



特許証
(CERTIFICATE OF PATENT)

特許第7506383号
(PATENT NUMBER)

発明の名称
(TITLE OF THE INVENTION)

光学ガラス廃材からレアメタルを回収する方法

特許権者
(PATENTEE)

宮城県仙台市青葉区柏木1丁目2-38 柏木
丁ビル4F

株式会社スリー・アール

発明者
(INVENTOR)

菅井 尚之

(その他別紙記載)

出願番号
(APPLICATION NUMBER)

特願2023-191668

出願日
(FILING DATE)

令和 5年11月 9日 (November 9, 2023)

登録日
(REGISTRATION DATE)

令和 6年 6月18日 (June 18, 2024)

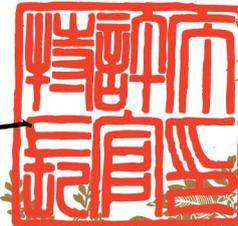
この発明は、特許するものと確定し、特許原簿に登録されたことを証する。

(THIS IS TO CERTIFY THAT THE PATENT IS REGISTERED ON THE REGISTER OF THE JAPAN PATENT OFFICE.)

令和 6年 6月18日 (June 18, 2024)

特許庁長官
(COMMISSIONER, JAPAN PATENT OFFICE)

濱野 幸一



特許証

(CERTIFICATE OF PATENT)

(続葉 1)

特許第7506383号 (PATENT NUMBER)

特願2023-191668 (APPLICATION NUMBER)

発明者

(INVENTOR)

菅井 弘

[以下余白]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号

特許第7506383号
(P7506383)

(45)発行日 令和6年6月26日(2024. 6. 26)

(24)登録日 令和6年6月18日(2024. 6. 18)

(51)Int. Cl.

C 2 2 B 34/24 (2006. 01)
C 2 2 B 58/00 (2006. 01)
C 2 2 B 59/00 (2006. 01)
C 2 2 B 7/00 (2006. 01)
C 2 2 B 3/44 (2006. 01)

F I

C 2 2 B 34/24
C 2 2 B 58/00
C 2 2 B 59/00
C 2 2 B 7/00
C 2 2 B 3/44

G
1 0 1 A

請求項の数 3 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2023-191668(P2023-191668)

(22)出願日 令和5年11月9日(2023. 11. 9)

審査請求日 令和6年2月15日(2024. 2. 15)

早期審査対象出願

(73)特許権者 506214460

株式会社スリー・アール
宮城県仙台市青葉区柏木1丁目2-38
柏木ビル4 F

(74)代理人 100134740

弁理士 小池 文雄

(72)発明者 菅井 尚之

宮城県仙台市青葉区柏木1丁目2-38
柏木ビル4 F 株式会社スリー・アール
内

(72)発明者 菅井 弘

宮城県仙台市青葉区柏木1丁目2-38
柏木ビル4 F 株式会社スリー・アール
内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光学ガラス廃材からレアメタルを回収する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

光学ガラス廃材からレアメタルを回収する方法であって、
光学ガラス廃材を硝酸を用いて溶解して第1溶解液を得るステップと、
前記第1溶解液をろ過して第1沈殿物と第2溶解液を得るステップと、
前記第1沈殿物を水酸化ナトリウムと過酸化水素を用いて溶解して第3溶解液を得るステップと、

前記第3溶解液をろ過して不溶残渣と第4溶解液を得るステップと、

前記第4溶解液を結晶化してT aとN bを含む結晶化物を得るステップと、を含む方法

。

【請求項2】

前記第1溶解液を得るステップは、

前記光学ガラス廃材を高濃度の硝酸を用いて溶解するステップと、

前記高濃度の硝酸による溶解液をさらに前記高濃度の硝酸よりも低濃度の硝酸を用いて溶解するステップと、を含む請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記第2溶解液のp Hをアンモニア水を用いて所定値に調整するステップと、

前記p Hの調整後の前記第2溶解液をろ過して第5溶解液を得るステップと、

前記第5溶解液に硫酸ナトリウムを加えて、L aとG aを含む硫酸塩を得るステップと、をさらに含む、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、光学ガラス廃材からレアメタルを回収する方法に関し、より具体的には、光学ガラス廃材からTa、Nb、La、またはGdを回収する方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

Ta、Nb、La、Gd等といった希少金属元素（以下、本明細書において「レアメタル」と呼ぶ）は、消費量のほぼ全量を海外からの輸入に頼っている。そのため、安定な供給の確保が困難であり、また価格変動の影響を大きく受ける。一方で、レアメタルは様々な用途に用いられた後に廃棄されている現状にある。例えば、光学ガラスには上記したレアメタルを含む多種類のレアメタルが含まれているものの、製造工程でその大部分が廃棄されており、製品となるのは原料の半分以下である。こういった現状から、レアメタルを含む廃棄物からレアメタルを効率的かつ経済的に分離し回収する技術が必要とされている。

10

【0003】

レアメタルを回収する技術として、特許文献1は、塩化揮発法による光学ガラス廃材からのレアメタルの分離回収方法を開示する。また、特許文献2は、光学ガラス研磨・洗浄工程およびこれに付帯する排水処理装置から発生する光学ガラス汚泥から硫酸処理等を用いてレアメタル成分を回収する方法を開示する。

20

【0004】

しかし、特許文献1に記載の方法は塩素供給や加熱温度の制御が複雑であり、特許文献2に記載の方法は光学ガラス汚泥を原料とするものであり、いずれも光学ガラス廃材から効率的でかつ経済的に、言い換えれば比較的簡易な方法により高い回収率で、Ta、Nb、La、またはGdを回収する方法を開示するものではない。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献1】特許第5504531号公報

【特許文献2】特開平11-50168号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】**【0006】**

本願発明は、光学ガラス廃材から比較的簡易な方法でかつ安く（経済的に）Ta、Nb、La、またはGdを回収する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】**

本発明は、光学ガラス廃材からレアメタルを回収する方法を提供する。その方法は、(a)光学ガラス廃材を硝酸を用いて溶解して第1溶解液を得るステップと、(b)第1溶解液をろ過して第1沈殿物と第2溶解液を得るステップと、(c)第1沈殿物を水酸化ナトリウムと過酸化水素を用いて溶解して第3溶解液を得るステップと、(d)第3溶解液をろ過して不溶残渣と第4溶解液を得るステップと、(e)第4溶解液を結晶化してTaとNbを含む結晶化物を得るステップと、を含む。

40

【0008】

本発明によれば、比較的簡易な酸とアルカリを用いた化学処理により、高い回収率でTaとNbをそれらを含む結晶化物として回収することができる。

【0009】

本発明の一態様では、第1溶解液を得るステップ(a)は、(a1)光学ガラス廃材を高濃度の硝酸を用いて溶解するステップと、(a2)高濃度の硝酸による溶解液をさらに高濃度の硝酸よりも低濃度の硝酸を用いて溶解するステップと、を含む。その際、例えば高濃度の硝酸は低濃度の硝酸の略2倍の濃度(M)とすることができる。

50

【 0 0 1 0 】

本発明の一態様によれば、光学ガラス廃材の溶解を高濃度及び低濃度の硝酸による溶解の2段階の処理とすることにより、光学ガラス廃材の溶解度を向上されることができる。

【 0 0 1 1 】

本発明の一態様では、水酸化ナトリウムは略1Mの濃度に、過酸化水素は略5 - 7重量%の濃度に行うことができる。

【 0 0 1 2 】

本発明の一態様によれば、第3溶解液中のT aとN bの回収率をそれぞれ略95%以上、略40%以上にすることができる。

【 0 0 1 3 】

本発明の一態様では、第2溶解液を結晶化するステップは、第4溶解液を常温から略80度の範囲の温度で保持するステップを含む。

【 0 0 1 4 】

本発明の一態様によれば、第4溶解液を常温での放置、あるいは加熱温度に応じた加熱及びその冷却処理をするといった、比較的簡易な処理により、T aとN bを含む結晶化物を得ることができる。

【 0 0 1 5 】

本発明の一態様では、第2溶解液のpHをアンモニア水、水酸化ナトリウム等を用いて所定値に調整するステップと、pHの調整後の第2溶解液をろ過して第5溶解液を得るステップと、第5溶解液に硫酸ナトリウムを加えて、L aとG aを含む硫酸塩を得るステップと、をさらに含む。その際、例えばpH = 3とすることができる。

【 0 0 1 6 】

本発明の一態様によれば、比較的簡易な酸とアルカリを用いた化学処理により、T aとN bに加えて、さらにL aとG gをこれらを含む硫酸塩として回収することができる。

【 0 0 1 7 】

本発明の一態様では、アンモニア水は略20重量%の濃度に行うことができ、また、硫酸ナトリウムは略30重量%の濃度に行うことができる。

【 0 0 1 8 】

本発明の一態様によれば硫酸塩中のL aとG dの回収率をそれぞれ例えば略85%以上、略79%以上にすることができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 9 】

【 図 1 】 本発明の一実施形態の方法の全体工程を示す図である。

【 図 2 】 本発明の一実施形態の方法の一部工程（T aとN bの回収工程）を示す図である。

【 図 3 】 本発明の一実施形態の方法の一部工程（L aとG dの回収工程）を示す図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 0 】

図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。図1から図3は、本発明の一実施形態の方法の工程を示す図である。図1は、本発明の一実施形態の方法の工程の全体（概要）を示す。図2は、図1の工程S4の内容に相当し、本発明の一実施形態の方法のT aとN bを回収する一連の工程を示す。図3は、図1の工程S5の内容に相当し、本発明の一実施形態の方法のL aとG dを回収する一連の工程を示す。図2と図3の工程は、別々に実施可能であり、あるいは並行して実施可能であり、連続してまたは不連続に（時間を空けて）実施可能である。

【 0 0 2 1 】

図1の工程S1において、光学ガラス廃材を準備する。光学ガラス廃材は、光学ガラスの製造工程で出てくるガラス廃材であって、レアメタルを含む希少元素が含まれている。本発明の一実施形態では、回収の対象となるT a、N b、L a、G dに加えて、例えば、Z

n、Zr、B、Siの4つの元素が含まれる光学ガラス廃材を準備する。なお、Ta、Nb、La、Gdに加えて含まれる元素は、この4つの元素に限定されるものではなく、光学ガラスの種類に応じて、それらの元素の一部あるいは他の元素が含まれる場合であっても本発明の方法は適用可能である。

【0022】

工程S2において、準備した光学ガラス廃材を硝酸(HNO_3)を用いて溶解して第1溶解液を得る。その際、2段階で溶解することもできる。すなわち、第1溶解液を得る工程S2を、光学ガラス廃材を高濃度の硝酸を用いて溶解する工程と、高濃度の硝酸による溶解液をさらに高濃度の硝酸よりも低濃度の硝酸を用いて溶解する工程に分けることができる。

10

【0023】

低濃度の硝酸を用いて溶解する工程は、高濃度の硝酸による溶解液に水を加えて硝酸の濃度を低濃度に下げることにより、あるいは高濃度の硝酸による溶解液に低濃度の硝酸溶液を加えることにより行うことができる。その際、例えば高濃度の硝酸は低濃度の硝酸の略2倍の濃度(M)とすることができる。この2段階の溶解処理を採用した場合、光学ガラス廃材の溶解度をさらに向上されることができる。

【0024】

工程S3において、得られた第1溶解液をろ過して、第1沈殿物を回収し(工程S4)、そのろ過液に相当する第2溶解液を得る。第1沈殿物は次の工程S4のTaとNbを回収する工程で処理される。第2溶解液は、次の工程S5のLaとGdを回収する工程で処理される。

20

【0025】

図2の工程S41~S43は、図1のTaとNbを回収する工程S4の詳細を示す。工程S41において、第1沈殿物を水酸化ナトリウム(NaOH)と過酸化水素(H_2O_2)を用いて溶解して第3溶解液を得る。その際、例えば水酸化ナトリウムは略1M程度の濃度に、過酸化水素は略5-7重量%の濃度とすることができる。工程S42において、第3溶解液をろ過し、不溶残渣を除去して第4溶解液を得る。

【0026】

工程S43において、得られた第4溶解液を結晶化(再結晶化)する。その結晶化は、例えば第4溶解液を常温で放置、あるいは所定の加熱温度での加熱及びその冷却の処理により行うことができる。加熱温度は常温から略80度の範囲である。すなわち、沸騰しない温度により第4溶解液中の水分(液分)を徐々に蒸発させる。以上の酸とアルカリを用いた比較的簡易な化学処理により、TaとNbを含む結晶化物を得ることができる。

30

【0027】

図3のS51~S54は、図1のLaとGdを回収する工程S5の詳細を示す。工程S51において、第2溶解液のpHをアンモニア(NH_4OH)水を用いて所定値に調整する。その際の所定値は、例えばpH=3である。工程S52において、pHの調整後の第2溶解液をろ過し、不溶残渣を除去して第5溶解液を得る。工程S53において、第5溶解液に硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)を加えて、LaとGaを含む硫酸塩を得る。工程S54において、LaとGaを含む硫酸塩を焼成してLaとGaを含む酸化物を得る。以上の酸とアルカリを用いた比較的簡易な化学処理により、LaとGaを含む硫酸塩/酸化物を得ることができる。

40

【0028】

図1~図3の本発明の一実施形態の方法(工程)を用いて実際にTaとNbを含む結晶化物と、LaとGaを含む硫酸塩を生成(回収)した結果を実施例として以下に示す。

【実施例】

【0029】

光学ガラス廃材として、Ta、Nb、La、Gdに加えて、Zn、Zr、B、Siの4つの元素が含まれる光学ガラス廃材1000kgを準備した。その光学ガラス廃材1000kg中の各元素の含有量(kg)とその割合(%)を下記の表1に示す。

50

【表 1】

光学ガラス廃材 (1000 kg)		
元素名	含有量(kg)	割合(%)
Ta	94	9.4
Nb	18	1.8
La	272	27.2
Gd	177	17.7
Zn	144	14.4
Zr	31	3.1
B	85	8.5
Si	43	4.3

【0030】

表1の組成の光学ガラス廃材1000kgを硝酸(HNO_3)を用いて溶解して第1溶解液を得た。その際に、6M(mol/L)の濃度の HNO_3 と3M(mol/L)の濃度の HNO_3 を用いて2段階で溶解させた。溶解温度は70度であった。得られた第1溶解液をろ過して、第1沈殿物(不溶残渣)と、ろ液に相当する第2溶解液を得た。第1沈殿物中の元素の含有量(kg)とその回収率(%)を下記の表2に示す。回収率(%)は、表1の各元素の含有量(kg)に対する残存率を意味する。表2からTaとNbが溶解せずに100%第1沈殿物中に存在することがわかる。

20

【表 2】

第1沈殿物(不溶残渣)		
元素名	含有量(kg)	回収率(%)
Ta	94	100.0
Nb	18	100.0
La	0	0.0
Gd	26	14.5
Zn	83	57.6
Zr	28	92.3
B	72	85.7
Si	43	100.0

【0031】

第2溶解液中の元素の含有量(kg)とその回収率(%)を下記の表3に示す。回収率(%)は、表1の各元素の含有量(kg)に対する残存率を意味する。表3からLaとGdがそれぞれ100%と85.5%の割合で第2溶解液中に溶けていることがわかる。

【表 3】

第2溶解液(ろ液)		
元素名	含有量(kg)	回収率(%)
Ta	0	0.0
Nb	0	0.0
La	272	100.0
Gd	151	85.5
Zn	61	42.4
Zr	2	7.7
B	12	14.3
Si	0	0.0

【0032】

表2の組成の第1沈殿物を水酸化ナトリウム(NaOH)と過酸化水素(H_2O_2)を用いて溶解して第3溶解液を得た。その際、水酸化ナトリウムは1Mの濃度に、過酸化水素は6重量%の濃度とした。第3溶解液をろ過し、不溶残渣を除去して第4溶解液(ろ液)

を得た。第4溶解液中の元素の含有量(kg)とその回収率(%)を下記の表4に示す。回収率(%)は、表2の第1沈殿物の各元素の含有量(kg)に対する残存率を意味する。表4からTaとNbがそれぞれ96.4%と40.7%の割合で第2溶解液中に溶けていることがわかる。

【表4】

第4溶解液(ろ液)		
元素名	含有量(kg)	回収率(%)
Ta	91	96.4
Nb	7.4	40.7
La	0	0.0
Gd	0	0.0
Zn	10.7	12.9
Zr	4.4	15.6
B	4	5.5
Si	26.2	60.3

【0033】

表3の組成の第2溶解液のpHを20重量%の濃度のアンモニア(NH₄OH)水を用いてpH=3になるように調整した。第2溶解液のpHの調整後にろ過し不溶残渣を除去して第5溶解液(ろ液)を得た。第5溶解液中の元素の含有量(kg)とその回収率(%)を下記の表5に示す。表6中の回収率(%)は、表3の第2溶解液中の各元素の含有量(kg)に対する残存率を意味する。表5からLaとGdがそれぞれ88.2%と81.8%の割合で残存していることがわかる。

20

【表5】

第5溶解液(ろ液)		
元素名	含有量(kg)	回収率(%)
Ta	0	0.0
Nb	0	0.0
La	240	88.2
Gd	124	81.8
Zn	53	86.3
Zr	0	0.0
B	9	78.0
Si	0	0.0

【0034】

表5の第5溶解液に30重量%の濃度の硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)を加えて、LaとGaを含む硫酸塩を得た。得られた硫酸塩中の元素の含有量(kg)とその回収率(%)を下記の表6に示す。表6中の回収率1(%)は、表5の第5溶解液中の各元素の含有量(kg)に対する残存率を意味する。LaとGdがそれぞれ97.1%と77.4%、表5の第5溶解液中から回収されていることがわかる。回収率2(%)は、表3の第2溶解液中の各元素の含有量(kg)に対する残存率を意味する。LaとGdがそれぞれ85.6%と79.6%、表5の第5溶解液中から回収されていることがわかる。回収率3(%)は、表1の光学ガラス廃材中の各元素の含有量(kg)に対する残存率を意味する。回収率3(%)からLaとGdがそれぞれ85.6%と68.1%の割合で表1の光学ガラス廃材から回収されていることがわかる。

40

【表 6】

硫酸塩				
元素名	含有量(kg)	回収率1(%)	回収率2(%)	回収率3(%)
Ta	0	0.0	0.0	0.0
Nb	0	0.0	0.0	0.0
La	232.8	97.1	85.6	85.6
Gd	120.3	97.4	79.6	68.1
Zn	10.5	20.0	17.2	7.3
Zr	0	0.0	0.0	0.0
B	2	21.5	16.8	2.4
Si	0	0.0	0.0	0.0

【0035】

本発明の実施形態について、図を参照しながら説明をした。しかし、本発明はこれらの実施形態に限られるものではない。本発明はその趣旨を逸脱しない範囲で当業者の知識に基づき種々なる改良、修正、変形を加えた態様で実施できるものである。

【要約】

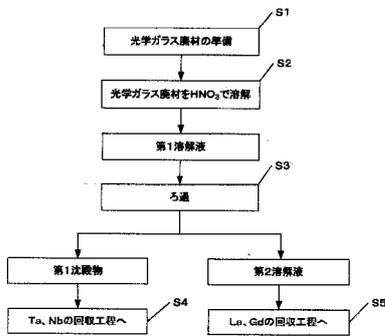
【課題】光学ガラス廃材から比較的簡易な方法でかつ経済的にTa、Nb、La、またはGdを回収する方法を提供する。

【解決手段】本発明の方法は、(a)光学ガラス廃材を硝酸を用いて溶解して第1溶解液を得るステップと、(b)第1溶解液をろ過して第1沈殿物と第2溶解液を得るステップと、(c)第1沈殿物を水酸化ナトリウムと過酸化水素を用いて溶解して第3溶解液を得るステップと、(d)第3溶解液をろ過して不溶残渣と第4溶解液を得るステップと、(e)第4溶解液を結晶化してTaとNbを含む結晶化物を得るステップと、を含む。

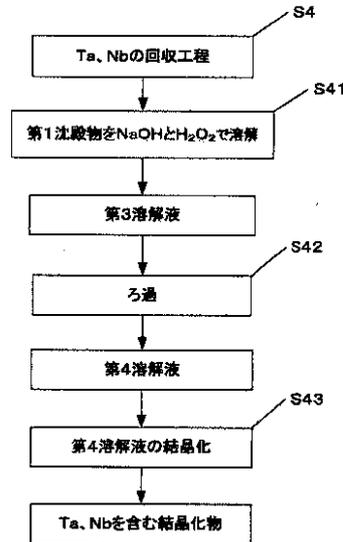
20

【選択図】図1

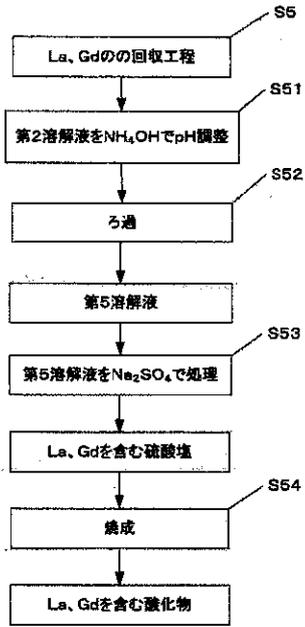
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 2 B 3/44 1 0 1 B
C 2 2 B 3/44 1 0 1 Z

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 2 1 1 0 4 8 (J P , A)
特表 2 0 0 7 - 5 2 8 9 3 8 (J P , A)
中国特許出願公開第 1 0 5 5 6 7 9 7 9 (C N , A)
中国特許出願公開第 1 1 1 0 5 7 8 7 9 (C N , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 2 2 B 3 4 / 2 4