

とが判明した。また、流量を変えても特に問題はなく、逆抽出後の再生溶媒を用いても Y, Eu および不純物元素の抽出率には影響がなく、溶媒は再生して使用できることが分かった。

次に Y と Eu の相互分離を行うため、有機相中の Y および Eu を水相に逆抽出する必要がある。逆抽出は塩酸を用いて行い、Y および Eu の逆抽出率に及ぼす酸濃度の影響および濃縮率（有機相 / 水相）の関係を調べた。その結果を図 9 および 10 に示す。図 9 から、有機相中の Y 濃度 2.0 kg/m³ および Eu 濃度 0.2 kg/m³ 以上の場合、逆抽出率 95% 以上にするには 1.5 kmol/m³ 以上の塩酸濃度が必要であり、図 10 から、5 倍濃縮するには 2 kmol/m³ の塩酸濃度が最適であることが分かった。

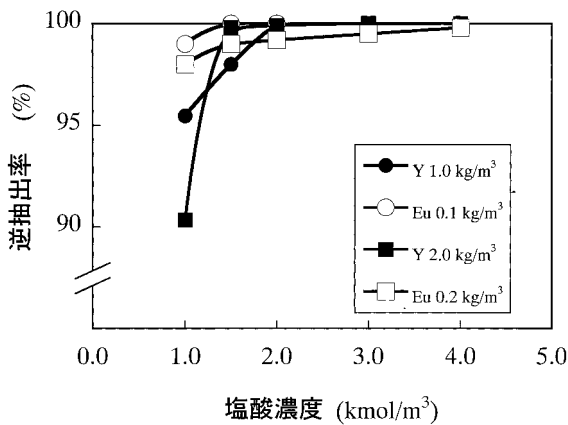


図 9 逆抽出における塩酸濃度の影響

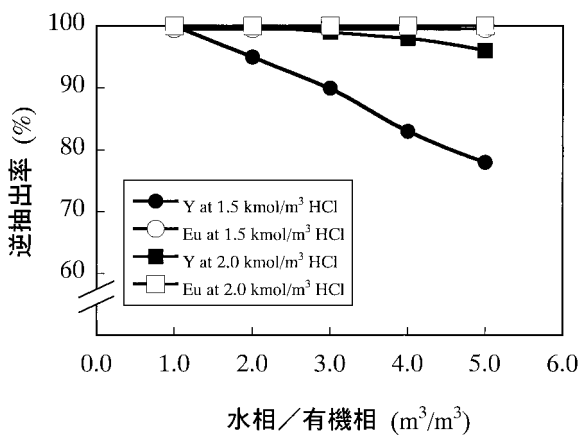


図 10 逆抽出率と濃縮率の関係

4. イットリウムおよびユーロピウムの相互分離

図 3 から、平衡 pH 0.5 付近で分離係数が最大となり、Y と Eu の分離がもっとも効率良く行えると推測される。また、より多くの Y を抽出するためには pH 1.0 付近で抽出操作を行うのが望ましいと考えられる。抽出剤 0.5 kmol/m³ による pH 0.2, 0.5 および 0.8 の Y 抽出等温線を図 11 に示す。pH

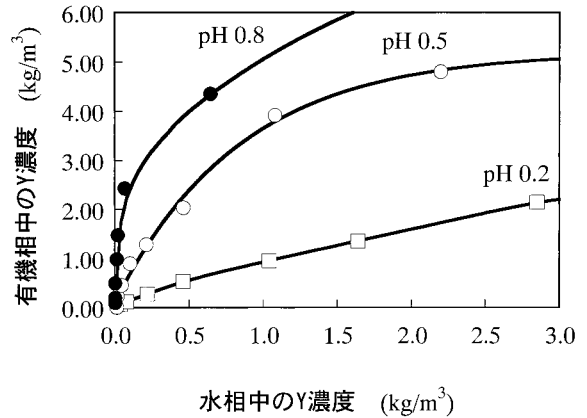


図 11 各 pH におけるイットリウム抽出等温線

を高くすることによって抽出率が高くなり、有機相中と水相中の Y 濃度比が 1 より高い pH 0.5 以上の条件で、水相中の Y は有機相に濃縮可能であることが分かる。Y と Eu の分離が目的であるため分離係数が最大の pH 0.5 の場合を想定し、入口水相 Y 濃度を 3.0 kg/m³、出口有機相 Y 濃度を 4.5 kg/m³ および相比（水相流量 / 有機相流量）1.5 として McCabe-Thiele 解析を行った結果を図 12 に示す。解析結果から、4 ~ 5 段程度の向流多段溶媒抽出操作で水相中の Y を有機相中に 95% 以上回収できると考えられる。さらに Y と Eu の相互分離確認のため、抽出剤 0.5 kmol/m³ による Eu の抽出挙動を調べた。pH 0.2, 0.5 および 0.8 の Eu 抽出等温線を図 13 に、多回溶媒抽出試験の結果を図 14 に示す。図 13 より、pH 0.5 の抽出条件では有機相と水相中の Eu 濃度比が 1 以下であるため、水相中の Eu は有機相に濃縮されることが分かる。また、図 14 より、有機相中の Y は抽出段数の増加にしたがい濃縮されているが、有機相中の Eu は抽出段数の増加に伴い減少し、5 段以上で有機相中の Eu は約 0 kg/m³ になっている。このことから、5 段以上の抽出回数で Y と Eu は完全に分離できることが分かる。

次に Y を回収するため有機相中の Y を水相に逆抽出する必要がある。逆抽出剤として最適な 2.0 kmol/m³ 塩酸溶液の Y 抽出等温線を用いて、入口有機相 Y 濃度を 4.5 kg/m³、出口水相 Y 濃度を 45 kg/m³ および相比（有機相流量 / 水相流量）10 として McCabe-Thiele 解析を行った。その結果を図 15 に示す。解析結果から約 4 段の向流多段抽出操作で有機相中の Y が水相中に逆抽出できることが分かる。

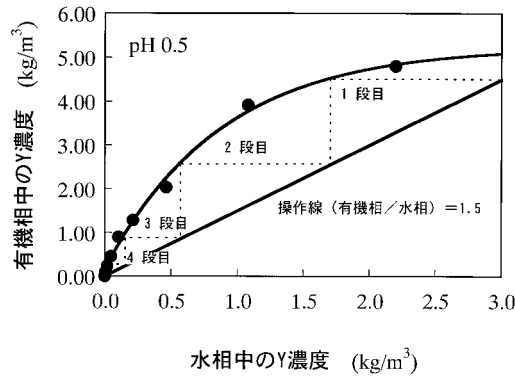


図12 イットリウム抽出等温線を用いた McCabe-Thiele 解析

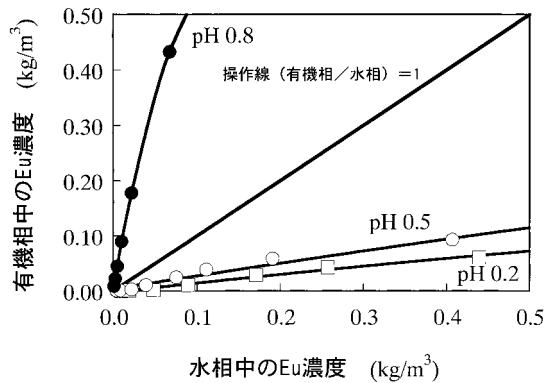


図13 ユーロピウム抽出等温線を用いた McCabe-Thiele 解析

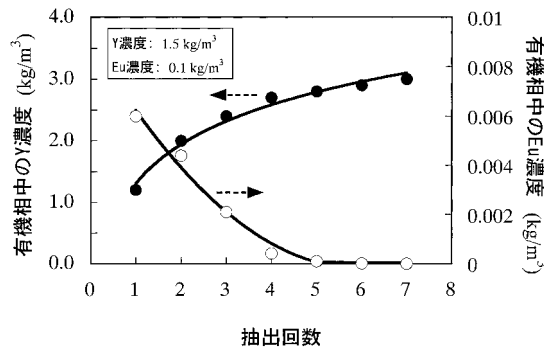


図14 多回抽出による有機相中のイットリウムおよびユーロピウム濃度

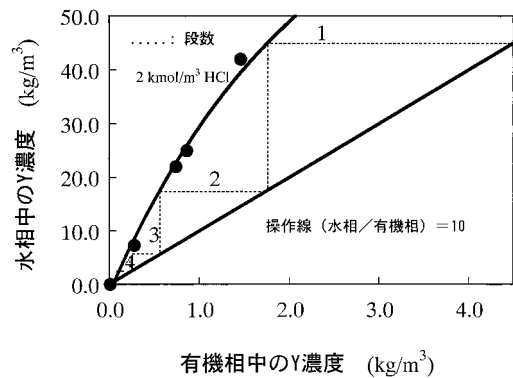


図15 塩酸による逆抽出等温線を用いた McCabe-Thiele 解析

5. 向流多段溶媒抽出法によるイットリウムとユーロピウムの相互分離

4.3項で不純物除去および抽出工程を経た浸出液を向流6段抽出装置に装入し、YとEuの相互分離特性を調べた。有機相と水相の流量を約 $0.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ および約 $0.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ にそれぞれ設定して相比を約 1.6 とし、ミキサー部の攪拌速度を 1000 r.p.m. に保持し、浸出液から Y および Eu の相互分離を行った。各段数の有機相と水相中の Y 濃度および混合比は約 2 時間で平衡に達した。各段数における有機相中の Y 濃度と Eu 濃度および水相中の Y 濃度と Eu 濃度を表 4 に示す。水相中の Y は 6 段目で 0 kg/m^3 となり、有機相中

表4 向流6段抽出の各セル中のイットリウムおよびユーロピウム濃度

	段数	1	2	3	4	5	6
Y 濃度 (kg/m^3)	有機相	3.3	2.3	1.2	0.5	0.2	0.0
	水相	1.9	1.1	0.5	0.2	0.1	0.0
Eu 濃度 (kg/m^3)	有機相	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	水相	0.16	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

の Eu も 6 段目で 0 kg/m^3 となることから分離回収には 6 段以上が必要であることが分かった。図 16 に示す抽出等温線と向流 6 段溶媒抽出を行ったときの各段数の水相および有機相中の Y 濃度による抽出等温線を比較すると、実収率は若干低下しているが、先の不純物除去の実収率に比べて低下は少ない。このことは設定 pH が 0.5 と強い酸性であるため水素イオンの増加による影響は小さかったものと考えられる。

向流多段抽出装置による逆抽出条件は $0.15 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ および約 $0.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ にそれぞれ設定して相比を約 5 とし、ミキサー部の攪拌速度を 1000 r.p.m. と一定とし、有機相から Y の逆抽出を行った。相比を 10 として約 10 倍の濃縮を試みたが、水流ポンプの性能と最大流速から約 5 倍が限界であった。各段数の水相と有機相中の Y 濃度および混合比は、

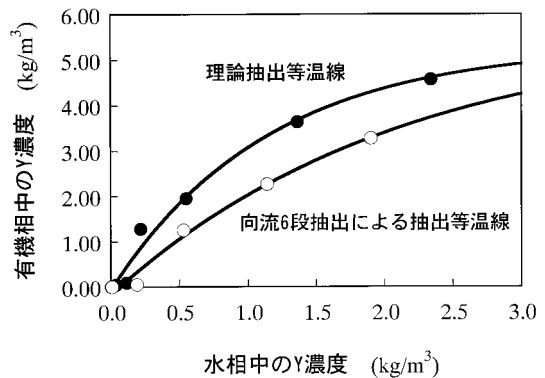


図16 イットリウム抽出等温線と向流多段抽出法による実収率の関係

参考文献

- 1) 新金属協会：レアメタル 31, レアメタル・フロー実態報告書, p.229-248, (1989)
- 2) 柳田博明, 加納 剛 :レア・アースその物性と応用—技報堂 (1980)
- 3) 高橋 徹, 富田恵一, 作田庸一, 高野明富：廃蛍光管からの希土類元素の分離回収(第1報), 北海道立工業試験場報告, No293, p.1-7, (1994)
- 4) 東馬 鯉, 小島有紀子：蛍光体スクラップからの希土類再資源化, 平成7年度資源・素材学会秋季大会分科研究会資料, 人工資源の製錬プロセス N2, p.9-11, (1995)
- 5) 田中幹也：溶媒抽出, 資源と素材, 第113巻, 12号, p.940-944, (1997)
- 6) 森 孝夫, 瀬戸英昭, 仙田貞雄：希土類磁石(Sm-Co)スクラップからのサマリウム, コバルトの分離回収について, 資源素材関係学協会合同秋季大会分科会研究資料, K3, p.9-12, (1989)
- 7) 下条晃司郎, 久保田富生子, 大島達也, 後藤雅宏, 古崎新太郎：カリックスアレーンを用いた溶媒抽出法による電子材料からの希土類金属の抽出分離, 化学工学論文集, 第26巻, 4号, p.506-510, (2000)
- 8) Y. WAKUI, H. MATSUNAGA, M. SUZUKI: The Separation of rare earth Elements by The Porous Resin Impregnated with 2-Ethylhexyl Hydrogen 2-Ethylhexylphosphonate, Solvent Extraction, p. 937-942, (1992)
- 9) 竹下健二, 松本史郎, 高島洋一：有機リン抽出剤で膨潤した高分子ゲルの架橋構造と金属イオン抽出能の関係, 化学工学シンポジウムシリーズ, 第31巻, p.131-136, (1992)
- 10) Kosuke ARAKI, Masahiko YOSHIDA, Kazuya UEZU, Masahiro GOTO, Shintaro FURUSAKI: Lanthanide-Imprinted resin Prepared by Surface Template Polymerization, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.33, No. 4, p.665-668, (2000)
- 11) F. KUBOTA, K. SHINOHARA, K. SHIMOJO, T. OSHIMA, M. GOTO, S. FURUSAKI, T. HANO: Extraction of Rare Earth Metals by calix [4] arene solubilized in AOT reversed micellar solution, Separation and Purification Technology, Vol. 24, p.93-100, (2001)
- 12) Fukiko KUBOTA, Takahiko KAKOI, Masahiro GOTO, Shintaro FURUSAKI, Fumiyuki NAKASHIO, Tadashi HANO: Permeation Behavior of Rare Earth Metals with a calix [4] arene Carboxyl Derivative in a Hollow-Fiber membrane, Journal of Membrane Science, Vol. 165, p.149-158, (2000)
- 13) 高橋 徹, 高野明富, 斎藤隆之, 長野伸泰, 平井伸治, 嶋影和宜：風力分級および硫酸浸出法による廃蛍光体スクラップからの希土類元素の分離回収, 資源と素材, 第117巻, 7号, P.579-585, (2001)
- 14) 金古次雄：希土類元素の分離, 分離技術, 第21巻, 6号, p.327-332, (1991)
- 15) 井上勝利, 中塩文行：工業用有機リン化合物抽出剤, 化学工学, 第46巻, 12号, p.38-44, (1982)