

希土類金属等回収技術研究開発

評価用資料

平成 2 5 年 1 2 月 2 0 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・金属鉱物資源機構
(JOGMEC)

目 次

1. 事業の目的・政策的位置付け	1
1-1 事業の目的	1
1-2 政策的位置付け	7
1-3 国の関与の必要性	9
2. 研究開発目標	10
2-1 研究開発目標	10
2-1-1 全体の目標設定	10
2-1-2 個別要素技術の目標設定	11
3. 成果、目標の達成度	13
3-1 成果	13
3-1-1 全体成果	13
3-1-2 個別要素技術成果	24
3-1-3 特許出願状況等	43
3-2 目標の達成度	44
4. 事業化、波及効果	48
4-1 事業化の見通し	48
4-2 波及効果	49
5. 研究開発マネジメント・体制・資金・費用対効果等	50
5-1 研究開発計画	50
5-2 研究開発実施者の実施体制・運営	51
5-3 資金配分	52
5-4 費用対効果	53
5-5 変化への対応	55

1. 事業の目的・政策的位置付け

1-1 事業目的

【標準的評価項目】

○事業目的は妥当か。

- ・ 事業の科学的・技術的意義（新規性・先進性・独創性・革新性・先導性等）
- ・ 社会的・経済的意義（実用性等）

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

光学ガラス、液晶、ハードディスク、フォトマスク等のガラス精密研磨には、酸化セリウムを主成分としたレアアース研磨材が、年間約1万トン（事業を開始した平成21年度の数値）使用されている。レアアース研磨材の原料は、主に中国からレアアースの複合原料として輸入され、国内の研磨材メーカーにて、研磨材製品として加工されている。（図1-1及び図1-2）

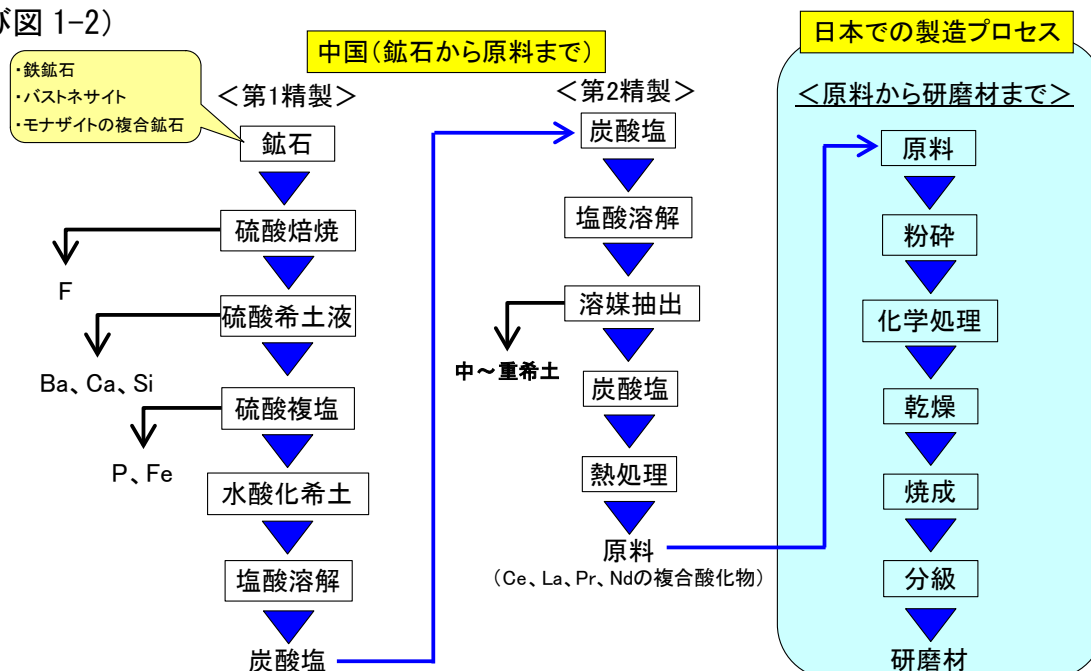


図1-1 原料から研磨材製品までの流れ

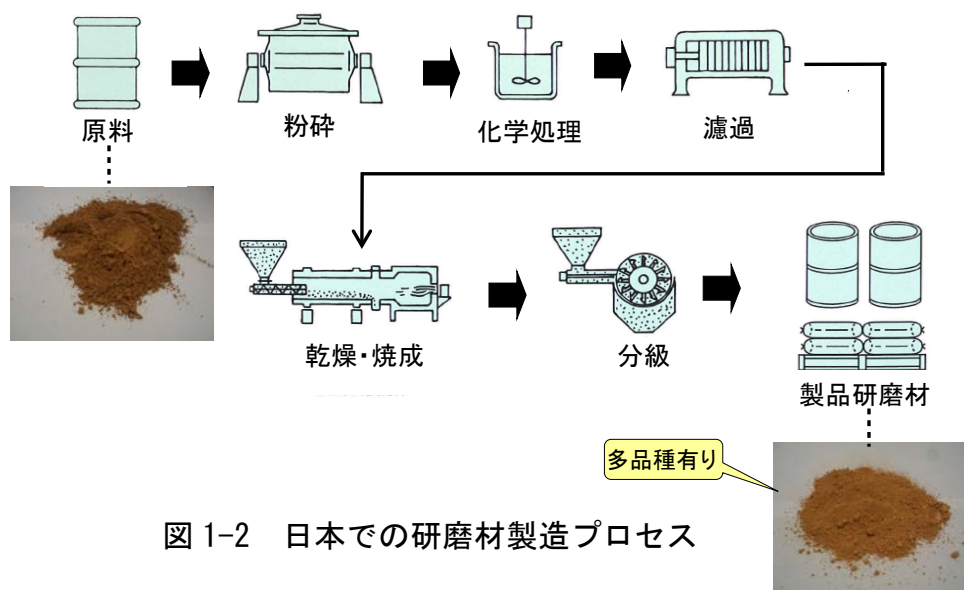
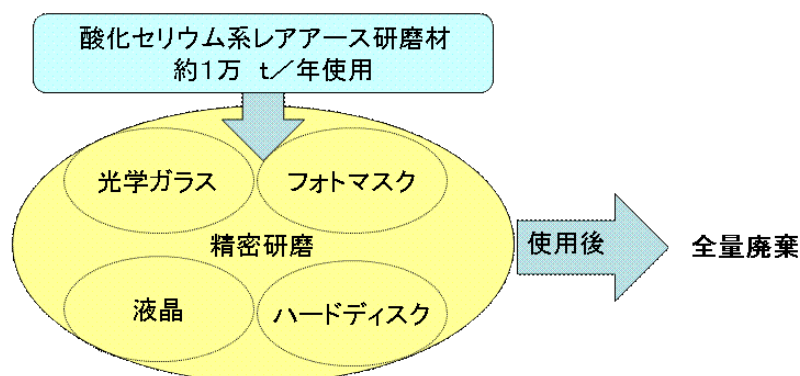


図1-2 日本での研磨材製造プロセス

これらの研磨材は一定期間研磨に使用された後、全量廃棄処分されているのが現状である。



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。

図 1-3 研磨材の現状と懸念材料

過去に使用済み研磨材のリサイクル方法は検討されているが、廃研磨材に含まれる不純物（研磨工程や排水処理工程からの混入）の影響により処理コストが増大し、通常用いられる研磨材原料より高いリサイクル原料となっていた。

研磨材は主にガラスメーカーによって使用されるが、使用後の研磨材には研磨にて混入する様々な不純物が含まれている。図 1-4 に研磨材の使用の流れを、表 1-1 に廃研磨材中の不純物及組成を示す。また、図 1-5 には、不純物としてのガラスとガラス以外の外観を示した。

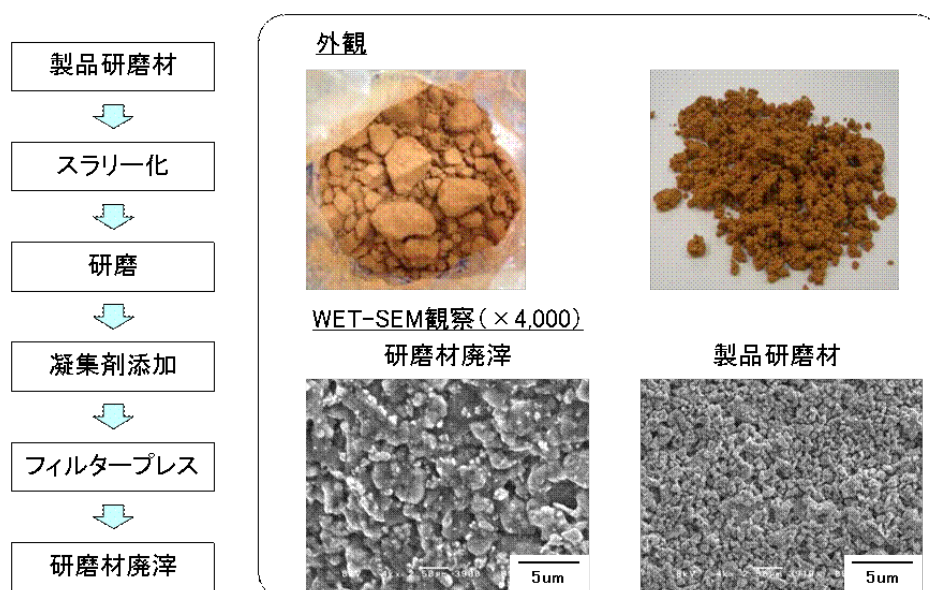


図 1-4 研磨材の使用の流れ

表 1-1 廃研磨材中の不純物（％）

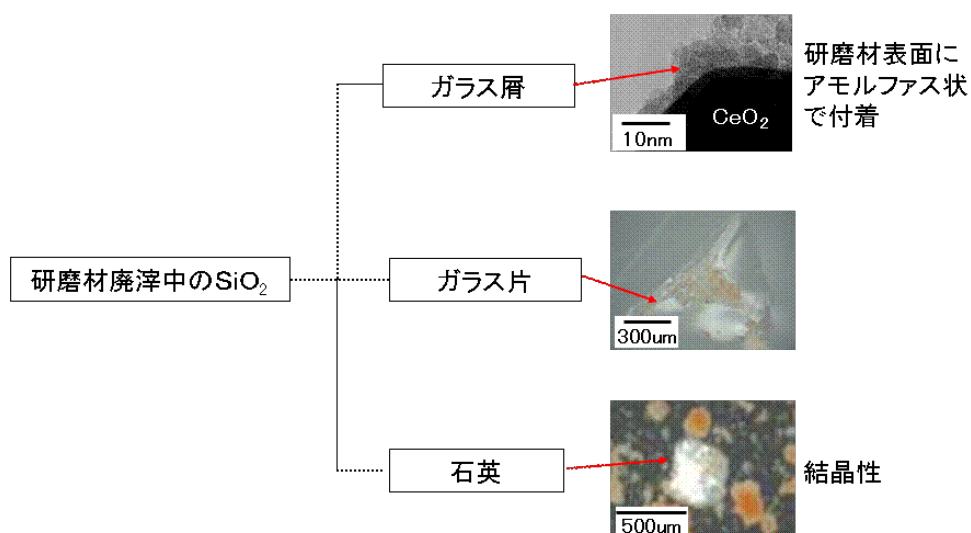
		水分	TREO	F	Fe	Si	Ca	Al	Mg	Sr
研磨材廃滓	A	60.6	69.8	3.5	9.86	1.88	0.62	0.45	0.06	0.08
	B	60.1	51.9	2.1	18.2	2.71	0.40	1.84	0.05	0.10
	C	56.6	60.2	3.4	12.8	1.73	0.23	0.65	0.04	0.18
製品			96.1	6.0	0.29	0.02	0.03	0.06	≤0.01	≤0.01

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。

➤ 研磨材廃滓中には多種の形態でSiO₂が含まれている。



➤ 凝集剤やガラス以外の異物も多く含まれている。

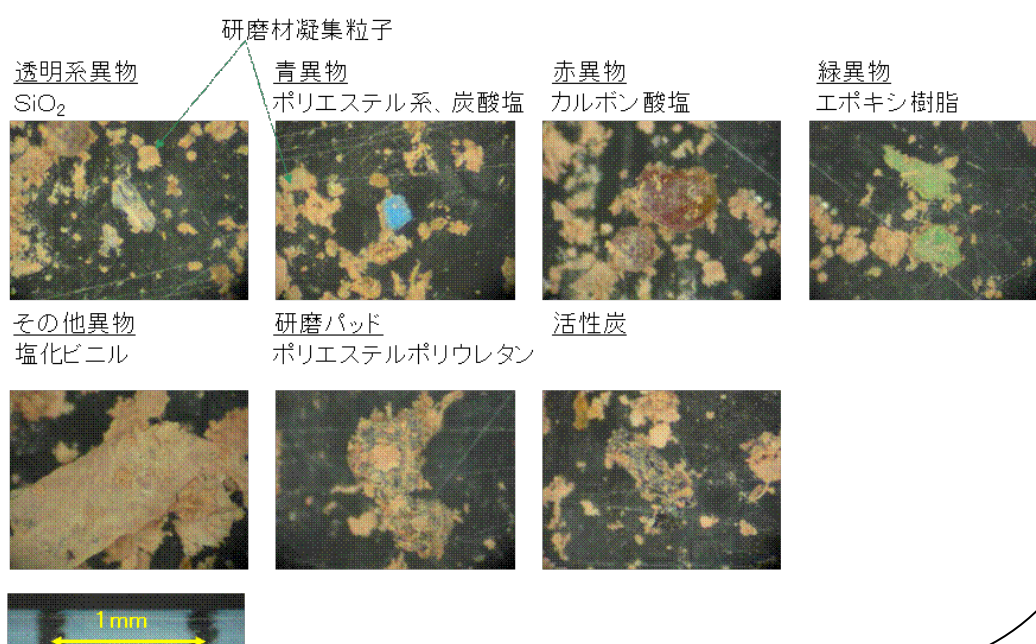


図 1-5 廃研磨材中の不純物

本研究では廃研磨材に含まれる不純物を効率的に除去する技術を確認し、低コストで使用済み研磨材をリサイクルすることを目的とする。

研究フローは、最初に研磨材の品質を低下させる原因となる不純物の特定を行い、各々の不純物成分に対して除去技術を確認する。次に、要素技術を組み合わせた処理フローの最適化を図る。併せて品質管理技術についても構築を図り、リサイクル技術の基礎を固める。最後に、実証試験により実事業において開発技術が有効に利用されることを確認する。

達成目標としては、液晶パネル研磨向けクラスの品質を満足する研磨材へ再生させることとする。また、リサイクルされた研磨材は、現在の製品研磨材と同等の品質レベルを満足する必要がある、レアアース品位、粒径、及び研磨レートなどの品質を造り込むことが重要である。製品研磨材のレアアース品位及び粒径を表 1-2 に示す。研磨レートは、研磨する際に発生するガラス表面のキズの数と関係し、相対的な評価がなされている、そのイメージを図 1-6 に示す。

表 1-2 製品研磨材のレアアース品位及び粒径

項目	TREO (Total Rare Earth Oxide)					F
	(%)	CeO ₂ (%)	La ₂ O ₃ (%)	Pr ₆ O ₁₁ (%)	Nd ₂ O ₃ (%)	(%)
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
		ブレーン法	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

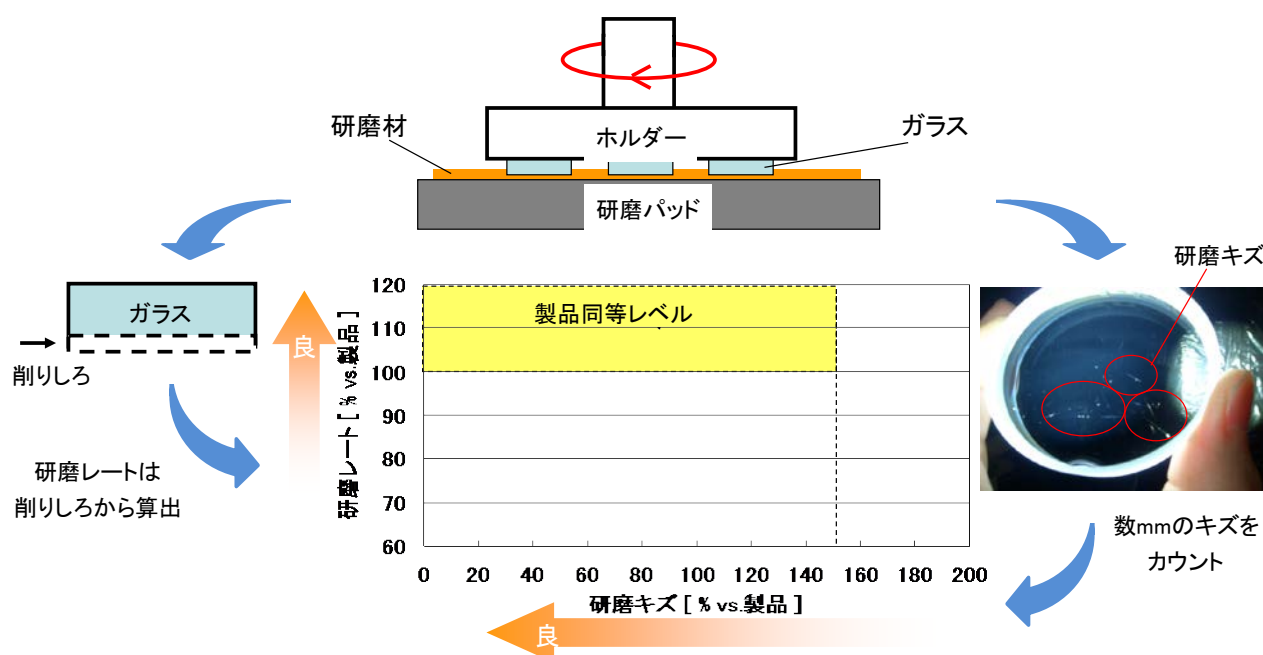


図 1-6 製品研磨材の研磨レート

今回、研究対象とする使用済み研磨材は、ガラス精密研磨用途として標準的な品種で、使用量の多い液晶ガラス研磨工程から廃棄されるものを想定しており、当該用途には、ガラス精密研磨材の約40%が使用されている。本研究において開発されるリサイクルプロセスの位置付けは、図1-7の様にイメージされる。

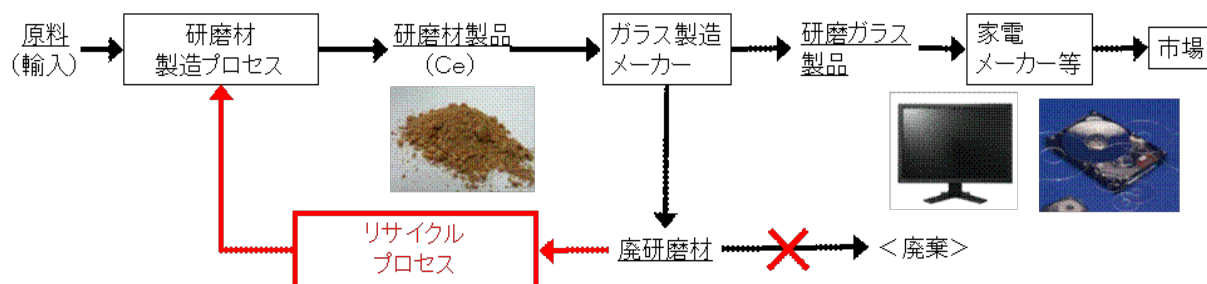


図1-7 研磨材の循環フローイメージ

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

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に、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

Y₂O₃ : 83 トン、Eu₂O₃ : 4.2 トン

2) ランプ用蛍光体としての使用量

Y₂O₃ : 140 トン/年、Eu₂O₃ : 8.5 トン/年、Tb₄O₇ : 8.5 トン/年

これらの廃蛍光体から、各々のレアアース元素を回収（分離・抽出）し、蛍光体原料として再利用する技術を開発することが本開発の目的である。そのイメージを図1-8に示す。

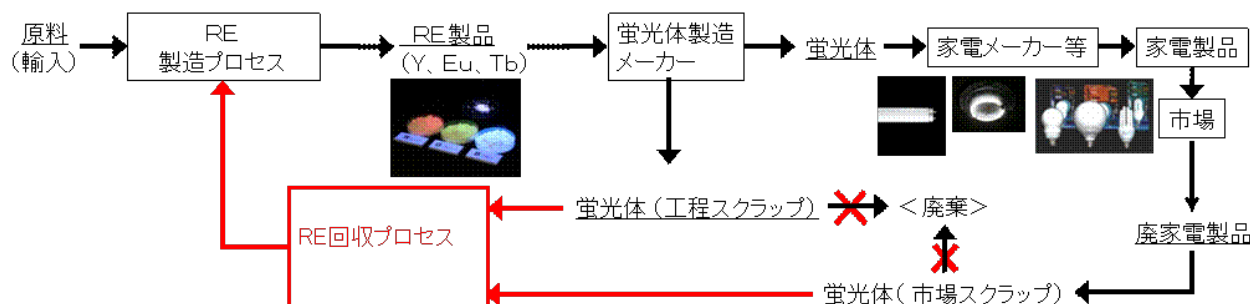


図1-8 蛍光体レアアースの循環フローイメージ

廃棄される蛍光体中には、レアアース成分以外に様々な不純物が含まれている。廃蛍光体中のレアアースを分離・抽出する場合、これらの不純物がレアアースの分離・抽出操作に悪影響を与えないレベルまでに低減させておくことがポイントになると考えられる。表1-3に工程スクラップの成分例を、表1-4に市場スクラップの成分例を示す。

表 1-3 工程スクラップ廃蛍光体の分析例

CRT用蛍光体				ランプ用蛍光体 (%)			
Y ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	S	Cu	La ₂ O ₃	CeO ₂	Tb ₄ O ₇	P ₂ O ₅
73.6	4.32	8.40	0.03	41.2	19.2	10.1	27.2
Fe	Zn	Si		MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
-	0.04	0.08		1.53	0.674	0.175	

CRT用蛍光体 Y₂O₂S ⇒ Y₂O₂S:Eu ランプ用蛍光体 LAP ⇒ LaPO₄:Ce,Tb
 (CRT 用蛍光体の一般表記) (蛍光体構造) (ランプ用蛍光体の一般表記) (蛍光体構造)

表 1-4 市場スクラップ廃蛍光体の分析例 (%)

		A	B	C	D	E
レア アース	Y ₂ O ₃	42.7	45.1	10.0	9.42	9.76
	Eu ₂ O ₃	3.06	2.96	0.7	0.73	0.79
	La ₂ O ₃	14.2	12.6	3.43	3.18	3.5
	CeO ₂	6.42	5.46	1.61		1.56
	Tb ₄ O ₇	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 ₂ O ₅	9.25	9.57	27.1	14.9	26.5
	Al ₂ O ₃	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 ₂	0.62	0.21	3.08	14.2	0.93
	SrO	8.29	9.07		3.11	3.73
	Fe ₂ O ₃	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 ₂ O ₃			0.54	0.38	0.52
	PbO				3.37	0.02
定量分析	ZnO			0.04	0.10	0.03
	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

1-2 政策的位置付け

【標準的評価項目】

○政策的位置付けは明確か。

- ・事業の政策的意義（上位の施策との関連付け等）

鉱物資源に乏しい我が国は、海外資源の確保、リサイクル、代替材料開発、備蓄の観点からレアアースを含めたレアメタルの安定供給確保対策に取り組んできたところであるが、レアメタルを取り巻く環境には、需給両面にわたる種々の課題や要請が存在し、より一層の総合的、戦略的な取り組みが求められることから、パブリックコメントを経て、平成21年7月、経済産業省の『総合資源エネルギー調査会鉱業分科会』において、『レアメタル確保戦略』が取りまとめられた。

同確保戦略では、①海外資源確保の推進、②リサイクルの推進、③代替材料等の開発、④レアメタル備蓄の4つの施策の柱をより一層の強化が盛り込まれ、また、平成22年6月に閣議決定された『エネルギー基本計画』において、レアメタルの自給率（海外自山鉱比率とリサイクル比率の和）を、2030年には50%以上に引き上げる目標が掲げられ、リサイクルの推進が重要な政策課題となっている。

世界のレアアース生産量は、その90%以上を中国が占めており、圧倒的な生産シェアを持つ中国では、レアアースを国家戦略物資と位置付け、この重要な国家資源を守り、内需を優先し、さらには輸出の高付加価値製品へのシフトを推進するために、生産規制や輸出規制といった様々な政策を実施している。これらの中国の動向は世界の需給・価格動向に多大な影響を及ぼしており、日本をはじめとするレアアース消費国にとってはレアアース安定供給における最大の懸念材料となっている。

一方で、使用済み製品からのレアアースのリサイクルは、コスト面の理由から殆どなされていない。ネオジム磁石等、リサイクルされているケースがあるものの、使用済み製品からのレアアースのリサイクルはコスト面の理由から殆どなされていないのが現状であり、経済性のあるリサイクルプロセスの開発および環境整備が、今後のレアアースのリサイクルにおける課題となっている。本研究では、従来、経済的に成り立たないと考えられてきた廃研磨材、廃蛍光体からのレアアースのリサイクルについて見直しを行い、経済性の高いリサイクル技術の開発を目的とする。

なお、技術施策体系として、平成21年にとりまとめられた「エネルギーイノベーションプログラム基本計画」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。図1-9に、技術体系を示す。

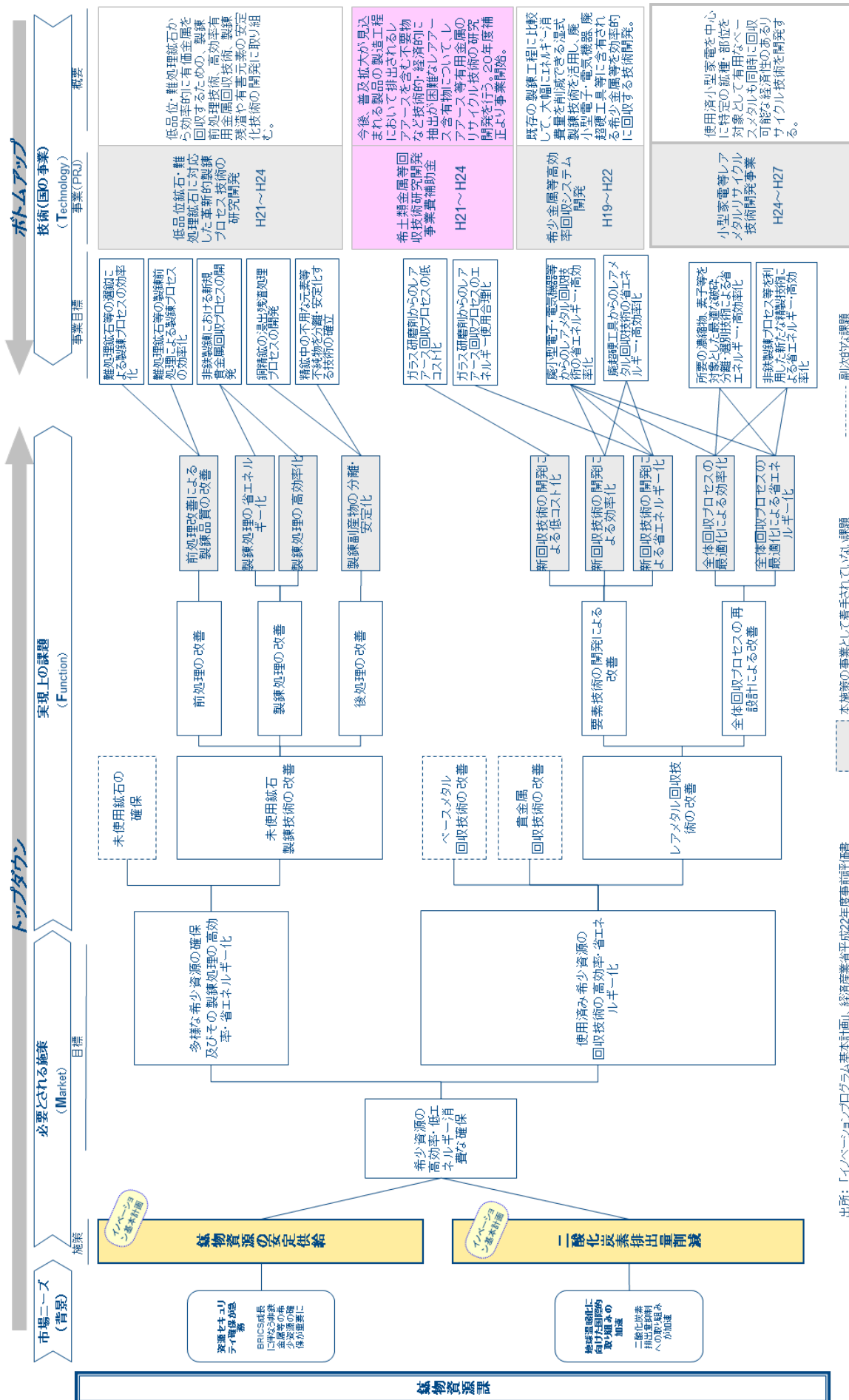


図1-9 技術体系（ロジックツリー）

1-3 国の関与の必要性

【標準的評価項目】

○国の事業として妥当であるか、国の関与が必要とされる事業か。

- ・国民や社会のニーズに合っているか。
- ・官民の役割分担は適切か。

レアアースは、化学的・物理的性質により、我が国産業の広範な分野で利用され、我が国の国民生活を支えている必要不可欠な資源であるが、中国等の少数の国に偏在して賦存しており、中でも中国が生産量の大宗を占める。今後、中国の経済発展に伴う内需拡大により輸出量が減少した場合、我が国産業への供給障害が生じ、ひいては我が国経済活動に多大な影響を及ぼすことが懸念される。

特に、平成 22 年 7 月、中国は平成 22 年下半期のレアアース輸出割当の前年比大幅削減を発表し、その後、平成 22 年 9 月以降にはレアアースの日本向け輸出が事実上停止され、輸出価格が上昇、平成 23 年春節以降には価格が更に急騰し、内外価格差が拡大する状況が出現した。

このため、廃研磨材や廃蛍光体からのレアアースの効率的な回収技術は、循環型経済社会システム構築に寄与するだけでなく、我が国のレアアース鉱物資源の安定確保にも寄与するという観点から極めて重要であるため、国を挙げて取り組むべき課題である。

2. 研究開発目標

2-1 研究開発目標

【標準的評価項目】

○研究開発等の目標は適切かつ妥当か。

- ・目的達成のために具体的かつ明確な研究開発等の目標及び目標水準を設定しているか。特に、中間評価の場合、中間評価時点で、達成すべき水準（基準値）が設定されているか。
- ・目標達成度を測定・判断するための適切な指標が設定されているか。

2-1-1 全体の目標設定

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

廃研磨材に含まれる不純物を効率的に除去する技術を確立し、低コストで使用済み研磨材をリサイクルすることを目的とする。

研究フローは、最初に研磨材の品質を低下させる原因となる不純物の特定を行い、各々の不純物成分に対して除去技術を確立する。次に、要素技術を組み合わせた処理フローの最適化を図る。併せて品質管理技術についても構築を図り、リサイクル技術の基礎を固める。最後に、実証試験により実事業において開発技術が有効に利用されることを確認する。

達成目標としては、液晶パネル研磨向けクラスの品質を満足する研磨材へ再生させることとする。

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

廃蛍光体から、各々のレアアース元素を回収（分離・抽出）し、蛍光体原料として再利用する技術を開発する。

表 1 全体の目標

目標・指標	設定理由・根拠等
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 (1) 研磨キズ、研磨レート：中粒品種（以下製品研磨材）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) 3トン／月以上の設備での製造が可能であること。	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 (1) 液晶パネル研磨向けクラスの品質を基準に設定。 (2) 従来技術（溶解法）の歩留（65%前後）以上に設定。 (3) 事業化の目安として現状（ほぼ全量輸入）よりコストメリットが必要であるため。 (4) 工業的に生産の可否を判断するための指標となるため。

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 (1) 工程内スクラップのレアアース回収率 ・ Y および E u 回収 95% ・ T b および L a、C e 回収 95% (2) 市場スクラップのレアアース回収率 ・ Y、E u、T b、L a、C e 回収 82% (3) 溶媒抽出分離精製回収レアアース (Y、E u、T b) の品質 $\geq 99.99\%$	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 廃蛍光体からレアアース元素 (Y、E u、T b、C e、L a) 及びレアアース以外の成分を経済的に分離する前処理方法を確認し、小規模連続抽出分離設備を用いて微量不純物下でのレアアース分離精製プロセスを構築するとともに、本リサイクルの事業採算性を検証するため。
---	--

2-1-2 個別要素技術の目標設定

表2 個別要素技術の目標

要素技術	目標・指標	設定理由・根拠等
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		
(1) 廃研磨材の前分散処理技術	研磨材成分の1mmメッシュ通過率：99%以上	研磨材廃滓は硬いケーキ状であり、凝集剤除去を効率的に行うためには解砕処理が必要であるため。
(2) 不純物除去技術	不純物品位を下記のとおりとする。 ・ Fe < 0.20% ・ Si < 0.06% ・ Al < 0.06%	製品研磨材及び従来技術で再生した研磨材の不純物品位より設定。
(3) 分散処理技術	3 μ m フィルター通過率：90%以上	製品研磨材のフィルター通過性より設定。
(4) 焼成技術	焼成後の研磨材の粉体物性を下記のとおりとする。 ・ D50：1.0～1.3 μ m ・ SSA：3～4 m ² /g	製品研磨材の粉体物性より設定。
(5) 研磨材特性	研磨キズ、研磨レート共に製品相当の特性とする。	製品研磨材と同等の品質である必要があるため。
(6) 品質管理	下記のリサイクル工程の合否を迅速に判断する。 ・ 不純物除去工程での不純物量 ・ フィルター工程での粗粒頻度 ・ 焼成工程での粒径、比表面積、結晶構造	リサイクル工程を円滑に進めるためには、各工程の合否判定を迅速に行う必要があるため。
(7) 評価技術	研磨キズの評価手法を目視以外で1つ以上確立する。	研磨キズ評価精度を向上するため。

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		
(1) 蛍光体製造工程内スクラップの前処理技術	・ 工程内スクラップの種類、性状を調べ、レアアース成分及び不純物元素の含有状況を把握する。 ・ 化学的処理を用いて不純物の除去及びレアアースの浸出技術を開発する。	スクラップ中のレアアース元素及び不純物元素の含有状況を把握し、それをもとに溶媒抽出分離が可能なレアアース浸出液を得るための最適処理フローを開発する。
(2) 蛍光体製造工程内スクラップのレアアース相互分離精製技術	レアアースを浸出した溶液からレアアースを分離回収するため溶媒抽出方法を検討し最適なフローを開発する。	小規模溶媒抽出分離設備を用いてレアアース毎（Y/Eu、Tb/Ce/La）の分離精製を実施し、各レアアースの最適な回収フローを開発する。
(3) 市場蛍光体スクラップ（主に廃蛍光灯蛍光体）の前処理技術	・ 市場蛍光体スクラップの種類、性状を調べ、レアアース成分及び不純物元素の含有状況を把握する。 ・ 化学的処理を用いて不純物の除去及びレアアースの浸出技術を開発する。	市場スクラップはレアアースを含まない白色蛍光体（ハロリン酸カルシウム）やAl、Hg等の不純物を多く含有し溶媒抽出分離に悪影響を及ぼす。これら不純物の含有量を把握し、それをもとに溶媒抽出分離が可能なレアアース浸出液を得るための最適処理フローを開発する。
(4) 市場蛍光体スクラップのレアアース相互分離精製技術	レアアースを浸出した溶液からレアアースを分離回収するため溶媒抽出方法を検討し、最適なフローを開発する。	小規模溶媒抽出分離設備を用いてレアアース毎（Y/Eu、Tb/Ce/La）の分離精製を実施し、各レアアースの最適な回収フローを開発する。
(5) 市場蛍光体スクラップ処理の最適化	量産処理でのフローの最適化とプロセスの妥当性を検証する。	市場スクラップの品質（レアアース及び不純物含有量の変動）に適応した処理方法を確認するとともに、不純物除去プロセスの最適フロー（効率、コスト）を決定し、溶媒抽出によるレアアースの相互分離技術を確立させプロセスの妥当性を確認する。
(6) 事業構想と採算性の検証	調達される市場スクラップの品質と処理コストを精査し採算性を検証及び事業構想を策定する。	市場スクラップの収集を含めたりサイクル事業フローの策定と、本事業にて開発された回収プロセスによる採算性を検証する。

3. 成果、目標の達成度

3-1 成果

【標準的評価項目】

○成果は妥当か。

- ・得られた成果は何か。
- ・設定された目標以外に得られた成果はあるか。
- ・共通指標である、論文の発表、特許の出願、国際標準の形成、プロトタイプの作製等があったか。

3-1-1 全体成果

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

本技術開発にて得られた最終的な回収フローを図 3-1 に示す。本フローに至るまでの過程には、種々の課題が存在した。中でも、中国のレアアース輸出規制に端を発したガラスメーカーの研磨材使用量削減は、廃研磨材の性状を変化させたため（不純物品位の上昇、油分等の増加）、リサイクルフローを見直すこととなった。それらに対応すべく、最終のリサイクルフローは、化学的処理＋物理的処理＋研磨材への再生のプロセスを組合せたプロセスとなった。

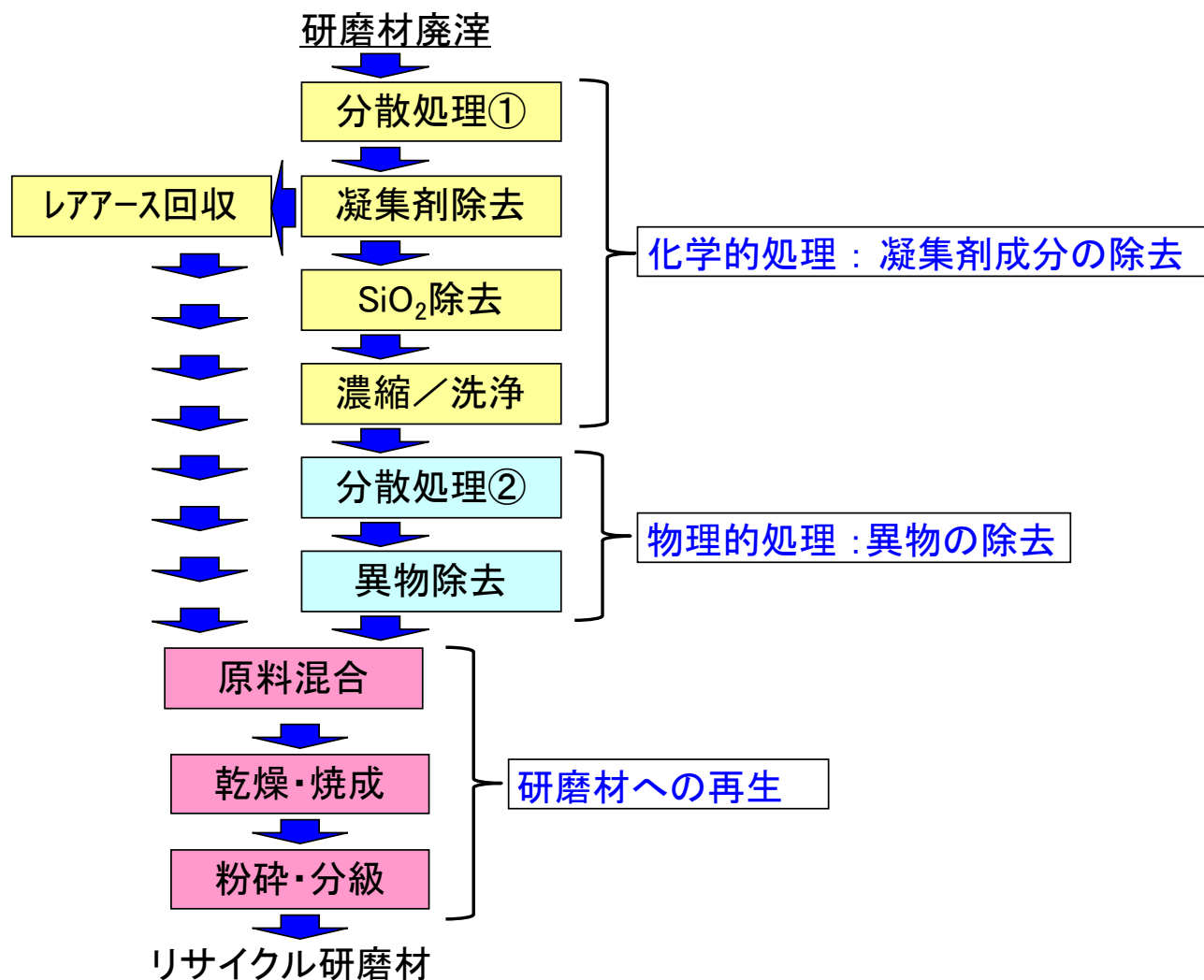


図 3-1 開発した研磨材の再生フロー

このプロセスは以下の基本的な流れである。

ア) 凝集剤成分を化学的処理工程により溶解させ除去するが、同時に一部の研磨材成分も溶解されるため、その回収（図中のレアアース回収工程）が必要となる。図 3-2 に化学的処理工程の流れを示す。

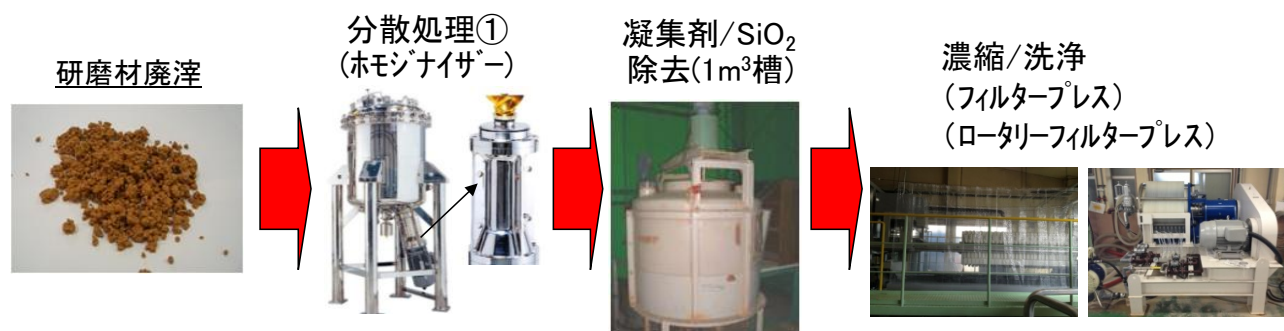


図 3-2 化学的処理工程の流れ

イ) 凝集剤除去後の凝集剤以外の不純物を物理的処理工程により除去する。図 3-3 に物理的処理工程の流れを示す。

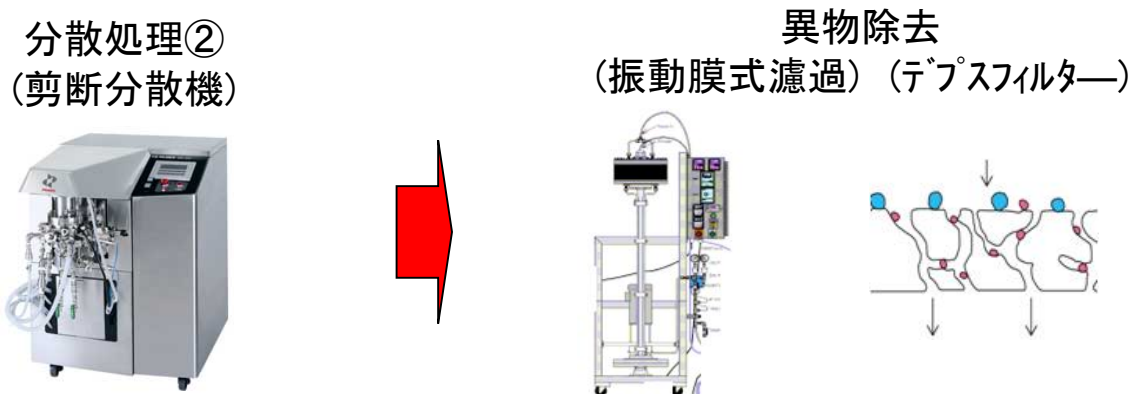


図 3-3 物理的処理工程の流れ

ウ) 不純物の除去された研磨材を、ア) の回収レアアースと混合し、研磨材への再生工程にて粒径調整を実施し、リサイクル研磨材を得る。この工程は、既存の研磨材製造工程の設備（乾燥・焼成・粉碎・分級）を用いることで対応可能である。

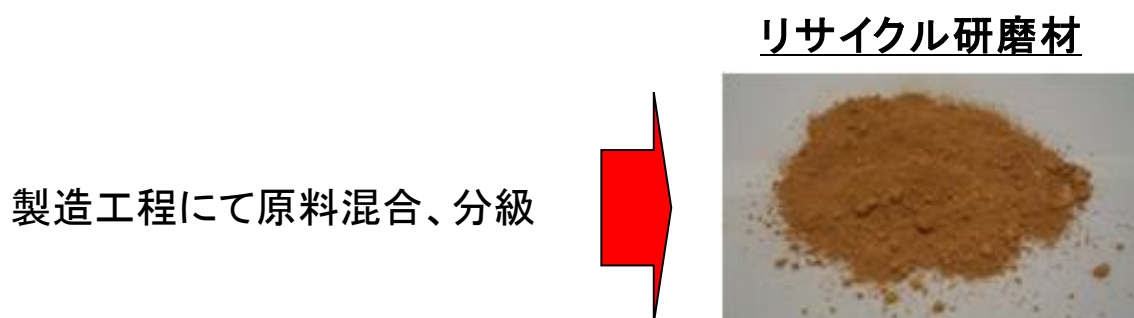


図 3-4 研磨材への再生工程の流れ

以上のプロセスを用いて、以下の成果が得られた。

(1) 研磨キズ、レート：製品研磨材と同等であること

研磨材廃滓中には、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。

一方、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。表 3-1 に製品研磨材と比較したリサイクル研磨材の分析例を示す。

表 3-1 製品研磨材とリサイクル研磨材の分析値比較

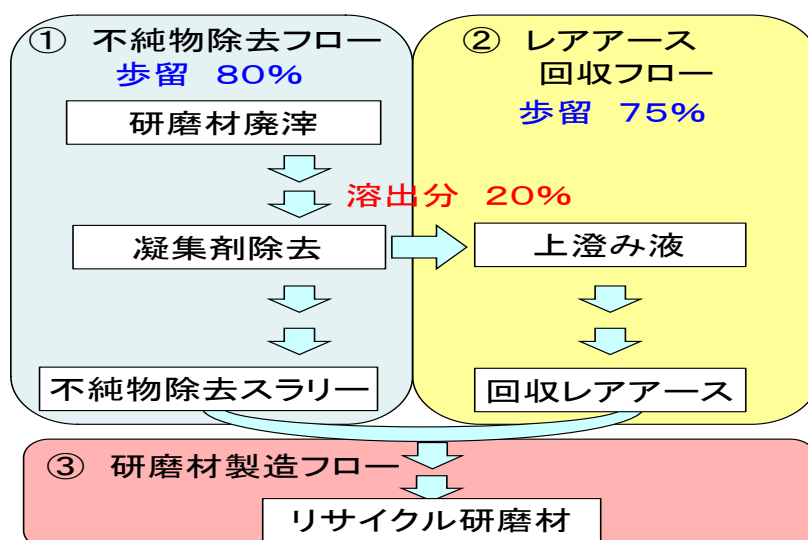
		製品研磨材 (代表値)	リサイクル研磨材 (代表値)
TREO	%	90.9	94.17
CeO ₂ /T	%	62.6	63.8
La ₂ O ₃ /T	%	31.3	29.6
Pr ₆ O ₁₁ /T	%	5.1	5.1
Nd ₂ O ₃ /T	%	1.0	1.5
Fe	%	0.18	0.10
Si	%	0.06	0.02
Al	%	0.02	0.06
F	%	6.3	5.9
SSA	m ² /g	3.40	3.53
D50	μm	1.20	1.10
L.O.I	%	0.80	0.54
キズ	本	20	8
レート	%	100	104

(2) レアアースの歩留：70%以上

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。図 3-5 に歩留まりのデーターを示す。



不純物除去工程の歩留(80%)
 +
 原料回収工程の歩留 20×75 =15% } 研磨材製造フローまでの歩留は95%

図 3-5 リサイクルフローにおける研磨材の歩留まり

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。以上の内容を総括すると全体の歩留まりは90%程である。

(3) リサイクルコスト：輸入原料以下であること

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ものの、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、現状では輸入原料に対し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）また、不純物除去用の薬液コストが高くなることより、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。

(4) 3トン／月以上の設備での製造が可能であること

本プロセスを3トン／月スケールで製造するために設備の導入を行った。先述のレアアース品位の低下により、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、3トン／月の製造は維持可能である。図 3-6 に実証規模試験における各設備能力を示す。

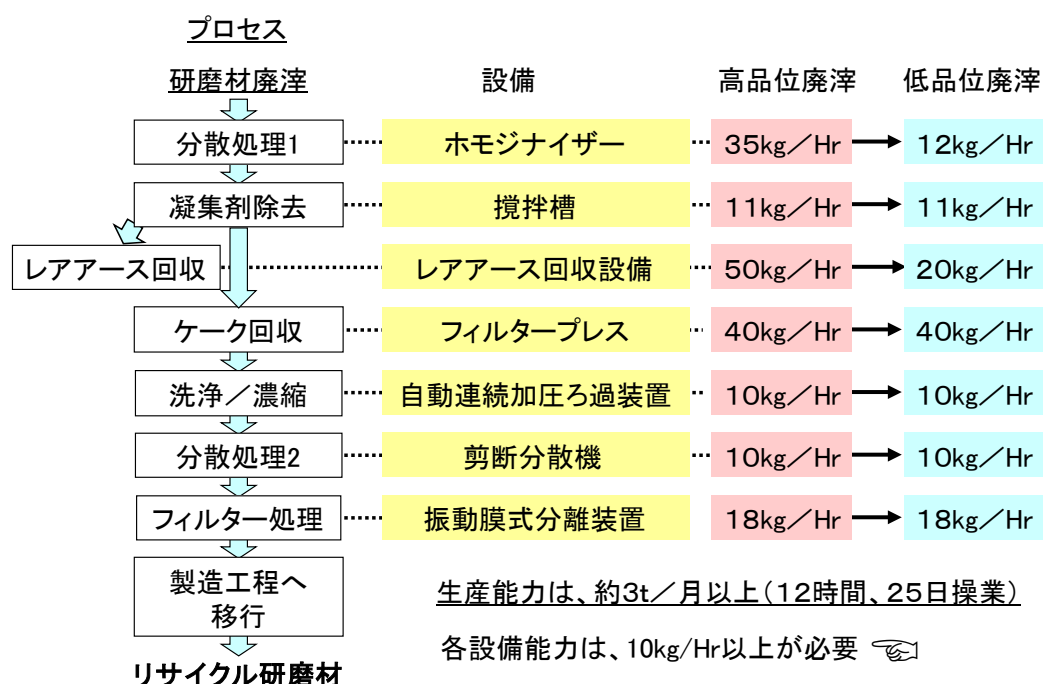


図 3-6 実証規模試験における各設備能力

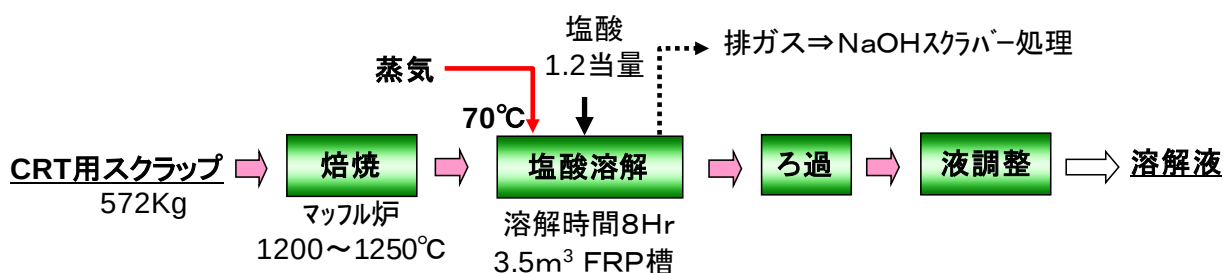
B. レアアースを含有する蛍光体スクラップからのレアアース回収技術の開発

(1) 工程内スクラップのレアアース回収率

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（ $Y_2O_2S : Eu$ ）及びランプ用蛍光体（ $LaPO_4 : Ce, Tb$ ）があり、それぞれについて前処理及び溶媒抽出試験を実施した。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認した。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_2O_3 、 Tb_4O_7 、 Eu_2O_3 、 CeO_2 、 La_2O_3 それぞれを99.99%の品位まで分離精製できることを確認した。図 3-7 にCRT用蛍光体の前処理フロー及び溶媒抽出結果を示す。また、ランプ用工程スクラップについて、図 3-8 に示す。

CRT用工程スクラップの分析値

Y2O3	Eu2O3	S	Cu	Fe	Zn	Si
84.8	4.04	4.04	0.03	—	—	—



MS-90段使用

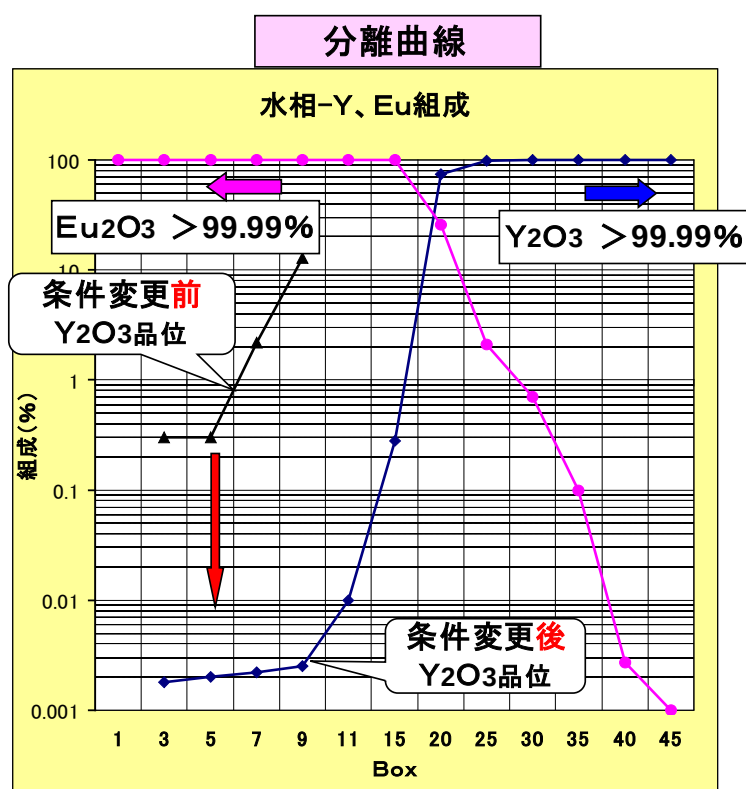
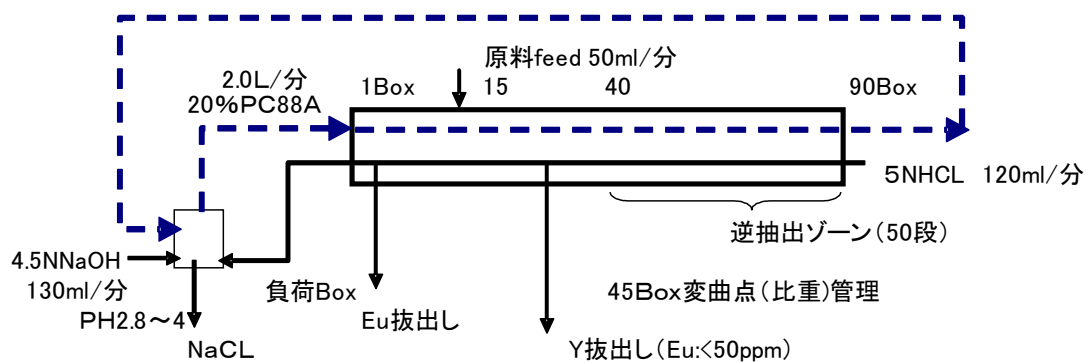
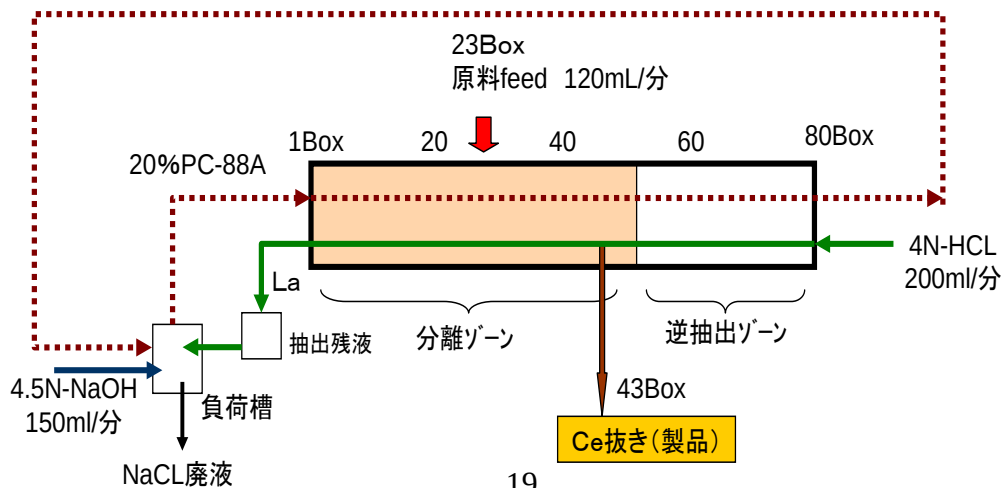
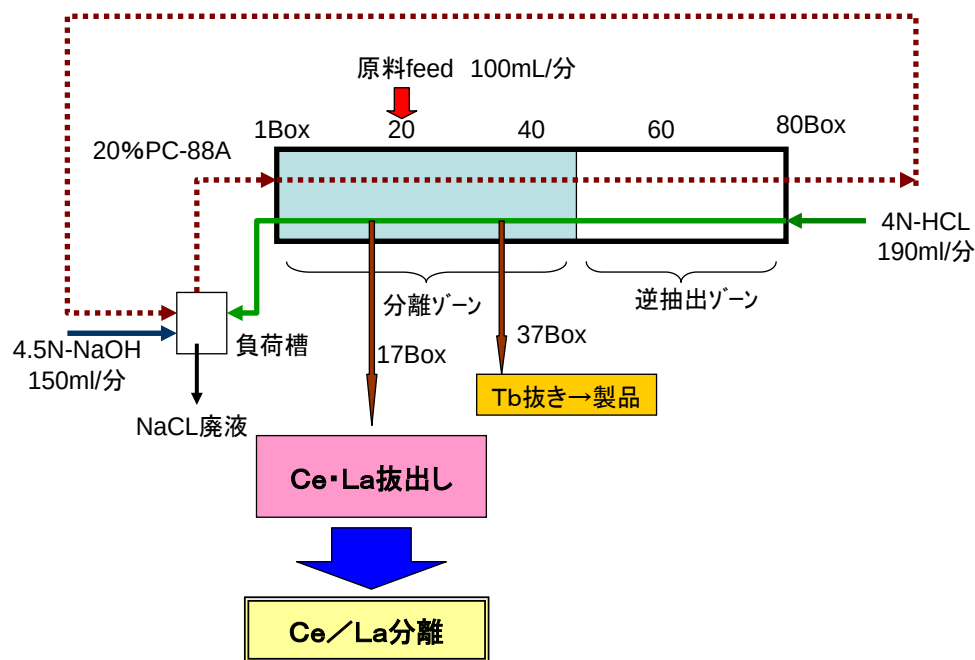
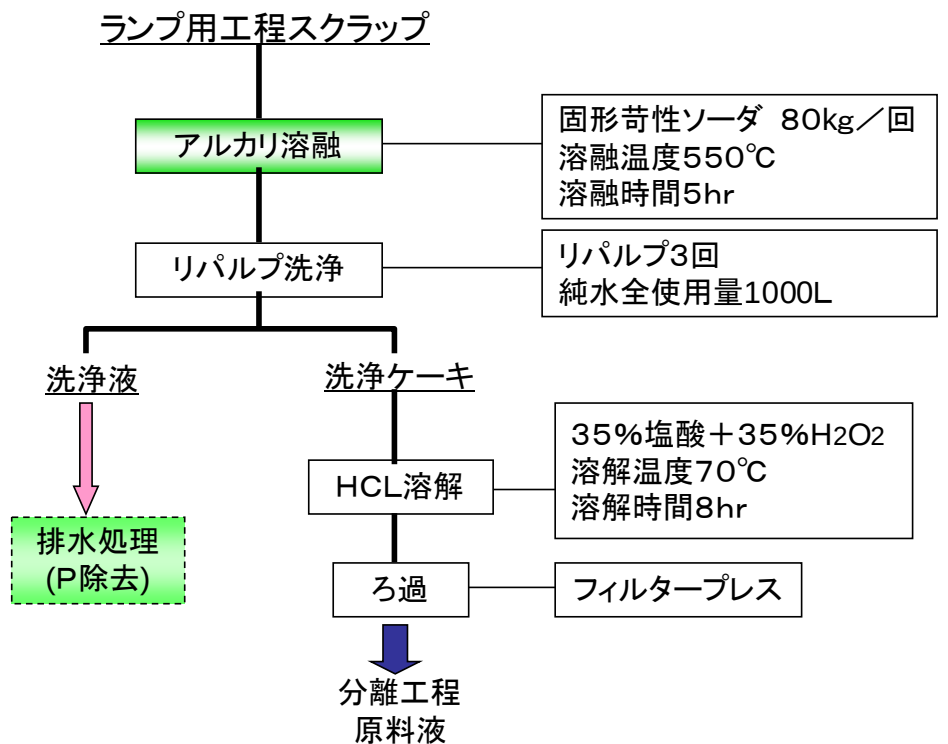


図 3-7 CRT用工程スクラップの前処理及び溶媒抽出結果

スクラップ分析組成 (%)

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



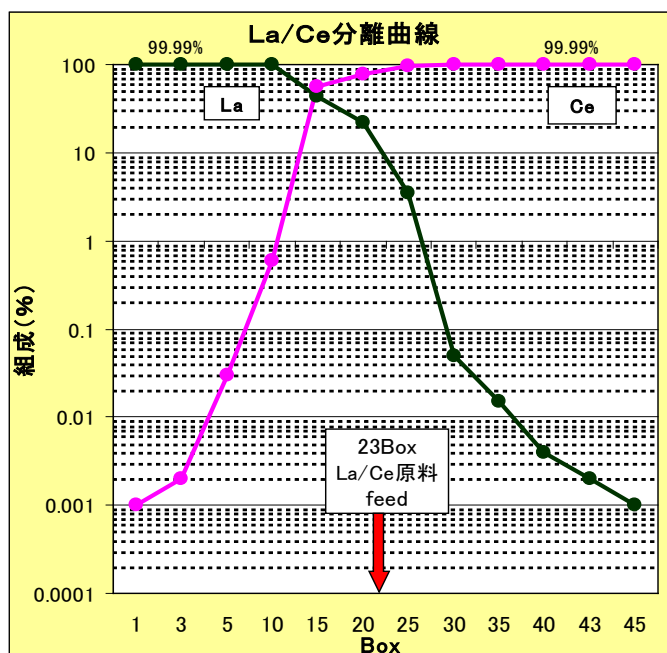
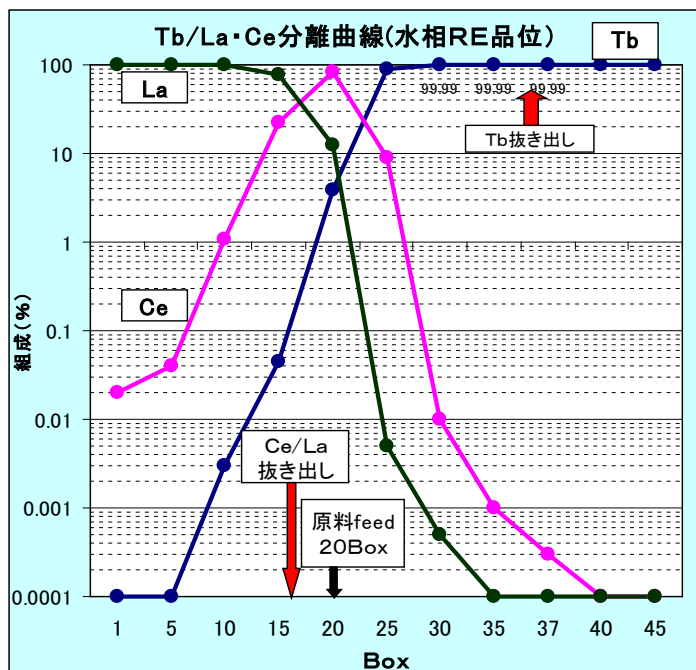
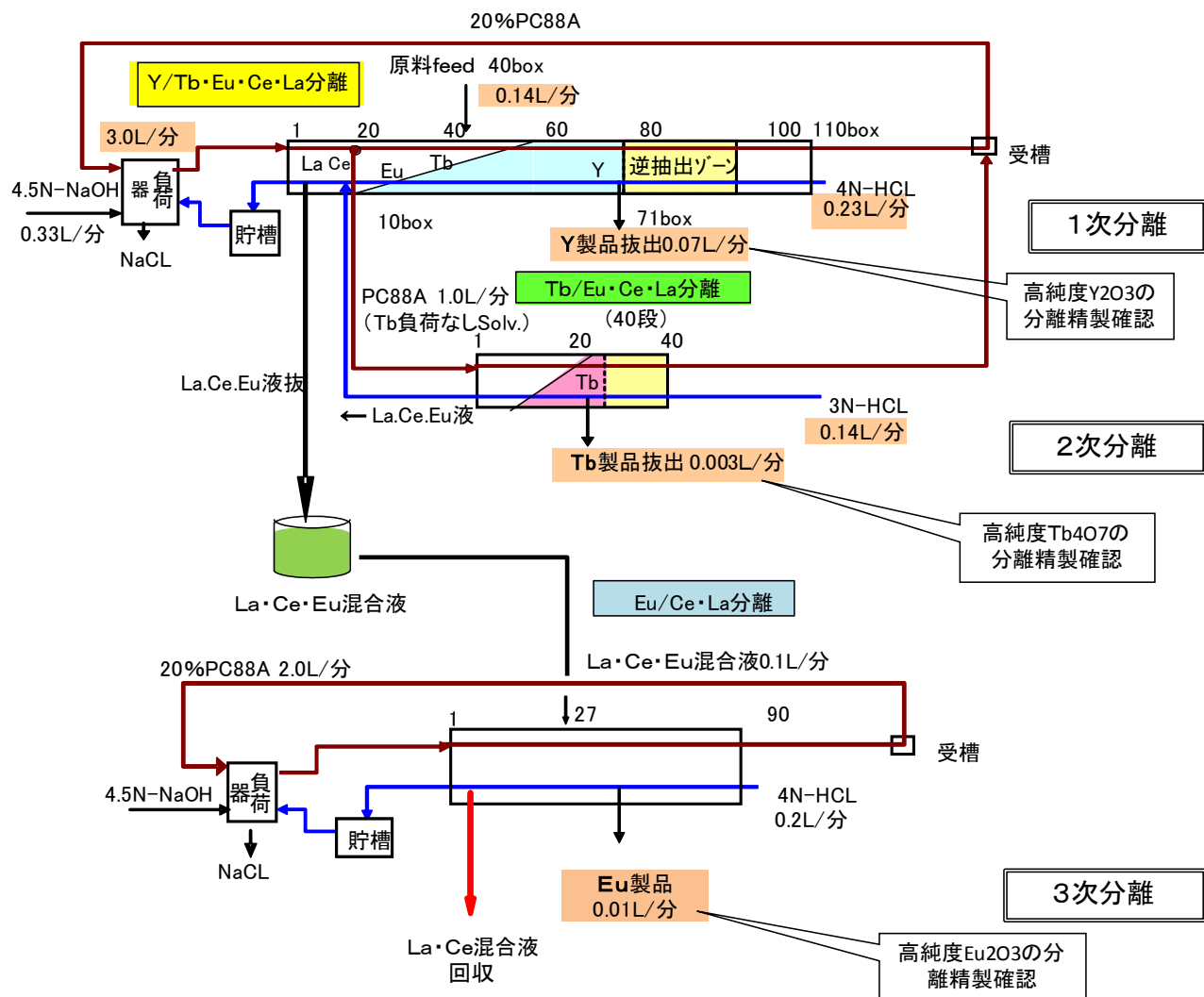


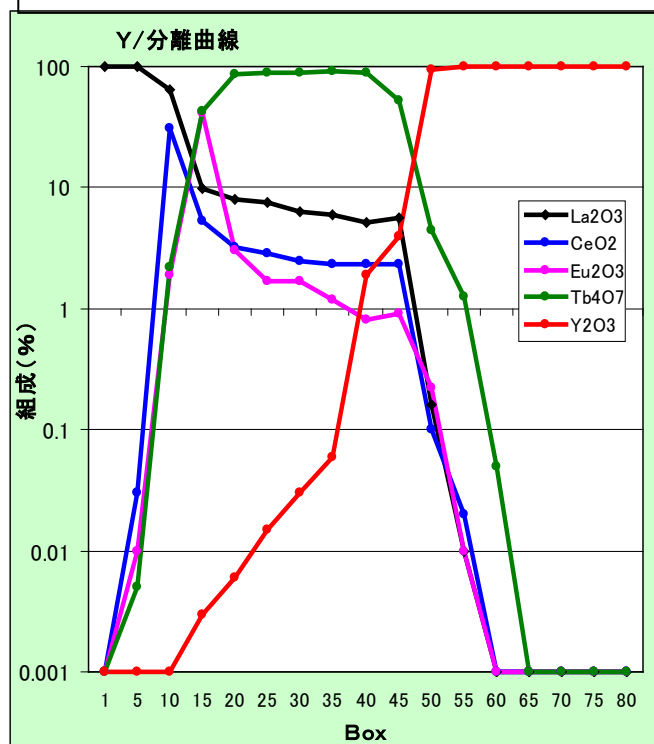
図 3-8 ランプ用工程スクラップの前処理及び溶媒抽出結果

(2) 市場スクラップのレアアース回収率

市場蛍光体スクラップ（使用済み蛍光管から回収）の処理を実施した。市場蛍光体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った。本試験では、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し、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。不純物が除去されたスクラップは、工程内スクラップと同様の前処理で分解し、分離精製用原料液とすることが可能となった。図 3-9 に前処理フローを示す。



ミキサーセトラー内(水相)のRE分布



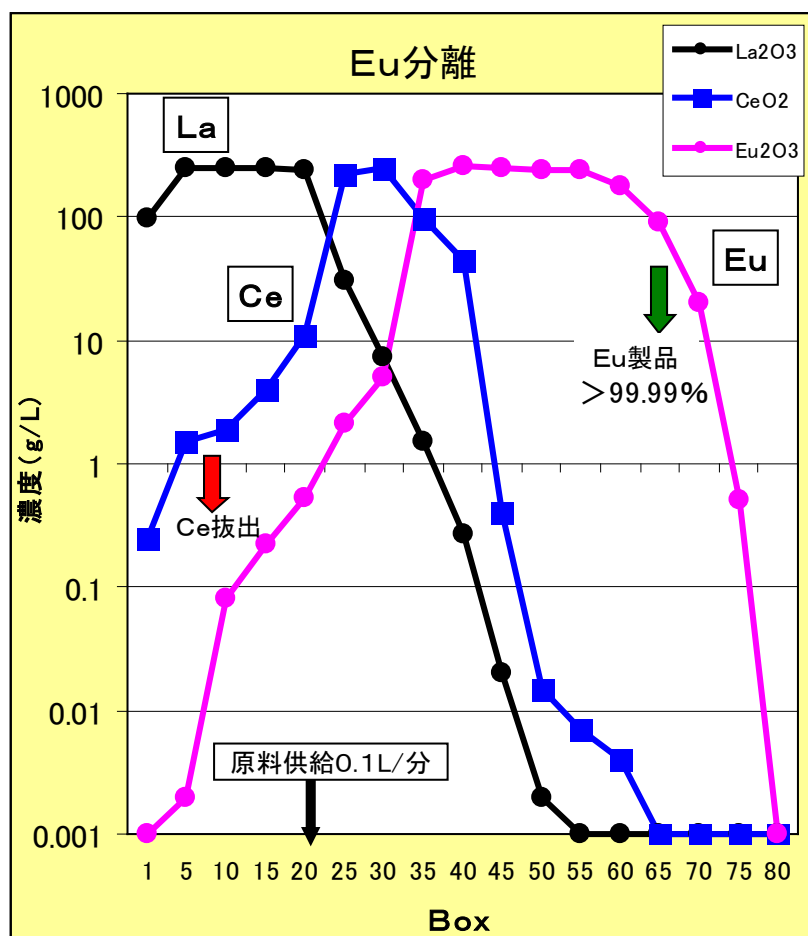
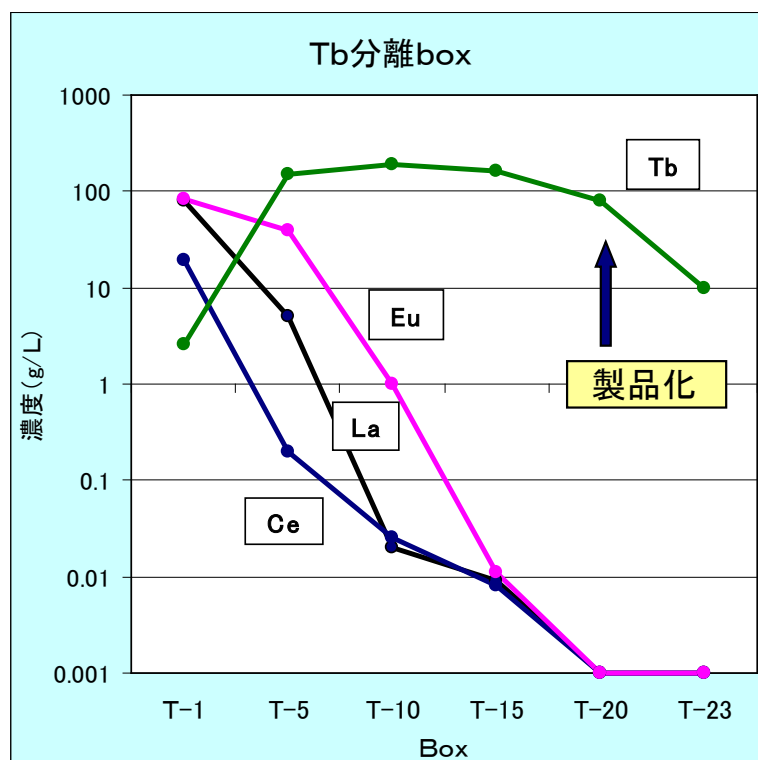


図 3-10 市場スクラップの溶媒抽出フローと抽出結果

最後に市場蛍光体スクラップ処理の採算性の検証を行った。各レアアースの価値は、2011年12月時点のレアアース相場を用いて算出し、本フローでの回収率は80%、10トン/月の処理能力を有した設備を用いての処理と仮定した。高品位、低品位ともに回収したレアアースが全て販売できるとすると、Y₂O₃、Tb₄O₇、Eu₂O₃の3成分を分離回収すると最も利益が多く採算がある。また、主要成分のY₂O₃だけでは採算が無いことが分かった。本リサイクルプロセスを事業化するためには、収集されるスクラップの量と品質、レアアースの需要量さらにレアアースの相場を総合的に考慮し、特にEu₂O₃、Tb₄O₇の販売経路を確保することが重要な課題となる。

3-1-2 個別要素技術成果

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

(1) 廃研磨材の前分散処理技術

研磨材廃滓は、使用済みの研磨材に凝集剤を添加後、フィルタープレスにて脱水した硬い性状のものである。この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なうえ、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など、不純物除去精度/歩留の両面で弊害が生じる。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く、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ため、ホモジナイザーによる攪拌（分散）を検討した結果、短時間で処理が進行し、更なる分散強化の可能性も認められた（図3-11）。

項目	温度 [℃]	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

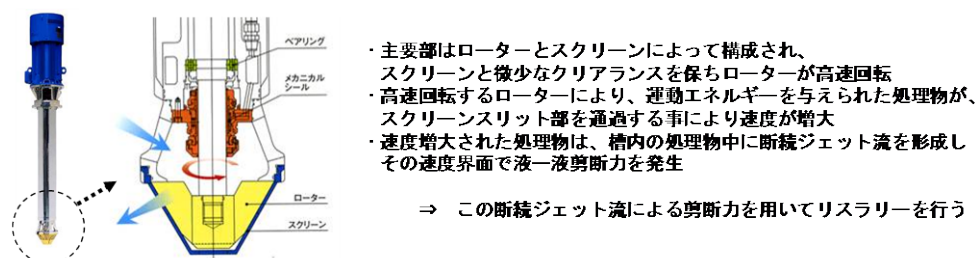


図 3-11. 分散処理試験結果及びホモジナイザー概要図

(2) 不純物除去技術

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認した（図3-12）。



図 3-12. 不純物除去フロー及び各工程後の不純物品位

(3) 分散処理技術

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、これらを除去するためにフィルター処理を実施している。但し、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。図 3-13 に各種添加剤による分散性評価試験の結果を示す。リン酸系Cの添加により分散性は大幅に向上する。加えて、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 $2\mu\text{m}$ フィルターを通過させる事が可能（製品研磨材は $3\mu\text{m}$ ）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 $3\mu\text{m}$ 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

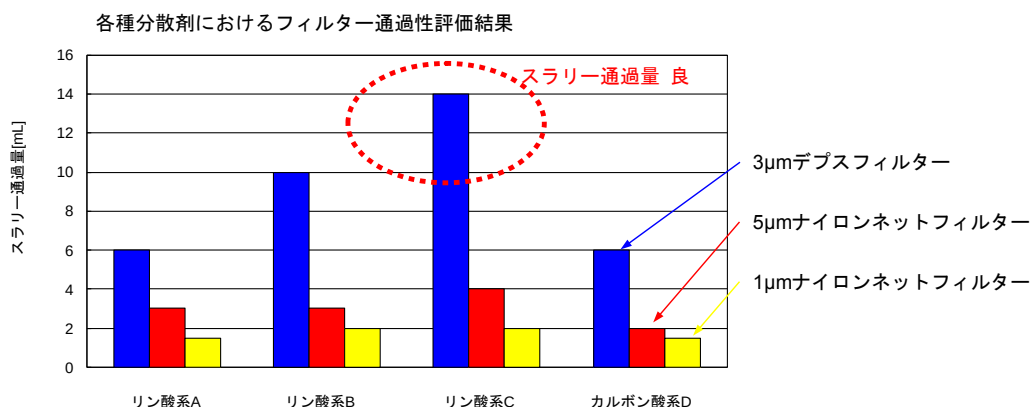


図 3-13. 各種添加剤の分散性評価

(4) 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。先述のフローで製造したスラリーは、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。そこで、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。サヤに入れた研磨材の静置焼成では、サヤの表面／底部で物性に差が見られたため、現場の製造設備に則ったキルンによる動的焼成を行った。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）。

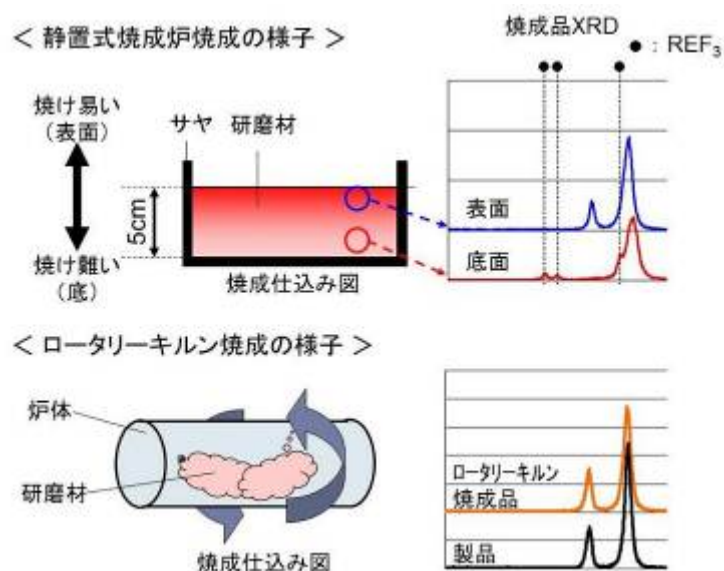


図 3-14. 静置式焼成炉、ロータリーキルン焼成のイメージ図と焼成品の X R D パターン

表 3-2. 焼成前後および製品研磨剤の粉体物性比較

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

(5) 研磨材特性

先述のフローの最適化により、研磨キズ、レート共に製品相当のものとなる（図 3-15）。

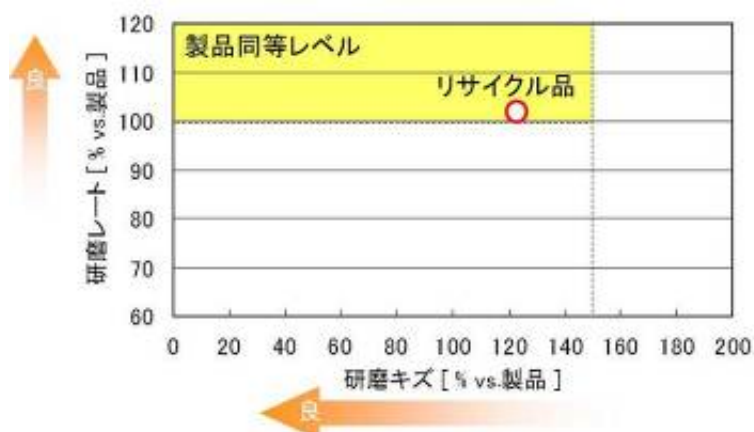


図 3-15. リサイクル研磨剤の研磨特性

(6) 品質管理

① XRF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でき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。また、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のには適していない。そこで、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。

③ XRD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。

(7) 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、目視異常に精度よく評価できる事を確認した。

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

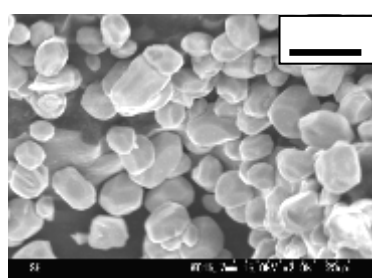
(1) 蛍光体製造工程内スクラップの前処理技術

蛍光体製造メーカーより工程で発生したCRT用蛍光体（YOS） $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ とランプ用蛍光体（LAP） $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 、 Tb の2種類のスクラップを入手し、各スクラップについてXRF半定量分析、SEM、XRD測定を実施し、レアアース成分及び不純物の含有状況を把握し、化学的処理方法によって抽出回収する方法を検討した。

CRT用スクラップにはレアアース成分（Y、Eu）以外に硫黄（S）を多く含有していることが確認された（表3-3、図3-16、図3-17）。

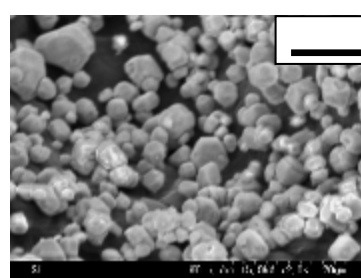
表3-3. CRT用スクラップのXRF分析結果 (%)

	Y2O3	Eu2O3	S	Cu	Fe	Zn	Si
CRT用蛍光体(未焙焼品)	73.6	4.32	8.4	0.03	—	0.04	0.08
CRT用蛍光体(焙焼品)	84.8	4.04	4.0	0.03	—	—	—



未焙焼品

×2000



焙焼品

×2000

図3-16. CRTスクラップのSEM観察

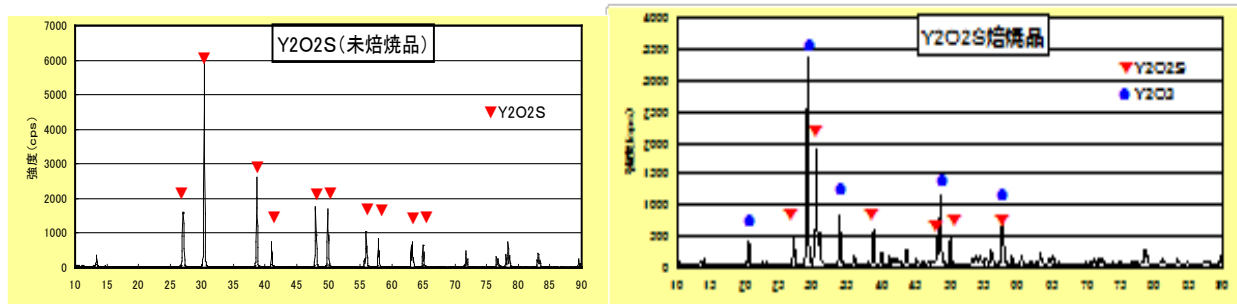


図 3-17. CRTスクラップのXRD測定結果

一方ランプ用スクラップは、レアアース成分（Tb、Ce、La）以外に燐（P）が多く含まれ（レアアースはリン酸化合物で存在）Mg、Si、Al等の不純物も含まれていることが確認された。（表 3-4、図 3-17、図 3-18）

表 3-4. ランプ用スクラップのXRF分析結果

La ₂ O ₃	CeO ₂	Tb ₄ O ₇	P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	(%)
41.2	19.2	10.1	27.2	1.53	0.674	0.175	

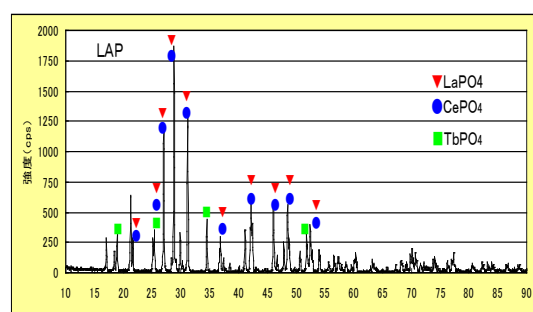
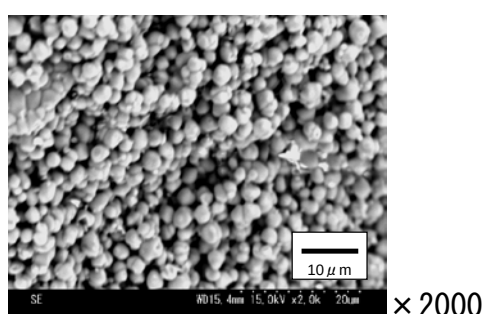


図 3-17. ランプ用スクラップのSEM観察

図 3-18. ランプ用スクラップのXRD測定結果

CRT用蛍光体スクラップの処理は、塩酸溶解処理とアルカリ溶融処理を検討した。塩酸溶解は、含有しているS成分を予め除去しないと著しく溶解率が低下（溶解率30%程度）することが分かった。さらにS分解のために焙焼を試みたが、Sは1,200℃以上で焙焼しないと分解せず、静置焙焼では鉍層厚の影響が大きいことを確認した。一方アルカリ溶融は融剤に苛性ソーダ（固形）を用いて処理を行った結果、スクラップを殆ど溶解できることを確認した。また苛性ソーダの添加量、反応温度、反応時間の最適条件も確認した。図 3-19 にCRT用スクラップのアルカリ溶融フローを示す。

表 3-5 に C R T 用およびランプ用蛍光体スクラップの前処理試験結果を示すが、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。

表 3-5. 工程内スクラップの前処理試験結果（まとめ）

スクラップ	処理方法	結果	問題点	採用可否
Y ₂ O ₂ 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 ₂ 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 ₂ S含有廃液が排出される(廃液中和時H ₂ 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 ₂ O ₂ 添加が必要	H ₂ O ₂ 使用量の最適化が必要	○

(2) 蛍光体製造工程内スクラップのレアース相互分離精製技術

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。図 3-21 にミキサーセトラー20段／基の全体図、図 3-22 にミキサーセトラー外観を示す。

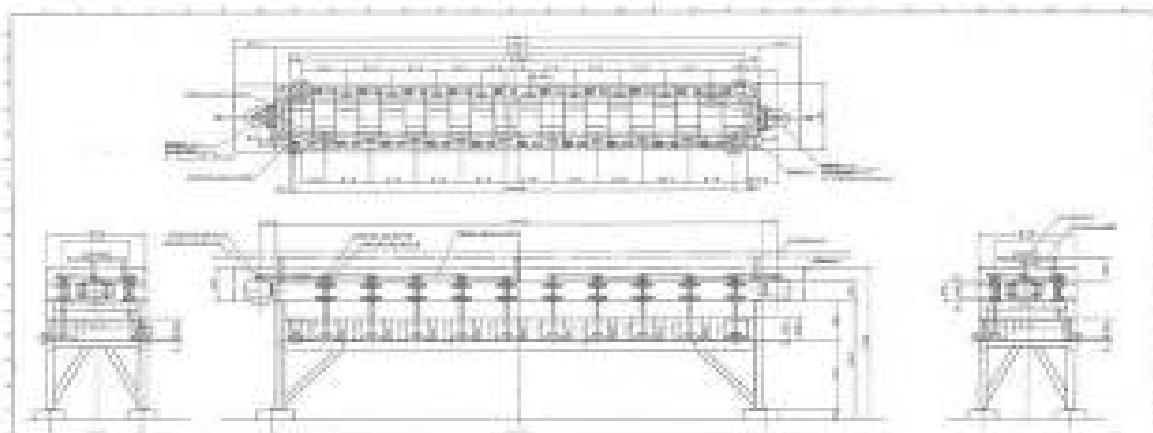


図 3-21 ミキサーセトラー20 段/基 全体

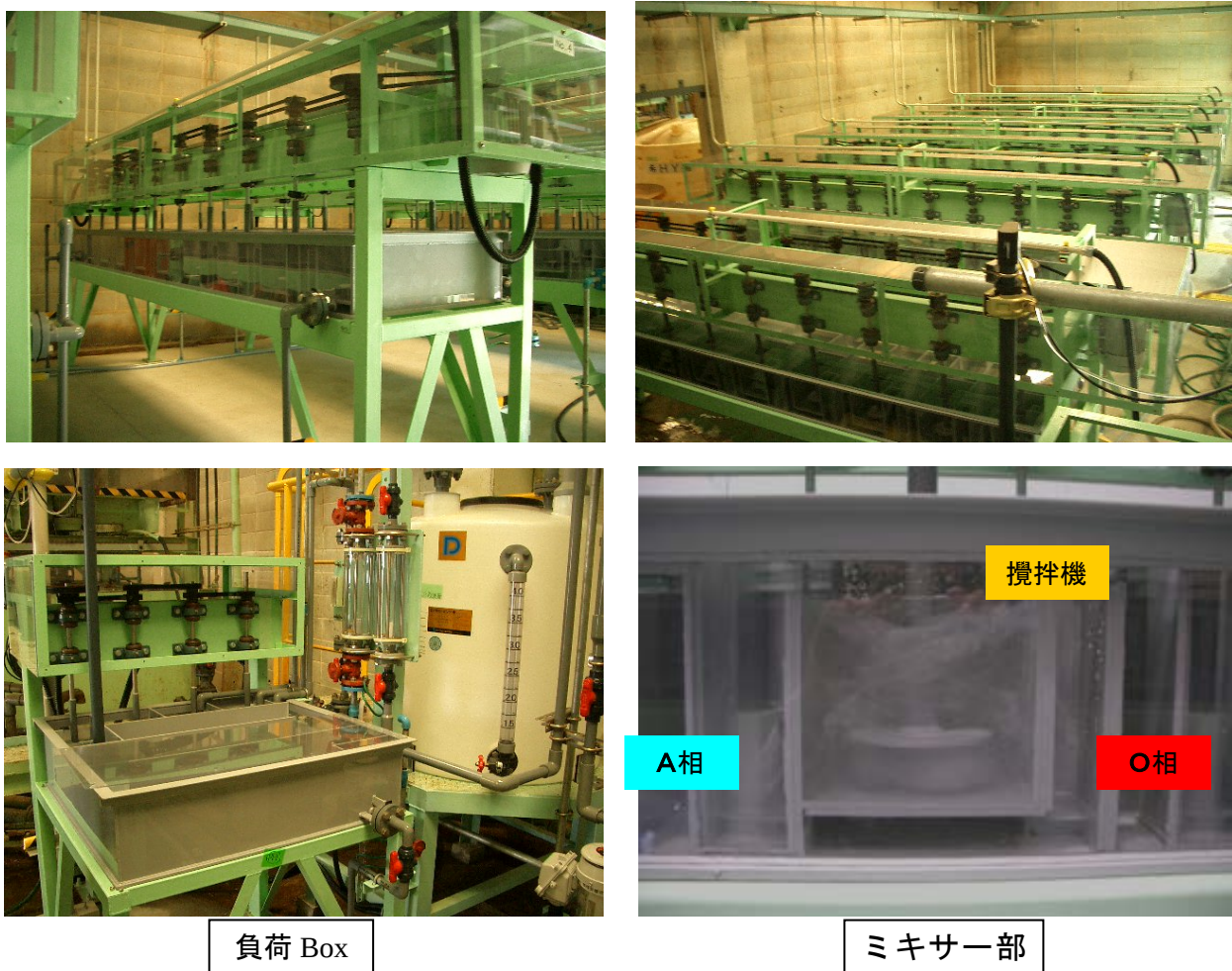


図 3-22 ミキサーセトラー外観

CRT用蛍光体スクラップについて溶解液を作成し（表 3-6）、溶媒PC88A（2-ethyl hexyl phosphonic acid mono2-ethyl hexyl ester）を用いて図 3-23 のフローでイットリウム（Y）とユーロピウム（Eu）の分離試験を実施し、高純度（99.99%）のYおよびEuを分離精製できることを確認した。（図 3-24）

表 3-6 CRT用蛍光体スクラップ溶解液の分析結果

TREO (g/L)	Y ₂ O ₃ /TREO (%)	Eu ₂ O ₃ /TREO (%)	Fe (mg/L)	Si (mg/L)	Al (mg/L)	Ni (mg/L)	Cu (mg/L)
149	94.2	5.8	49	8	6	1.4	<1

MS-90段使用

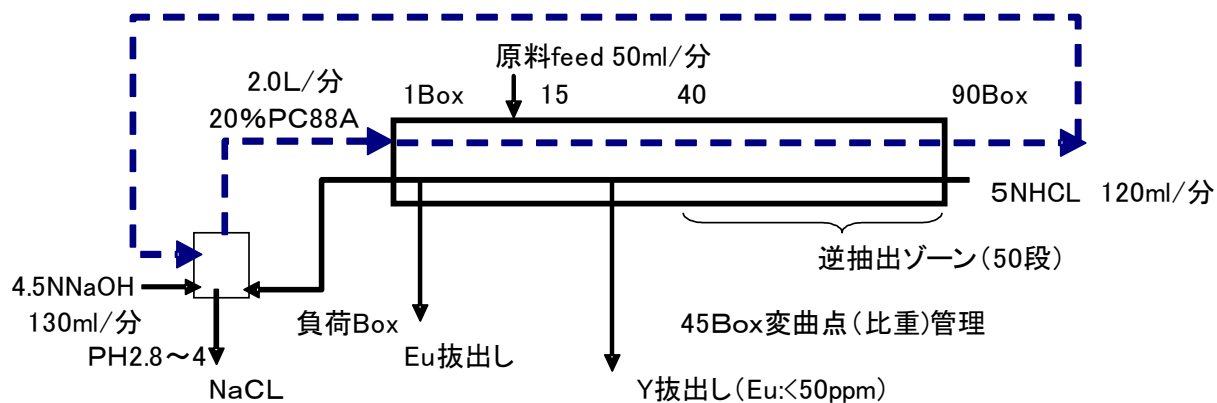


図 3-23 ミキサーセトラ一分離フロー

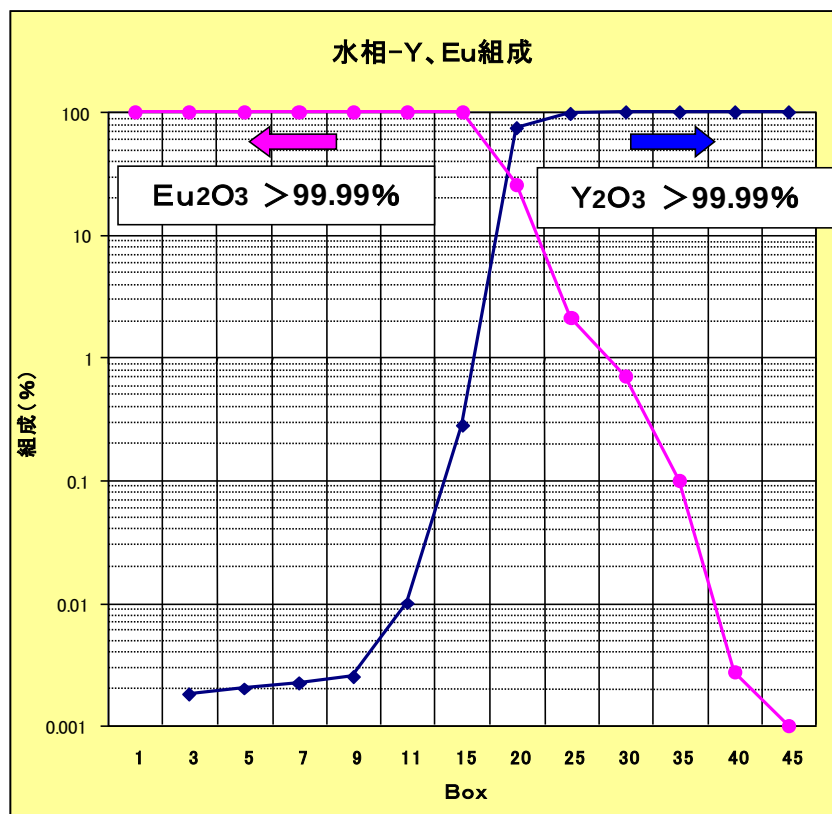


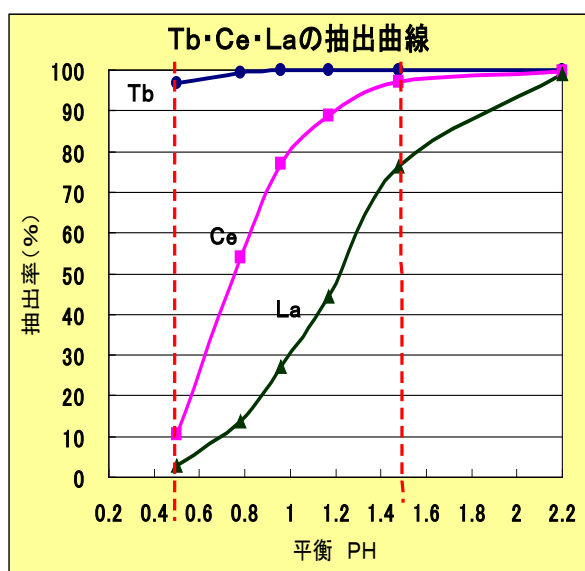
図 3-24 Y-Eu分離曲線

ランプ用蛍光体スクラップについてアルカリ溶融技術を用いて処理し、テルビウム (Tb)、セリウム (Ce)、ランタン (La) を溶出させ溶媒抽出試験用の原料液を作成した。表 3-7 にその分析結果を示す。

表 3-7 ランプ用蛍光体スクラップ処理液の分析結果

La ₂ O ₃ (g/L)	CeO ₂ (g/L)	Tb ₄ O ₇ (g/L)	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	Si (mg/L)	Mg (mg/L)
56.7	26.8	14.5	30	6	19	<10

溶媒抽出分離はPC88Aを用いて行い、原料液でレアアース相互の分離係数を調査し（図 3-25）、最初にTb分離（1次分離）を実施した後、La及びCeの相互分離（2次分離）試験を実施した。Tb分離ではCeに起因する分離不良が生じたが分離方法、条件を検討し分離技術を確認した結果、スクラップ処理液からTb₄O₇、CeO₂、La₂O₃各々の成分について99.99%の品位まで分離精製することを確認した。図 3-26、図 3-27にTbの分離フローおよび分離曲線を示し、図 3-28、図 3-29にCe/Laの分離フローおよび分離曲線を示す。



【分離係数】

平衡PH	Tb／Ce	Ce／La
PH0.5	265	1.9
PH0.8	168	7.4
PH1.0	45	7.37
PH1.2	—	9.98
PH1.5	—	10.24



①Tbは平衡PH0.5付近で90%以上抽出され、PH 1.0では100%抽出される。またCeは平衡PH0.5で10%程度抽出され、PH0.8付近で約50%の抽出率であった。この条件では平衡PH0.5付近でTb／Ceの分離係数は最大となり、このPH域で最も効率良く分離が行えると推定。

②Laは平衡PH1.2付近で40%、PH1.5で75%抽出される。Ce／Laの分離係数は平衡PH1.5付近で最大となり、このPH域で最も効率良く分離が行えると推定。

図 3-25. Tb・Ce・Laの抽出曲線と分離係数

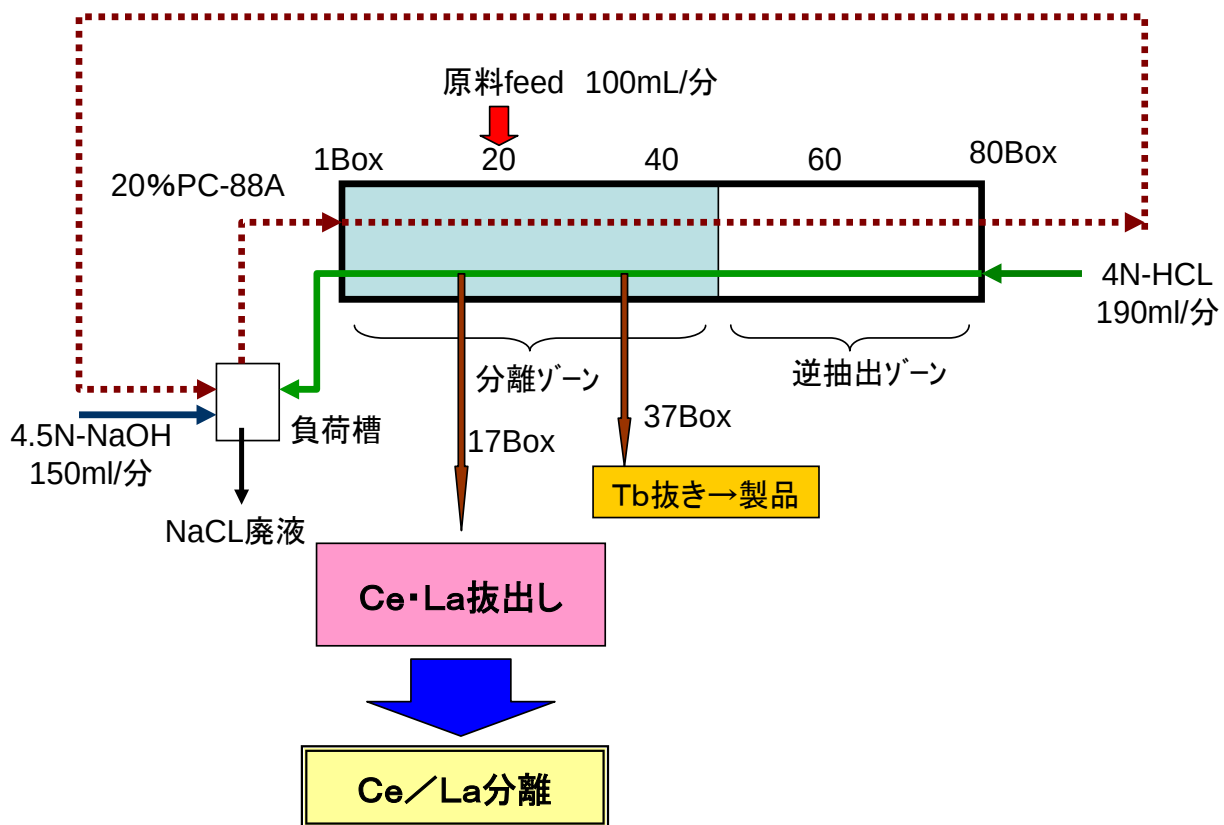


図 3-26. T b の分離フロー（1 次分離）

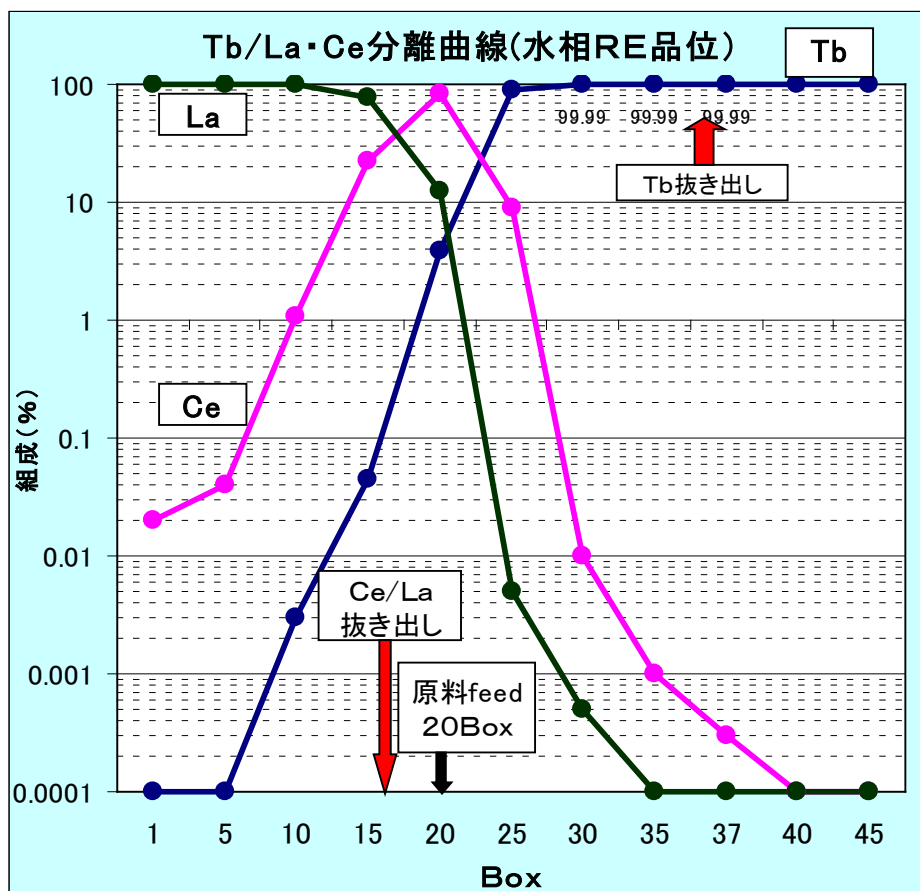


図 3-27. T b / C e ・ L a の分離曲線

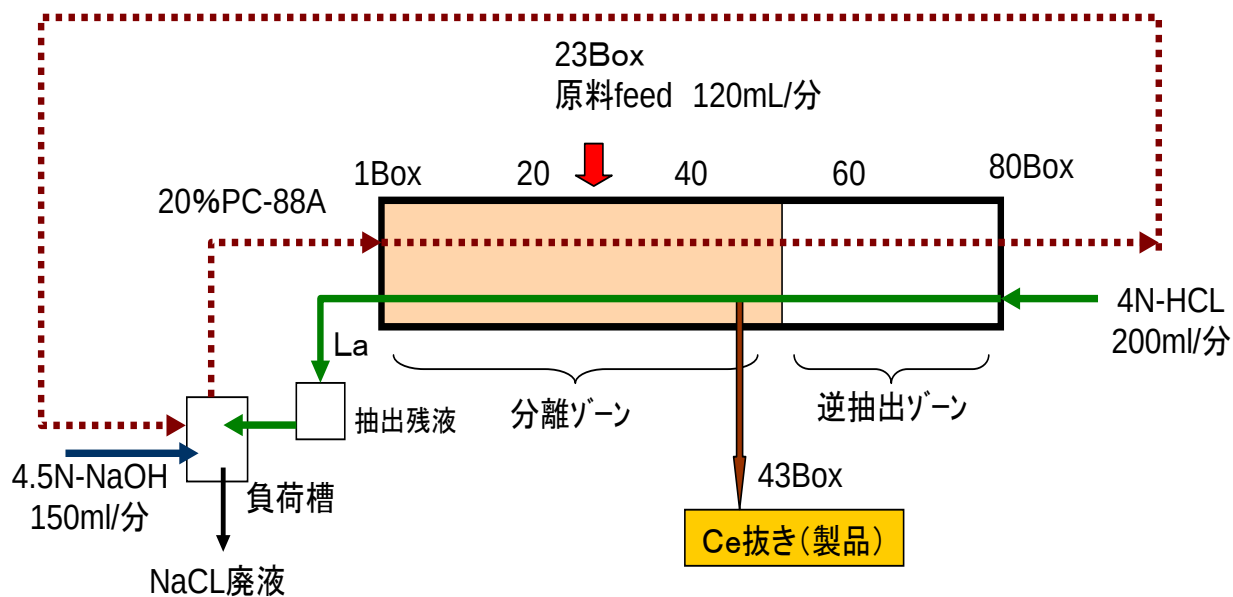


図 3-28. Ce / La の分離フロー（2 次分離）

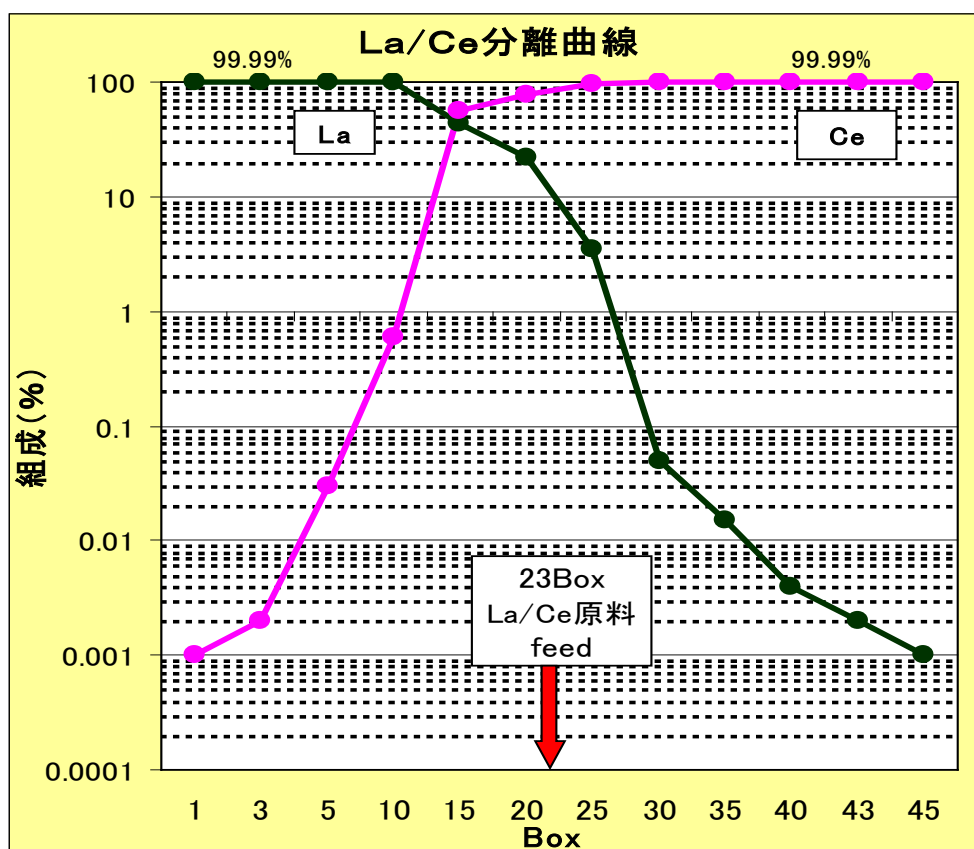


図 3-29. Ce・La の分離曲線

(3) 市場蛍光体スクラップ（主に廃蛍光灯蛍光体）の前処理技術

蛍光体にはレアアースを含む三波長蛍光体と、レアアースを含まない白色（ハロリン酸カルシウム）蛍光体があるが、使用済み蛍光管から回収された蛍光体スクラップは三波長

蛍光体を主に回収されたもの（レアアース含有量が多い）と逆に白色蛍光体を多く含有したスクラップ（レアアース含有量が少ない）があり、表 3-8 に示すようにレアアース以外にP、Al、Ca、Ba、Sr等の不純物を多く含有し共通してHgが含まれることを確認した。図 3-30 にSEM観察、図 3-31 に粒度分布測定結果を示す。

表 3-8 廃蛍光体スクラップの組成分析結果

スクラップ	レアアース成分						不純物成分 (%)								定量分析(ppm)		
	Y2O3	Eu2O3	La2O3	CeO2	Tb4O7	計	P2O5	Al2O3	BaO	CaO	SiO2	SrO	Fe2O3	MgO	Pb	Hg	Cr
A	42.7	3.1	14.2	6.4	3.2	69.6	9.3	5.2	3.9	1.5	0.6	8.3	0.07	0.53	80	4	<20
B	45.1	3.0	12.6	5.5	2.7	68.9	9.6	2.7	5.5	2.6	0.2	9.1	0.05	0.3	44	2	<20
C	10	0.7	3.4	1.6	0.7	16.4	27.1	1.8	1.5	44.9	3.1		0.02		16	6	<20
D	9.4	0.7	3.2		0.7	14	14.9	3.7	2.5	36.3	14.2	3.1	0.5	0.8	24000	6	50
E	9.8	0.8	3.5	1.6	0.7	16.4	26.5	2.3	2.1	43	0.9	3.7	0.2	0.3	76	2	<20

三波長主体

Pb: ガラス層に起因

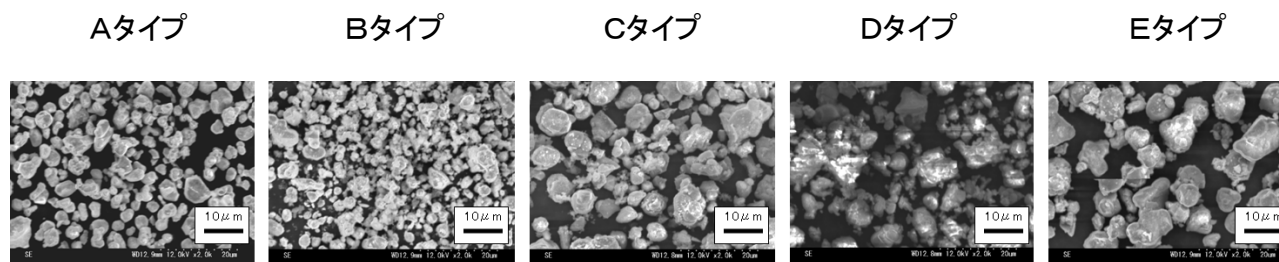


図 3-30. SEM観察結果

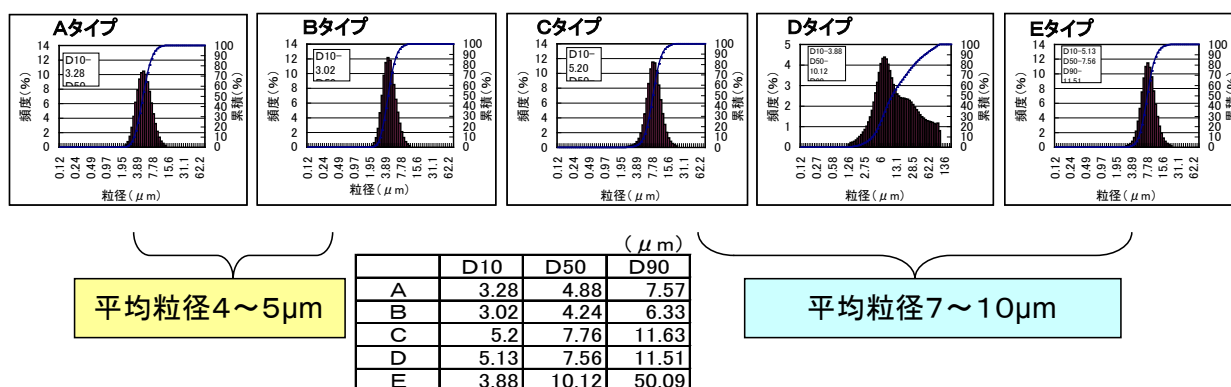


図 3-31. 粒度分布測定結果

溶媒抽出分離における不純物の影響を調査するため、三波長を主に回収したスクラップの溶解液でCa、Ba、Sr、Alの抽出試験を実施した。図 3-32 にCa 1.1g/L、Ba 5.1g/L、Sr 1.0g/Lの濃度の溶解液を用いた試験結果を示すが、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、またいずれの条件においても、O相とA相の界面に微量のクラッドが見られた。ミキサーセトラ一分離操業への影響を考慮するとこれらの不純物は除去しておく必要がある。Ca、Ba、Srについては、スクラップを薄い塩酸で処理することで除去できることを確認した。

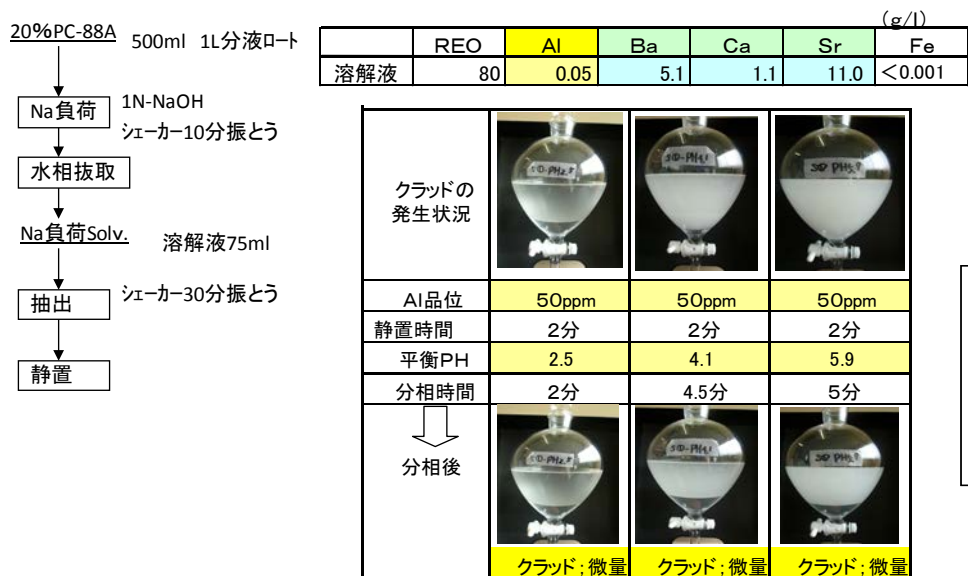


図 3-32. 不純物（Ca、Ba、Sr）の抽出試験結果

同様にAlについて抽出試験を実施した。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、Alの影響を確認するためにスクラップ処理液にAlを添加しクラッドの発生状況と分相時間を調べた。図 3-33 に試験結果を示すが、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以下が望ましいことを確認した。



図 3-33. 不純物（Al）の抽出試験結果

Al除去はpH調整による分別沈殿法を検討した。pH3.5で液中Alの83%が沈殿として除去でき有効であることを確認した。またこの時のレアアースロス率は3%程度であった。(図 3-34)

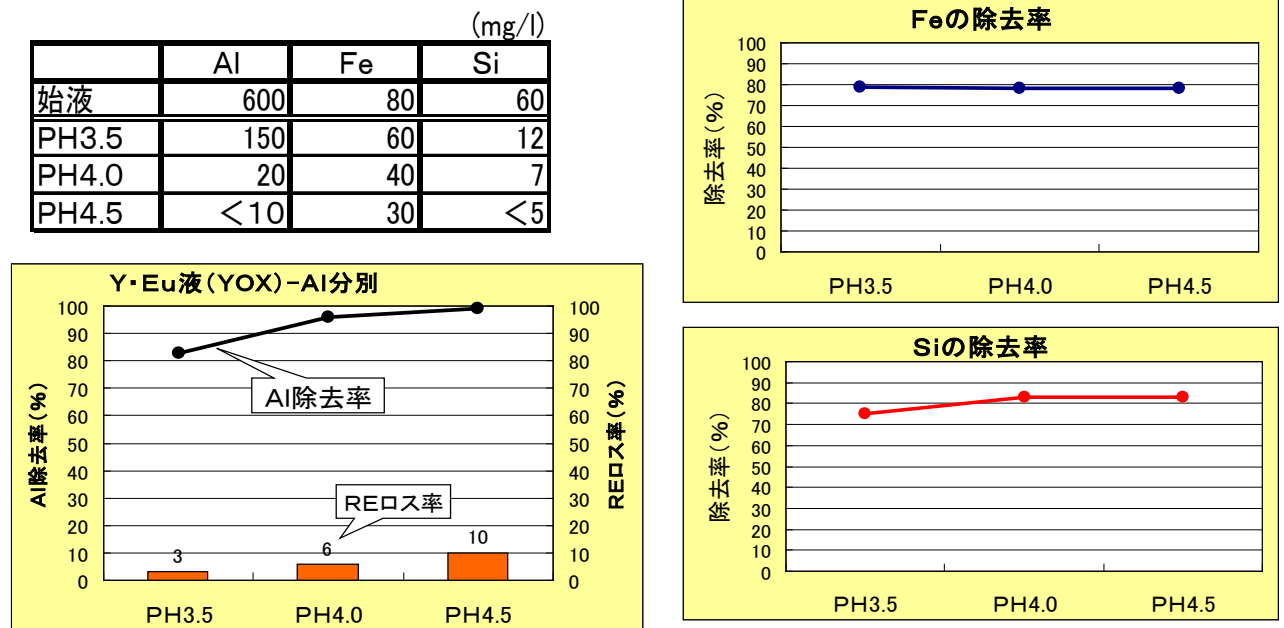


図 3-34. 不純物除去試験結果

実験結果をもとに最適条件を確認し処理フローを決定した。図 3-35 に三波長廃蛍光体スクラップの前処理フローを示す。

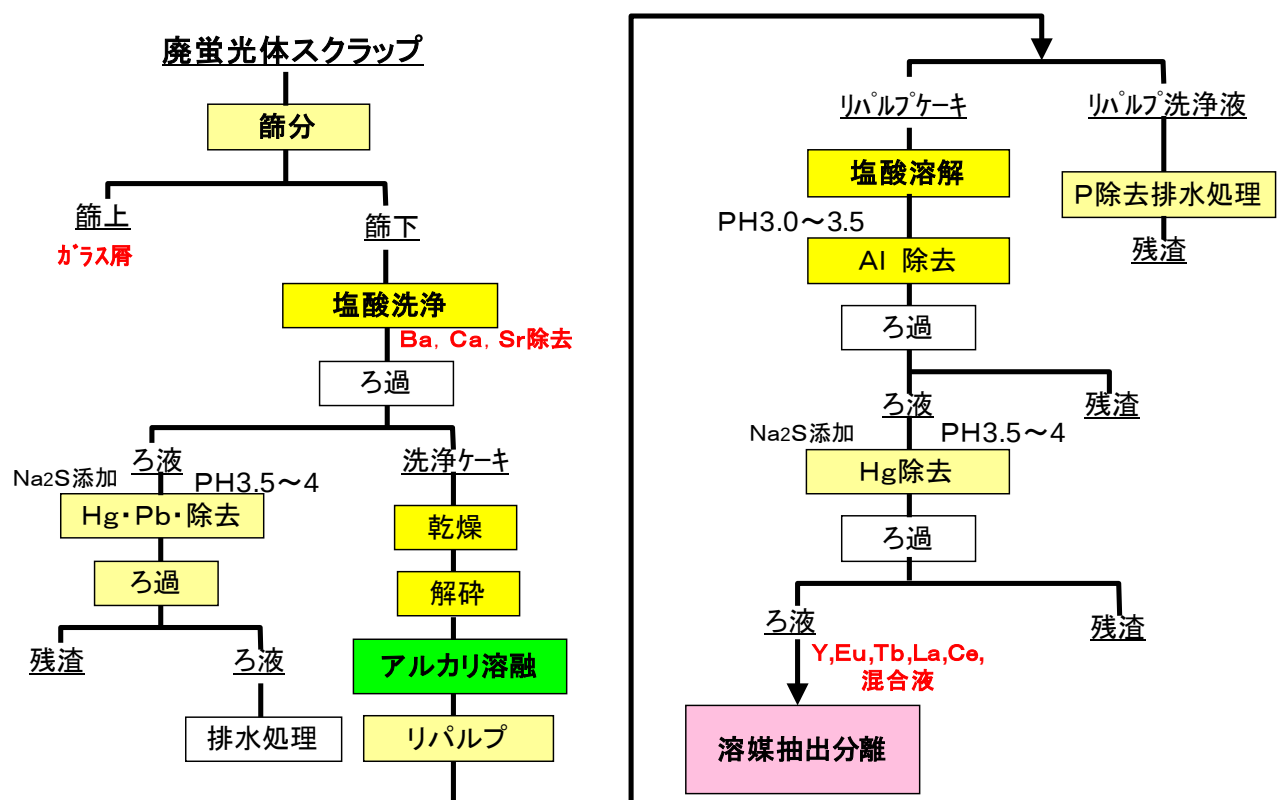


図 3-35. 三波長廃蛍光体スクラップの処理フロー

(4) 市場蛍光体スクラップのレアアース相互分離精製技術

ランプ用蛍光体スクラップの処理液（表 3-9）から、ラボミキサーセトラ一分離設備を使ってレアアース成分を相互分離精製（高純度 99.99%）することを目的に試験を実施。図 3-36 にミキサーセトラ一分離フローを示すが、1 次分離で Y を分離精製し、Y の分離ミ

キサーセトラーから溶媒を一部分岐して同時にTbの分離精製（2次分離）を実施し、回収したLa・Ce・Euの混合液からEuの分離（3次分離）を行った結果、高純度（99.99%）のY、Tb、Euを各々分離精製できることを確認した。最後に残ったLa・Ceは混合液で回収した。

表 3-9. 市場蛍光体スクラップ処理液のレアアース組成

TREO	La ₂ O ₃	CeO ₂	Eu ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Y ₂ O ₃
g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L
98	18.6	5.9	3.8	3.9	66

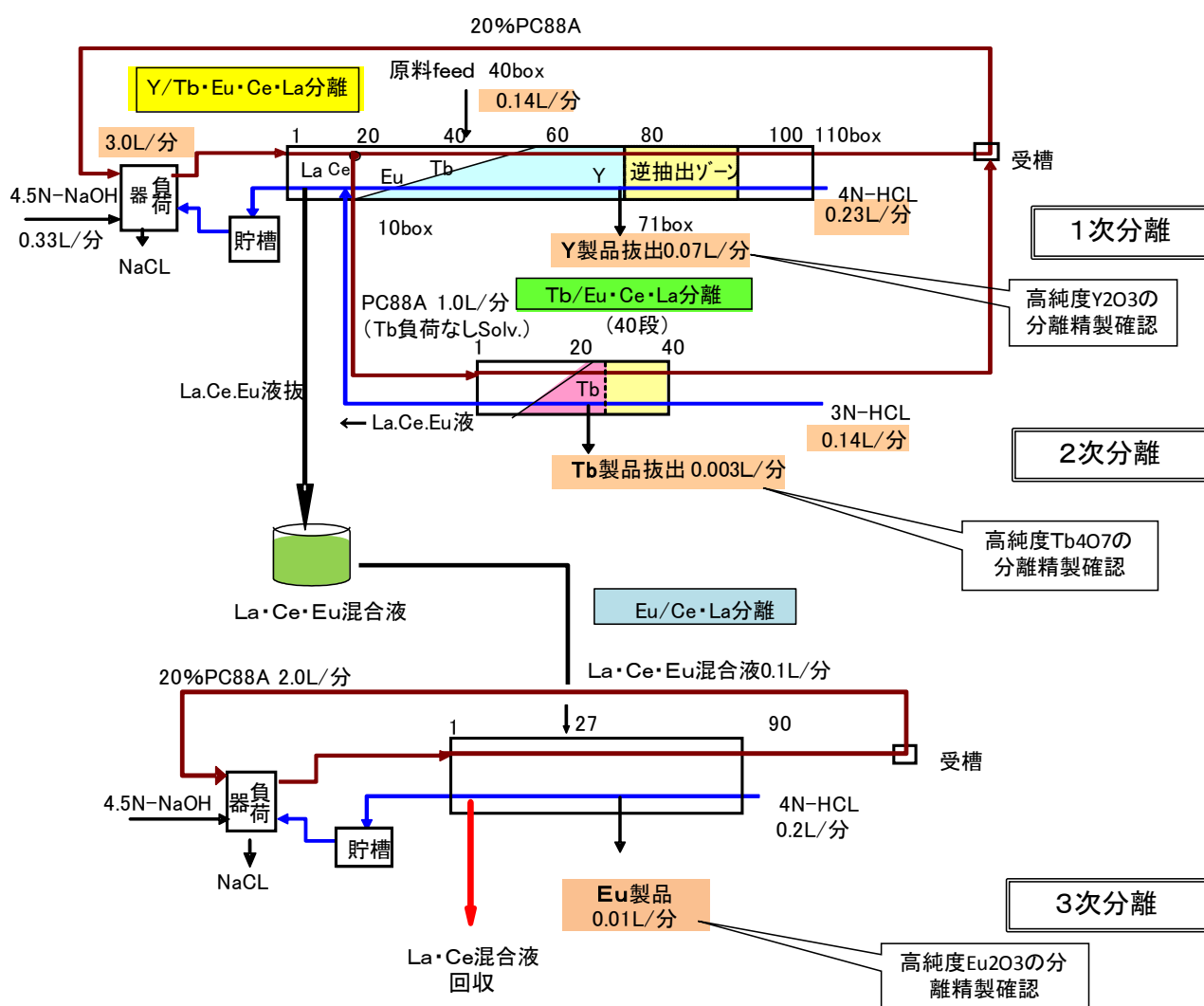


図 3-36. ミキサーセトラー分離フロー

(5) 市場蛍光体スクラップ処理の最適化

市場スクラップに含有する水銀の処理は、当初硫化ソーダを使用した処理方法を検討していたが、この方法だと水銀含有廃滓が多く発生し廃滓処理コストが高くなる問題があった。今回、水銀吸着用活性炭を用いて水銀除去が可能かどうか試験した結果、活性炭 1 m

1あたり水銀2mgの吸着能力があり、処理液pHを1.0、2.0、3.0で比較しても吸着能力に差がなく酸性下での水銀吸着効果が安定していることを確認し、水銀吸着用活性炭の使用は有効であり、廃滓処理コストが大幅に削減できることが分かった。

レアアース高品位および低品位の市場蛍光体スクラップ2種類について前処理フローの確認を行った。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く処理できたが、レアアース低品位スクラップはハロ成分 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{FCl}$ 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ことが分かった。対応策として、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。図3-37に示すようにCaO品位が5%を境に酸処理方法を変更させることも分かった。図3-38に高品位および低品位スクラップの前処理フローを示す。

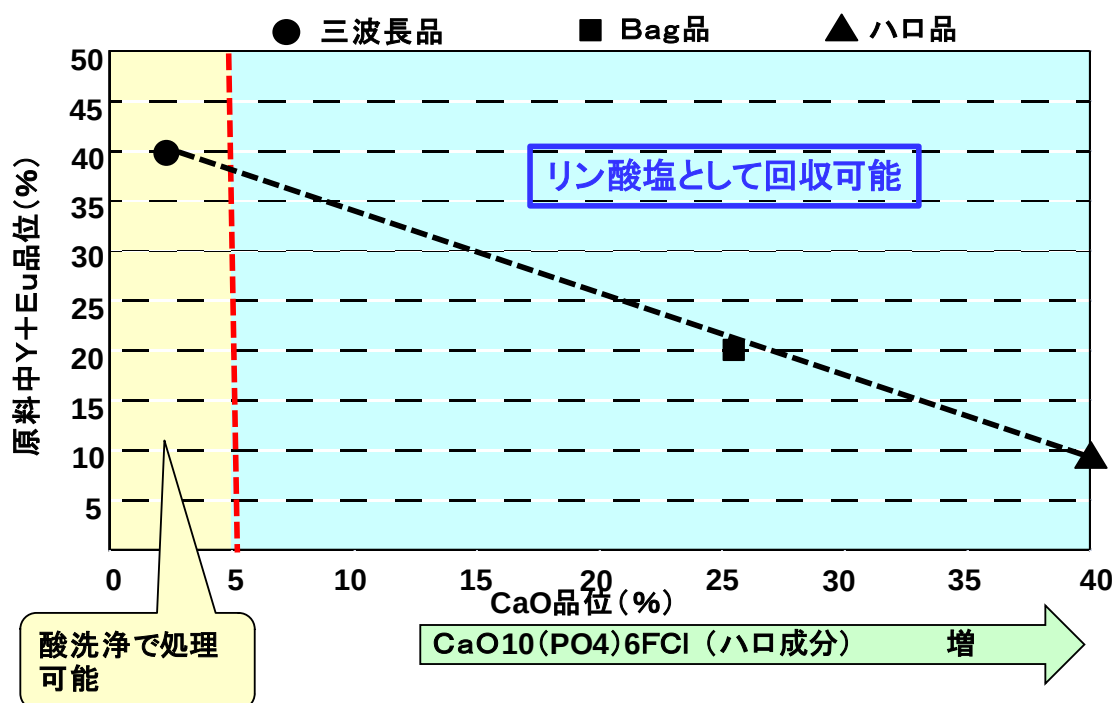


図3-37. スクラップ中のCaO品位と処理方法選定図

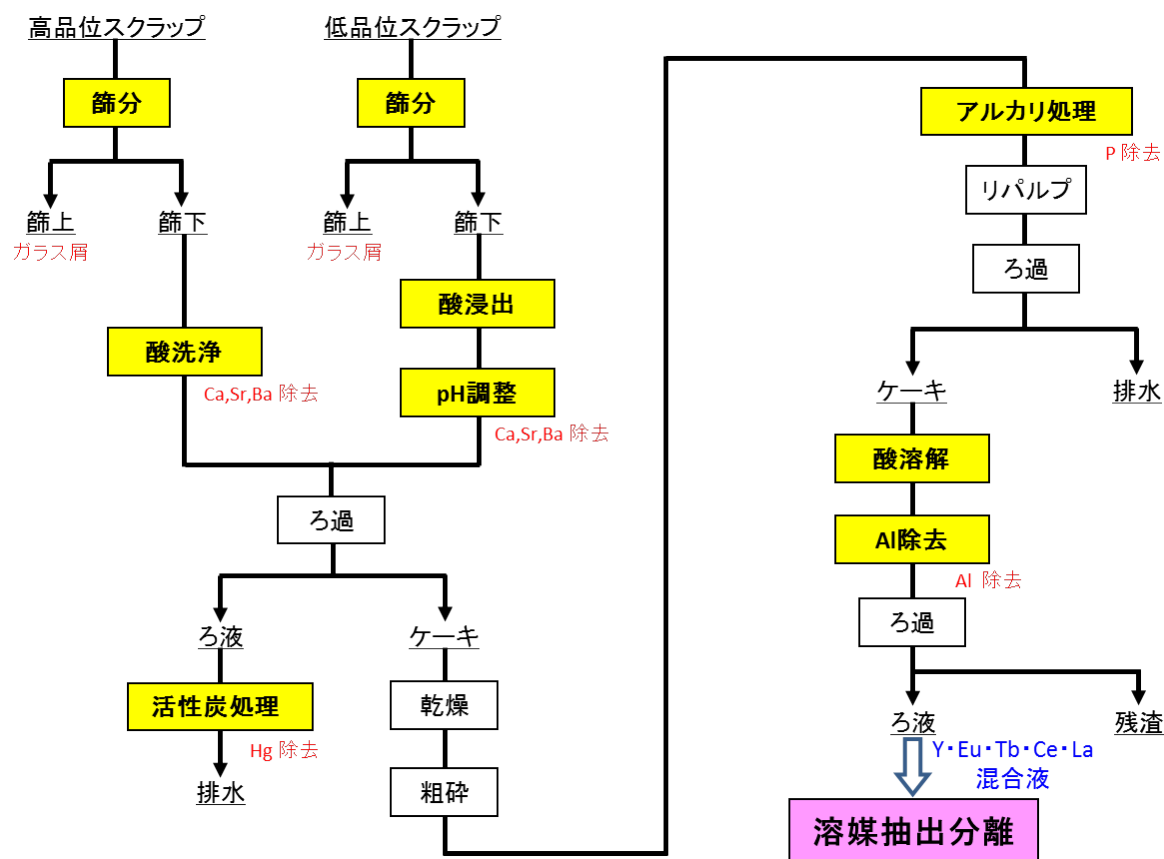


図 3-38. 市場蛍光体スクラップの前処理フロー

(6) 事業構想と採算性の検証

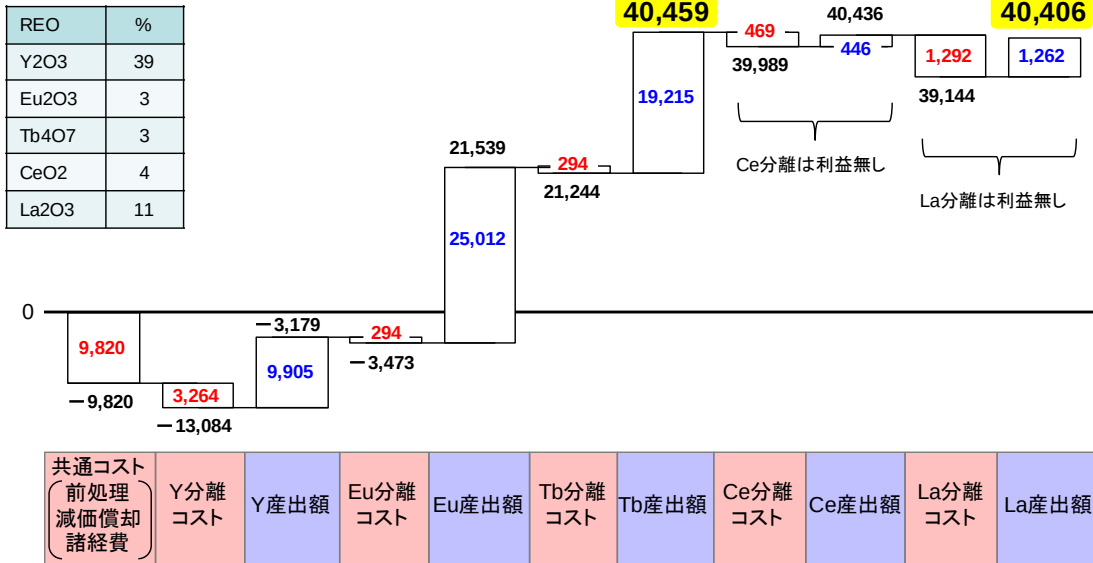
試験結果をもとに市場蛍光体スクラップを処理し、事業として成り立つか採算性の検証を行った。採算性を評価するにあたり本テーマで回収可能な Y_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Tb_4O_7 、 CeO_2 、 La_2O_3 の市場価値が必要となるが、今回算出に用いた市場価値は、2011年12月時点のレアアース相場を用いて算出した。本フローでのレアアース回収率は80%とし、10トン/月の処理能力を有した設備を用いて処理すると仮定した。レアアース回収の共通コストとして前処理費、減価償却費、諸経費を計上し、各々のレアアース分離に掛かるコストと回収されたレアアースで得る収入（産出額）により経済性を評価し採算があるかを検証した結果、図 3-39 に示すように Y_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Tb_4O_7 の3成分を分離回収すると最も利益が多く採算性があり、主要成分の Y_2O_3 だけでは採算は無いことが分かった。

高品位蛍光体スクラップ処理の経済性※

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

投入スクラップ(高品位)

(単位：千円)



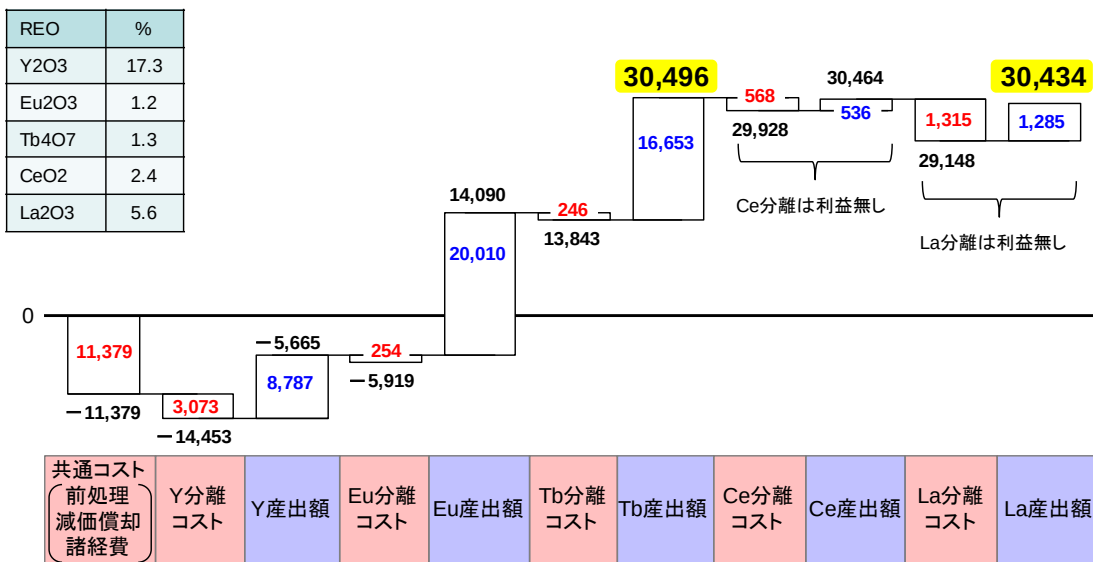
※:採取率 80% のとき

低品位蛍光体スクラップ処理の経済性※

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

投入スクラップ(低品位)

(単位：千円)



※:採取率 80% のとき

図 3-39. 市場蛍光体スクラップ処理の経済性

本リサイクルプロセスの事業化を見極めるには、図 3-40 に示すように収集されるスクラップと品質、レアアースの需要量さらにレアアースの相場を総合的に考慮し、特に収益のポイントとなるEu₂O₃、Tb₄O₇の販売経路を確保することが重要となる

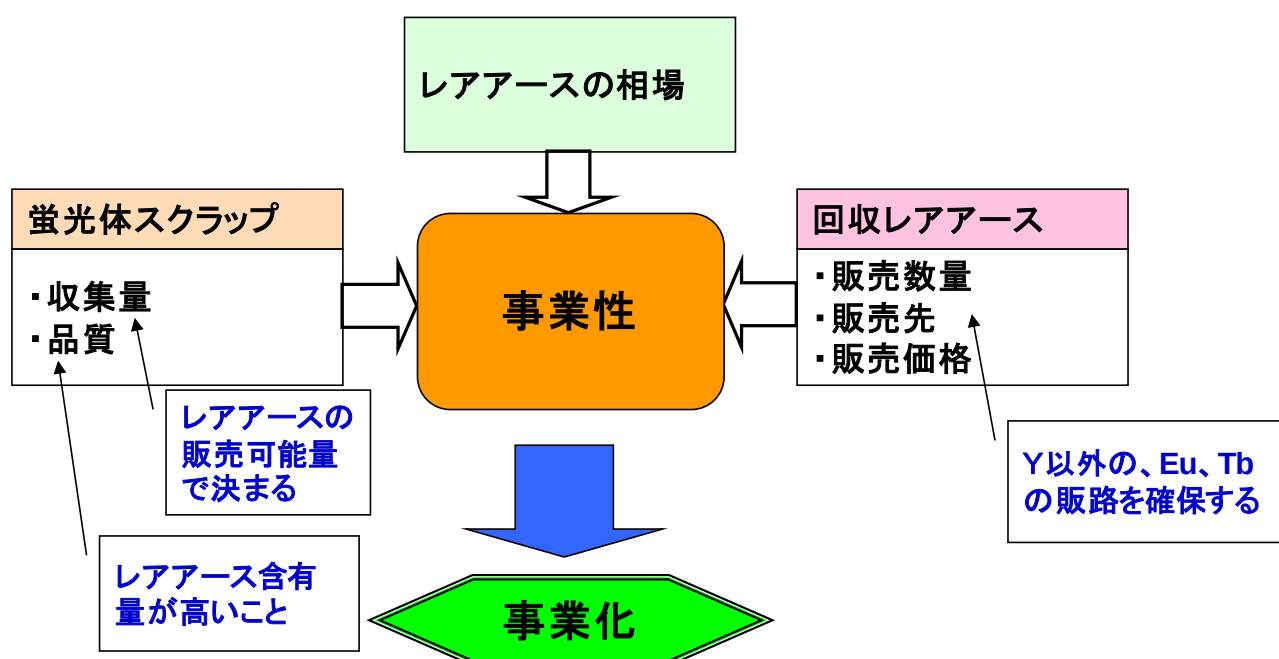


図 3-40. リサイクル事業概念図

3-1-3 特許出願状況等

表 3-10 特許・論文等件数

要素技術	論文数	論文の被引用度数	特許等件数（出願を含む）	特許権の実施件数	ライセンス供与数	取得ライセンス料	国際標準への寄与
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	0	0	2	0	0	0	0
計	0	0	2	0	0	0	0

表 3-11 論文、投稿、発表、特許リスト

	題目・メディア等	時期
特許	特願 2010-029858 廃研磨材スラリーの再生方法	H22. 2
		指定国へ移行済み
特許	特願 2010-029859 研磨材廃滓の再生方法	H22. 2
		指定国へ移行済み

3-2 目標の達成度

【標準的評価項目】

○目標の達成度は妥当か。

- ・設定された目標の達成度（指標により測定し、中間及び事後評価時点の達成すべき水準（基準値）との比較）はどうか。

表 3-12 全体の数値目標

目標・指標	成果	達成度
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 (1) 研磨キズ、研磨レート：当社の中粒品種（以下製品研磨材）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) 3トン／月以上の設備での製造が可能であること。	(1) 研磨キズ、レート共に当社中粒品種と同等となった。 (2) レアアースの歩留は95%となった。 (3) 輸入する研磨材原料と同等となった。 （原料価格は変動するため、あくまで、現状の価格に対する指標） (4) 3トン／月スケールでの製造技術を確立した。	達成 達成 達成 達成
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 (1) 工程内スクラップ前処理でのレアアース回収率 ・ Y および E u 回収 95% ・ T b および L a、C e 回収 95% (2) 市場スクラップ前処理でのレアアース回収率 ・ Y、E u、T b、L a、C e 回収 82% (3) 溶媒抽出分離精製回収レアアース（Y、E u、T b）の品質 $\geq 99.99\%$	(1) 回収率 ・ Y および E 98% ・ T b および L a、C e 96.9% (2) 回収率 ・ Y、E u、T b、L a、C e 87.3% (3) 回収レアアース品質 ・ Y、E u、T b $\geq 99.99\%$	達成 達成 達成

表 3-13 目標に対する成果・達成度の一覧表

要素技術	目標・指標	成果	達成度
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			
(1) 廃研磨材の前分散処理技術	研磨材成分の 1 mm メッシュ通過率：99%以上。	ホモジナイザー処理後の 1 mm メッシュ通過率：99%以上	達成
(2) 不純物除去技術	不純物品位を下記のとおりとする。 ・ Fe < 0.20% ・ Si < 0.06% ・ Al < 0.06%	凝集剤除去後の不純物品位代表値 ・ Fe < 0.15% ・ Si < 0.02% ・ Al < 0.06%	達成
(3) 分散処理技術	3 μ m フィルター通過率：90%以上。	分散処理後の 2 μ m フィルター通過率：95%	達成
(4) 焼成技術	焼成後の研磨材の粉体物性を下記のとおりとする。 ・ D50：1.0～1.3 μ m ・ SSA：3～4 m ² /g	代表値 ・ D50：1.2 μ m ・ SSA：3.4 m ² /g	達成
(5) 研磨材特性	研磨キズ、研磨レート共に製品相当の特性とする。	リサイクル研磨材の品質：キズ、研磨レート共に製品相当	達成
(6) 品質管理	下記のリサイクル工程の合否を迅速に判断する。 ・不純物除去工程での不純物量。 ・フィルター工程での粗粒頻度。 ・焼成工程での粒径、比表面積、結晶構造。	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	達成
(7) 評価技術	研磨キズの評価手法を目視以外で 1 つ以上確立する。	散乱光を検出するタイプの検査機の有効性を確認した。	達成

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			
(1) 蛍光体製造工程内スクラップの前処理技術	・レアアースを回収するための溶解分離方法を開発する。 ・レアアース回収率 95%	YOS (CRT用)、LAP (ランプ用) スクラップともに化学的処理 (アルカリ溶融+酸抽出) による不純物除去およびレアアースの溶解技術を確立した。回収率は Y、Eu が 98%、Tb、Ce、La は 96.9% であった。	達成
(2) 蛍光体製造工程内スクラップのレアアース相互分離精製技術	レアアースの相互分離・分離回収レアアース品質 $\geq 99.99\%$	小規模連続抽出分離設備を用いてレアアース毎 (Y/Eu 及び Tb/Ce/La) の分離精製を行い、各レアアースの相互分離技術を確立した。回収レアアースは各成分とも $\geq 99.99\%$ の品質であることを確認した。	達成
(3) 市場蛍光体スクラップ (主に廃蛍光灯蛍光体) の前処理技術	① レアアースを回収するための溶解分離方法を確立する。 ・レアアース回収率 82%	化学的処理 (アルカリ溶融+酸抽出) によるレアアースの溶解技術を確立した。レアアース回収率は 87.3% であった。	達成
	② 不純物の挙動調査および除去技術を確立する。	溶媒抽出分離に悪影響を及ぼす不純物 (Al、Si、Fe 等) を確定し、その除去技術を確立した。また微量の Hg は活性炭による吸着除去方法を確立した。	達成
(4) 市場蛍光体スクラップのレアアース相互分離精製技術	レアアースの相互分離・分離回収レアアース品質 (Y、Eu、Tb) $\geq 99.99\%$	小規模連続抽出分離設備を用いてレアアース毎 (Y、Eu、Tb、Ce、La) の分離精製を行い、各レアアースの相互分離技術を確立した。回収したレアアースは各成分とも $\geq 99.99\%$ の品質であることを確認した。	達成
(5) 市場蛍光体スクラップ処理の最適化	量産処理でのフローの最適化とプロセスの妥当性を検証する。	不純物除去プロセスの最適フロー (効率、コスト的) 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。	達成
(6) 事業構想と採算性の検証	調達される市場スクラップの品質の品質	本事業にて開発された回収プロセスによる採算性を検証し、事業化	達成

証	と処理コストを精査し採算性の検証及び事業構想を策定する。	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。 また、福岡県リサイクルプロジェクトに参加し市場スクラップの収集を含めたりサイクル事業フローを策定し事業化に向けた取組みを行った。	
---	------------------------------	---	--

4. 事業化、波及効果について

4-1 事業化の見通し

【標準的評価項目】

○事業化については妥当か。

- ・事業化の見通し（事業化に向けてのシナリオ、事業化に関する問題点及び解決方策の明確化等）は立っているか。

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

3トン／月のスケールで研磨材の再生が可能であることを実証した。しかし、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、結果として、研磨材廃滓の品位が著しく低下した。（同一研磨材の繰返し使用による不純物の増加及び研磨材の劣化が進む）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。図4-1に廃滓中のレアアース品位と原料化コストの関係を示しているが、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。また、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。一方、リサイクルコスト及び設備投資費も高くなること、直近のレアアース原料価格の低下を考慮すると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。

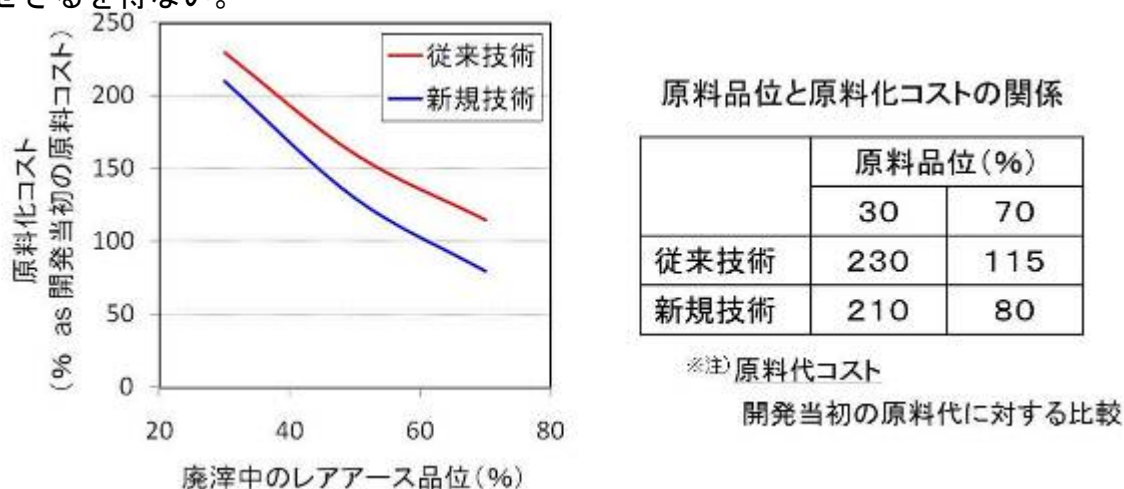


図4-1 廃滓中のレアアース品位と原料化コスト

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、廃蛍光体スクラップの回収システムが近い将来に確立することを想定し、事業化に向けた環境作りのため、要素技術に関する研究開発および回収システムの調査を行った。その結果、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。（図3-39）

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」に参加しており、図4-2に示すとおり蛍光体スクラップからのリサイクル事業の流れは決定している。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。

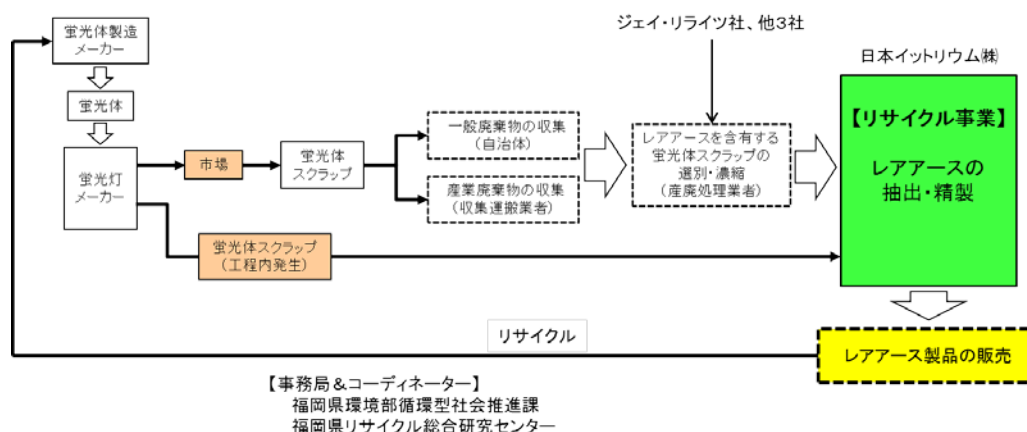


図 4-2 蛍光体スクラップからのリサイクル事業の流れ

4-2 波及効果

【標準的評価項目】

○波及効果は妥当か。

- ・成果に基づいた波及効果を生じたか、期待できるか。
- ・当初想定していなかった波及効果を生じたか、期待できるか。

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ものである。各テーマについては、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。しかし、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。特にリサイクルの繰り返しが可能となれば、輸入量は半分以上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

スクラップからのレアアース精製を事業化することにより、今まで廃棄されていたスクラップが原料（都市資源）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。また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。

5. 研究開発マネジメント・体制・資金・費用対効果等

5-1 研究開発計画

【標準的評価項目】

○研究開発計画は適切かつ妥当か。

- ・事業の目標を達成するために本計画は適切であったか（想定された課題への対応の妥当性）
- ・採択スケジュール等は妥当であったか。
- ・選別過程は適切であったか。
- ・採択された実施者は妥当であったか。

本事業は表 5-1 に示すように平成 21 年度～平成 24 年度までの 4 か年で実施した。事業は大きなテーマとして「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」と「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」の 2 つを実施した。

表 5-1 研究開発計画

（単位：百万円）

実施項目／年度	H21	H22	H23	H24
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	144	130	98	63
(1) 従来技術の検証	→			
(2) 新規技術の基礎研究	→	→	→	
(3) 評価装置の導入	→		→	
(4) ラボスケールでの検証と技術確立		→	→	→
(5) 小規模試験の実施		→		
(6) 実証試験の実施		→	→	→
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	86	57	48	0
(1) 蛍光体製造工程内スクラップの前処理技術開発	→			
(2) 蛍光体製造工程内スクラップのレアアース浸出液からレアアース相互分離技術の開発	→	→		
(3) 市場蛍光体スクラップの前処理技術開発		→		
(4) 市場蛍光体スクラップのレアアース浸出からレアアース相互分離精製技術の開発		→	→	
(5) 市場蛍光体スクラップ処理の最適化			→	
(6) 事業構想と採算性の検証			→	

5-2 研究開発実施者の実施体制・運営

【標準的評価項目】

○研究開発実施者の実施体制・運営は適切かつ妥当か。

- ・適切な研究開発チーム構成での実施体制になっているか、いたか。
- ・全体を統括するプロジェクトリーダー等が選任され、十分に活躍できる環境が整備されているか、いたか。
- ・目標達成及び効率的実施のために必要な、実施者間の連携／競争が十分に行われる体制となっているか、いたか。
- ・成果の利用主体に対して、成果を普及し関与を求める取組を積極的に実施しているか、いたか。

本事業は、経済産業省の公募による選定手続きを経て、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構が補助金を受けて実施した。事業運営は独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構があたり、本事業に関する技術や研究施設を有する企業、大学、研究機関との委託研究及び共同研究を実施した。

事業分担としては、資源機構が、全体事業戦略・企画、年度計画策定、研究経費の配分、事業進捗状況管理、研究成果評価などのマネジメントの他、JOGMEC金属資源技術研究所の研究インフラを活用し、基礎試験等を実施する。

また、民間企業が保有する技術及び施設の活用を必要とする研究については、民間企業への委託研究により、効率的に実施する（後半は実証研究に位置付け、民間負担1／2を導入）。さらに当該技術開発を遂行するために、大学や独立行政法人が保有する知見・理論、設備等を活用する必要性があるテーマについては、大学、研究機関等との共同研究などを通じて実施する。

上記技術開発を効率かつ効果的な運営を図るために、当該技術について技術的また社会的知見を有する外部専門家からなる「希土類金属等回収技術開発委員会」を設置し、事業計画、成果評価等について意見を聴取しつつ適切に事業を推進した（表5-2）。

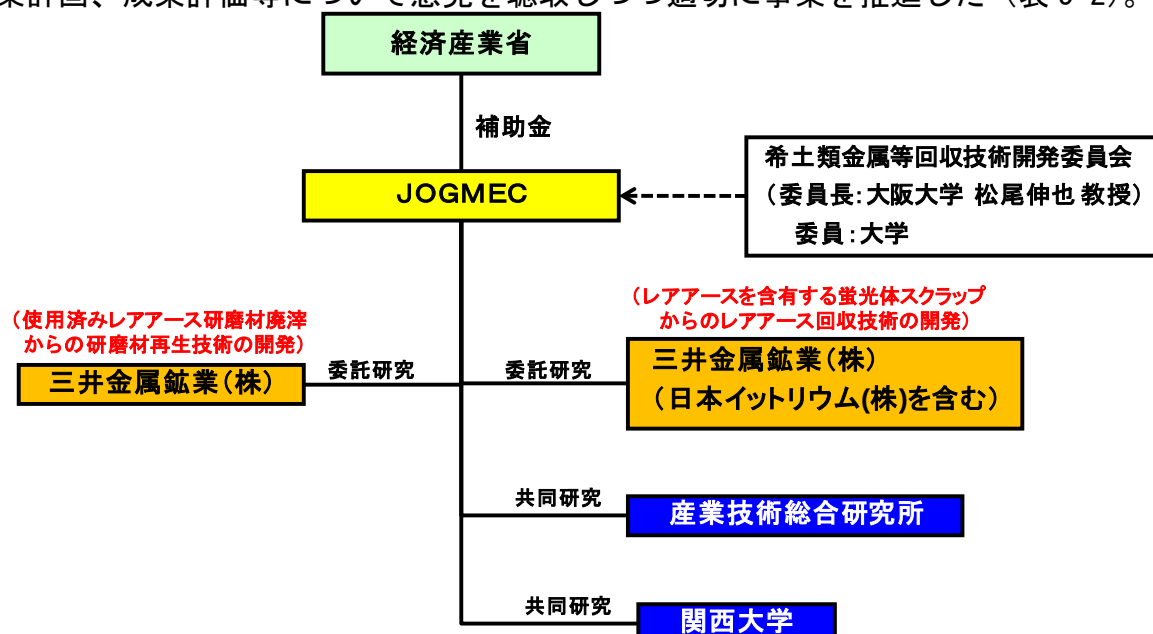


図 5-1 体制図

表 5-2 希土類金属等回収技術開発委員会

	氏 名	所 属
委員長	松尾 伸也	国立大学法人大阪大学工学研究科 教授
委員	岡部 徹	国立大学法人東京大学生産技術研究所 教授
委員	鈴木 亮輔	国立大学法人北海道大学工学研究科 教授
委員	中村 崇	国立大学法人東北大学多元物質科学研究所 教授

5-3 資金配分

○資金配分は妥当か。

・ 資金の過不足はなかったか。

・ 資金の内部配分は妥当か。

「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」については、総額 729 百万円の約 70%にあたる 508 百万円を充て基礎研究及び実証研究を 4 年間実施した。

「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」は総額の約 26%にあたる 191 百万円をあて、基礎研究を 3 年間実施した。

各テーマを推進するうえで、資金の過不足は無く、テーマ毎の配分も適当であったと考えられる。

表 5-3 資金年度配分 (補助金ベース)

(単位：百万円)

	20 年度 (補正)	21 年度	22 年度	23 年度	24 年度	合 計
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	87	57	130	98	63	435
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	48	38	57	48	0	191
技術検討調査費等	5	4	10	6	5	30
合 計	140	99	197	152	68	656

5-4 費用対効果

【標準的評価項目】

○費用対効果等は妥当か。

- ・投入された資源量に見合った効果が生じたか、期待できるか。
- ・必要な効果がより少ない資源量で得られるものが他にないか。

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

使用済みレアアース研磨剤廃滓からの研磨剤再生技術の開発については、4年間の研究により、従来技術より低コストの研磨剤再生技術を開発し、パイロットスケールで実証することができた。開発の間、廃研磨材の性状変化に対応し、一端完成しつつあった回収フローに改善を加え、最終的に廃研磨材中の研磨材を歩留まり95%でリサイクルすることが可能となった。しかし、事業環境の変化により事業化までには至っていないが、本技術をベースとしてさらに効率的で低コストのリサイクルフロー技術の開発を行っていく必要がある。現在、廃研磨材は全て廃棄物として捨てられていることを考慮（廃棄に係るコストは研磨材ユーザーが負担）すると、本事業提案のリサイクルフローが導入された場合、研磨材のユーザーに対し大きなアピールとなり、リサイクルコストの低減にもつながると考えられ、また廃棄物量を減少させるという観点で、環境面にも大きく寄与すると考えられる。

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

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については、3年間の基礎研究により低コストでのスクラップ処理技術を開発し、最適リサイクルフローを提案できた。なお市場蛍光体スクラップから不純物を除去する前処理工程において、各レアアースの回収率は87%と高い値を示したが、さらに効率的で低コストのリサイクルフロー技術の開発を行っていく必要がある。現在使用済み蛍光体を主とする蛍光体スクラップは、殆どが廃棄物として捨てられていることを考慮すると、本事業提案のリサイクルフローが導入された場合、スクラップ回収が活発となり、リサイクルコストの低減にもつながると考えられ、またスクラップの海外流出に歯止めをかけ国内リサイクル率の向上につながると考えられる。

本リサイクルプロセスの事業化を見極めるには、図3-37に示すように収集されるスクラップと品質、レアアースの需要量さらにレアアースの相場を総合的に考慮し、特に収益のポイントとなるEu₂O₃、Tb₄O₇の販売経路を確保することが重要となる。

4-1で述べたが、蛍光体に関しては自治体（福岡県）及び蛍光管の収集企業と連携し、事業化に至ったが、その採算性は、レアアース相場及び販路と密接に関係している。レアアース相場の影響が採算性に与える影響を把握するために、2011年と2013年の相場を前提とした場合について比較したものが、図5-2である。

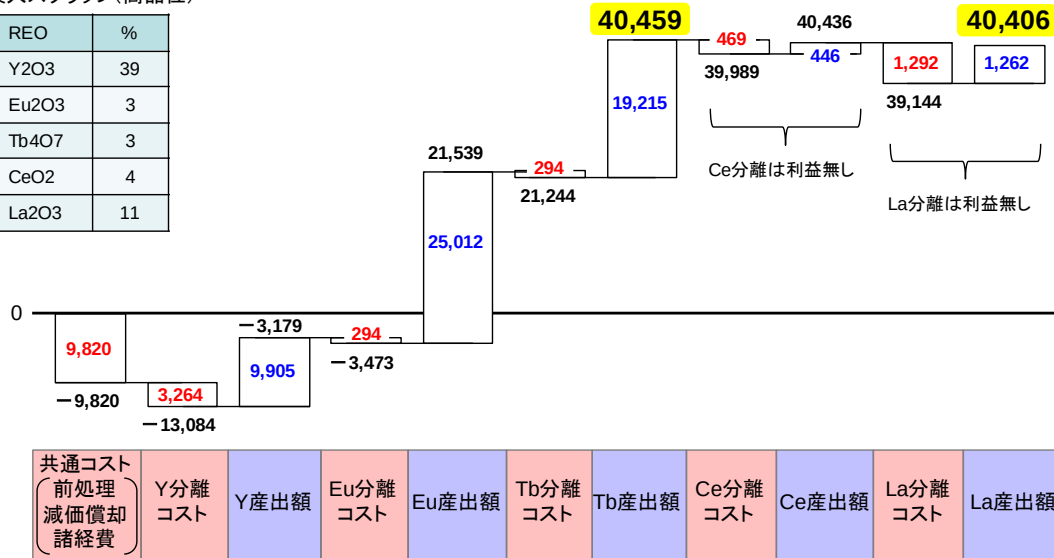
高品位蛍光体スクラップ処理の経済性※

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

投入スクラップ(高品位)

REO	%
Y2O3	39
Eu2O3	3
Tb4O7	3
CeO2	4
La2O3	11

(単位：千円)



※:採取率80%のとき

投入スクラップ(高品位)

REO	%
Y2O3	39
Eu2O3	3
Tb4O7	3
CeO2	4
La2O3	11

高品位蛍光体スクラップ処理の経済性※

(処理能力10 t/月 設備で3.5 t/月 処理のとき：レアアース2013年9月価格)

(単位：千円)

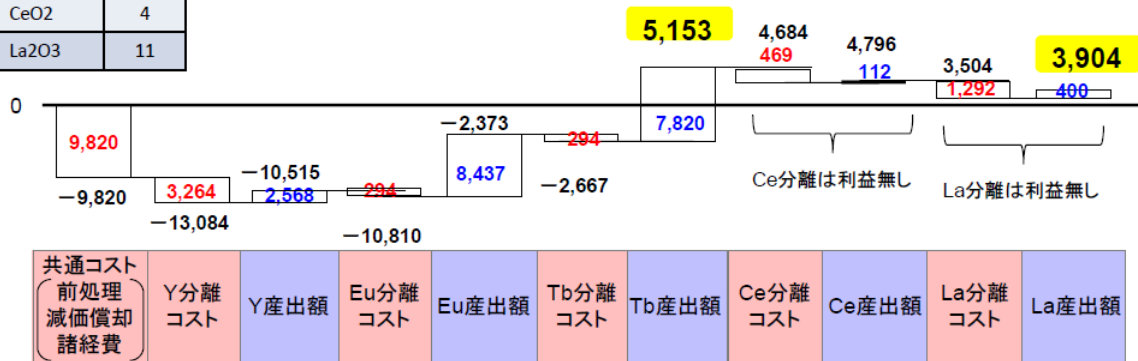


図 5-2 高品位蛍光体スクラップ処理の経済性比較 (2011 年・2013 年)

図 5-2 より、La まで分離した時の収益は、2013 年には 1/10 以下となっており、蛍光体リサイクルのメリットは大幅に低下している。そのため、事業化を継続すると共に、蛍光体スクラップを保管し、まとめて処理する等のコストダウンによる採算性の確保が必要と考えられる。

(効果の総括)

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) 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認したことは、足元、環境変化から直ちに事業化する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。

環境変化としては以下が考えられる。

A. 研磨材について

ア) ガラスメーカーの研磨材使用量に対するコスト削減が推進され、その量が激減したこと、及びセリウム系研磨材の代替技術開発が推進されたこと。

イ) レアアースの安定供給に関する我が国の政策が推進され、輸入原料として、中国以外の供給源が増加したこと。

B. 蛍光体について

ア) LEDの技術が加速され、従来のランプ用蛍光体としての需要が激減したこと。

イ) レアアースの安定供給に関する我が国の政策が推進され、輸入原料として、中国以外の供給源が増加したこと。

2) 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。

5-5 変化への対応

【標準的評価項目】

○変化への対応は妥当か。

- ・社会経済情勢等周囲の状況変化に柔軟に対応しているか（新たな課題への対応の妥当性）。
- ・代替手段との比較を適切に行ったか。

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

使用済みレアアース研磨剤廃滓からの研磨剤再生技術の開発については、4年間で原料価格が大きく変動し（最高で開発当初の原料価格と比較して10倍以上まで高騰）、それに伴い、原料となる研磨剤廃滓品位が大幅に低下した。これは、研磨材のユーザーにおいて、研磨材の繰返し使用及びセリウム系研磨材の代替材料の導入が図られたこと等による。この変化に対応し、本テーマではリサイクルフローの改善を行い、当初の技術目標を達成することができた。また、研磨材の品位の低下に伴い、リサイクルコストは上昇するため、今後とも変動する原料価格と品位を考慮しながら事業化の可否を判断する必要がある。

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

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については、研究開発に影響を及ぼすような社会的・技術的情勢の変化は無く、事業化にまで到達した。しかし、

研磨材と同様、そのコストメリットは大きく減少している。足元では、何とか採算を保っている状況であるが、事業の優先度としては低下している。また、蛍光灯からＬＥＤへのシフトが急速に進んでおり、ＬＥＤ製品の市場価格も安価となってきたため、廃蛍光体から生産されるリサイクル品の価値は低下傾向にあると考えられる。従って、今後はレアアースの外部環境を見極め、事業化を検討する必要がある。