技術報告

ジエチレントリアミン-ポリカルボン酸を含む キレート樹脂による廃棄物中の テルビウムの濃縮と回収

小林 セツ , 今井よしこ , 佐藤 尚洋 ,
中塚 朝夫 , 鈴木 敏重*

宮城県工業技術センター

〒982 宮城県仙台市太白区長町八丁目7-20

*工業技術院東北工業技術試験所

〒983 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2-1

(1992年8月17日 受理)

要 旨

レアメタルの分離を目的に開発されたジエチレントリアミン-ポリカルボン酸を含むキレート樹脂(CMA樹脂)を, 光磁気ディスク製造工程から出る廃棄物に0.1wt%含まれているテルビウムの回収に適用した。廃棄物中のテルビウムは, 2 mol dm^{-3} の塩酸により完全に溶出し, 36.1 wt%に濃縮された。この溶液について, CMA樹脂カラムによる分離を検討した。試料溶液のpHを3.5に調整してカラムに吸着後, 0.2 mol dm^{-3} 塩酸で溶離することによりテルビウムは70.3 wt%に濃縮された。分配係数が類似しているCo(II)およびFe(II)からの完全分離は困難であった。この溶出液にしょう酸を添加して, 沈澱分離し, 純度99.7%の酸化テルビウム(Tb_2O_3)を回収することが出来た。キレート樹脂カラムによる分離では, 移動相に塩酸を使用することができ, 溶出液の組成が単純化されるので, その後は簡単な操作でテルビウムの回収が可能となった。

1 緒 言

希土類元素は機能性新材料の構成成分として注目され, その需要には, 急激な増加が見られる¹⁾。しかし, スカンジウム, イットリウムを含めた希土類17元素のうち, 現在利用されている元素は限定されている。また, 元素間のマスバランスに似合った利用が必要であり, 特に含有量の多いランタンやセリウムの新しい用途開発が急がれている。磁性材料の原料としてその使用量が,

年々増加しているサマリウムについては, 工場内での再利用が進行している。また, 磁性材料スクラップからの回収についての報告²⁻⁴⁾もみられ, 再利用に対する関心が高い。テルビウムは, その光学的性質, 磁氣的性質が明かになり, 近年需要が急増している元素の一つであるが, 全希土類元素に含まれるテルビウムの割合は低く, 中国産モナザイトで0.7 wt%, 中国産バストネサイトで0.1 wt%, マレーシア産ゼノタイムで1.0 wt%に過ぎ

ない⁵⁾。資源やエネルギーの有効利用の見地から、テルビウムについても回収および精製技術の確立は積極的に推進すべきであると思われる。

鈴木らは種々のキレート樹脂を合成し、各種イオンの分離や希土類元素の相互分離を検討し、キレート樹脂における選択性の向上と分離の効率化を図っている⁶⁻⁸⁾。キレート樹脂では選択的な錯形成試薬が樹脂相に固定されているので、溶離液のpHを調節するだけで金属イオンが分離できる利点がある。また、分離された金属イオンはアコ錯体として回収されるので、分離後の処理の効率化が期待できる。多孔質の架橋ポリスチレンビーズにジエチレントリアミン-N, N, N, ''N''-四酢酸を配位子として導入したCMA樹脂⁹⁾は、配位子部分の構造がEDTA(エチレンジアミン四酢酸)に類似し、希土類元素など高原子価金属イオンときわめて安定な錯体を形成する。また、この樹脂の金属イオン吸着容量は比較的大きいので、大量の金属の処理も期待できる。本研究は、磁性材料の製造工程から出る産業廃棄物に含まれるテルビウムにCMA樹脂カラムによる分離と濃縮の技術を適用し、簡単な操作で純度の高い酸化テルビウムを回収することを目的とした。

2 実験方法

2.1 試薬

テルビウム溶液は、添川理化学(株)の99.9%の酸化テルビウムを塩酸に溶解し 10 mg cm^{-3} 、ならびに 2 mol dm^{-3} 塩酸溶液とした。Fe(II)溶液は、関東化学(株)製特級硫酸第一鉄アンモニウムを用い、 0.1 mol dm^{-3} の溶液とした。

2.2 樹脂について

使用したCMA樹脂はスチレン-10%-ジビニルベンゼン(60~30 mesh)を母材とし、既報⁹⁾によって合成した。CMA樹脂の配位基の構造式をFig.1に示す。本樹脂は、使用に先立って蒸留水に浸漬し、膨潤させた。 2 mol dm^{-3} の塩酸により再

生し、繰り返し使用した。

2.3 廃棄物試料について

本研究で用いた試料は、光磁気ディスク製造工程から出る灰褐色あるいは黄褐色の薄片状廃棄物で、酸にはほとんど溶解しない。これをボールミルで粉砕し、直径0.15mm以下の粉末とした。試料は、発光分光分析で定性分析を行い、検出された成分について含有量を測定した。分析結果をTable 1に示す。けい素は SiO_2 として存在すると思われるが、一部は SiO^{2+} で存在するものと思われる。

2.4 装置および実験方法

CMA樹脂を内径1.0cmのカラムに 10 cm^3 充填し、金属イオンの分離に用いた。カラムへの溶液の供給にはペリスタポンプを使用し、流速は $1.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ とした。溶出液の分画にはフラクションコレクターを使用し、溶出液量は重量によって補

Fig.1 Structure of the functional group in the CMA resin.

Table 1 Analytical result of the waste sample

Element	Content (wt%)
Tb	0.10
Fe	0.56
Al	0.20
Cr	0.038
Co	0.035
Ca	0.033
Ti	tr.
Si	50.28

Table 2 Leaching of metals from the waste sample with hydrochloric acid (24h)

Element	Dissolution (wt%)									
	0.5 M		1.0 M		2.0 M		4.0 M		6.0 M	
	25 °C	60 °C	25 °C	60 °C	25 °C	60 °C	25 °C	60 °C	25 °C	60 °C
Tb	0.083	0.090	0.087	0.088	0.091	0.092	0.087	0.086	0.091	0.087
Fe	0.492	0.535	0.493	0.562	0.524	0.588	0.531	0.590	0.535	0.572
Al	0.065	0.070	0.062	0.063	0.066	0.067	0.057	0.066	0.063	0.065
Cr	0.028	0.031	0.028	0.031	0.030	0.032	0.028	0.031	0.029	0.029
Co	0.031	0.031	0.030	0.029	0.029	0.030	0.028	0.031	0.028	0.030
Ca	0.020	0.021	0.020	0.020	0.021	0.020	0.020	0.020	0.020	0.021
Ti	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003
Si	0.043	0.135	0.039	0.099	0.038	0.066	0.019	0.018	0.007	0.007

M: mol dm⁻³

正した。また、金属イオンの濃度は高周波プラズマ発光分光分析装置（京都光研 UOP-1MK2）によって測定した。測定波長は、Tb: 350.917nm, Al: 396.152 nm, Fe: 259.940 nm, Cr: 284.325 nm, Co: 228.325 nm, Ca: 393.366 nm, Ti: 336.121 nm, Si: 251.611 nm, Na: 588.995 nm である。

3 実験結果および考察

3.1 試料の溶解

塩酸に対する試料の溶解性についてまず検討した。廃棄物試料粉末 5g に 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 および 6.0 mol dm⁻³ 塩酸を 50cm³ 加え、マグネチックスターラーで 24 時間攪拌した。これをろ過し、溶解したイオンの濃度を測定した。液温については 25 °C と 60 °C の場合について検討した。結果を Table 2 に示す。25 °C では、塩酸の濃度が高くなると鉄の溶解量がわずかに増加し、けい素の溶解量が減少する。その他の元素では、特に大きな変化は認められなかった。60 °C でも同様の結果が認められた。塩酸濃度の変化や加熱の効果が認められなかったので、溶解時間について検討した。試料 5g に 2.0 mol dm⁻³ の塩酸や 50 cm³ を加え、液温 25 °C とし攪拌時間を変化させた場合の溶解量を測

Table 3 Effect of leaching time on the dissolution of metals.

Element	Dissolution (wt%)		
	2 Hours	4 Hours	24 Hours
Tb	0.104	0.112	0.091
Fe	0.379	0.471	0.524
Al	0.055	0.064	0.066
Cr	0.025	0.029	0.030
Co	0.025	0.029	0.029
Ca	0.025	0.028	0.021
Ti	0.003	0.003	0.003
Si	0.019	0.025	0.028

定した。この結果を Table 3 に示す。攪拌時間を長くすると鉄、アルミニウムの溶解量が増加するが、その他の元素では大きな差が見られなかった。以上の結果から試料中のテルビウムの溶解には、塩酸の濃度が 2.0 mol dm⁻³、室温 (25 °C)、2 時間の攪拌で充分であることがわかった。この溶液にしゅう酸を添加したところ、複塩の沈澱が見られた。

3.2 CMA 樹脂の分配係数¹⁰⁾

キレート樹脂に金属イオンが接触すると樹脂の

配位子と反応し、水相の金属イオンは樹脂相に保持される。この反応が平衡になった時に水溶液と樹脂相中に存在する金属イオンの濃度比を分配係数 K_d と定義し、次のように表現する。

$$K_d = \frac{[M] \text{ in 1 g of resin}}{[M] \text{ in 1 cm}^3 \text{ of solution}} \quad (1)$$

金属イオン M^{n+} が樹脂中の配位子 HL と反応し、錯体 ML_n を形成すると仮定すると

が得られる。上つきバーは樹脂相中の化学種を表す。

この反応の生成定数 K は

$$K = \frac{[\overline{ML_n}][H^+]^n}{[M^{n+}][HL]^n} \quad (3)$$

となり、樹脂中の金属イオンは ML と等しいので (1)(3) 式から

$$K = K_d [H^+]^n / [HL]^n \quad (4)$$

$$\log K_d = \log K + n \log [HL] + npH \quad (5)$$

となる。HL が十分大きい場合には、分配係数の対数と溶液の pH の間には傾き n の直線関係が成立する。異なるイオンの分配係数値の比較から、それらのイオン間の分離のしやすさを推測できる。

3. 1 の実験結果から、塩酸に溶解する金属成分について分配係数と pH の関係を調べた。

$10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の金属イオン溶液 100 cm^3 に樹脂 0.5 g を加え、1 日 8 時間攪拌し、その後静置した。この操作を 7 日間繰り返した。樹脂をろ過し、ろ液の pH を測定した。樹脂に吸着した金属イオンは 2 mol dm^{-3} 塩酸で溶出後、ろ液および樹脂中の金属イオン濃度を測定し K_d の値を計算した。結果を Fig. 2 に示す。Tb(III)、Fe(III)、Co(II) では傾

きは 3 となったが Al(III)、Fe(II)、Ca(II) はそれぞれ異なった傾きを示しており、生成定数の小さい元素については副反応が予想される。

3. 3 CMA 樹脂を充填したカラムによるテルビウムの分離と濃縮

Fig. 2 の結果から Fe(III) と Tb(III) は分離が可能と思われる。また pH3 付近でも Tb(III)、Fe(II)、Al(III) および Ca(II) との分配比に差があり、適当な条件での分離の可能性を示している。Fig. 2 から pH2.5 で Tb(III) は完全に樹脂に保持されると思われる。

まず Tb(III)、Al(III) および Co(II) の分離について検討した。Tb(III) 10 mg 、Al(III) 10 mg および Co(II) 2.0 mg を分取し、pH を水酸化ナトリウム溶液で pH2.5、3.0、3.5 に調製したのち、適当に希釈した溶液をカラムに通液した。さらに吸着した金属イオンを溶離するため、 0.2 mol dm^{-3} の塩酸を通液した。溶出液は 10 cm^3 づつ分画し、pH とそれぞれの元素の濃度を測定した。pH2.5 では、Tb(III) の溶出が認められた。溶出液の pH はしだいに低下し、その後回復するが pH2 付近まで

Fig. 2 Distribution coefficient of metal ions between the aqueous phase and the CMA resin.

低下した場合に Tb (Ⅲ) の溶出が検出された。モノクロル酢酸と塩酸の緩衝溶液を用いて実験を繰り返したが、pHの低下を防ぐことはできなかった。Tb(Ⅲ)は pH3.0以上の溶液からはほとんど溶出しない。しかし、この pH 条件では、Al(Ⅲ)も保持され、Tb(Ⅲ)と Al(Ⅲ)を分離することは困難であった。また、この条件で Co(Ⅱ)はまったく溶出しなかった。0.2 mol dm⁻³塩酸を溶離液とした場合には、上記の金属イオンはほぼ同時に溶出した。以上の結果から、テルビウムを完全に分離、回収することはカラム操作のみでは困難であるが、Fe(Ⅲ)の分離と目的成分の予備濃縮には適している。

例えば、廃棄物粉末試料 5g を 2 mol dm⁻³塩酸 50cm³に溶解し、pH3.5に調整した溶液をキレート樹脂カラムによる処理した。試料溶液をキレート樹脂カラムに通液した後、0.2 mol dm⁻³塩酸溶液と 2 mol dm⁻³塩酸溶液で金属イオンを溶離した場合の溶離曲線を Fig. 3に示す。Tb(Ⅲ)、Al(Ⅲ)、Co(Ⅱ)は、0.2 mol dm⁻³塩酸溶液の通液で同時に溶出したが、Fe(Ⅲ)は 2 mol dm⁻³塩酸溶液の通液で、はじめて溶出した。Tb(Ⅲ)と同時に溶出した

Fig.3 Elution curves of the waste sample.

微量の鉄は、Fe(Ⅱ)であった。0.2 mol dm⁻³塩酸 流出液 100cm³を回収し、各イオンの濃度を測定して回収率を求めた。結果を Table 4に示す。テルビウムの含有量は原料で 0.1 wt %であったが、希塩酸で選択的に溶解した結果、溶解成分にたいして 36.1 wt %に濃縮され、さらにカラム分離することにより 70.3 wt %に濃縮された。また、カラム分離操作によるテルビウムの回収率は 89.7 wt %であった。

3. 4 しゅう酸による沈殿分離

しゅう酸は多くの金属と安定な錯体を生成し、錯イオンとして溶解するものが多いが、希土類元素のしゅう酸塩は、溶解度が小さく、沈殿分離に応用されている。本実験においても常法に従い、Tb(Ⅲ)をしゅう酸塩として沈殿分離することを試みた。すなわち、キレート樹脂によりあらかじめ分離濃縮した溶液から、Tb(Ⅲ)を回収する手法として沈殿法を適用した。実験条件は共存する元素のしゅう酸塩の溶解度積^{11), 12)}の比較から設定した。しゅう酸テルビウムについては、溶解度積の値が得られなかったので、他の希土類金属塩の平均値 2.0 × 10⁻²⁸を採用した。これらの値は相互に類似しており、テルビウムも同等の値として差し

Table 4 Recovery of metals by the column operation

Element	Content of sample solution (mg)	Content of effluent (mg)	recovery (wt%)
Tb	4.96	4.45	89.7
Fe	3.56	0.46	12.9
Al	2.81	1.17	41.6
Co	0.082	0.036	43.9
Cr	0.24	0.046	19.2
Si	1.45	0.016	1.1
Ca	0.57	0.11	19.3
Ti	0.069	0.042	60.9

Sample: 5g

つかえないものと思われる。

しゅう酸はつぎのように解離する。

これより酸解離定数は次式で表される。

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} \quad (9)$$

(8), (9)式より, しゅう酸イオンの濃度は

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{SK_1K_2}{([\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2)} \quad (10)$$

(10)式で表される。ここでSはしゅう酸の濃度, K_1 , K_2 はしゅう酸の酸解離定数¹³⁾でそれぞれ, $K_1 = 6.31 \times 10^{-2}$, $K_2 = 5.01 \times 10^{-5}$ である。沈殿に必要なしゅう酸イオンの濃度から添加するしゅう

酸の量とpHを容易に選択するために, あらかじめしゅう酸の溶解濃度とpHの関係を計算し, グラフ化した。しゅう酸の初濃度が 0.08 mol dm^{-3} , 0.12 mol dm^{-3} , 0.24 mol dm^{-3} , 0.4 mol dm^{-3} の場合の結果を Fig. 4 に示した。

樹脂カラムから 0.2 mol dm^{-3} 塩酸で溶出する成分のうち, しゅう酸で沈殿する金属イオンは, Tb(III), Co(II), Fe(II), Ca(II)である。Ca(II)は樹脂を pH3.5 の塩酸で洗浄するだけでほぼ除去できたので, その他のイオンについて沈殿条件を検討した。前述のように粉末試料 5g を溶解し, pH3.5 に調整した試料溶液を樹脂カラムに供給し, pH3.5 の塩酸で洗浄した後, 0.2 mol dm^{-3} 塩酸溶液で溶離した。溶出液を 100 ml 回収し, pH調整後 200 ml にした場合の Tb(III), Co(II), Fe(II)の濃度は, それぞれ, $1.61 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $6.11 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, $4.07 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ となった。これらのしゅう酸塩の溶解度を計算したところ, Fig. 5 の実線のような結果が得られた。この図から, 沈殿後の残留テルビウム濃度が初期濃度の 1/1000 以下になり, 鉄, コバルトが共沈しな

Fig. 4 Plot of logarithmic concentration of oxalate ion vs. pH.

Fig. 5 Logarithmic solubility diagram for the oxalate complexes.

Table 5 Impurities in the recovered terbium oxide

Element	(wt%)
Fe ₂ O ₃	0.014
Co ₃ O ₄	0.008
CaO	0.037
SiO ₂	0.073
NaO	0.144
Total	0.276

Al, Cr, Ti: not detected
Sample: 70g

いしゅう酸イオンの濃度を見積った。添加するしゅう酸の濃度を0.12 mol dm⁻³とした場合、pH1.0付近が適当である。この条件で一夜放置してテルビウムを沈殿させ、生成した沈殿をろ過後900℃で灰化して酸化テルビウムを得た。得られた酸化物は、Tb₂O₃に相当するX線回折図を与えた。

回収されるテルビウムの純度を測定するため、試料の量を増加させて実験を繰り返した。70gの試料を溶解、カラム処理して、テルビウム、鉄、コバルト、カルシウムをそれぞれ1.26 × 10⁻³ mol dm⁻³、1.09 × 10⁻³ mol dm⁻³、2.15 × 10⁻⁴ mol dm⁻³、2.25 × 10⁻⁶ mol dm⁻³を含む溶液500 cm³を得た。これらの濃度としゅう酸イオンの関係をFig. 5に点線で示す。図から、この溶液に15gのしゅう酸(0.18 mol dm⁻³)を加えpHを0.6に調整してテルビウムを沈殿させた。沈殿は900℃で灰化し、収量を求めた。これを塩酸に溶解し不純物の濃度を計算して純度を求めた。ただし不純物は酸化物として計算した。結果をTable 5に示す。一回の操作で純度99.7%の酸化テルビウム(Tb₄O₇)を回収できた。この場合のテルビウムの回収率は88.9%であった。

4 結 言

CMA樹脂のカラム分離では、金属イオンが樹脂の錯形成基と結合して樹脂相に選択的に保持され

る。また、溶離液には塩酸などの単純な酸が使用できるため、その後の回収操作が簡単になる。しかし、分配係数が類似する金属イオンの分離では、溶出液のpHが変動するため、狭いpH範囲を制御して分離することは困難であった。本法を、目的成分の予備濃縮と、溶液の組成を単純にする前処理に使用することにより、テルビウムを高純度で回収することが可能となった。光磁気ディスク製造工程から出る廃棄物にはテルビウムが0.1%含まれているが、CMA樹脂カラム分離による予備濃縮としゅう酸による沈殿分離により99.7%の純度で酸化テルビウムが回収できた。

文 献

- 1) 日本工業技術振興協会編, “レアメタル事典”, フジテクノシステム, (1991), p.10.
- 2) 越村英夫, 東京都工業技術センター技術報告, 16, 113 (1987).
- 3) 越村英夫, 東京都工業技術センター研究報告, 17, 83 (1988).
- 4) 越村英夫, 資源処理技術, 36, 20, (1989).
- 5) N. E. Topp, 塩川二郎, 足立吟也, 訳 “希土類元素の化学”, 化学同人, (1984), p.23.
- 6) M. Kanesato, T. Yokoyama and T. M. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 3451 (1989).
- 7) 鈴木敏重, 日本イオン交換学会誌, 1, 2 (1990).
- 8) T. M. Suzuki, H. Matsunaga, *Trends in Inorg. Chem.*, 2, 33 (1991).
- 9) 東北工業技術試験所 “レアメタルの高度分離・精製技術の研究開発研究成果報告書”, (1990), p.72.
- 10) T. M. Suzuki, T. Yokoyama, H. Matsunaga and T. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 865, (1986).
- 11) S. Kotrly, “Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry”, Ellis Horwood Ltd., (1985), p.212.
- 12) H. Freiser, Q. Fernand, “Ionic Equilibria in Analytical Chemistry”, John Wiley & Sons Inc. (1963), p.298.
- 13) H. Freiser, Q. Fernand, “Ionic Equilibria in Analytical Chemistry”, John wiely & Sons Inc., (1963), p.300.

**Concentration and Recovery of Terbium from Waste Material
by Use of Chelating Resin Functionalized with
Diethylentriamine-Polyacetic Acids**

Setsu Kobayashi , Yoshiko Imai , Naohiro Satou ,
Asao Nakatsuka and Toshishige Suzuki*

Miyagi Prefectural Institute of Technology 8-7-20, Nagamachi, Taihaku-ku, Sendai 982

*Government Industrial Research Institute, Tohoku 4-2-1, Nigatake, Miyagino-ku, Sendai 983

(Accepted Aug. 17, 1992)

Summary

Terbium contained in the industrial waste sample was recovered by use of the chelating resin functionalized with diethylentriamine-polyacetic acids type ligand (CMA resin). 2 mole dm^{-3} HCl solution made almost perfect dissolution of terbium from the waste sample. The chelating resin column was applied to separate terbium from the leaching solution at pH 3.5: The sample solution was passed through the column and then the retained metals were released from the column by elution with 0.2 mol dm^{-3} HCl. Terbium (III) was concentrated

from 0.1 wt% to 70.3 wt% by the column operation, but the separation of terbium (III) from Co (II) and Fe (II) was not successful due to the mutual similarity of the distribution coefficients.

Oxalic acid was added to the eluate and pH of the solution was adjusted to modulate the oxalic ion concentration. Terbium oxalate free from Co (II) and Fe (II) could be precipitated. Upon calcination of the oxalate, terbium oxide was recovered as 99.7% purity.