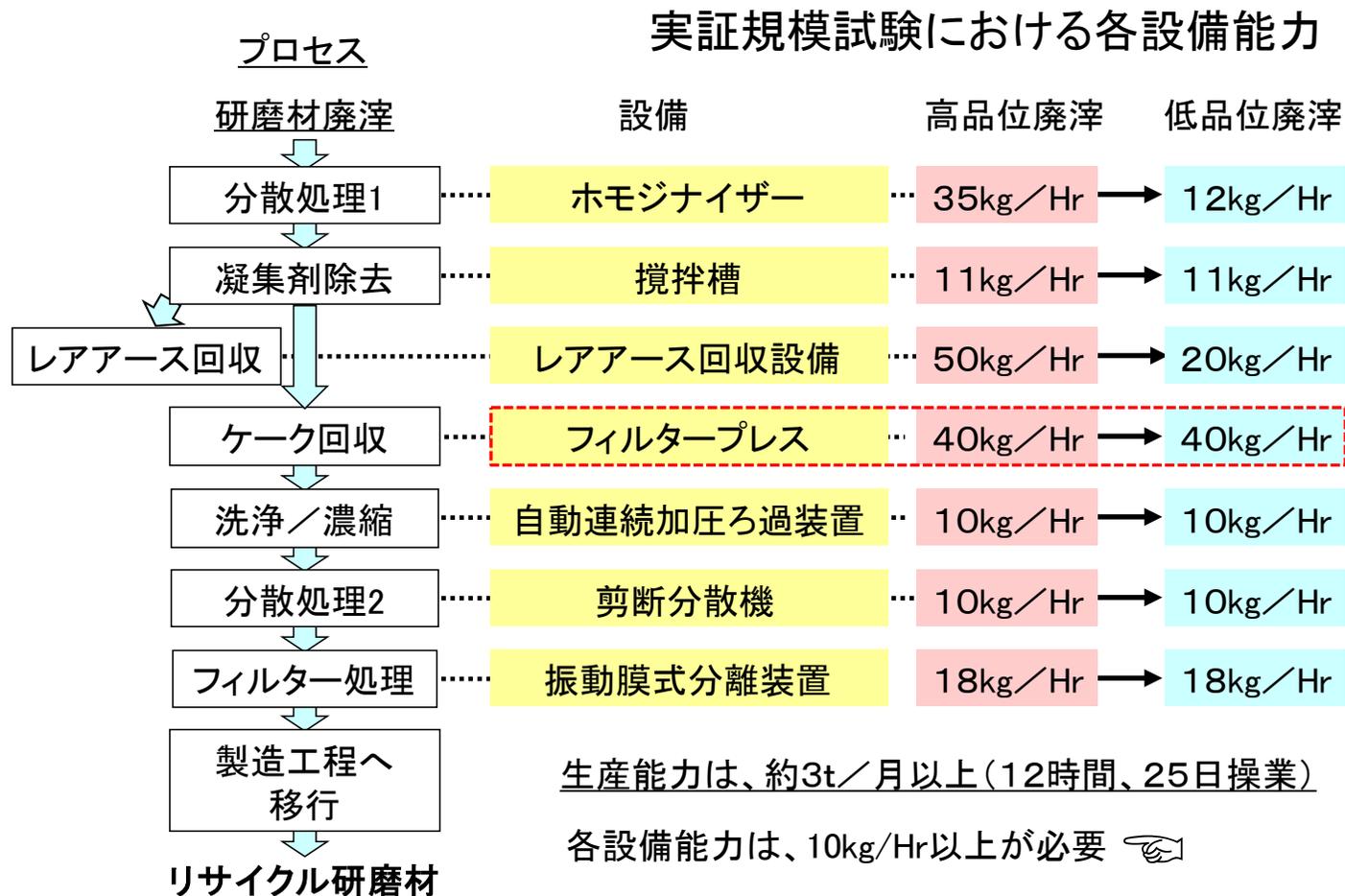
	原料品位(%)	
	30	70
従来技術	230	115
新規技術	210	80

※注) 原料代コスト

開発当初の原料代に対する比較

## ■全体成果(4)

- ・本プロセスを3t/月スケールで製造するために設備の導入を行った。
- ・廃研磨材のRE品位の低下により、設備に対する生産能力は低下した。
- ・ボトルネックであった不純物除去工程の処理能力を上げるために、大型のフィルタープレスを導入した結果、3t/月の製造は維持可能である。



## ■個別要素技術成果 前分散

ケーキ状の廃滓をそのまま酸処理した場合、

- ・ケーキ内部の凝集剤を溶解することが困難。
- ・ケーキ内部に到達しない余剰な酸成分が表面の研磨材成分を溶解する。

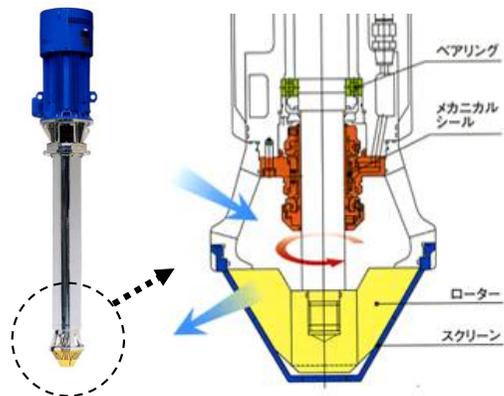
これらの問題を解決するためには、研磨材廃滓の分散(解砕)処理が必要になる。

- ・加温攪拌しても殆ど効果は無い。
- ・機械的に大きな力を加えないと分散が十分でないことを確認した。
- ・ホモジナイザーによる攪拌(分散)を検討した結果、

項目	温度 [°C]	攪拌時間 [h]	分散スラリー 1mmメッシュ通過率[%]
水	34	3.0	49
温水 ①	60	3.0	63
温水 ②	91	3.0	63
ホモジナイザー	40	0.5	100

成果1

ホモジナイザー処理後  
1mmメッシュ通過率:99%以上



- ・主要部はローターとスクリーンによって構成され、スクリーンと微少なクリアランスを保ちローターが高速回転
- ・高速回転するローターにより、運動エネルギーを与えられた処理物が、スクリーンスリット部を通過する事により速度が増大
- ・速度増大された処理物は、槽内の処理物中に断続ジェット流を形成しその速度界面で液-液剪断力を発生

⇒ この断続ジェット流による剪断力を用いてリスラリーを行う

## ■個別要素技術成果 不純物除去

研磨材廃滓中には凝集剤由来の鉄やガラス成分、その他不純物が混入しており、研磨材を再生するためにはこれら不純物の除去が必要である。

不純物の性状から考慮して化学処理(酸、アルカリなどの薬液により溶解)と物理処理(フィルター類で選択的除去)を組み合わせたフローにて処理した結果、不純物品位を製品相当まで低減できる技術を確立した。



	Fe/TREO	Si/TREO	Al/TREO
	(%)	(%)	(%)
①廃研磨材	46.2	5.1	1.4
②Fe除去後	0.15	1.13	0.06
③NaOH処理後	0.23	0.30	0.06
④残存Si除去後	0.01	0.15	0.06
⑤フィルター処理後	0.15	0.05	0.06
Ref(製品)	0.18	0.06	0.02

成果2

Fe < 0.15%  
Si < 0.02%  
Al < 0.06%

# ■個別要素技術成果 分散処理

- ・研磨キズに影響する因子の代表例として、異物(不純物除去工程で検出されない程微量のものも含む)が挙げられる。
- ・これらを除くためにフィルター処理を実施している。
- ・フィルター処理にて研磨材が捕捉されると、工程歩留が低下するため、研磨材成分は高分散状態としなければならない。
- ・各種添加剤による分散性評価試験の結果、リン酸系Cの添加により分散性は大幅に向上する。
- ・剪断分散機による分散処理を施すことで、製品研磨材以上の2 $\mu$ mフィルターを通過させる事が可能(製品研磨材は3 $\mu$ m)となった。

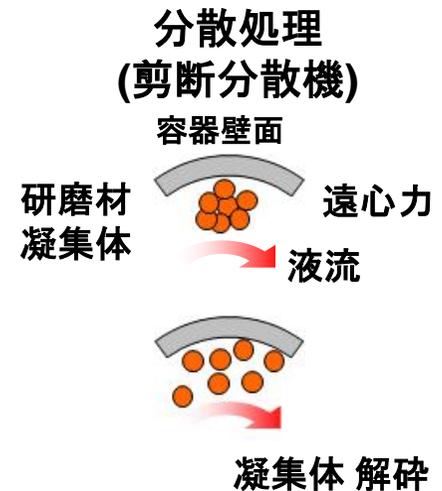
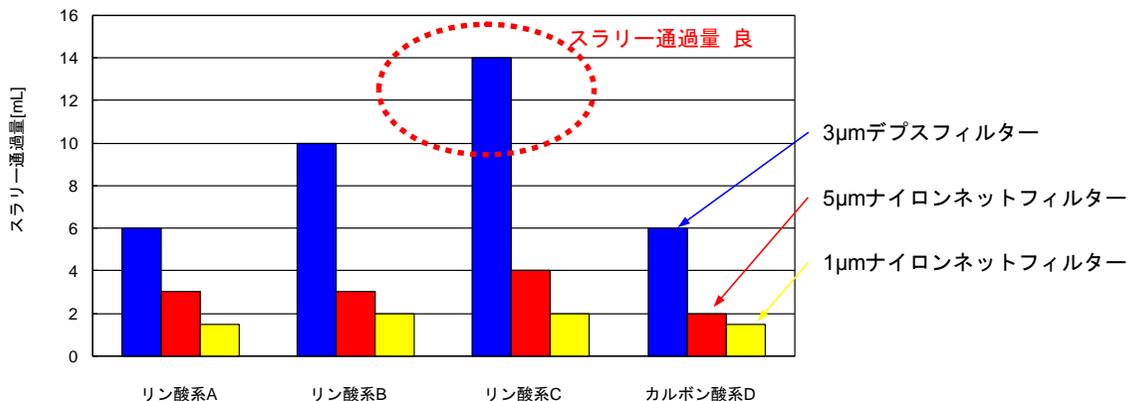
	pH	分散性	Filter通過性	付着性
製品(Ref.)	4.13	24.0%	0%	×
リン酸系A	8.59	8.7%	100%	○
リン酸系B	6.92	9.6%	100%	○
リン酸系C	8.78	8.0%	100%	○
カルボン酸系D	2.81	7.5%	100%	○

分散性：24hr後スラリーの沈降容積÷全体容積

Filter通過性：研磨材スラリー5mlの3 $\mu$ mデプスフィルター通過率

付着性：研磨材スラリーのPE容器への付着性

各種分散剤におけるフィルター通過性評価結果



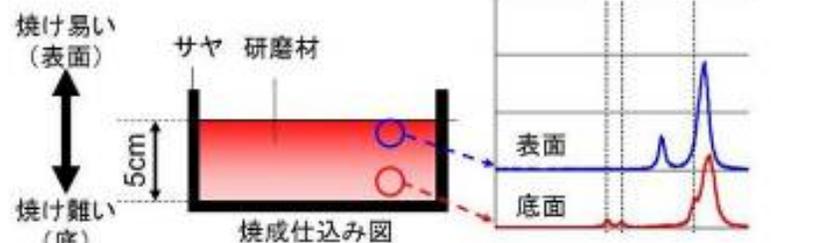
成果3

分散処理後の2 $\mu$ mフィルター通過率: 95%

# ■個別要素技術成果 焼成技術

- ・研磨材の品質にはキズ以外にレート(研削速度)も要求される。
- ・一次で製造したりサイクル研磨材は、粒度分布でみる粒径は小さくなっており、所望の研磨レートが得られない。
- ・製品相当の粉体物性となるようにリサイクル研磨材の焼成試験を実施した。
- ・キルンによる動的焼成後の研磨材の品質は均一となり(図3-14)、粒子径、比表面積も製品相当となることが分かった(表3-2)。

< 静置式焼成炉焼成の様子 >



		焼成前	焼成後	製品
SSA	m <sup>2</sup> /g	23.39	3.03	3.53
D50	μm	0.70	1.25	1.10

< ロータリーキルン焼成の様子 >



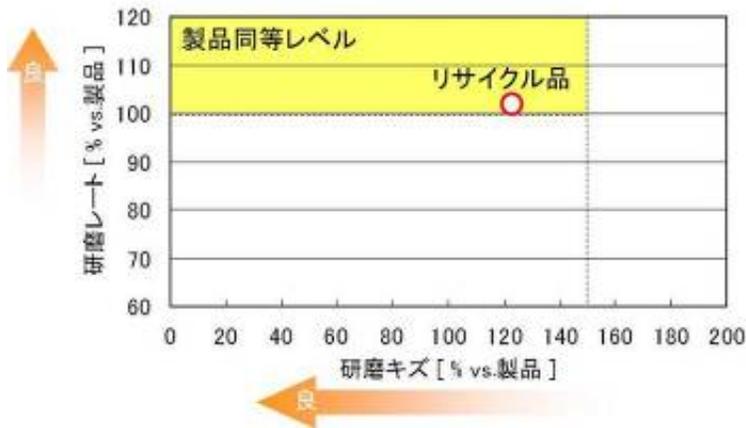
## 成果4

代表値

- ・D50: 1.2μm
- ・SSA: 3.4m<sup>2</sup>/g

## ■個別要素技術成果 研磨材特性

- ・酸／アルカリを用いた異物の溶解除去（化学処理）、フィルターを用いた異物の除去（物理処理）により、研磨キズは製品研磨材と同等になった。
- ・現場の製造工程に則った焙焼／分級処理を行う事で、製品研磨材の研磨レートに回復することができた。



		製品研磨材 (代表値)	リサイクル研磨材 (代表値)
TREO	%	90.9	94.17
CeO <sub>2</sub> /T	%	62.6	63.8
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /T	%	31.3	29.6
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> /T	%	5.1	5.1
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /T	%	1.0	1.5
Fe	%	0.18	0.10
Si	%	0.06	0.02
Al	%	0.02	0.06
F	%	6.3	5.9
SSA	m <sup>2</sup> /g	3.40	3.53
D50	μm	1.20	1.10
L.O.I	%	0.80	0.54
キズ	本	20	8
レート	%	100	104

成果5

リサイクル研磨材の品質  
キズ、研磨レート共に製品相当

### ①XRFによる不純物管理

- ・不純物除去工程では、凝集剤由来の鉄やガラス由来のSi、Al成分の除去を行うが、これら不純物の除去が確実に行えているかを迅速に判断するための評価技術が必要になる。
- ・不純物定量評価用に導入したXRF(蛍光X線)により、不純物除去工程の合否判定を迅速にできるようになった。
- ・軽元素のSi、Alについても検量線の作成により精度良く解析可能となった。

### ②精密粒度分布による粗粒解析

- ・フィルター処理で除去する異物は0.0X%程度のものであり、この異物が少しでも残ると研磨キズの原因となる。
- ・通常の粒度分布計は、平均粒径を出すのには適しているものの、微量の粗粒子を検出するには適していない。
- ・3万個以上の粒子一つ一つを電気検知方式で検出する精密粒度分布計を導入し、わずかな粗粒も迅速かつ正確に分析が可能となった。

### ③XRDによる構造解析

- ・焼成工程後の粉体物性を評価するために、保有設備の粒度分布、比表面積測定計の他、研磨材の構造解析用のXRD(X線回折)を導入して、焼成工程の合否判定を迅速に行えるようになった。

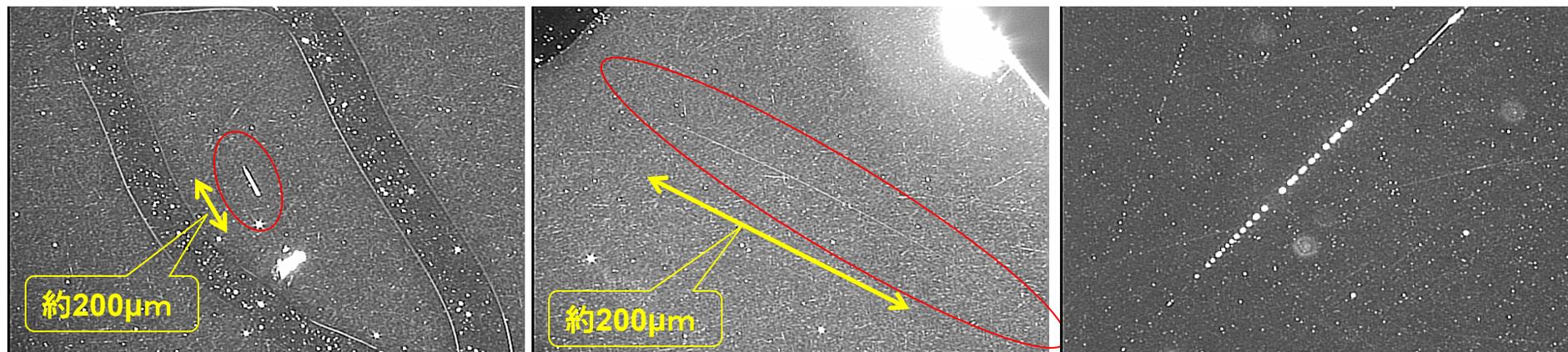
#### 成果6

- 不純物の定量分析 ⇒ XRF評価技術を確立
- 粗粒頻度の分析 ⇒ 精密粒度分布による評価技術を確立
- 結晶構造 ⇒ 粒度分布、比表面積計、XRDによる評価技術を確立

## ■個別要素技術成果 評価技術

研磨済ガラスの評価機器として、散乱光からキズを検出する検査機のデモ試験を行い、精度よく評価できる事を確認し、研磨材製品の評価の迅速化・精度アップをはかった。

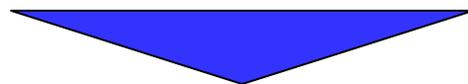
散乱光を利用した検査機で観察したガラス表面のキズ



深い傷  
(目視判別可)

浅い傷  
(目視判別不可)

点状の傷  
(目視判別不可)



成果7

散乱光を検出するタイプの検査機の有効性を確認

---

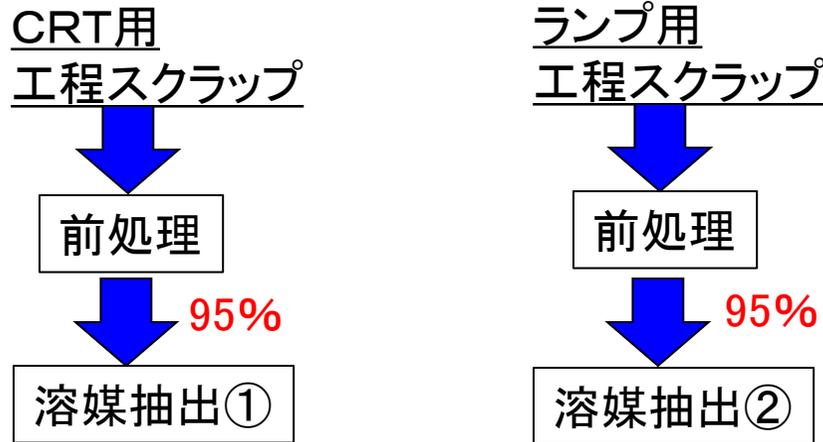
B. レアアースを含有する蛍光体スクラップ  
からのレアアース回収技術の開発

# ■全体目標

技術開発の全体を以下とした。

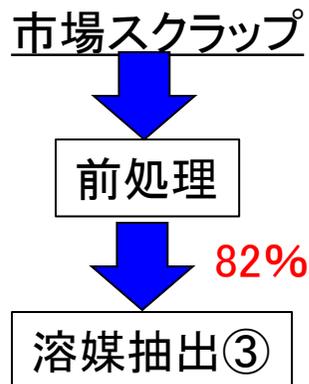
## (1) 工程スクラップ前処理でのRE回収率

- ・Y、Eu: 95%
- ・Tb、La、Ce: 95%



## (2) 市場スクラップ前処理でのRE回収率

- ・Y、Eu、Tb、La、Ce: 82%



## (3) 溶媒抽出分離で精製回収したREの品質

Y、Eu、Tb:  $\geq 99.99\%$



# ■全体成果(1)

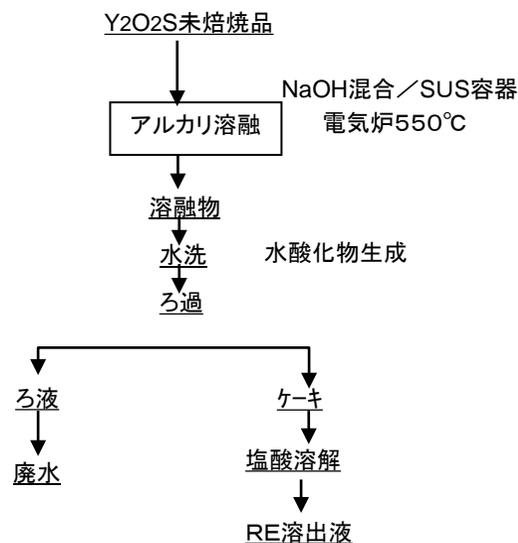
蛍光体メーカーで発生した工程内スクラップ処理に取り組んだ。工程内スクラップとしては、CRT用蛍光体(Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu)及びランプ用蛍光体(LaPO<sub>4</sub>:Ce、Tb)があり、それぞれについて前処理を実施した。

工程内スクラップはレアアース以外の不純物が少ないため、蛍光体の分解を目的とした前処理技術を確立した。

## <CRT用工程スクラップ>

スクラップの分析値

Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	Cu	Fe	Zn	Si
84.8	4.04	4.04	0.03	-	-	-

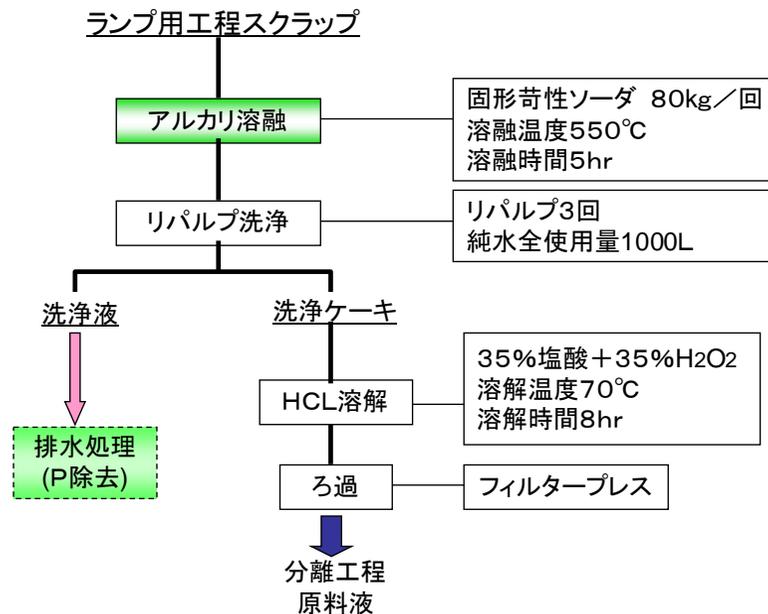


Y、Eu回収率:98%

## <ランプ用工程スクラップ>

スクラップ分析組成 (%)

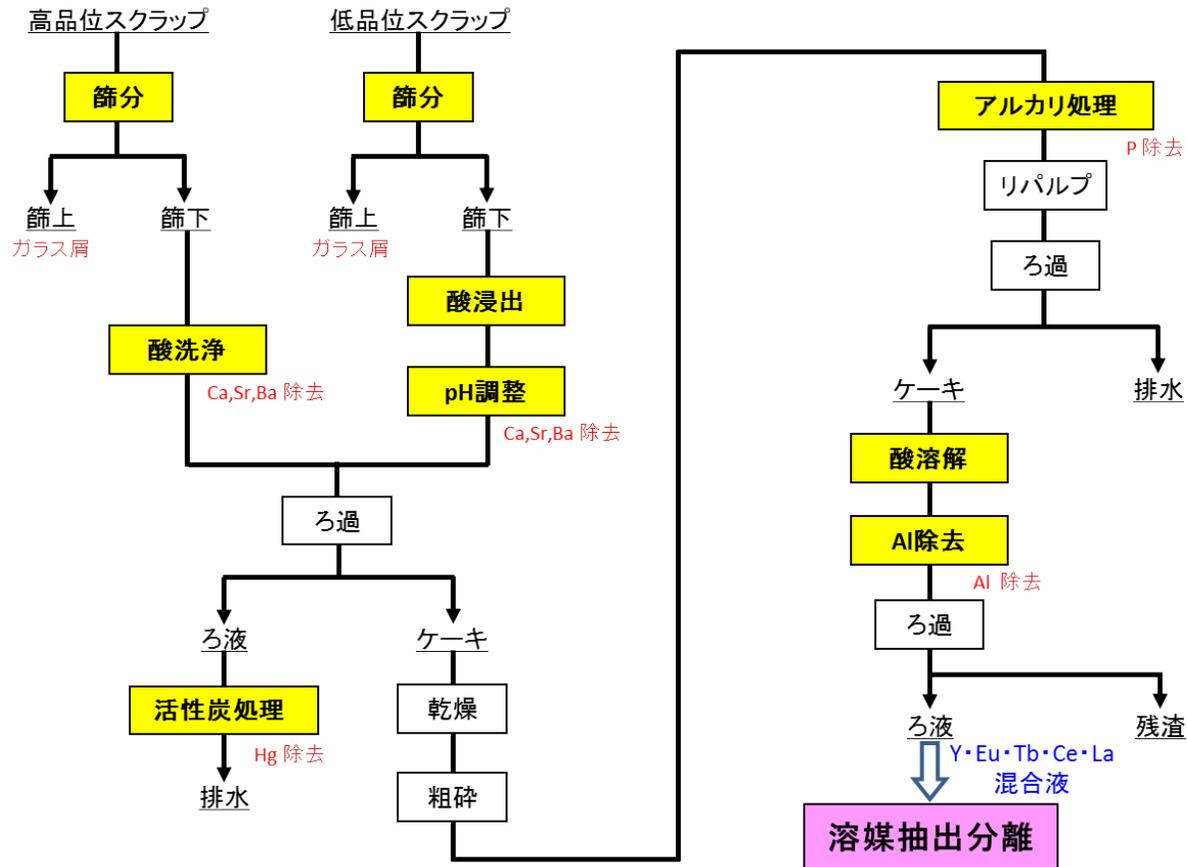
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO
44.3	20.5	10.5	23.0	1.4



Tb、La、Ce回収率:96.9%

## ■全体成果(2)

- ・市場スクラップには溶媒抽出で悪影響を及ぼすAl、Ca、Ba、Sr、Si等の不純物が多く含まれており、前処理で除去しておく必要がある。
- ・比較的不純物の少ないレアアース高品位スクラップについては、酸洗浄で不純物のみを溶出除去。
- ・不純物の多い低品位スクラップについては、酸浸出後pH調整し、レアアースはリン酸塩で回収し、不純物を除去する方法を確立した。



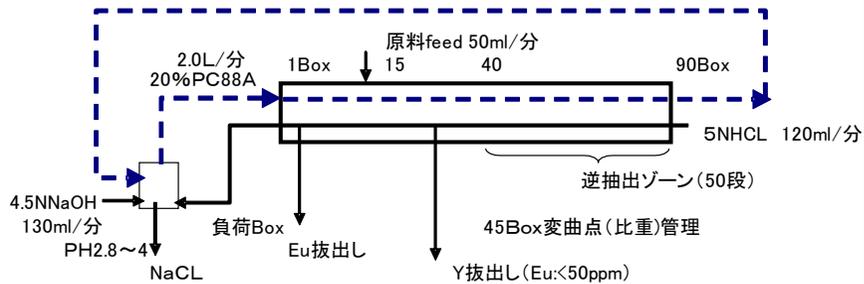
Y、Eu、Tb、La、Ce回収率:87.3%

# ■全体成果(3)

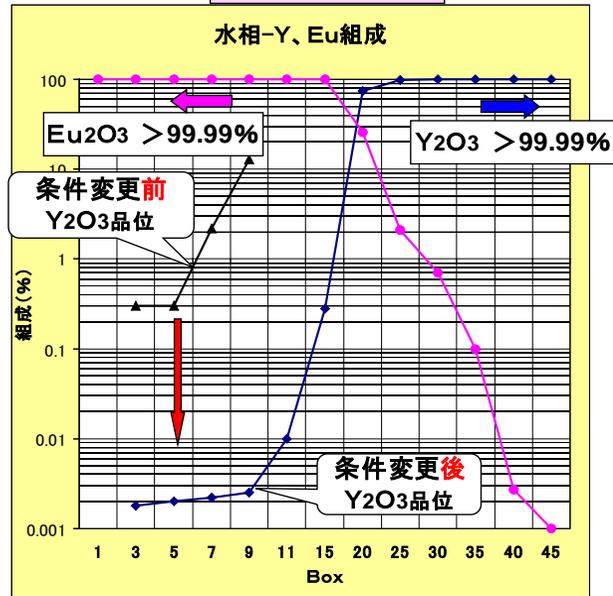
これらの処理液から150段のラボスケールミキサーセトラー設備にて、溶媒PC88Aを用いてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>それぞれを**99.99%**の品位まで分離精製できる。

## <CRT用工程スクラップ>

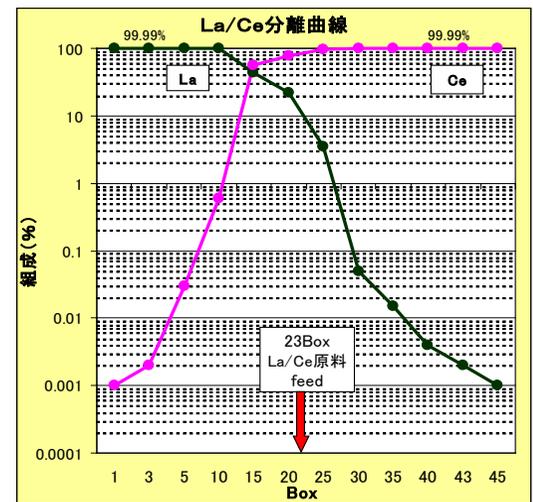
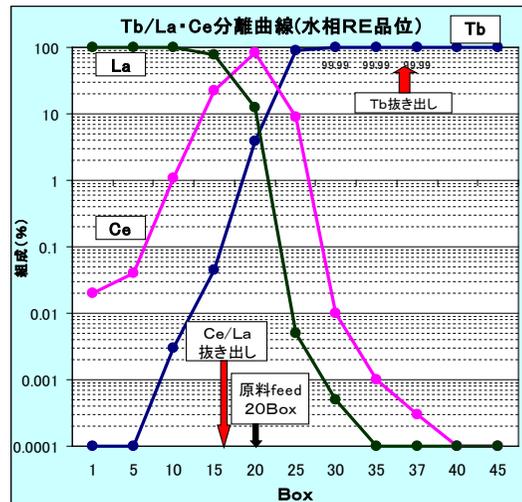
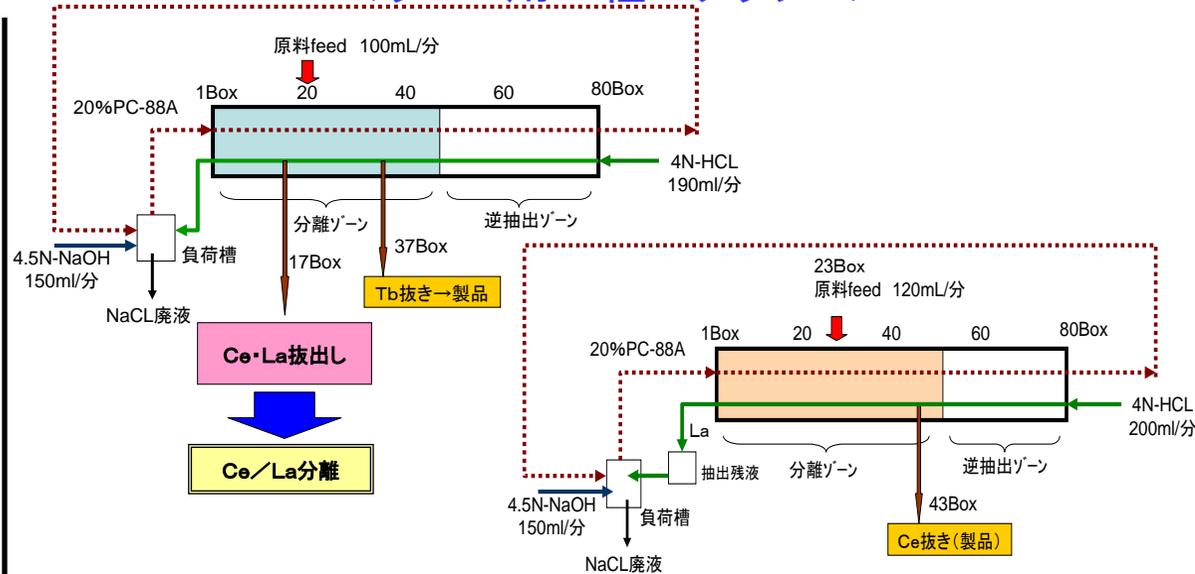
MS-90段使用



### 分離曲線

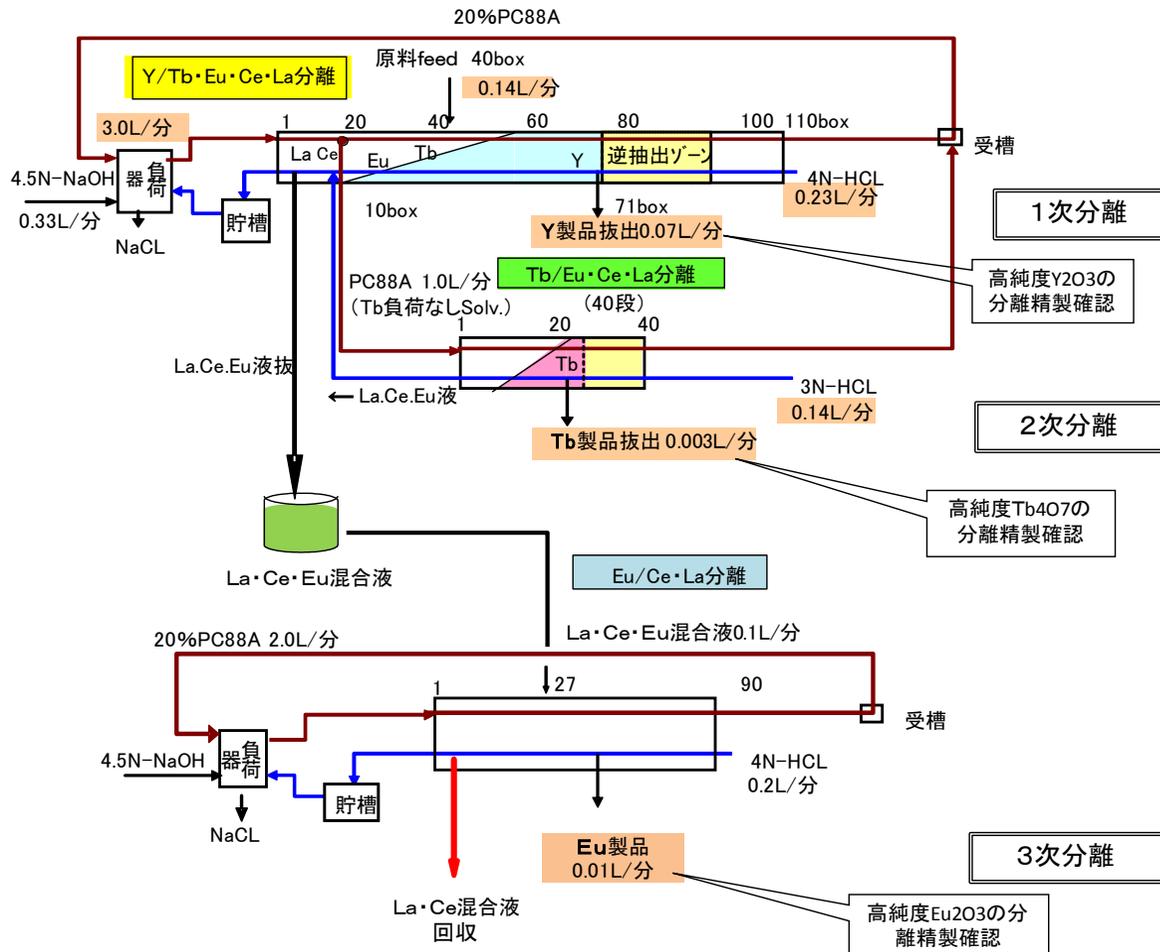


## <ランプ用工程スクラップ>

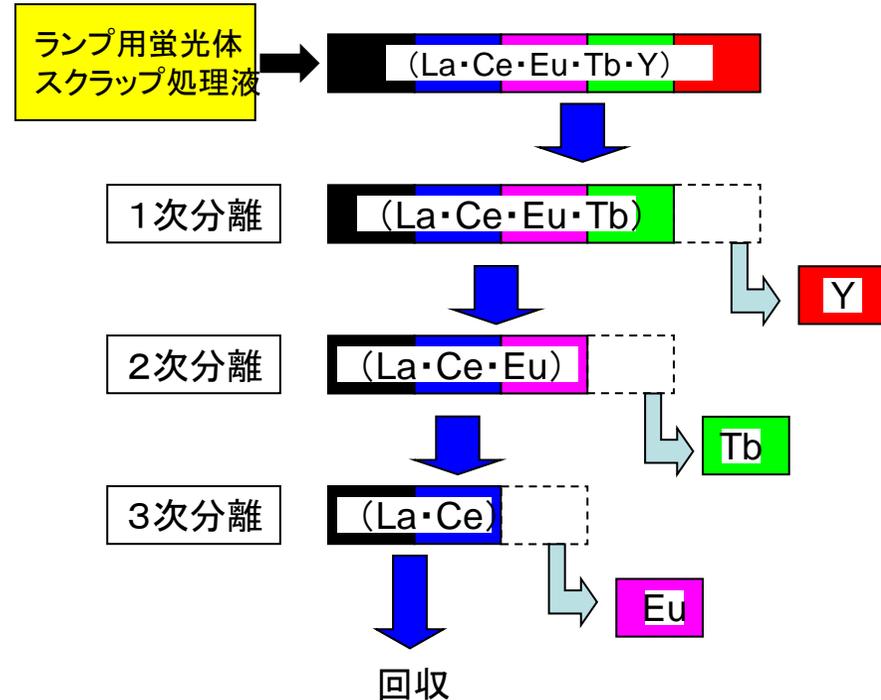


# ■全体成果(4)

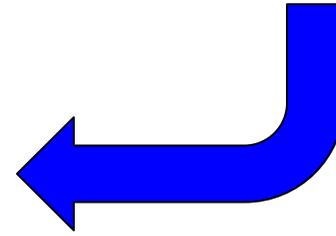
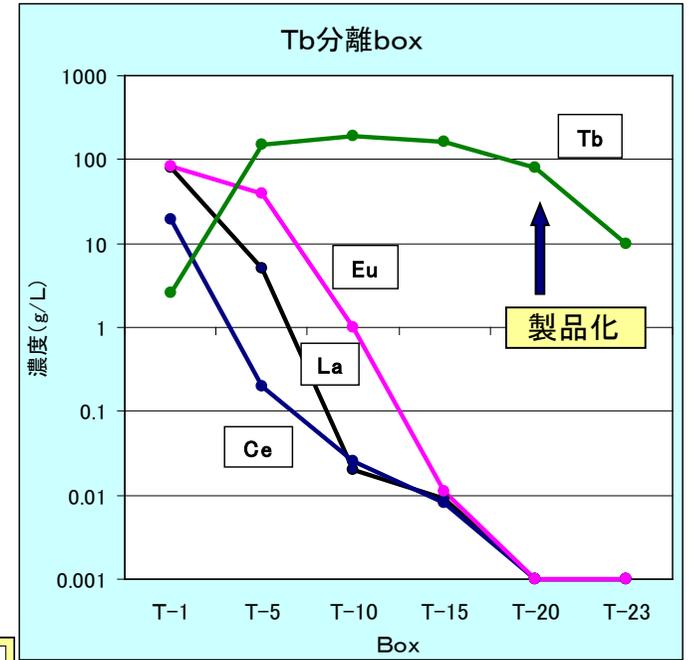
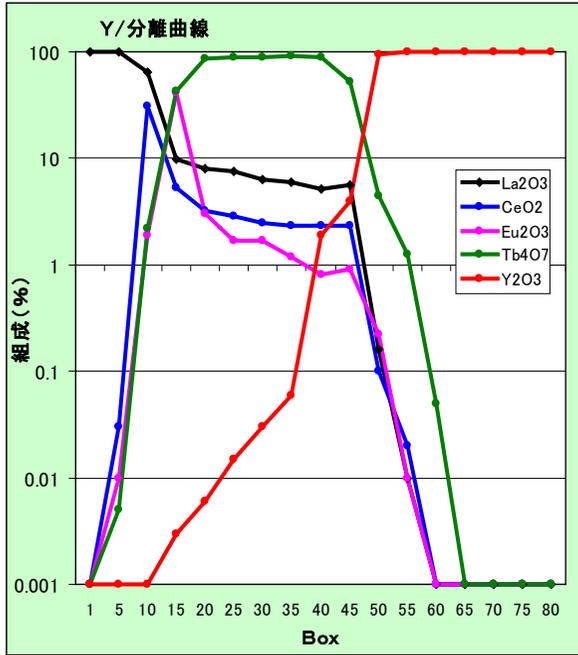
- ・1次分離でYを、2次分離でTbを3次分離でEuをそれぞれ精製し、残ったCe・Laは混合液で回収する。
- ・1次分離: 70段程度で分離ゾーンで高純度のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が分離できる。
- ・2次分離: 20段程度で分離ゾーンで高純度のTb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>を分離できる。
- ・3次分離: 70段程度で分離ゾーンが必要であり、1~10BoxのCe濃度の管理が重要。  
10BoxまでのCe濃度を低減させることで、高純度のEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を分離精製できる。



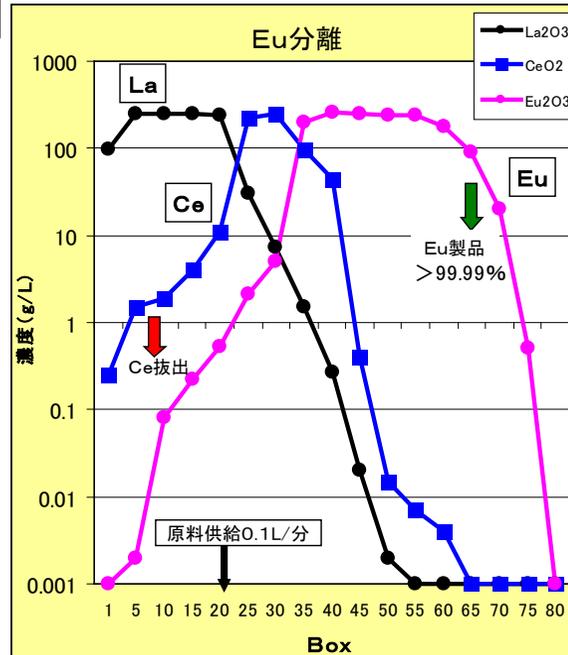
## <考え方>



# ■全体成果(4)



Y、Eu、Tb品質: 99.99%



## ■個別要素技術成果 工程スクラップの前処理

両工程スクラップとも酸に溶解し難い物質であり、処理コスト等を考慮するとアルカリ溶融法を用いた処理方法が最適である。

スクラップ	処理方法	結果	問題点	採用可否
Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (CRT用)	焙焼→塩酸溶解	①焙焼にて残留しているS分を分解・低減すれば溶解率は上がる ②焙焼温度は1200℃、S分解には長時間必要	①S分解は高温焙焼が必要 ②多量のSO <sub>2</sub> 発生→排ガス処理設備が必要。	×
	アルカリ溶融	NaOHを使用したアルカリ溶融処理でほぼ100%溶解できる	本方法での処理は可能だが、アルカリ廃液およびNa <sub>2</sub> S含有廃液が排出される(廃液中和時H <sub>2</sub> S発生)	○
LAP (ランプ用)	硫酸溶解	溶解温度150℃においてほぼ100%溶解できる	硫酸レアースは溶解度が低い為、硫酸塩の析出が工程に支障を起し易い。	×
	アルカリ溶融	NaOHを使用したアルカリ溶融処理でほぼ100%溶解できる。また、Ce還元のためのH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 添加が必要	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 使用量の最適化が必要	○

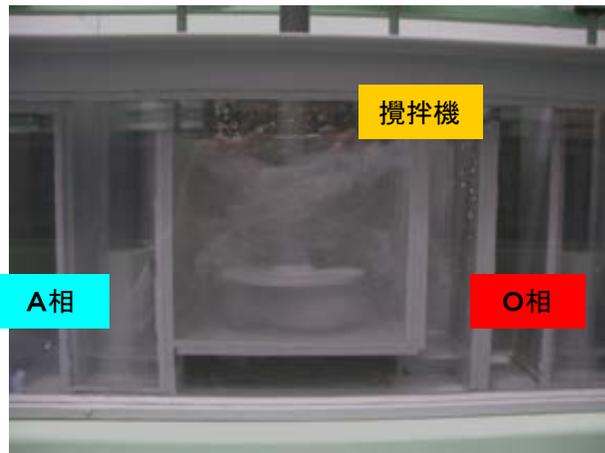
成果1

Y、Eu回収率:98%

Tb、La、Ce回収率:96.9%

## ■個別要素技術成果 工程スクラップの分離精製

ミキサーセトラーは、実工程と相似性の高い数百キロレベルの原料で実証可能な小規模分離設備および不純物元素等の影響を想定し、ミキサーセトラー段数が150段の設備を設計し設置した。ミキサーセトラー設備は20段／基×7基と10段／基×1基、および溶媒にNaを負荷させる負荷Box×1基で構成しており、適時接続方法と段数の変更が可能である。1段の容量はミキサー部が3.9リットル、セトラー部が11.8リットルとなっている。



### 成果2

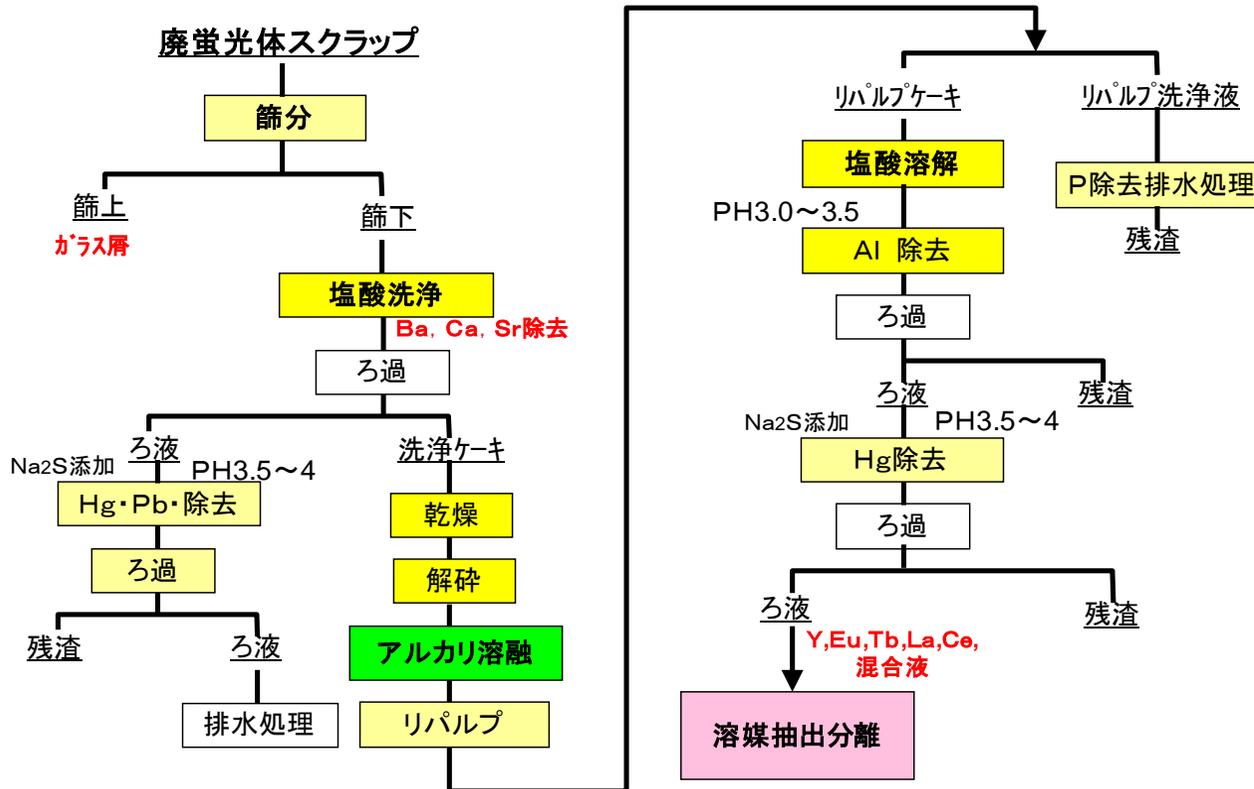
CRT工程スクラップ  
Y/Eu品質:99.99%

ランプ用工程スクラップ  
Tb/La/Ce品質  
:96.9%

# ■個別要素技術成果 市場スクラップの前処理

## 溶媒抽出分離における不純物の影響

- ・Ca、Ba、Sr、Al: 抽出平衡pHが2.5→4.1→5.9と高くなるにつれO相とA相の分相時間が長くなり、O相とA相の界面に微量のクラッドが見られた。
- ・Ca、Ba、Srは、スクラップを薄い塩酸で処理することで除去できる。
- ・Al: 溶媒抽出においてAlはクラッドを発生させる一成分であり、ミキサーセトラ一分離操業への影響を考慮すると溶解液中のAl品位は200ppm以下が望ましい。

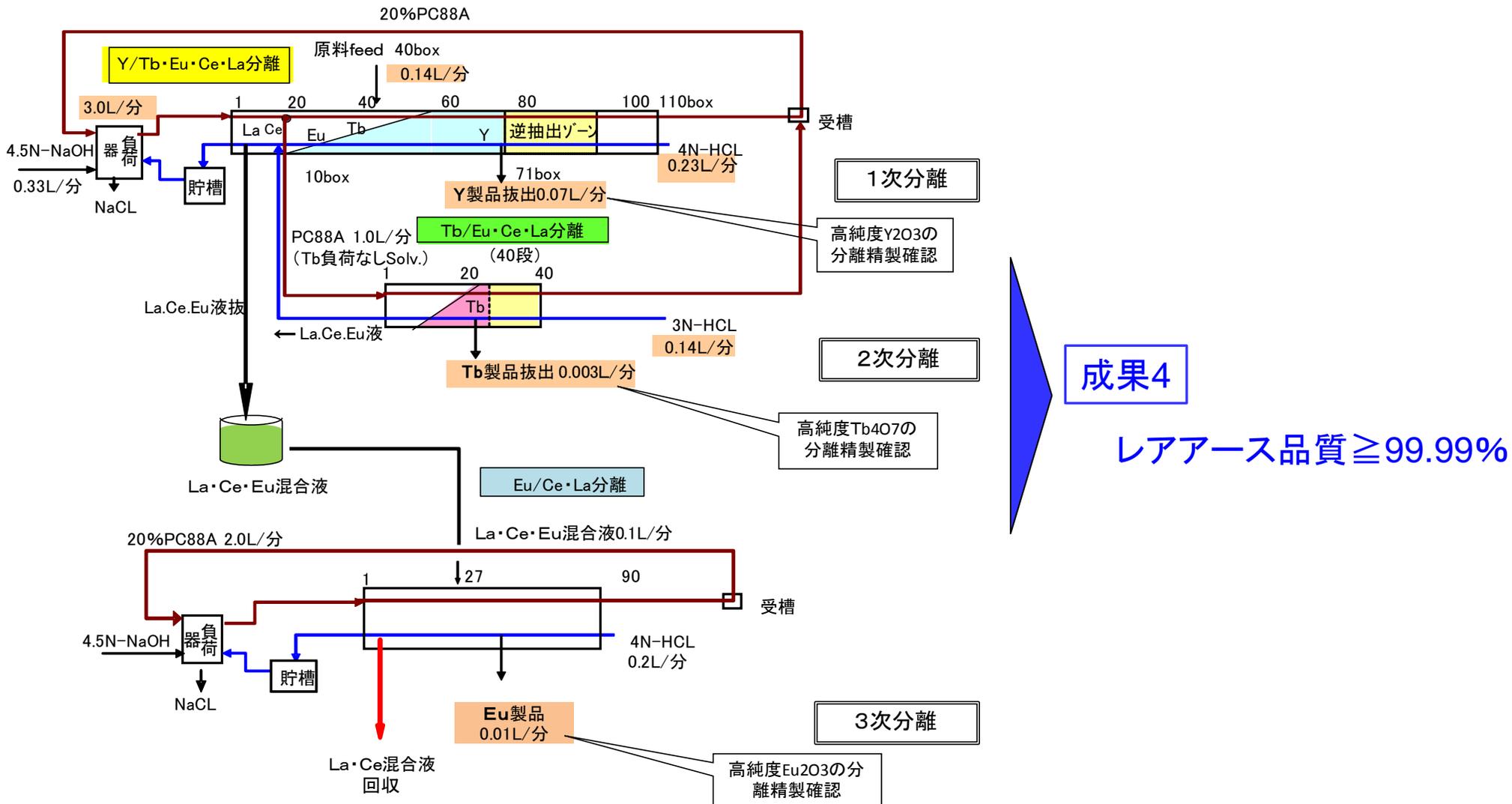


### 成果3

- ・Al、Si、Fe等の除去技術を確立した。
- ・Hg: 活性炭により除去
- ・RE回収率: 87.3%

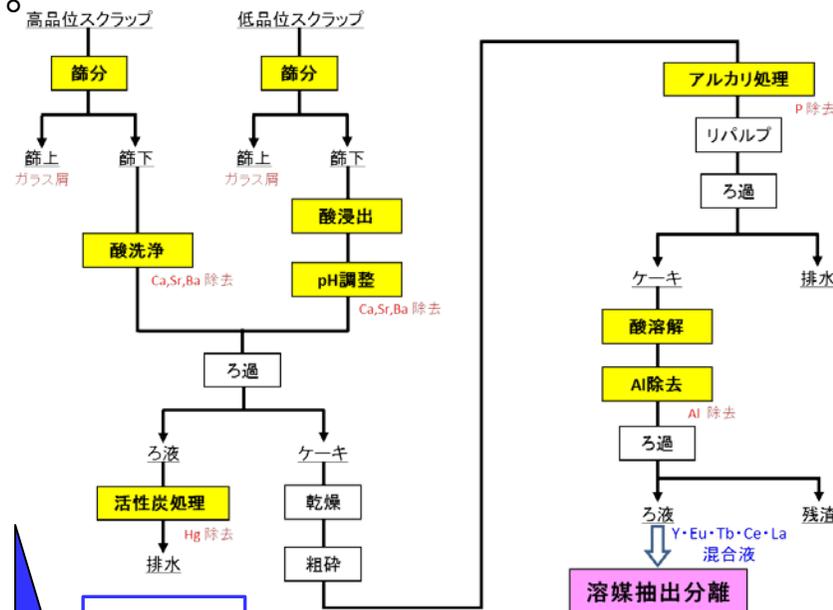
# ■個別要素技術成果 市場スクラップの分離精製

工程スクラップの分離精製で設置したミキサーセトラー設備を用いて、各RE成分の分離精製プロセスを確立した。



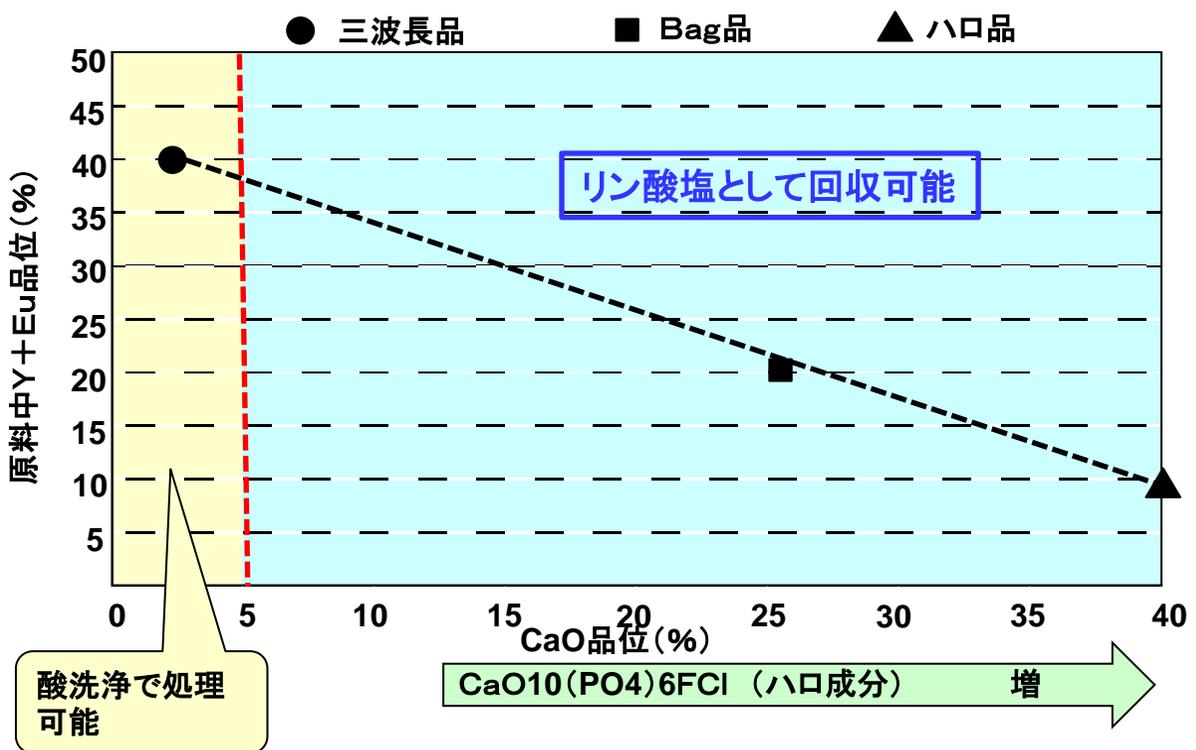
# ■個別要素技術成果 市場スクラップ処理の最適化

- ・三波長蛍光体を主体(高品位)にしたスクラップについては、確立したフローで特に問題ない。
- ・レアアース低品位スクラップはハロ成分Ca10(PO4)6FClを多く含み、このハロ成分が前処理で分解されずに残留すると、最終のAl除去工程でレアアースリン酸塩を形成(残留ハロ成分量に比例)し、レアアース収率が悪化する。
- ・スクラップを最初に酸処理しハロ成分を浸出させたのち、pHを調整してレアアースリン酸塩を沈殿として回収し、余剰なハロ成分を除去するフローを確立した。
- ・CaO品位が5%を境に酸処理方法を変更させる。
- ・高品位および低品位スクラップの前処理フローを確立した。



成果5

不純物除去プロセスを決定し、不純物除去処理液から溶媒抽出によるレアアース分離プロセスの妥当性を確認した。(効率・コスト等を検討)

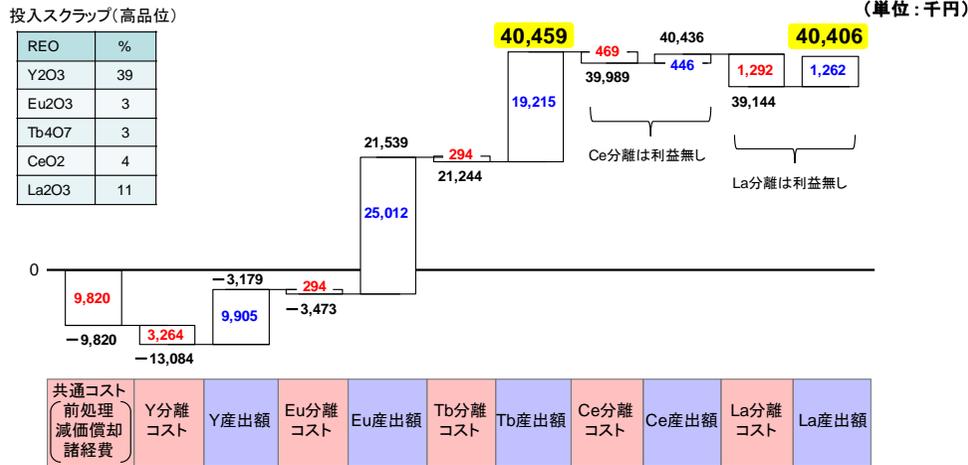


# ■個別要素技術成果 事業構想と採算性

- ・共通コストとして前処理費、減価償却費、諸経費を計上し、各々のレアアース分離に掛かるコストと回収されたレアアースで得る収入(産出額)により経済性を評価し採算性を検証した。
- ・Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の3成分を分離回収すると最も利益が多く採算性がある。

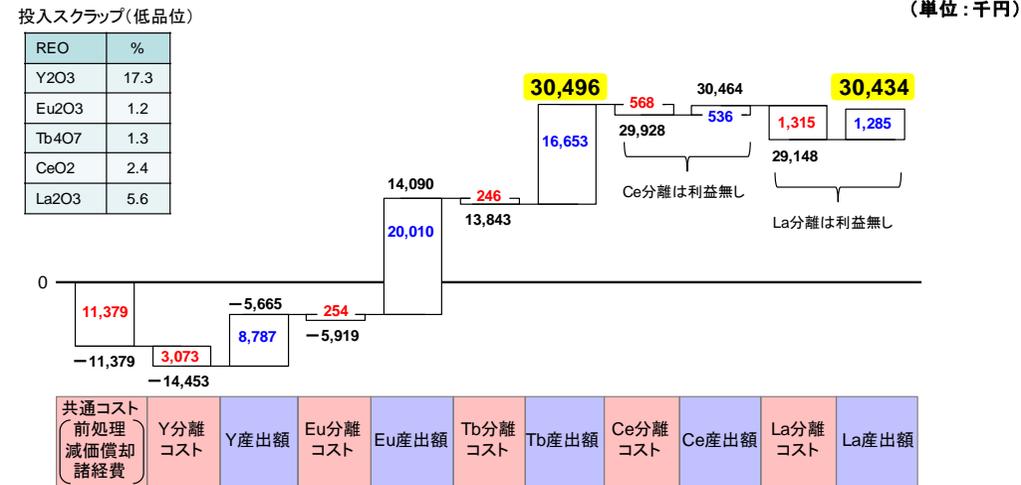
## 高品位蛍光体スクラップ処理の経済性※

(処理能力10t/月 設備で3.5ヶ月 処理のとき：レアアース2011年12月価格)



## 低品位蛍光体スクラップ処理の経済性※

(処理能力10t/月 設備で7ヶ月 処理のとき：レアアース2011年12月価格)



※：採取率 80% のとき

※：採取率 80% のとき

### 成果6

- ・事業化を見極めるには収集スクラップの量と品質、さらにレアアースの相場および販路確保が重要であることを確認した。
- ・福岡県と市場スクラップの収集を含めたリサイクル事業フローを策定し事業化を実施した。

## 事業化・波及効果及び費用対効果

- A. 使用済みレアアース研磨材廃滓からの  
研磨材再生技術の開発
- B. レアアースを含有する蛍光体スクラップ  
からのレアアース回収技術の開発

## ■事業化の見通し

### A. 使用済みレアアース研磨材廃滓からの研磨材再生技術の開発

- ・開発期間中にレアアース価格が高騰したことを受け、研磨材廃滓の供給先である研磨メーカーでは研磨材の原単位削減が進められた。
- ・結果として、研磨材廃滓の品位が著しく低下した。
- ・そのため、不純物を除去する薬液コストや、設備投資額は当初想定したコストの数倍となる。
- ・廃滓品位の低下に伴い、コストが上がるうえ、従来技術とのコストメリットも小さくなる。
- ・レアアース研磨材の市場状況として、各国でのレアアース鉱山開発による供給不足のリスク低減、代替材料の開発、研磨材使用量の削減が進められてきた。
- ・現段階では、本技術の事業化については難しいと判断せざるを得ない。

### B. レアアースを含有する蛍光体スクラップからのレアアース回収技術の開発

- ・廃蛍光体スクラップからのレアアースリサイクルはコスト面の理由から殆どなされていなかったが、低コストでのスクラップ処理技術を開発し、本リサイクルの事業化が実現可能であることを示すことができた。
- ・福岡県が進めた「レアアースリサイクル事業化共同プロジェクト」に参加し、蛍光体スクラップからのリサイクル事業の流れが決定され、既にスクラップの収集は始まっており、事業化を図るに至った。

## ■波及効果

- ・本事業は、レアアース原料の供給リスクを回避すべく、リサイクルの視点から開始された。
- ・各テーマ共に、技術的な面で達成されたが、事業環境の急激な変化により、現時点では事業化が不十分である。
- ・研磨材及び蛍光体に関するリサイクル技術を保有できた事は、今後、レアアース供給リスクが発生した場合、研磨材及び蛍光体に使用されるレアアースについては、その供給リスクを低減しうる大きな波及効果があると考えられる。

### A. 使用済みレアアース研磨材廃滓からの研磨材再生技術の開発

- ・本技術が普及した場合、研磨材原料の輸入量は確実に減少する。
- ・リサイクルの繰り返しが可能となれば、輸入量は半分以下になるものと考えられる。
- ・事業環境面から、廃滓のレアアース品位の低下により、研磨材以外の廃滓（凝集剤、ガラス）などが多くなる事になるため、研磨材を使用する企業にとっては、廃研磨材の廃棄が大きな負担になることが考えられる。本事業にてリサイクル技術が確立したことは、その様な企業と連携して、リサイクルシステムを構築する上で大きな波及効果があるものと考えられる。

### B. レアアースを含有する蛍光体スクラップからのレアアース回収技術の開発

- ・今まで廃棄されていたスクラップが原料となり、国内でもレアアースの供給が可能となりレアアースの安定供給に繋がっていくことが期待される。
- ・リサイクル体制が整うことで、スクラップが有価で取引されることからスクラップの回収率も上がり、回収業者の事業活発化ひいては地域経済の活性化にも波及すると期待される。

## ■費用対効果

本研究の総括的な効果について、定性的には以下のことが考えられる。

### 1) 将来のリスク低減

本研究を開始した大きな要因は、研磨材・蛍光体原料の大半を中国から輸入していたことである。そのリスクを回避すべく、尖閣問題に端を発するレアアースの供給障害以前に、本研究を立ち上げた。全ての開発項目を達成しリサイクル技術を確立したことは、足元、環境変化から直ちに事業性を上げていくことは難しいものの、将来的なリスク低減に大きな効果があると考えられる。

### 2) レアアース供給障害への対応として大きく貢献

尖閣問題に端を発するレアアースの供給障害への対応策として、鉱山開発・レアアースの使用量低減・レアアースの代替技術開発・レアアースのリサイクル技術を推進し、その効果は十分に発揮出来たと考えられる。本技術は、その一貫として大きく貢献したと考えられる。