

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-119914
(P2017-119914A)

(43) 公開日 平成29年7月6日(2017.7.6)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 2 2 B 5/12 (2006.01)	C 2 2 B 5/12	4 D 0 0 4
C 2 2 B 58/00 (2006.01)	C 2 2 B 58/00	4 K 0 0 1
C 2 2 B 41/00 (2006.01)	C 2 2 B 41/00	
C 2 2 B 26/10 (2006.01)	C 2 2 B 26/10	
B 0 9 B 3/00 (2006.01)	B 0 9 B 3/00 3 0 4 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 33 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-249502 (P2016-249502)
 (22) 出願日 平成28年12月22日 (2016.12.22)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-253386 (P2015-253386)
 (32) 優先日 平成27年12月25日 (2015.12.25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 502340996
 学校法人法政大学
 東京都千代田区富士見二丁目17番1号
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト
 (74) 代理人 100116403
 弁理士 前川 純一
 (74) 代理人 100135633
 弁理士 二宮 浩康
 (74) 代理人 100162880
 弁理士 上島 類
 (72) 発明者 明石 孝也
 東京都千代田区富士見二丁目17番1号
 学校法人法政大学内

最終頁に続く

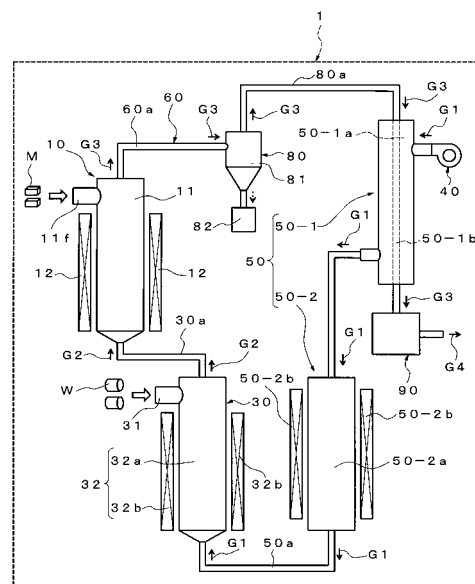
(54) 【発明の名称】 金属化合物濃縮装置

(57) 【要約】

【課題】 環境負荷を小さくしてレアメタルを濃縮することができ、簡単な装置構成で実用化に適した金属化合物濃縮装置を提供する。

【解決手段】 金属化合物濃縮装置 1 は、ガリウムを第 1 金属含有率で含有する第 1 固体金属化合物の混合物 M 中の上記第 1 固体金属化合物を還元して気体金属化合物とすると共に、上記気体金属化合物を酸化して第 2 固体金属化合物として該第 2 固体金属化合物を上記第 1 金属含有率より高い第 2 金属含有率で捕集する反応炉 10 と、上記第 1 固体金属化合物を還元する還元ガスを生成して反応炉 10 に供給する還元ガス生成手段 30 と、上記還元ガス G 2 を生成するための酸素含有ガス G 1 を還元ガス生成手段 30 に供給する酸素含有ガス供給手段 40 と、酸素含有ガス G 1 を加熱するガス加熱手段 50 とを備える。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

レアメタルを含有する金属化合物を濃縮する金属化合物濃縮装置であって、
ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、テルル、及びセシウムからなる群から選択された金属を第 1 金属含有率で含有する第 1 固体金属化合物の混合物中の前記第 1 固体金属化合物を還元して気体金属化合物とすると共に、前記気体金属化合物を酸化して第 2 固体金属化合物として該第 2 固体金属化合物を前記第 1 金属含有率より高い第 2 金属含有率で捕集する反応炉と、

前記第 1 固体金属化合物を還元する還元ガスを生成して前記反応炉に供給する還元ガス生成手段と、

前記還元ガスを生成するための酸素含有ガスを前記還元ガス生成手段に供給する酸素含有ガス供給手段と、

前記酸素含有ガスを加熱するガス加熱手段と、
を備えることを特徴とする金属化合物濃縮装置。

【請求項 2】

前記反応炉は、

前記第 1 固体金属化合物を内部空間で反応させるための反応管と、

前記反応管を加熱する加熱部と、

前記反応管内の下部に設けられ、前記第 1 固体金属化合物を保持する保持部と、

前記保持部の下部に設けられ、前記還元ガス生成手段から供給される前記還元ガスを前記保持部に導入するための導入口と、

前記保持部の上方に設けられ、前記還元ガスを前記保持部に導入する圧力によって前記第 1 固体金属化合物を流動させる流動床部と、

前記流動床部に位置し、前記第 2 固体金属化合物を捕集する少なくとも 1 つの捕集部と

、
前記少なくとも 1 つの捕集部の上方に設けられ、前記反応炉内で生成された副成ガスを前記反応管内から外部に排出するための排出口と、を有することを特徴する、請求項 1 記載の金属化合物濃縮装置。

【請求項 3】

前記少なくとも 1 つの捕集部が、前記反応管の内部空間を画定する側壁の一部であることを特徴とする、請求項 2 記載の金属化合物濃縮装置。

【請求項 4】

前記反応炉は、前記反応管の上部に配置された蓋部を備え、

前記少なくとも 1 つの捕集部が、前記蓋部で構成される天井壁であることを特徴とする、請求項 2 記載の金属化合物濃縮装置。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 つの捕集部が、前記内部空間内に保持され且つ前記第 2 固体金属化合物からなる種結晶材料であることを特徴とする、請求項 2 記載の金属化合物濃縮装置。

【請求項 6】

前記反応炉は、前記反応管内の酸素分圧を制御する酸素分圧制御部を更に有することを特徴とする、請求項 2 記載の金属化合物濃縮装置。

【請求項 7】

前記酸素分圧制御部は、前記第 1 固体金属化合物の還元によって得られる前記気体金属化合物の蒸気圧が最大値となるように、前記反応管内の酸素分圧を調整することを特徴とする、請求項 6 記載の金属化合物濃縮装置。

【請求項 8】

前記反応炉内で生成された副成ガスを排出するガス排出手段と、

前記ガス排出手段に設けられ、前記第 2 固体金属化合物を回収する回収手段と、を更に備えることを特徴とする、請求項 1 記載の金属化合物濃縮装置。

【請求項 9】

10

20

30

40

50

前記還元ガス生成手段は、
炭素源含有材料を供給するための供給部と、
前記炭素源含有材料を酸化して前記還元ガスを生成する生成部と、を有することを特徴とする、請求項 1 記載の金属化合物濃縮装置。

【請求項 1 0】

前記生成部に供給される前記炭素源含有材料は、廃棄樹脂を含むことを特徴とする、請求項 9 記載の金属化合物濃縮装置。

【請求項 1 1】

前記生成部に供給される前記炭素源含有材料は、酸化触媒を含むことを特徴とする、請求項 9 記載の金属化合物濃縮装置。

10

【請求項 1 2】

前記ガス加熱手段は、前記酸素含有ガス供給手段に接続された第 1 流路及び前記ガス排出手段に接続された第 2 流路を有する熱交換器であり、

前記第 1 流路内の前記酸素含有ガスが、前記第 2 流路内の前記副成ガスによって加熱されることを特徴とする、請求項 8 記載の金属化合物濃縮装置。

【請求項 1 3】

前記ガス排出手段に設けられ、前記反応炉内を減圧する減圧手段を更に備えることを特徴とする、請求項 8 記載の金属化合物濃縮装置。

【請求項 1 4】

レアメタルを含有する金属化合物を濃縮する金属化合物濃縮装置であって、

20

ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、テルル、及びセシウムからなる群から選択された金属を第 1 金属含有率で含有する第 1 固体金属化合物の混合物中の前記第 1 固体金属化合物を還元して気体金属化合物とすると共に、前記気体金属化合物を酸化して第 2 固体金属化合物として該第 2 固体金属化合物を前記第 1 金属含有率より高い第 2 金属含有率で捕集する反応炉と、

前記第 1 固体金属化合物を還元する還元ガスを前記反応炉に供給する還元ガス供給手段と、を備え、

前記還元ガス供給手段は、

前記還元ガスの温度を制御する還元ガス温度制御部と、

前記還元ガスに含有される酸素分圧を制御する酸素分圧制御部と、

30

を有することを特徴とする、金属化合物濃縮装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属化合物の濃縮装置に関し、特に原料に含まれるレアメタル等の金属化合物を濃縮して回収する金属化合物濃縮装置に関する。

【背景技術】

【0002】

レアメタルは、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、テルル、セシウム等の希少な非鉄金属であり、鉄、アルミニウム、銅、鉛、亜鉛などのベースメタルとレアメタルの合金、あるいはレアメタル自体が特殊な特性を有するため、産業界において新たな構造材料や機能材料として使用されている。

40

【0003】

例えば、レアメタルのうちの一つであるガリウムは、CIGS 型薄膜太陽光発電パネルや発光ダイオード(LED)などに用いられる重要な元素である。ガリウムは、地殻中に広く分布しているが、ガリウムをリッチに含有する鉱石は存在しない。そこで、工業的には、湿式冶金として代表的なパイヤー法を用いてガリウムを濃縮し、所定濃度のガリウムを得るのが一般的である。

【0004】

パイヤー液からガリウムを得る方法としては、例えば、パイヤー液に二酸化炭素を吹き

50

込むことによってガリウムとアルミニウムを共沈させてガリウムの濃縮物を得て、これを水酸化ナトリウムに溶解、電解することによりガリウムを得る方法や、水銀電極を用いて直接パイヤー液を電解してアマルガムとして得る方法などが知られている。

【0005】

ここで近年、機能材料の需要増加や海外におけるレアメタルの輸出規制などにより、レアメタルの日本国への供給量や価格が変動し、日本国内でレアメタルを使用する事業者に対してレアメタルの安定供給ができないといった現象が生じている。また、日本国以外のレアメタル需要国においても同様の問題が生じる懸念がある。よって、各レアメタル需要国内で、国内産鉱石のみならず、レアメタルを使用した製品等からレアメタルを分離、回収できれば、国内需要に対してレアメタルを安定的に供給することが可能になると見込まれる。

10

【0006】

しかしながら、上記の様な湿式法では廃液が生じるため、湿式法を採用する回収装置を実用化した場合、多量の廃液が生じてその廃液処理を行う必要があることから、湿式法の回収装置を実用化することは現実的でなく、レアメタルの安定供給を実現できない。そこで、環境負荷の小さい乾式法にて、ガリウムなどの金属化合物を濃縮する回収装置が提案されている。

【0007】

乾式法を採用する回収装置として、例えば、GaAs半導体廃棄物などの廃棄物を真空中で加熱して蒸発させ、この廃棄物蒸気を所定範囲の適温に保持された還元層に導入して還元を行い、還元層の温度制御により廃棄物蒸気中のGa酸化物を還元して生成されるガリウムを還元層表面にトラップし、上記廃棄物蒸気中の砒素酸化物を還元して生成される砒素蒸気のみを回収部で回収する装置がある（特許文献1）。

20

【0008】

また、反応器内でのハロゲン化金属粒子（塩化チタンなど）群を浮遊させ、生成される金属の融点未満の温度で且つその温度における還元剤金属及び還元剤金属ハロゲン化物（マグネシウムなど）のいずれの蒸気圧よりも低い圧力で、ハロゲン化金属粒子を反応核として金属粒子の表面でハロゲン化金属の還元反応を進行させて金属粒子表面に生成金属を固着生長させ、生成金属が固着生長した金属粒子を反応器から連続的に取り出す方法がある（特許文献2）。

30

【0009】

また、高蒸気圧金属および低蒸気圧金属（鉄、鉛、亜鉛など）の酸化物を含む金属源を還元剤と共に加熱して還元反応を起こし、低蒸気圧金属酸化物から還元分離した低蒸気圧金属を回収すると共に、高蒸気圧金属酸化物から分離した高蒸気圧金属を含む蒸気をキャリアガスとともに排ガスとして取出し、該排ガスを銅などの金属あるいはセラミックからなる凝縮用担体と接触させて、高蒸気圧金属蒸気を凝縮して回収する装置がある（特許文献3）。

【0010】

しかしながら、上記特許文献1では、GaAs半導体廃棄物から、廃棄物蒸気中の砒素酸化物を還元して生成される砒素を回収する構成を開示しており、特定のレアメタルを濃縮する構成とは基本的概念が異なる。

40

【0011】

上記特許文献2では、塩化チタンなどのハロゲン化金属とマグネシウムなどの還元剤金属との相互反応により、金属粒子表面に生成金属を固着生長させてハロゲン化金属を回収する構成を開示しており、特定のレアメタルを濃縮する構成を開示していない。

【0012】

上記特許文献3は、蒸気圧の異なる複数の金属酸化物を含む金属源を加熱して、鉄などの低蒸気圧金属を溶融物として回収し、亜鉛などの高蒸気圧金属を蒸気として回収する構成である。すなわち、鉄、鉛、亜鉛等の酸化物を含む金属源から各金属を分離回収する構成であり、特許文献1同様、特定のレアメタルを濃縮する構成を開示していない。

50

【 0 0 1 3 】

そこで本発明者は、ガリウムなどの特定のレアメタルである金属の酸化物を第1含有率で含有する混合物中の第1固体金属化合物を還元して気体金属化合物とし、該気体金属化合物を酸化して第2固体金属化合物として該第2固体金属化合物を前記第1含有率より高い第2含有率で濃縮する乾式の濃縮方法を見出した(特許文献4)。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 4 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 3 - 1 6 0 8 2 4 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開昭 6 4 - 1 5 3 3 4 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開平 1 1 - 2 9 3 3 5 2 号 公 報

【 特許文献 4 】 国際公開第 2 0 1 4 / 0 3 4 9 2 5 号

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 5 】

しかしながら、上述したように、上記特許文献1~3のいずれも、環境負荷を小さくして鉱石や使用済み電気・電子機器等から特定のレアメタルを濃縮することができる装置を開示していない。また、上記特許文献4は、特定のレアメタルの濃縮方法を概念的に開示するものの、実用化に適したレアメタルの乾式濃縮装置の具体的な構成を開示していない。殊に近年、LED素子を搭載する使用済み電気・電子機器からガリウムなどのレアメタルを分離、回収して新製品に使用するといったリサイクルモデルが鋭意検討されており、このリサイクルモデルを実現するべく、環境負荷の小さいレアメタル濃縮装置の早期実用化が求められている。

【 0 0 1 6 】

本発明の目的は、環境負荷を小さくしてレアメタルを濃縮することができ、簡単な装置構成で実用化に適した金属化合物濃縮装置を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 7 】

上記目的を達成するために、本発明に係る金属化合物濃縮装置は、レアメタルを含有する金属化合物を濃縮する金属化合物濃縮装置であって、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、テルル、及びセシウムからなる群から選択された金属を第1金属含有率で含有する第1固体金属化合物の混合物中の前記第1固体金属化合物を還元して気体金属化合物とすると共に、前記気体金属化合物を酸化して第2固体金属化合物として該第2固体金属化合物を前記第1金属含有率より高い第2金属含有率で捕集する反応炉と、前記第1固体金属化合物を還元する還元ガスを生成して前記反応炉に供給する還元ガス生成手段と、前記還元ガスを生成するための酸素含有ガスを前記還元ガス生成手段に供給する酸素含有ガス供給手段と、前記酸素含有ガスを加熱するガス加熱手段とを備えることを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

前記反応炉は、前記第1固体金属化合物を内部空間で反応させるための反応管と、前記反応管を加熱する加熱部と、前記反応管内の下部に設けられ、前記第1固体金属化合物を保持する保持部と、前記保持部の下部に設けられ、前記還元ガス生成手段から供給される前記還元ガスを前記保持部に導入するための導入口と、前記保持部の上方に設けられ、前記還元ガスを前記保持部に導入する圧力によって前記第1固体金属化合物を流動させる流動床部と、前記流動床部に位置し、前記第2固体金属化合物を捕集する少なくとも1つの捕集部と、前記少なくとも1つの捕集部の上方に設けられ、前記反応炉内で生成された副成ガスを前記反応管内から外部に排出するための排出口とを有する。

【 0 0 1 9 】

前記少なくとも1つの捕集部は、前記反応管の内部空間を画定する側壁の一部である。

【 0 0 2 0 】

また、前記反応炉は、前記反応管の上部に配置された蓋部を備え、前記少なくとも1つ

10

20

30

40

50

の捕集部は、前記蓋部で構成される天井壁である。

【0021】

また、前記少なくとも1つの捕集部は、前記内部空間内に保持され且つ前記第2固体金属化合物からなる種結晶材料である。

【0022】

前記反応炉は、前記反応管内の酸素分圧を制御する酸素分圧制御部を更に有することができる。

【0023】

前記酸素分圧制御部は、前記第1固体金属化合物の還元によって得られる前記気体金属化合物の蒸気圧が最大値となるように、前記反応管内の酸素分圧を調整するのが好ましい。

10

【0024】

前記金属化合物濃縮装置は、前記反応炉内で生成された副成ガスを排出するガス排出手段と、前記ガス排出手段に設けられ、前記第2固体金属化合物を回収する回収手段とを更に備えることができる。

【0025】

前記還元ガス生成手段は、炭素源含有材料を供給するための供給部と、前記炭素源含有材料を酸化して前記還元ガスを生成する生成部とを有する。

【0026】

前記生成部に供給される前記炭素源含有材料は、廃棄樹脂を含むのが好ましく、また、酸化触媒を含んでいてもよい。

20

【0027】

前記ガス加熱手段は、前記酸素含有ガス供給手段に接続された第1流路及び前記ガス排出手段に接続された第2流路を有する熱交換器であり、前記第1流路内の前記酸素含有ガスが、前記第2流路内の前記副成ガスによって加熱されてもよい。

【0028】

また、前記金属化合物濃縮装置は、前記ガス排出手段に設けられ且つ前記反応炉内を減圧する減圧手段を更に備えることができる。

【0029】

上記目的を達成するために、本発明に係る金属化合物濃縮装置は、レアメタルを含有する金属化合物を濃縮する金属化合物濃縮装置であって、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、テルル、及びセシウムからなる群から選択された金属を第1金属含有率で含有する第1固体金属化合物の混合物中の前記第1固体金属化合物を還元して気体金属化合物とすると共に、前記気体金属化合物を酸化して第2固体金属化合物として該第2固体金属化合物を前記第1金属含有率より高い第2金属含有率で捕集する反応炉と、前記第1固体金属化合物を還元する還元ガスを前記反応炉に供給する還元ガス供給手段とを備え、前記還元ガス供給手段は、前記還元ガスの温度を制御する還元ガス温度制御部と、前記還元ガスに含有される酸素分圧を制御する酸素分圧制御部とを有することを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0030】

本発明によれば、酸素含有ガス供給手段が、還元ガスを生成するための酸素含有ガスを前記還元ガス生成手段に供給し、還元ガス生成手段が、第1固体金属化合物を還元する還元ガスを生成して前記反応炉に供給する。また、反応炉が、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、テルル、及びセシウムからなる群から選択された金属を第1金属含有率で含有する第1固体金属化合物の混合物中の第1固体金属化合物を還元して気体金属化合物とすると共に、上記気体金属化合物を酸化して第2固体金属化合物として該第2固体金属化合物を上記第1金属含有率より高い第2金属含有率で捕集する。このように、本発明に係る装置構成によれば、上記群から選択された金属を乾式法で濃縮して捕集することができるため、廃液が生じず、環境負荷が小さく、煩雑な廃液処理を要しない。また、廃液処理用の構成を有さない簡単な装置構成で上記金属を濃縮することができ、実用化に適した金属

40

50

化合物濃縮装置を提供することができる。更に、混合物中における第1固体金属化合物の含有量が5質量%以下程度の低含有率の混合物を原料として、当該混合物に含有されるガリウムなどのレアメタルを濃縮することができるため、原料の選択肢が格段に広がり、鉱石のみならず、様々な分野で使用されるレアメタル含有廃材などを原料として使用することができる。また、本金属化合物濃縮装置で得られた第2固体金属化合物に含まれるレアメタルをリサイクルすることにより、レアメタルの国内採掘量や輸入量の影響を小さくして、国内需要に対してレアメタルを安定的に供給することが可能となる。

【0031】

また、本発明によれば、還元ガス供給手段が、還元ガスの温度を制御すると共に該還元ガスに含有される酸素分圧を制御し、所定温度及び所定酸素分圧を有する還元ガスを反応炉に供給する。そして、反応炉が、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、テルル、及びセシウムからなる群から選択された金属を第1金属含有率で含有する第1固体金属化合物の混合物中の第1固体金属化合物を還元して気体金属化合物とすると共に、上記気体金属化合物を酸化して第2固体金属化合物として該第2固体金属化合物を上記第1金属含有率より高い第2金属含有率で捕集する。よって、第1実施形態よりも簡単な装置構成で第1実施形態と同様の効果を奏することができると共に、第2固体金属化合物の第2金属含有率を高めることができ、第2固体金属化合物の収率を向上することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明の第1実施形態に係る金属化合物濃縮装置の構成を概略的に示す図である。

20

【図2】図1における反応炉の構成を示す断面図である。

【図3】図1における反応炉の捕集部及び回収装置の構成を示す断面図である。

【図4】図1の金属化合物濃縮装置で濃縮されるガリウム種蒸気圧の酸素分圧依存性を説明するグラフである。

【図5】反応管内における貫通孔上端部から捕集部までの高さを説明する図である。

【図6】反応管内における貫通孔上端部から捕集部までの高さ、と、固体酸化ガリウムの収率との関係を示すグラフである。

【図7】炉内温度を一定としたときの反応管内の高さ方向に沿う温度分布を示すグラフである。

30

【図8】反応炉に供給される還元ガスの一例である窒素ガスと、固体酸化ガリウムの収率との関係を示す図である。

【図9】反応炉における炉内温度と、固体酸化ガリウムの収率との関係を示す図である。

【図10】炉内温度を一定としたときの捕集部の温度と収率の関係を示すグラフである。

【図11】図2の反応炉の第1変形例を示す断面図である。

【図12】図2の反応炉の第2変形例を示す断面図である。

【図13】本発明の第2実施形態に係る金属化合物濃縮装置の構成を概略的に示す図である。

【図14】本発明の第3実施形態に係る金属化合物濃縮装置の構成を概略的に示す図である。

40

【図15】本発明の第4実施形態に係る金属化合物濃縮装置の構成を概略的に示す図である。

【図16】図15の金属化合物凝縮装置の変形例を示す図である。

【図17】図1の金属化合物濃縮装置を使用して実現されるレアメタルのリサイクルモデルを説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【0033】

以下、本発明の実施形態を図面を参照しながら詳細に説明する。

< 金属化合物濃縮装置の構成 >

図1は、本発明の第1実施形態に係る金属化合物濃縮装置の構成を概略的に示す図であ

50

る。図1の装置構成はその一例を示すものであり、本発明に係る金属化合物濃縮装置が適用される構成は、図1のものに限られない。

【0034】

図1の金属化合物濃縮装置1は、レアメタルを含有する金属酸化物を乾式法で濃縮する装置であり、反応炉10を基準として、該反応炉の上流側に、酸素含有ガス供給手段40、ガス加熱手段50及び還元ガス生成手段30が配置され、反応炉10の下流側に、ガス排出手段60、回収手段80及び浄化手段90が配設されている。

【0035】

具体的には、金属化合物濃縮装置1は、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、ゲルマニウム(Ge)、テルル(Te)、及びセシウム(Cs)からなる群から選択された金属(以下、単に「レアメタル」ともいう)を第1金属含有率で含有する第1固体金属化合物の混合物M中の上記第1固体金属化合物を還元して気体金属化合物とすると共に、上記気体金属化合物を酸化して第2固体金属化合物として該第2固体金属化合物を上記第1金属含有率より高い第2金属含有率で捕集する反応炉10と、上記第1固体金属化合物を還元する還元ガスG2を生成して反応炉10に供給する還元ガス生成手段30と、還元ガスG2を生成するための酸素含有ガスG1を還元ガス生成手段30に供給する酸素含有ガス供給手段40と、酸素含有ガスG1を加熱するガス加熱手段50と、反応炉10内で生成された副成ガスG3を排出するガス排出手段60と、ガス排出手段60の下流に配置され、上記第2固体金属化合物を回収する回収手段80と、回収手段80の下流に配置され、上記副成ガスG3を浄化する浄化手段90とを備える。

10

20

【0036】

反応炉10は、図2に示すように、第1固体金属化合物を内部空間で反応させるための反応管11と、反応管11を加熱する加熱部12と、反応管11内の下部に設けられ、第1固体金属化合物を保持する保持部13と、保持部13の下部に設けられ、還元ガス生成手段30から供給される還元ガスG2を、反応管11の下部から保持部13に導入するための導入口14と、保持部13の上方に設けられ、還元ガスG2を保持部13に供給する圧力によって上記第1固体金属化合物を流動させる流動床部15と、流動床部15の上部に位置し、上記第2固体金属化合物を捕集する捕集部16-1と、捕集部16-1の上方に設けられ、副成ガスG3を反応管11内から外部に排出するための排出口17とを有する。

30

【0037】

反応管11は、内管11aと、内管11aを支持する支持管11bと、内管11a及び支持管11bの双方を内部に収容する外管11cと、外管11cの下端開口を閉塞する閉塞部11dと、外管11cの上端開口を閉塞する閉塞部11eと、外管11cに設けられ、混合物Mを内管11a内に供給するための供給部11fとを有している。混合物Mとは、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、テルル、及びセシウムからなる群から選択された金属を第1金属含有率で含有する第1固体金属化合物を含む材料である。

【0038】

内管11aは、一端が閉塞された管状体からなり、管状部11a-1と、管状部11a-1の内周面11a-2と、管状部11a-1と一体で設けられた底部11a-3と、底部11a-3に設けられた貫通孔11a-4とを有する。内管11aは、アルミニウム、マグネシウム、ジルコニア、石英などの酸化物を主成分とするセラミックからなる。管状部11a-1及び底部11a-3で画定される内部空間のうち、底部11a-3側の内部空間が保持部13をなし、保持部13の直上に位置する内部空間が流動床部15をなす。

40

【0039】

支持管11bは、内管11aと閉塞部11dとの間に介設されており、内管11aを外管11c内で高さ方向に位置決めすると共に、導入部14と内管11aとを連通する。支持管11bは、アルミニウム、マグネシウム、ジルコニア、石英などの酸化物を主成分とするセラミックからなる。外管11cは、上下両端が開口した管状体からなり、アルミニウム、マグネシウム、ジルコニア、石英などの酸化物を主成分とするセラミックからなる

50

。

【0040】

閉塞部11dは、上下方向に貫通した貫通孔11d-1を有しており、貫通孔11d-1が、ガス生成手段30のガス導入管30aに接続されている。この貫通孔11d-1の上端が、上述した導入口14をなしている。

【0041】

閉塞部11eは、上下方向に貫通した貫通孔11e-1を有しており、貫通孔11e-1は、還元ガス排出手段60のガス排出管60aに接続されている。この貫通孔11e-1の下端が、上述した排出口17をなしている。

【0042】

供給部11fは、例えば外部から内管11b内に混合物Mを供給するための供給管であり、該供給管の端部には、外管11c内を密閉するための蓋部11gが取り付けられている。供給部11fは、混合物Mを搬送する搬送手段と、炉内の密閉状態を維持するためのゲート部とを有していてもよい。

【0043】

加熱部12は、炉体12aと、炉体12a内に取り付けられたヒータ12bとを有する。炉体12aは、セラミックを主成分とする断熱材を有し、炉体12aの内部空間と外部とを断熱する。ヒータ12bは、例えば、鉄-クロム系(Fe-Cr)やニッケル-クロム系(Ni-Cr)等の合金発熱体や、モリブデン(Mo)やタングステン(W)等の単体金属発熱体、あるいは炭化珪素(SiC)等の非金属発熱体からなる。加熱部12は、熱電対などの温度検出部と、該温度検出部の検出温度に基づいてヒータ12bの発熱量を制御する制御部とを有してもよく、この場合、炉体12a内の温度制御を行うことで反応管11内の温度を調整する。

【0044】

保持部13は、レアメタルを第1金属含有率で含有する第1固体金属化合物の混合物Mを保持する。混合物Mとは、例えば、使用済み電気・電子機器を分解して得られたレアメタル含有廃材や、鉱石である。ガス導入前あるいは加熱初期段階では、底部11a-3に設けられた貫通孔11a-4にパラフィルムからなる栓部材を嵌入してもよい。これにより、保持部13内の混合物Mが貫通孔11a-4から落下するのを防止することができる。

。

【0045】

流動床部15は、還元ガスG2を保持部13に供給する圧力によって、上記混合物Mに含有される第1固体金属化合物からなる粒子が流動する空間である。このとき、流動床部15内には図2に示すようなループ状の流動経路Lが形成される。また、流動床部15では、流動粒子を構成する第1固体金属化合物が還元反応によって気体金属化合物に変化し、更に、該気体金属化合物が酸化反応によって第2固体金属化合物に変化する。

【0046】

捕集部16-1は、反応管11の内部空間を画定する側壁の一部である。具体的には、捕集部16-1は、反応管11における管状部11a-1の内周面11a-2のうち、流動床部15の上部に位置する領域である。捕集部16-1は、上記気体金属化合物が酸化することで得られる第2固体金属化合物を、第1金属含有率よりも高い第2金属含有率で捕集する。流動床部15では、上述のようにレアメタルの気体金属化合物が酸化反応によって第2固体金属化合物に変化し、この酸化反応により、内管11aの内周面11a-2に第2固体金属化合物が付着し、第2固体金属化合物が捕集される。

【0047】

酸素含有ガス供給手段40は(図1)、例えば酸素含有ガスG1を所定流量でガス加熱手段50に供給する。酸素含有ガス供給手段40によって供給される酸素含有ガスG1は、例えば空気などの酸素含有窒素ガスである。酸素含有ガス供給手段40は、空気を供給するブローであってもよいし、あるいは、窒素ガス発生手段とファンとを有し、窒素と空気の混合ガス、或いは1ppm~1%程度の不純物酸素を含む窒素ガスをガス加熱手段5

10

20

30

40

50

0 に供給してもよい。

【0048】

ガス加熱手段50は、本実施形態では、酸素含有ガス供給手段40に接続された第1流路50-1a及びガス排出手段60に接続された第2流路50-1bを有する熱交換器50-1と、第1流路50-1aから供給される酸素含有ガスG1を所定温度まで加熱して、還元ガス生成手段30に供給する予備加熱部50-2とを有する。

【0049】

熱交換器50-1において、第1流路50-1aには酸素含有ガスG1が流れ、第2流路50-1bには酸素含有ガスG1よりも高温の副成ガスG3が流れる。このとき、第1流路50-1a内の酸素含有ガスG1と第2流路50-1b内の副成ガスG3との間で熱エネルギーの交換がなされ、第1流路50-1a内の酸素含有ガスG1が第2流路50-1b内の副成ガスG3によって加熱されると共に、副成ガスG3が酸素含有ガスG1によって冷却される。

10

【0050】

予備加熱部50-2は、第1流路50-1aと接続されたステンレス管50-2aと、ステンレス管50-2aを加熱する加熱部50-2bとを有しており、第1流路50-1aから供給された酸素含有ガスG1をステンレス管50-2a内で加熱して、加熱した酸素含有ガスG1をガス導入管50aを介して還元ガス生成手段30に供給する。予備加熱部50-2は、熱電対などの温度検出部と、該温度検出部の検出温度に基づいて加熱部50-2bの発熱量を制御する制御部とを有してもよい。この場合、制御部は、ステンレス管50-2a内の温度制御を行うことで、反応炉10に供給する酸素含有ガスG1の温度を調整する。

20

【0051】

還元ガス生成手段30は、炭素源含有材料Wを後述の生成部に供給するための材料供給部31と、炭素源含有材料Wを酸化して還元ガスG2を生成する生成部32とを有する。材料供給部31は、例えば外部から生成部32に炭素源含有材料Wを供給可能な供給路である。

【0052】

生成部32は、例えば予備加熱部50-2と接続された石英管32aと、石英管32aを加熱するヒータ32bとを有する。還元ガス生成手段30と反応炉10とを接続するガス導入管30aには、リボンヒータなどの加熱部が取り付けられている。生成部32は、予備加熱部50-2から供給された酸素含有ガスG1及び材料供給部31から供給された炭素源含有材料Wをヒータ32bで加熱し、炭素の酸化反応によって一酸化炭素を含む還元ガスG2を生成し、ガス導入管30aを介して反応炉10に供給する。

30

【0053】

還元ガス生成手段30に供給される炭素源含有材料Wは、例えば石油系液体燃料、廃棄材木あるいは廃棄樹脂、又はこれらの混合物である。リサイクルの観点から、炭素源含有材料Wは、使用済みの電気・電子機器を分解して得られた廃棄樹脂が好ましい。

また、還元ガス生成手段30で生成される還元ガスG2は、例えば石油系液体燃料の燃焼ガス、廃棄材木の燃焼ガス、あるいは廃棄樹脂の燃焼ガスであり、具体的には、例えば一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO₂)及び窒素(N₂)を含む混合ガスである。

40

炭素源含有材料Wは、酸化触媒を含んでもよい。炭素源含有材料Wに含有される酸化触媒は、例えば、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、銀(Ag)などの貴金属触媒である。この貴金属触媒は、アルミナ(Al₂O₃)などの多孔質酸化物からなる担体に担持された状態で用いられてもよいし、CeO₂-ZrO₂固溶体などの酸化セリウム-酸化ジルコニウム系複合酸化物からなる担体に担持された状態で用いられてもよい。これにより、炭素源含有材料W中の炭素を低温で酸化させることができる。

【0054】

ガス排出手段60は、上流側が反応炉10に接続され且つ下流側が浄化手段90に接続されたガス排出管60aを有しており、反応炉10から排出される副成ガスG3を排出し

50

、熱交換器 50 - 1 を通って浄化手段 90 に供給する。

【0055】

回収手段 80 は、反応炉 10 と熱交換器 50 - 1 とを接続するガス排出管 60 a の経路内に取り付けられている。回収手段 80 は、例えば集塵機である。回収手段 80 は、遠心力によって副成ガス G3 内の第 2 固体金属化合物を分離する遠心分離式の分離部 81 と、分離部 81 の下方に接続され、分離部 81 で分離された第 2 固体金属化合物を回収する回収部 82 とを有する。

【0056】

浄化手段 90 は、ガス排出手段 60 の下流であって且つ熱交換器 50 - 1 の下流に配置されており、回収手段 80 から供給された副成ガス G3 を浄化して、浄化ガス G4 を装置外に排出する。浄化手段 90 は、例えば活性炭であり、副成ガス G3 中の一酸化炭素を活性炭に吸着させることにより、副成ガス G3 中の一酸化炭素を除去する。浄化手段 90 は、副成ガス G3 中の一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC)、窒素酸化物 (NO_x) 等を無害な物質に変換する 1 又は複数種の触媒を有していてもよい。例えば、副成ガス G3 中の一酸化炭素は二酸化炭素に、炭化水素は水と二酸化炭素に、窒素酸化物は窒素にそれぞれ変換される。副成ガス G3 が一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC)、窒素酸化物 (NO_x) 等を含まない場合には、浄化手段 90 を設けなくてもよい。

10

【0057】

< 金属化合物の濃縮方法 >

上記構成の金属化合物濃縮装置 1 では、以下の方法で金属化合物を濃縮する。

20

【0058】

(1 - 1) 第 1 固体金属化合物が第 1 固体ガリウム化合物 (固体窒化ガリウム)、第 2 固体金属化合物が第 2 固体ガリウム化合物 (固体酸化ガリウム) である場合

図 2 において、先ず、反応炉 10 の供給部 11 f から、第 1 固体金属化合物である窒化ガリウムを第 1 金属含有率で含有する混合物 M を投入し、この混合物 M を保持部 13 に収容する。混合物 M がレアメタル含有廃材である場合、例えば窒化ガリウム (GaN) 及び酸化アルミニウム (Al₂O₃) の混合物であり、必要に応じて、更に活性炭 (C) を添加した混合物である。混合物 M が鉱石である場合、第 1 固体ガリウム化合物に加え、二酸化珪素 (SiO₂)、酸化アルミニウム (Al₂O₃)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化カルシウム (CaO)、酸化鉄 (Fe₂O₃) 等を含む混合物である。その後、還元ガス生成手段 30 の材料供給部 31 に炭素源含有材料 W、例えばエポキシ樹脂を投入し、石英管 32 a 内に炭素源含有材料 W を収容する。

30

【0059】

次に、酸素含有ガス供給手段 40 から所定流量で酸素含有ガス G1 を導入し、熱交換器 50 - 1 の第 1 流路 50 - 1 a を介して予備加熱部 50 - 2 に供給する。副成ガス G3 が第 2 流路 50 - 1 b に供給されている場合、第 1 流路 50 - 1 a を流れる酸素含有ガス G1 は、第 2 流路 50 - 1 b を流れる副成ガス G3 によって加熱される。その後、予備加熱部 50 - 2 において、ステンレス管 50 - 2 a を加熱し、該ステンレス管に供給された酸素含有ガス G1 を所定温度、例えば 600 に加熱する。そして、所定温度に加熱された酸素含有ガス G1 をガス導入管 50 a を介して還元ガス生成手段 30 に供給する。

40

【0060】

次いで、還元ガス生成手段 30 における石英管 32 a の管内温度を 500 ~ 700 に加熱し、石英管 32 a 内に収容された炭素源含有材料 W と石英管 32 a に供給された空気とを酸化反応させて、還元ガス G2 (一酸化炭素及び二酸化炭素からなる混合気体を含む) を生成する。そして、還元ガス生成手段 30 で生成された還元ガス G2 をガス導入管 30 a を介して反応炉 10 に供給する。反応炉 10 に供給される還元ガス G2 は、必要に応じて所定量の酸素を含有するように調整される。反応炉 10 に供給された還元ガス G2 は、導入口 14 から反応管 11 に導入され、貫通孔 11 a - 4 を通って反応管 11 内の保持部 13 に供給される。反応管 11 内に供給される還元ガス G2 の流量は、例えば、貫通孔 11 a - 4 の孔径 1.5 mm の場合、0.1 L/min ~ 1.0 L/min である。貫通

50

孔 1 1 a - 4 孔径が 1 . 5 mm よりも大きい場合には、還元ガス G 2 の流量を 1 . 0 L / min よりも大きい値にすることができる。

【 0 0 6 1 】

次に、図 3 に示すように、反応炉 1 0 において、例えば 4 0 0 / h で反応炉 1 0 内を加熱し、1 1 0 0 ~ 1 3 0 0 で 2 時間保持した後、還元ガス生成手段 3 0 から供給された還元ガス G 2 を貫通孔 1 1 a - 4 から内管 1 1 a に導入し、還元ガス G 2 を内管 1 1 a 内で上方に噴き出させる。これにより、内管 1 1 a 内において、貫通孔 1 1 a - 4 近傍の混合物 M が還元ガス G 2 によって上方に吹き上げられると共に、貫通孔 1 1 a - 4 から離れた位置の混合物 M が落下し、混合物 M の上昇と落下が繰り返されることで、保持部 1 3 の直上に流動床部 1 5 が形成される。このとき、内管 1 1 a の長さは、還元ガス G 2 の高流量に対応可能とするため、3 0 cm 以上であるのが好ましい。また、貫通孔 1 1 a - 4 の内径は、還元ガス G 2 の吹き出し量を考慮して、例えば 1 mm ~ 9 mm であるのが好ましい。

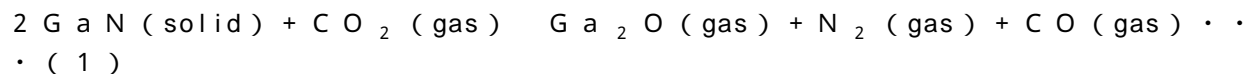
10

【 0 0 6 2 】

そして、反応管 1 1 内を所定温度に加熱し、内管 1 1 a 内で、混合物 M 中の第 1 固体ガリウム化合物と還元ガス G 2 とを反応させる。

第 1 固体ガリウム化合物が固体窒化ガリウムであり、還元ガス G 2 が、一酸化炭素及び二酸化炭素からなる混合気体（以下、「CO / CO₂ 混合気体」という）を含む場合、流動床部 1 5 では以下の化学式（1）、（2）によってガリウムの還元反応及び酸化反応が起こり、捕集部 1 6 - 1 において、第 1 固体ガリウム化合物におけるガリウムの第 1 金属含有率よりも高い第 2 金属含有率で、第 2 固体金属化合物 S 1 である第 2 固体ガリウム化合物（酸化ガリウム）が捕集される。

20



【 0 0 6 3 】

第 1 固体ガリウム化合物が還元されて気体ガリウム化合物が生成される反応では、化学式（1）に示すように、第 1 固体ガリウム化合物である Ga N、還元剤である CO / CO₂ 混合気体に含まれる二酸化炭素が反応して、気体ガリウム化合物である Ga₂O、窒素、及び一酸化炭素が生成される。

30

また、気体ガリウム化合物が酸化されて第 2 固体ガリウム化合物が生成される反応では、化学式（2）に示すように、気体ガリウム化合物である Ga₂O と酸化剤である酸素とが反応して、第 2 固体ガリウム化合物である Ga₂O₃ が生成される。

【 0 0 6 4 】

混合物 M に活性炭（C）を添加した場合、Ga N（solid）と、活性炭（C）と、二酸化炭素（CO₂）及び酸素（O₂）のいずれかとの反応が上記反応と並行して進行し、気体ガリウム化合物である Ga₂O が生成される。しかし、固体である活性炭が Ga N と接触する確率は低いことから、内管 1 1 a 内で生じるガリウムの還元反応は、主として CO / CO₂ 混合気体によるものと推察される。

【 0 0 6 5 】

第 1 固体ガリウム化合物が固体窒化ガリウムである場合、第 1 固体ガリウム化合物から気体ガリウム化合物を経て第 2 固体ガリウム化合物（固体酸化ガリウム）を得る工程では、第 1 固体ガリウム化合物の混合物 M を 1 0 0 0 ~ 1 3 0 0 の範囲で加熱するのが好ましい。また、ガリウム混合物における気体ガリウム化合物（Ga₂O）の蒸気圧が最大値となるように、反応管 1 1 内温度及び酸素分圧、特に捕集部 1 6 - 1 の温度及び酸素分圧を調整するのが好ましい。すなわち、反応炉 1 0 は、加熱部 1 2 に加えて、反応管 1 1 内の酸素分圧を制御する酸素分圧制御部を更に有していてもよい。

40

【 0 0 6 6 】

図 4 は、1 1 5 0 において、図 1 の金属化合物濃縮装置で濃縮されるガリウム種蒸気圧の酸素分圧依存性を説明するグラフである。同グラフにおいて、ガリウム種蒸気圧のう

50

ち $Ga_2O(g)$ の蒸気圧が約 $1 \times 10^4 Pa$ で最大値となり、このときの酸素分圧は $1 \times 10^{-11} Pa$ (図中の a 位置) であることが分かる。そこで本実施形態では、 $Ga_2O(g)$ の蒸気圧を用い、気体ガリウム化合物である Ga_2O の蒸気圧が大きくなるように、反応管 11 内の酸素分圧を $1 Pa$ ($1 \times 10^0 Pa$) 以下に制御するのが好ましく、 $1 \times 10^{-9} Pa$ 以上 $1 \times 10^{-7} Pa$ 以下がより好ましい。また、1150 においては、気体ガリウム化合物である Ga_2O の蒸気圧が最大値となるように、反応管 11 内の酸素分圧を $1 \times 10^{-11} Pa$ に調整するのが特に好ましい。なお、この酸素分圧の範囲は、温度によって異なり、熱化学データを用いた熱力学計算によって算出される。また、この場合、反応炉 10 は、反応管 11 内の酸素分圧を計測するための酸素検出部と、酸素検出部の検出結果に基づいて酸素含有ガス供給手段 40 における酸素含有ガス G1 の流量を制御する制御部とを有していてもよい。このように、 $Ga_2O(g)$ の蒸気圧の最大値に対応した酸素分圧を設定し、反応管 11 内の酸素分圧が上記酸素分圧となるように、反応炉 11 内の酸素分圧を制御するか或いは反応炉 10 内に当該酸素分圧を有する還元ガス G2 を導入することにより、捕集部 16 - 1 で第 2 固体ガリウム化合物である $Ga_2O(s)$ をより多く捕集することが可能となる。

10

20

30

40

50

【0067】

本実施形態では、第 1 固体ガリウム化合物を含有する混合物 M の質量に対する、当該第 1 固体ガリウム化合物中のガリウム元素の質量の比を第 1 金属含有率 1、第 2 固体ガリウム化合物の質量に対する、当該第 2 固体ガリウム化合物中のガリウム元素の質量の比を第 2 金属含有率 2 としたとき、第 2 金属含有率 2 が第 1 金属含有率 1 より高い。また、混合物 M に含まれる第 1 固体ガリウム化合物中のガリウムの質量を m_1 、捕集部 16 - 1 で捕集された第 2 固体ガリウム化合物中のガリウムの質量を m_2 としたとき、収率 ($= m_2 / m_1 * 100$) は 0.5% 以上、好ましくは 10% 以上である。例えば、0.10g の $GaN(s)$ を含む混合物から、0.0012g の $Ga_2O_3(s)$ が捕集され、収率は 1.1% を達成している。

【0068】

次いで、反応管 11 内での還元・酸化反応によって生じた副成ガス G3 を、排出口 17 から貫通孔 11e - 1 を通ってガス排出管 60a に排出する。副成ガス G3 は、上記反応式 (1) で生成された窒素及び一酸化炭素に加え、上記反応式 (2) で生成された第 2 固体ガリウム化合物である $Ga_2O_3(s)$ 、並びに二酸化炭素を含んでいる。この $Ga_2O_3(s)$ 含有副成ガス G3 が、ガス排出管 60a を介して回収手段 80 に供給される。

【0069】

そして、回収手段 80 において (図 3)、副成ガス G3 は分離部 81 の内壁 81a に沿って螺旋状に降下し、分離部 81 の下端 81b に到達した後、分離部 81 の中心部を通過して該分離部の上端 81c に設けられた排出口 81d から排出される。このとき、副成ガス G3 に含まれる $Ga_2O_3(s)$ を分離部 81 で遠心分離して、第 2 固体金属化合物 S2 として回収部 82 で回収する。また、回収手段 80 の排出口 81d から排出された副成ガス G3 を、ガス排出管 80a を介して熱交換器 50 - 1 に供給する。

【0070】

熱交換器 50 - 1 では (図 1)、副成ガス G3 を第 2 流路 50 - 1b に導入し、第 2 流路 50 - 1b を流れる副成ガス G3 と、第 1 流路 50 - 1a を流れる酸素含有ガス G1 との熱エネルギー交換によって、当該副成ガス G3 を冷却する。その後、熱交換器 50 - 1 で冷却された副成ガス G3 を浄化手段 90 に供給し、副成ガス G3 を浄化して浄化ガス G4 とし、該浄化ガス G4 を外部に排出する。

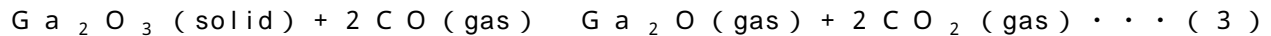
【0071】

上述のように、上記 (1 - 1) における金属化合物濃縮方法では、第 1 固体ガリウム化合物 (固体窒化ガリウム) を含有する混合物 M を、一酸化炭素を含む還元ガス G2 を用いて所定温度且つ所定酸素分圧下で還元させることで、気体金属化合物である Ga_2O を分離し、これを酸化させて第 2 固体ガリウム化合物 (固体酸化ガリウム) を捕集する。

【0072】

(1-2) 第1固体金属化合物が第1固体ガリウム化合物(固体酸化ガリウム)、第2固体金属化合物が第2固体ガリウム化合物(固体酸化ガリウム)である場合

この場合にも、上記(1-1)と同様の方法で固体酸化ガリウムを濃縮することができる。流動床部15では、以下の化学式(3)、(4)によってガリウムの還元反応及び酸化反応が起こり、捕集部16-1で、第1固体ガリウム化合物におけるガリウムの第1含金属有率よりも高い第2金属含有率で第2固体ガリウム化合物が捕集される。



【0073】

第1固体ガリウム化合物が還元されて気体ガリウム化合物が生成される反応では、化学式(3)に示すように、第1固体ガリウム化合物である Ga_2O_3 、及び還元剤である一酸化炭素が反応して、気体ガリウム化合物である Ga_2O 、及び二酸化炭素が生成される。

10

また、気体ガリウム化合物が還元されて、第2固体ガリウム酸化物である固体酸化ガリウムが生成される反応では、化学式(4)に示すように、気体ガリウム化合物である Ga_2O と酸素が反応して、第2固体ガリウム化合物である Ga_2O_3 が生成される。

【0074】

第1固体ガリウム化合物が上記の固体酸化ガリウムである場合、第1固体ガリウム化合物から気体ガリウム化合物を経て第2固体ガリウム化合物(固体酸化ガリウム)を得る工程では、第1固体ガリウム化合物の混合物を900以上に加熱するのが好ましい。また、ガリウム混合物における気体ガリウム化合物の蒸気圧が最大値となるように、捕集部16-1の温度及び酸素分圧を調整するのが好ましい。

20

【0075】

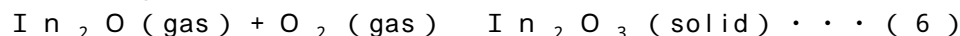
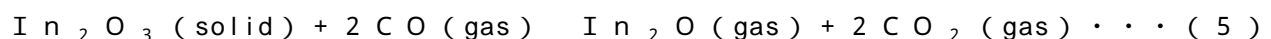
このように、上記(1-2)における金属化合物濃縮方法では、第1固体ガリウム化合物(固体酸化ガリウム)を含有する混合物を、一酸化炭素を含む還元ガスG2を用いて所定温度且つ所定酸素分圧下で還元させることで、気体金属化合物である Ga_2O を分離し、これを酸化させて第2固体ガリウム化合物(固体酸化ガリウム)を捕集する。

【0076】

(1-3) 第1固体金属化合物が第1固体インジウム化合物(固体酸化インジウム)、第2固体金属化合物が第2固体インジウム化合物(固体酸化インジウム)である場合

この場合にも、上記(1-1)と同様の方法で固体酸化インジウムを濃縮することができる。流動床部15では、以下の化学式(5)、(6)によってインジウムの還元反応及び酸化反応が起こり、捕集部16-1で、第1固体インジウム化合物におけるインジウムの第1含金属有率よりも高い第2金属含有率で第2固体インジウム化合物が捕集される。

30



【0077】

第1固体インジウム化合物が還元されて気体ガリウム化合物が生成される反応では、化学式(5)に示すように、第1固体インジウム化合物である In_2O_3 、及び還元剤である一酸化炭素が反応して、気体インジウム化合物である In_2O 、及び二酸化炭素が生成される。

40

また、気体インジウム化合物が還元されて、第2固体インジウム酸化物である固体酸化インジウムが生成される反応では、化学式(6)に示すように、気体インジウム化合物である In_2O と酸素が反応して、第2固体インジウム化合物である In_2O_3 が生成される。

【0078】

第1固体インジウム化合物が固体酸化インジウムである場合、第1固体インジウム化合物から気体インジウム化合物を経て第2固体インジウム化合物(固体酸化ガリウム)を得る工程では、第1固体インジウム化合物の混合物を700以上に加熱するのが好ましい。また、インジウム混合物における気体インジウム化合物の蒸気圧が最大値となるように

50

、捕集部 16 - 1 の温度及び酸素分圧を調整するのが好ましい。

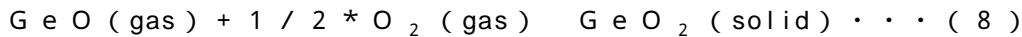
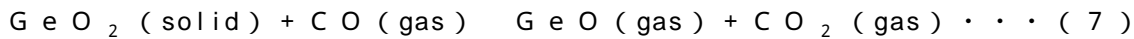
【 0 0 7 9 】

このように、上記 (1 - 3) における金属化合物濃縮方法では、第 1 固体インジウム化合物 (固体酸化インジウム) を含有する混合物を、一酸化炭素を含む還元ガス G 2 を用いて所定温度且つ所定酸素分圧下で還元させることで、気体金属化合物である In_2O を分離し、これを酸化させて第 2 固体インジウム化合物 (固体酸化インジウム) を捕集する。

【 0 0 8 0 】

(1 - 4) 第 1 固体金属化合物が第 1 固体ゲルマニウム化合物 (固体酸化ゲルマニウム) 、第 2 固体金属化合物が第 2 固体ゲルマニウム化合物 (固体酸化ゲルマニウム) である場合

この場合にも、上記 (1 - 1) と同様の方法で固体酸化ゲルマニウムを濃縮することができる。流動床部 15 では、以下の化学式 (7) , (8) によってゲルマニウムの還元反応及び酸化反応が起こり、捕集部 16 - 1 で、第 1 固体ゲルマニウム化合物におけるゲルマニウムの第 1 含金属有率よりも高い第 2 金属含有率で第 2 固体ゲルマニウム化合物が捕集される。



【 0 0 8 1 】

第 1 固体ゲルマニウム化合物が還元されて気体ゲルマニウム化合物が生成される反応では、化学式 (7) に示すように、第 1 固体ゲルマニウム化合物である Ge_2O_3 、及び還元剤である一酸化炭素が反応して、気体ゲルマニウム化合物である Ge_2O 、及び二酸化炭素が生成される。

また、気体ゲルマニウム化合物が還元されて、第 2 固体ゲルマニウム酸化物である固体酸化ゲルマニウムが生成される反応では、化学式 (8) に示すように、気体ゲルマニウム化合物である Ge_2O と酸素が反応して、第 2 固体ゲルマニウム化合物である Ge_2O_3 が生成される。

【 0 0 8 2 】

第 1 固体ゲルマニウム化合物が固体酸化ゲルマニウムである場合、第 1 固体ゲルマニウム化合物から気体ゲルマニウム化合物を経て第 2 固体ゲルマニウム化合物 (固体酸化ゲルマニウム) を得る工程では、第 1 固体ゲルマニウム化合物の混合物を 700 以上に加熱するのが好ましい。また、ゲルマニウム混合物における気体ゲルマニウム化合物の蒸気圧が最大値となるように、捕集部 16 - 1 の温度及び酸素分圧を調整するのが好ましい。

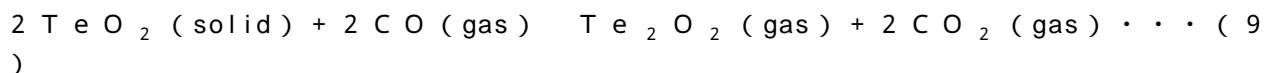
【 0 0 8 3 】

このように、上記 (1 - 4) における金属化合物濃縮方法では、第 1 固体ゲルマニウム化合物 (固体酸化ゲルマニウム) を含有する混合物を、一酸化炭素を含む還元ガス G 2 を用いて所定温度且つ所定酸素分圧下で還元させることで、気体金属化合物である Ge_2O を分離し、これを酸化させて第 2 固体ゲルマニウム化合物 (固体酸化ゲルマニウム) を捕集する。

【 0 0 8 4 】

(1 - 5) 第 1 固体金属化合物が第 1 固体テルル化合物 (固体酸化テルル) 、第 2 固体金属化合物が第 2 固体テルル化合物 (固体酸化テルル) である場合

この場合にも、上記 (1 - 1) と同様の方法で固体酸化テルルを濃縮することができる。流動床部 15 では、以下の化学式 (9) , (10) によってテルルの還元反応及び酸化反応が起こり、捕集部 16 - 1 で、第 1 固体テルル化合物におけるテルルの第 1 含金属有率よりも高い第 2 金属含有率で第 2 固体テルル化合物が捕集される。



【 0 0 8 5 】

第 1 固体テルル化合物が還元されて気体テルル化合物が生成される反応では、化学式 (

10

20

30

40

50

9) に示すように、第1固体テルル化合物である TeO_2 、及び還元剤である一酸化炭素が反応して、気体テルル化合物である Te_2O_2 、及び二酸化炭素が生成される。

また、気体テルル化合物が還元されて、第2固体テルル酸化物である固体酸化テルルが生成される反応では、化学式(10)に示すように、気体テルル化合物である Te_2O_2 と酸素が反応して、第2固体テルル化合物である Te_2O_3 が生成される。

【0086】

第1固体テルル化合物が固体酸化テルルである場合、第1固体テルル化合物から気体テルル化合物を経て第2固体テルル化合物(固体酸化テルル)を得る工程では、第1固体テルル化合物の混合物を200以上に加熱するのが好ましい。また、混合物における気体テルル化合物の蒸気圧が最大値となるように、捕集部16-1の温度及び酸素分圧を調整するのが好ましい。

10

【0087】

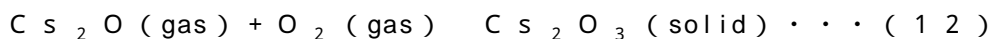
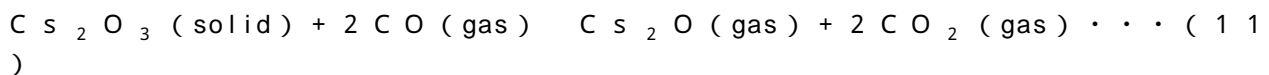
このように、上記(1-5)における金属化合物濃縮方法では、第1固体テルル化合物(固体酸化テルル)を含有する混合物を、一酸化炭素を含む還元ガスG2を用いて所定温度且つ所定酸素分圧下で還元させることで、気体金属化合物である Te_2O_2 を分離し、これを酸化させて第2固体テルル化合物(固体酸化ガリウム)を捕集する。

【0088】

(1-6) 第1固体金属化合物が第1固体セシウム化合物(固体酸化セシウム)、第2固体金属化合物が第2固体セシウム化合物(固体酸化セシウム)である場合

この場合にも、上記(1-1)と同様の方法で固体酸化セシウムを濃縮することができる。流動床部15では、以下の化学式(3)、(4)によってセシウムの還元反応及び酸化反応が起こり、捕集部16-1で、第1固体セシウム化合物におけるセシウムの第1金属含有率よりも高い第2金属含有率で第2固体セシウム化合物が捕集される。

20



【0089】

第1固体セシウム化合物が還元されて気体セシウム化合物が生成される反応では、化学式(11)に示すように、第1固体セシウム化合物である Cs_2O_3 、及び還元剤である一酸化炭素が反応して、気体セシウム化合物である Cs_2O 、及び二酸化炭素が生成される。

30

また、気体セシウム化合物が還元されて、第2固体セシウム酸化物である固体酸化セシウムが生成される反応では、化学式(12)に示すように、気体セシウム化合物である Cs_2O と酸素が反応して、第2固体セシウム化合物である Cs_2O_3 が生成される。

【0090】

第1固体セシウム化合物が固体酸化セシウムである場合、第1固体セシウム化合物から気体セシウム化合物を経て第2固体セシウム化合物(固体酸化セシウム)を得る工程では、第1固体セシウム化合物の混合物を室温以上に加熱するのが好ましい。また、セシウム混合物における気体セシウム化合物の蒸気圧が最大値となるように、捕集部16-1の温度及び酸素分圧を調整するのが好ましい。

40

【0091】

このように、上記(1-6)における金属化合物濃縮方法では、第1固体セシウム化合物(固体酸化セシウム)を含有する混合物を、一酸化炭素を含む還元ガスG2を用いて所定温度且つ所定酸素分圧下で還元させることで、気体金属化合物である Cs_2O を分離し、これを酸化させて第2固体セシウム化合物(固体酸化セシウム)を捕集する。

【0092】

< 反応炉における各種パラメータと収率との関係 >

次に、反応炉における各種パラメータと第2固体化合物の収率との関係を、図5～図10を用いて説明する。図5～図8では、第1固体化合物が固体窒化ガリウム、第2固体化合物が固体酸化ガリウム(上記(1-1))である場合を例に挙げて説明する。

50

【0093】

上記反応炉の保持部に窒化ガリウム (GaN) 25 mg 及び酸化アルミニウム (Al_2O_3) 25 mg を投入し、図5に示すように、巻回されたPt線からなる捕集部を反応炉の上方から挿入し、反応炉の上方から当該反応炉の高さ方向中心位置付近に亘って 0.3 mm のPt線を設置した。そして、予備加熱炉の温度600、還元ガス生成手段の温度700、反応炉の還元・酸化反応時における炉内温度(本実施形態では、噴出部温度)1125 ~ 1200、予備加熱炉及び還元ガス生成手段に通じる窒素ガス(50 ppm以下の不純物酸素を含む)の流量を0.2 L/min ~ 0.25 L/minとし、Pt線に捕集された固体酸化ガリウム (Ga_2O_3) を採取し、その収率を上記式で算出した。このとき、反応炉の貫通孔上端部を基準として、高さ12.0 cm ~ 15.0 cmの範囲内で上記捕集部の位置を変え、各高さhの位置で捕集された固体酸化ガリウムの収率を算出した。なお、本発明における窒素ガスは、本濃縮装置への供給前では還元ガスではなくむしろ酸化ガスであり、濃縮装置への導入後に還元ガス生成手段において還元ガスに変わる。

10

【0094】

この結果、図6に示すように、 $\text{GaN} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系での固体酸化ガリウムの収率は、捕集部の高さによって異なり、特に、高さhが12.5 cm ~ 13.4 cmであるときに収率が19%以上となり、高さhが13.0 cmであるときに、固体酸化ガリウムの収率がピーク値である27%となることが分かる。よって、 $\text{GaN} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系では、捕集部の高さを最適化することで、固体酸化ガリウムの収率を向上することができると推察される。

20

【0095】

また、炉内温度(噴出部温度)を一定としたときの反応管内の高さ方向に沿う温度分布を図7に示す。図7に示すように、噴出部、すなわち貫通孔上端部の温度が1250である場合、高さ2 ~ 3 cmの領域での管内温度は、噴出部の温度よりも若干高いものの、高さ3 cmを超え10 cm以下の領域での管内温度は高さに伴って徐々に下がり、高さ10 cm以上の領域での管内温度はほぼニアに下がっている。そして、図6において収率のピーク値である27%である高さ(h = 13.0 cm)での管内温度は、およそ850であることが分かる。よって、反応管内の温度分布と高さhには相関関係があり、捕集部の温度の最適化によって固体酸化ガリウムの収率を向上することができると推察される。

30

【0096】

次に、反応炉の炉内温度1150で一定とし、窒素ガス流量を0.18 L/min ~ 0.23 L/minの範囲内で変化させたこと以外は図6の場合と同様とし、各窒素ガス流量における固体酸化ガリウムの収率を算出した。

この結果、図8に示すように、窒素ガス流量の増加に伴って収率が向上し、特に窒素ガス流量が0.2 L/min以上であるときに収率が20%以上となることが分かる。尚、窒素ガス流量が0.23 L/min以上であると窒化ガリウムが飛散してしまうことから、0.23 L/minが本金属化合物濃縮装置における限界流量である。よって、炉内温度(反応温度)を一定とした場合、窒素ガス流量を限界流量以下の範囲で増加させることで、固体酸化ガリウムの収率を向上することができる。

40

【0097】

次いで、反応炉の炉内温度を1125 ~ 1200の範囲内で変化させ、窒素ガス流量を0.23 L/minとしたこと以外は図6の場合と同様とし、各炉内温度における固体酸化ガリウムの収率を算出した。

この結果、図9に示すように、 $\text{GaN} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系での固体酸化ガリウムの収率は、反応炉の炉内温度によって異なり、特に、炉内温度が1125 ~ 1200であるときに収率が20%以上、炉内温度が1140 ~ 1184であるときに収率が35%以上となり、炉内温度が1150であるときに、収率がピーク値である38%となることが分かる。炉内温度が1150を超えると収率が下がったのは、捕集部近傍の温度が、固

50

体酸化ガリウムの析出温度よりも高く、固体酸化ガリウム析出に適した温度範囲外であったためと推察される。よって、窒素ガス流量を一定とした場合、還元・酸化反応時における炉内温度を最適化することで固体酸化ガリウムの収率を向上できると推察される。

【0098】

そこで、炉内温度（噴出部温度）を一定としたときの捕集部の温度と固体酸化ガリウムの収率との関係を求めた。この結果、図10に示すように、炉内温度を1150で一定としたとき、捕集部の温度が850付近で固体酸化ガリウムの収率がピーク値である27%を示した。捕集部の温度が850未満の範囲で収率が温度上昇に伴って増大しているのは、温度上昇と共に捕集部近傍でより良好な気流が形成されるためと推察される。また、捕集部の温度が850を超える範囲で収率が温度上昇に伴って低下しているのは、（1）捕集部近傍で生じる上昇気流が温度上昇と共に増大することから、捕集部近傍の温度が固体酸化ガリウムの析出適正温度まで下がっておらず、また、（2）捕集部近傍で生じる上昇気流が当該捕集部の螺旋構造の下面に衝突することによって乱れ、捕集部に析出した固体酸化ガリウムの剥離、飛散等が生じて、析出量が減少するためと推察される。

10

【0099】

したがって、捕集部の温度、炉内温度分布及び収率には相関関係があり、捕集部の温度を最適化することで固体酸化ガリウムの収率を向上することが確認された。本実施形態での捕集部の温度は、好ましくは940以下（収率10%以上27%以下）であり、より好ましくは740～925（収率15%以上27%以下）、更に好ましくは825～900（収率20%以上27%以下）である。

20

【0100】

上述したように、本第1実施形態によれば、酸素含有ガス供給手段40が、還元ガスG2を生成するための酸素含有ガスG1を還元ガス生成手段30に供給し、還元ガス生成手段30が、第1固体金属化合物を還元する還元ガスG2を生成して反応炉10に供給する。また、反応炉10が、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、テルル、及びセシウムからなる群から選択された金属を第1金属含有率で含有する第1固体金属化合物の混合物中の第1固体金属化合物を還元して気体金属化合物とすると共に、上記気体金属化合物を酸化して第2固体金属化合物として該第2固体金属化合物を上記第1金属含有率より高い第2金属含有率で捕集する。そして、ガス排出手段60が、反応炉10から排出される副成ガスG3を排出する。このように、上記群から選択された金属を乾式法で濃縮して捕集することができるため、廃液が生じず、環境負荷が小さく、煩雑な廃液処理を要しない。また、廃液処理用の構成を有さない簡単な装置構成で上記金属を濃縮することができ、実用化に適した金属化合物濃縮装置1を提供することができる。

30

【0101】

更に、混合物中における第1固体金属化合物の含有率が5質量%以下程度である低含有率の混合物を原料として、当該混合物に含有されるガリウムなどのレアメタルを濃縮することができるため、原料の選択肢が格段に広がり、鉱石のみならず、様々な分野で使用されるレアメタル含有廃材などを原料として使用することができる。また、金属化合物濃縮装置1で得られた第2固体金属化合物に含まれるレアメタルをリサイクルすることにより、レアメタルの国内採掘量や輸入量の影響を小さくして、国内需要に対してレアメタルを安定的に供給することが可能となる。

40

【0102】

また、反応炉10は、流動床部15の上部に位置し且つ上記第2固体金属化合物S1を捕集する捕集部16-1を有しており、捕集部16-1は、反応管11の内部空間を画定する側壁の一部で構成される。そして、捕集部16-1にて、気体金属化合物が酸化することで得られる第2固体金属化合物S1が、第1金属含有率よりも高い第2金属含有率で捕集される。これにより、従来よりも格段に高い金属含有率で第2固体金属化合物S1を回収することができる。

【0103】

50

また、還元ガス生成手段30は、炭素源含有材料Wを供給するための材料供給部31と、炭素源含有材料Wを酸化して還元ガスG2を生成する生成部32とを有するので、還元ガスG2を連続的に反応炉10に供給することができ、実用性の高い金属化合物濃縮装置を提供することができる。また、炭素源含有材料Wとして廃棄樹脂を使用することにより、廃棄樹脂をリサイクルすることができ、廃棄樹脂の増大を抑制して環境負荷を低減できる。特に、使用済み電気・電子機器からレアメタル含有廃材と廃棄樹脂をそれぞれ取り出し、レアメタル含有廃材を混合物Mとして使用すると共に、廃棄樹脂を炭素場含有廃材Wとして使用することにより、使用済み電気・電子機器に含まれるレアメタル及び樹脂の双方をリサイクルすることが可能となる。

【0104】

また、金属化合物濃縮装置1は、ガス排出手段60に設けられ且つ第2固体金属化合物S2を回収する回収手段80を備えるので、捕集部16-1で捕集されなかった第2固体金属化合物S2が副成ガスG3中に残存する場合、副成ガスG3中に含まれる第2固体金属化合物S2を回収することができ、第2固体金属化合物をより多く捕集することができる。

【0105】

更に、熱交換器50-1は、酸素含有ガス供給手段40に接続された第1流路50-1a及びガス排出管80aに接続された第2流路50-1bを有し、第1流路50-1a内の酸素含有ガスG1が、第2流路50-1b内の副成ガスG3によって加熱されるので、熱エネルギーを有効利用して省エネルギー化を実現することができる。

【0106】

図11は、図2の反応炉の第1変形例を示す断面図である。図11の反応炉は図2の反応炉と基本的に同じであるので、重複する説明を省略し、以下に異なる部分を説明する。図11の反応炉は、捕集部16-1に加えて、他の捕集部を有している点で図2の反応炉10と異なる。

同図において、反応炉10Aは、流動床部15の上部に配置され且つ内管11aの上部に載置された蓋部21を備えている。蓋部21は、すり鉢形状を有するセラミック製の部材であり、底部21aと、側壁部21bと、底部21aに設けられた貫通孔21cとを有している。蓋部21は、アルミニウム、マグネシウム、ジルコニアなどの酸化物を主成分とするセラミックからなる。

【0107】

反応炉10Aは、流動床部15に位置し且つ第2固体金属化合物を捕集する捕集部16-2を有する。本変形例では、捕集部16-2は、蓋部21で構成される天井壁である。具体的には、捕集部16-2は、蓋部21における底部21aの下面21d又は上面21eである。捕集部16-2は、上記気体金属化合物が酸化することで得られる第2固体金属化合物S3、S4を、第1金属含有率よりも高い第2金属含有率で捕集する。流動床部15では、上述のようにレアメタルの気体金属化合物が酸化反応によって第2固体金属化合物に変化し、この酸化反応により、底部21aの下面21dに第2固体金属化合物S3が付着する。また、流動床部15から貫通孔21cを通過して底部21aの上面21e近傍に供給された気体金属化合物が第2固体金属化合物S4に変化し、上面21eに第2固体金属化合物S4が付着する。これにより、捕集部16-2で第2固体金属化合物S3、S4が捕集される。

【0108】

混合物Mに含まれる第1固体ガリウム化合物中のガリウムの質量をm1、捕集部16-1で捕集された第2固体金属化合物S1中のガリウムの質量をm2、捕集部16-2で捕集された第2固体金属化合物S3、S4中のガリウムの合計質量をm3としたとき、収率 $\{ = (m2 + m3) / m1 * 100 \}$ は、1.0%を超え、好ましくは1.5%を超える。したがって、流動床部15において、隔壁となる捕集部16-2を更に設けることにより、捕集部16-1、16-2の双方で第2固体金属化合物をより多く捕集することが可能となる。

10

20

30

40

50

【0109】

図11は、図2の反応炉の第2変形例を示す断面図である。図11の反応炉は図2の反応炉と基本的に同じであるので、重複する説明を省略し、異なる部分を以下に説明する。図11の反応炉は、捕集部16-1に加えて、他の捕集部を有している点で図2の反応炉10と異なる。

同図において、反応炉10Bは、流動床部15に位置し、第2固体金属化合物を捕集する捕集部16-3を有する。本変形例では、捕集部16-3は、反応管11の内部空間内に保持され且つ第2固体金属化合物からなる種結晶材料22である。種結晶材料22は、閉塞部11eに取り付けられた線材23によって流動床部15内に吊り下げた状態で保持されている。

【0110】

捕集部16-3は、上記気体金属化合物が酸化することで得られる第2固体金属化合物S5を、第1金属含有率よりも高い第2金属含有率で捕集する。流動床部15では、上述のようにレアメタルの気体金属化合物が酸化反応によって第2固体金属化合物に変化し、この酸化反応により、種結晶材料22に第2固体金属化合物S5が付着する。これにより、捕集部16-3で第2固体金属化合物S5が捕集される。

【0111】

混合物Mに含まれる第1固体ガリウム化合物中のガリウムの質量を m_1 、捕集部16-1で捕集された第2固体金属化合物S1中のガリウムの質量を m_2 、捕集部16-3で捕集された第2固体金属化合物S5中のガリウムの質量を m_4 としたとき、収率 $\{ = (m_2 + m_4) / m_1 * 100 \}$ は、2.1%以上である。したがって、流動床部15において、種結晶からなる捕集部16-3を更に設けることにより、捕集部16-1、16-3の双方で第2固体金属化合物をより多く捕集することが可能となる。

【0112】

<金属化合物濃縮装置の他の実施形態>

図12は、本発明の第2実施形態に係る金属化合物濃縮装置の構成を概略的に示す図である。

図12の金属化合物濃縮装置1Aは、図1の金属化合物濃縮装置1と基本的に同じであり、予備加熱炉50-2を有していない点で図1の金属化合物濃縮装置と異なる。すなわち、図1の予備加熱炉50-2は、熱交換器50-1から供給された酸素含有ガスG1を所定温度まで加熱するが、酸素含有ガスG1を熱交換器50-1によって所定温度まで加熱することが可能な場合には、予備加熱炉50-2を備えなくてもよい。これにより、更に簡単な装置構成とすることができ、実用化により適した金属化合物濃縮装置を提供することができる。

【0113】

また、金属化合物濃縮装置1Aは、ガス排出手段60に設けられ、反応炉10内を減圧する減圧手段91を更に備えてもよい。減圧手段91は、例えばガス排出管60aに取り付けられるファンであり、反応炉10よりも下流であって回収手段80の上流に配置される。副成ガスG3が高温である場合、反応炉10の下流であって減圧手段91の上流に副成ガスG3を冷却する冷却手段を設けてもよい。これにより、反応管11の管内圧力が通常時の管内圧力よりも低くなり、流動床部15におけるレアメタルの還元反応を通常時よりも低い温度で行うことができ、省エネルギー化を図ることができる。

【0114】

図13は、本発明の第3実施形態に係る金属化合物濃縮装置の構成を概略的に示す図である。図13の金属化合物濃縮装置は、図1の金属化合物濃縮装置1と基本的に同じであり、予備加熱炉50-2を有さず、且つ還元ガス生成手段30に代えて他の還元ガス生成手段を備える点で図1の金属化合物濃縮装置と異なる。

【0115】

図14の金属化合物濃縮装置1Bは、レアメタルを含有する第1固体金属化合物を還元する還元ガスG2'を生成して反応炉10に供給する還元ガス生成手段92を備える。こ

10

20

30

40

50

の還元ガス生成手段 92 は、例えばロータリーキルンであって、回転可能に設けられた炉体 92 a と、熱交換器 50 - 1 に接続され且つ該熱交換器からの酸素含有ガス G1 を炉体 92 a に供給するためのガス供給部 92 b と、炭素源含有材料 W を炉体 92 a に供給するための材料供給部 92 c と、炉体 92 a に取り付けられたバーナ 92 d と、炉体 92 a 内で生成された還元ガス G2' をガス導入管 30 a に供給するためのガス排出部 92 e と、還元ガス生成時に副成される炭化固体物を排出するための炭化固体物排出部 92 f とを備える。

【0116】

還元ガス生成手段 92 は、予備加熱部 50 - 2 から供給された酸素含有ガス G1 及び材料供給部 92 c から供給された炭素源含有材料 W をバーナ 92 d で加熱し、炭素の酸化反応によって一酸化炭素を含む還元ガス G2' を生成し、ガス導入管 30 a を介して反応炉 10 に供給する。このように、還元ガス生成手段 92 の構成によれば、炭素源含有材料 W の供給、還元ガス G2' の生成、及び炭化固体物の排出を連続的に行うことができ、更に実用性の高い金属化合物濃縮装置を提供することができる。

【0117】

図 15 は、本発明の第 4 実施形態に係る金属化合物濃縮装置の構成を概略的に示す図である。

図 15 に示すように、金属化合物濃縮装置 2 は、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、テルル、及びセシウムからなる群から選択された金属を第 1 金属含有率で含有する第 1 固体金属化合物の混合物中の上記第 1 固体金属化合物を還元して気体金属化合物とすると共に、上記気体金属化合物を酸化して第 2 固体金属化合物として該第 2 固体金属化合物を上記第 1 金属含有率より高い第 2 金属含有率で捕集する反応炉 100 と、上記第 1 固体金属化合物を還元する還元ガス G2 を反応炉 100 に供給する還元ガス供給手段 110 とを備える。

【0118】

反応炉 100 は、第 1 固体金属化合物を内部空間で反応させるための反応管 101 と、反応管 101 を加熱する加熱部 102 と、反応管 101 内の下部に設けられ、第 1 固体金属化合物を保持する保持部 103 と、還元ガス生成手段 30 から供給される還元ガス G2 を、反応管 101 の上部から保持部 103 に導入する導入管 104 と、保持部 103 の上方に設けられ、還元ガス G2 を保持部 103 に供給する圧力によって上記第 1 固体金属化合物を流動させる流動床部 105 と、反応管 101 の上部に設けられ、副成ガス G3 を反応管 101 内から外部に排出するための排出口 107 と、反応管 101 内の温度を制御する反応管内温度制御部 108 とを有する。

【0119】

反応管 101 は、下端が閉塞していると共に上端が開放された内管 101 a と、内管 101 a の下端を支持する支持台 101 b と、内管 101 a 及び支持台 101 b の双方を内部に収容すると外管 101 c と、外管 101 c の上部に設けられ、混合物 M を内管 101 a 内に供給するための供給部 101 d とを有している。導入管 104 は、反応管 101 の上部から内管 101 a 内を通過して当該内管 101 a の下端近傍まで延出している。

【0120】

還元ガス供給手段 110 は、酸素含有量の少ない還元ガス G2 が導入されるステンレス管 111 と、ステンレス管 111 内の還元ガス G2' を加熱する加熱部 112 と、還元ガス G2' の温度を制御する還元ガス温度制御部 113 と、還元ガス G2' に含有される酸素分圧を制御する酸素分圧制御部 114 とを有している。

【0121】

還元ガス温度制御部 113 は、熱電対などの温度検出部（不図示）によって検出された還元ガス G2' の温度に基づいて、還元ガス G2' の温度が所定温度となるように加熱部 112 の発熱量を制御する。

酸素分圧制御部 114 は、酸素分圧検出部で検出された酸素分圧或いは酸素濃度検出部に基づいて算出された酸素分圧に基づいて、還元ガス G2' の酸素分圧を所定値となるよ

10

20

30

40

50

うに調整し、所定酸素分圧を有する還元ガスG2を生成する。これにより、所定温度及び所定酸素分圧を有する還元ガスG2が、還元ガス供給手段110から反応炉100に供給される。

【0122】

上記のように構成される金属化合物濃縮装置2では、先ず、反応炉100の供給部101dから、第1固体金属化合物である窒化ガリウムを第1金属含有率で含有する混合物Mを投入し、この混合物Mを保持部103に収容する。

【0123】

次に、還元ガス供給手段110に希薄酸素ガスである還元ガスG2^{''}、例えば窒素ガスを導入してステンレス管111に還元ガスG2^{''}を供給する。そして還元ガス供給手段110にて、ステンレス管111を加熱し、該ステンレス管に供給された還元ガスG2^{''}を所定温度、例えば400～700に加熱すると共に、第1固体金属化合物を還元して得られる気体金属化合物の蒸気圧が大きくなるように、好ましくは当該気体金属化合物の蒸気圧が最大値となるように、上記還元ガスG2^{''}の酸素分圧を調整し、所定温度及び所定酸素分圧を有する還元ガスG2を生成する。その後、所定温度及び所定酸素分圧を有する還元ガスG2を反応炉100に供給する。反応管101内に供給される還元ガスG2の流量は、例えば内径4mmの導入管104と内径17mmの内管101aを用いた場合に、0.1L/min～1.0L/minである。

10

【0124】

次に、反応炉100内を1100～1300で2時間保持した後、還元ガス供給手段110から供給された還元ガスG2を上方から内管101a内に導入し、保持部103内の混合物Mに吹き付ける。そして、反応管101内が所定温度となるように加熱部102を制御し、内管101a内で、混合物M中の第1固体金属化合物と還元ガスG2とを反応させる。希薄酸素ガス中では、含有する不純物によって、 $2CO(g) + O_2 \rightarrow 2CO_2(g)$ の平衡反応が起こるため、上記の化学式(1)、(2)によるガリウムの酸化反応及び還元反応が起きる。

20

【0125】

次いで、反応管101内での還元・酸化反応によって生じた副成ガスG3を、排出口107から回収手段80に排出する。副成ガスG3は、第1固体金属化合物の還元によって生じる気体金属化合物が酸化されることによって得られる第2固体金属化合物を含有しており、この第2固体金属化合物を含有する副成ガスG3が、ガス排出管60aを介して回収手段80に供給される。尚、導入管104の外周面及び内管101aの内周面のいずれか又は双方を捕集部とし、当該捕集部で第2固体金属化合物を捕集してもよい。

30

【0126】

その後、回収手段80において、副成ガスG3に含まれる第2固体金属化合物を分離部81で遠心分離して回収し、次いで副成ガスG3を浄化手段90に供給し、副成ガスG3を浄化して浄化ガスG4とし、該浄化ガスG4を外部に排出する。

【0127】

図16は、図15の金属化合物凝縮装置2の変形例を示す図である。図15の金属化合物濃縮装置2では、反応炉100が反応管内温度制御部108を有し、還元ガス供給手段110が還元ガス温度制御部113及び酸素分圧制御部114を有しているが、これら制御部が統合されて1つのシステムを構成してもよい。すなわち、金属化合物制御装置2Aがシステム制御部120を備え、該システム制御部120が、還元ガスG2^{''}の温度を制御する還元ガス温度制御部121と、還元ガスG2^{''}に含有される酸素分圧を制御する酸素分圧制御部122と、反応管101内の温度を制御する反応管内温度制御部123とを有していてもよい。

40

【0128】

上述したように、第4実施形態によれば、酸素含有量の少ない還元ガスG2^{''}を還元ガス供給手段110に導入し、還元ガス供給手段110が、還元ガスG2^{''}の温度を制御すると共に還元ガスG2^{''}に含有される酸素分圧を制御し、所定温度及び所定酸素分圧を有

50

する還元ガスG2を反応炉100に供給する。そして、反応炉100が、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、テルル、及びセシウムからなる群から選択された金属を第1金属含有率で含有する第1固体金属化合物の混合物中の第1固体金属化合物を還元して気体金属化合物とすると共に、上記気体金属化合物を酸化して第2固体金属化合物として該第2固体金属化合物を上記第1金属含有率より高い第2金属含有率で捕集する。よって、第1実施形態よりも簡単な装置構成で第1実施形態と同様の効果を奏することができると共に、第2固体金属化合物の第2金属含有率を高めることができ、第2固体金属化合物の収率を向上することができる。

【0129】

図17は、図1の金属化合物濃縮装置1を使用して実現されるレアメタルのリサイクルモデルを説明する図である。

従来、レアメタルであるガリウムが使用された電気・電子機器の製造工程では、先ず鉱石などから採掘されたガリウムP1を使用して、素子製造工場131にてLED素子P2が製造され、その後、機器メーカ132にて、LED素子P2を搭載するLED電球などの電気・電子機器P3が製造される。そして、消費者の建物133などで電気・電子機器P3が照明として使用されている。

【0130】

これまで、LED素子を搭載する使用済み電気・電子機器のリサイクルモデルは具体的に検討されていなかった。また、LED素子を搭載する民生用の電気・電子機器の製造販売は2011年頃に開始されており、一般的なLED素子の設計寿命は約10年間と長期間であることから、その製造販売の開始から10年経過した後は、設計寿命が過ぎた電気・電子機器が大量に余ることが想定され、LED素子を搭載する電気・電子機器のリサイクルモデルの早期実現が求められている。

【0131】

そこで、本発明者が提案するリサイクルモデルでは、上記実施形態に係る金属化合物濃縮装置1を回収工場134に導入し、回収工場134にて、消費者の建物133で使用された使用済み電気・電子機器P4を回収し、使用済み電気・電子機器P4を分解して使用済みLED素子を得る。そして金属化合物濃縮装置1を用いて、使用済みLED素子を混合物Mとして金属化合物濃縮装置1に供給すると共に、混合物Mに含有される窒化ガリウムを乾式法で濃縮し、固体酸化ガリウムP5を回収する。また、使用済み電気・電子機器P4を分解して得られた廃棄樹脂を炭素源含有材料Wとして還元ガス生成手段30に供給し、還元ガスG2を生成する。

【0132】

これにより、使用済み電気・電子機器P4の大量処理が可能となると共に、濃縮された固体酸化ガリウムP5を回収することができる。よって、固体酸化ガリウムP5或いはこれから回収されたガリウムを回収工場134から素子製造工場131に供給することにより、素子製造工場131にて使用済み電気・電子機器P4に含まれるガリウムを効率的にリサイクルすることができ、使用済み電気・電子機器P4のリサイクルモデルを早期に実現することが可能となる。

【0133】

以上、上記実施形態に係る金属化合物濃縮装置について述べたが、本発明は記述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術思想に基づいて各種の変形および変更が可能である。

【0134】

例えば、前記反応炉は、熱処理システムとして周知である各種の高温炉をベースにして本発明の機能を有する反応炉とすることができる。廃棄物の熱処理システムとしては、ストーカ炉、流動床炉、ロータリーキルン、液中燃焼炉、熔融炉、ガス化燃焼炉、ガス化改質炉、油化施設、乾留炉（炭化炉）等が挙げられる（出典：中央環境審議会廃棄物・リサイクル協会、廃棄物処理基準等専門委員会（第6回）議事次第・資料より抜粋）。対象廃棄物としては、汚泥、廃プラスチック類、紙くず、木くず、繊維くず、動植物系残渣、廃

10

20

30

40

50

油、廃溶剤、焼却残渣、無機物等が挙げられ、上記熱処理システムは、これら廃棄物の処理のために最適化されている。よって上記のような熱処理システムを本発明の上記必須の機能を有するように最適化することにより、本発明の反応炉を構成することができる。本発明を産業として実施する際には、不要な構成を省いて簡略化し、また、用途或いは仕様に応じて装置スケールや処理能力を増減することができる。

【0135】

また、本発明の金属化合物濃縮装置は、比較的小規模で実施する場合に適しており、特に研究用装置或いは検証用の小型ユニットとして有用である。また、このような小型ユニットは、教育機関、研究機関等で使用される言わば「卓上リサイクル工場」として用いることができる。

10

【実施例】

【0136】

以下、本発明の実施例を説明する。なお本発明は、以下に示す実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

図15に示すような金属化合物濃縮装置を用い、GaN₂gと不純物としてのCu₂gとの混合物4gを反応炉内に投入した。次いで、50ppm以下の不純物O₂を含むN₂ガス(O₂ガスの分圧5Pa以下)を流量0.2L/minで還元ガス供給手段に供給し、上記N₂ガスを700に加熱すると共に、N₂ガス中のO₂ガスの分圧を5Pa以下に制御し、還元ガス供給手段にて還元ガスを生成して、該還元ガスを反応炉に供給した。そして、反応炉の炉内温度1150、加熱時間5hとし、反応管内で上記混合物と還元ガスとを反応させ、その後、導入管の外周面に付着した析出物を採取し、収率を求めた。

20

【0137】

(実施例2)

混合ガス中のO₂ガスの分圧を空気相当の 4×10^{-12} Paに変えたこと以外は、実施例1と同様にして固体Ga₂O₃を採取し、収率を求めた。

【0138】

(比較例1)

混合ガス中のO₂ガスの分圧を空気相当の 2×10^4 Paに変えたこと以外は、実施例1と同様にして固体Ga₂O₃を採取し、収率を求めた。

30

上記実施例1~2及び比較例1の算出結果を、表1に示す。

【0139】

【表1】

	ガス種	酸素分圧	析出物の有無	結晶状態	収率
		[Pa]			[%]
実施例1	N ₂ ガス	5以下	有り	粉末又は針状 (小サイズ)	28
実施例2	減圧O ₂ +N ₂ 混合ガス	4.0×10^{-12}	有り	粉末又は針状 (大サイズ)	31
比較例1	O ₂ +N ₂ 混合ガス	2.0×10^4	無し	-	算出不可

40

【0140】

実施例1では、導入管の外周面に付着した析出物をSEM-EDX(日立ハイテクノロジ社製、装置名「SU8020」)で分析したところ、当該析出物が粉末或いは針状の固体Ga₂O₃であることが分かった。また、N₂ガス中のO₂ガスの分圧が5Pa以下であると、固体Ga₂O₃の収率が28%となり、良好な収率が得られることが分かった

50

。実施例 2 では、混合ガス中の O_2 ガスの分圧が実施例 1 よりも低い 4×10^{-12} Pa であると、固体 Ga_2O_3 の収率が 31% となり、実施例 1 と比較して更に良好な収率が得られることが分かった。

【0141】

一方、比較例 1 では、混合ガス中の O_2 ガスの分圧が 2.0×10^4 Pa であると、導入管の外周面に固体 Ga_2O_3 が析出せず、内管 101a の内周面に極微量の固体 Ga_2O_3 の析出が確認された程度であり、収率の算出が不可であった。

【産業上の利用可能性】

【0142】

レアメタルであるガリウムは、CIGS 型薄膜太陽光パネルや発光ダイオード (LED) などに応用される重要な元素であるため、本技術は、鉱山から採掘される鉱石や使用済み電子機器からのガリウムの分離に利用可能である。また、インジウム、ゲルマニウム、テルル、セシウムなど還元雰囲気で気体金属酸化物を生成する場合にも適用可能である。また、CIGS 型薄膜太陽光パネルや発光ダイオードの需要増加によって供給量が不足すると予測されるガリウムを効率的に濃縮することができ、有用である。また、都市鉱石及び天然鉱石からのガリウムの濃縮に利用可能であり、特に、廃 LED からのガリウム化合物の乾式法によるリサイクルのニーズは高く、各ガリウム需要国で極めて有用である。

10

【符号の説明】

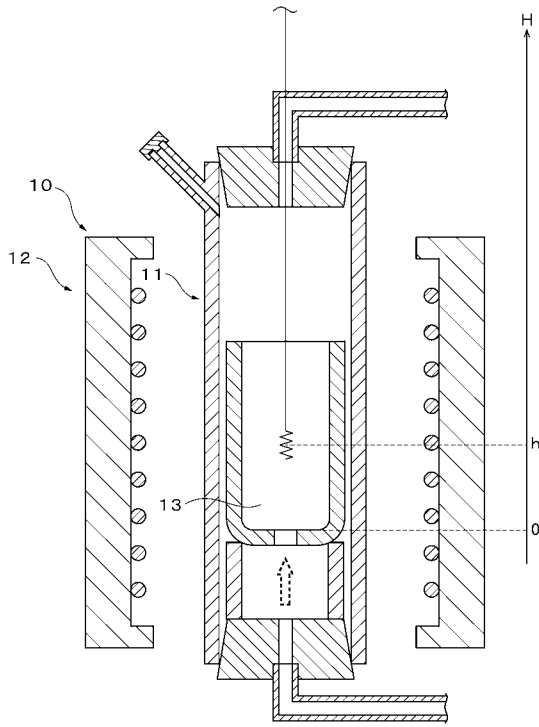
【0143】

- 1 金属化合物濃縮装置 20
- 1A 金属化合物濃縮装置
- 1B 金属化合物濃縮装置
- 10 反応炉
- 10A 反応炉
- 10B 反応炉
- 11 反応管
- 11a 内管
- 11a-1 管状部
- 11a-2 内周面
- 11a-3 底部 30
- 11a-4 貫通孔
- 11d-1 貫通孔
- 11e-1 貫通孔
- 11b 支持管
- 11c 外管
- 11d 閉塞部
- 11e 閉塞部
- 11f 供給部
- 11g 蓋部
- 12 加熱部 40
- 12a 炉体
- 12b ヒータ
- 13 保持部
- 14 導入口
- 15 流動床部
- 16-1 捕集部
- 16-2 捕集部
- 16-3 捕集部
- 17 排出口
- 21 蓋部 50

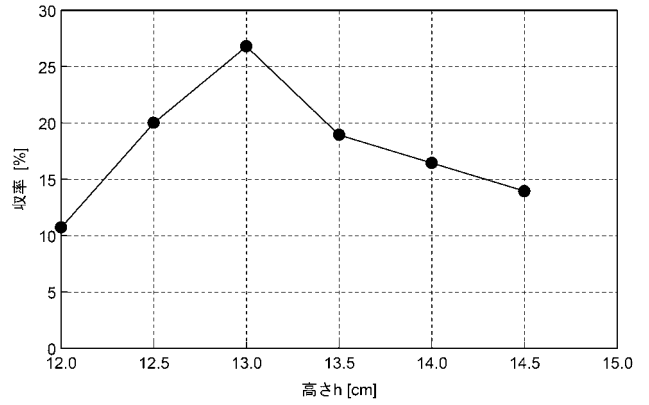
2 1 a	底部	
2 1 b	側壁部	
2 1 c	貫通孔	
2 1 d	下面	
2 1 e	上面	
2 2	種結晶材料	
3 0	還元ガス生成手段	
3 0 a	ガス導入管	
3 1	材料供給部	
3 2	生成部	10
3 2 a	石英管	
3 2 b	ヒータ	
4 0	酸素含有ガス供給手段	
5 0	ガス加熱手段	
5 0 a	ガス導入管	
5 0 - 1	熱交換器	
5 0 - 1 a	第 1 流路	
5 0 - 1 b	第 2 流路	
5 0 - 2	予備加熱部	
5 0 - 2 a	ステンレス管	20
5 0 - 2 b	加熱部	
6 0	ガス排出手段	
6 0 a	ガス排出管	
8 0	回収手段	
8 1	分離部	
8 1 a	内壁	
8 1 b	下端	
8 1 c	上端	
8 1 d	排出口	
8 2	回収部	30
9 0	浄化手段	
9 1	減圧手段	
9 2	還元ガス生成手段	
9 2 a	炉体	
9 2 b	ガス供給部	
9 2 c	材料供給部	
9 2 d	バーナ	
9 2 e	ガス排出部	
9 2 f	炭化固体物排出部	
1 0 0	反応炉	40
1 0 1	反応管	
1 0 1 a	内管	
1 0 1 b	支持台	
1 0 1 c	外管	
1 0 1 d	供給部	
1 0 2	加熱部	
1 0 3	保持部	
1 0 4	導入管	
1 0 5	流動床部	
1 0 7	排出口	50

1 0 8	反応管内温度制御部	
1 1 0	還元ガス供給手段	
1 1 1	ステンレス管	
1 1 2	加熱部	
1 1 3	還元ガス温度制御部	
1 1 4	酸素分圧制御部	
1 3 1	素子製造工場	
1 3 2	機器メーカー	
1 3 3	建物	
1 3 4	回収工場	10
G 1	酸素含有ガス	
G 2	還元ガス	
G 2 ′	還元ガス	
G 2 ″	還元ガス	
G 3	副成ガス	
G 4	浄化ガス	
L	流動経路	
M	混合物	
P 1	ガリウム	
P 2	LED素子	20
P 3	電気・電子機器	
P 4	使用済み電気・電子機器	
P 5	固体酸化ガリウム	
S 1	第2固体金属化合物	
S 2	第2固体金属化合物	
S 3	第2固体金属化合物	
S 4	第2固体金属化合物	
S 5	第2固体金属化合物	
W	炭素源含有材料	

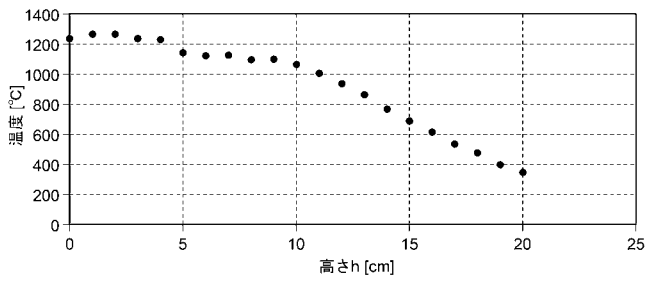
【 図 5 】



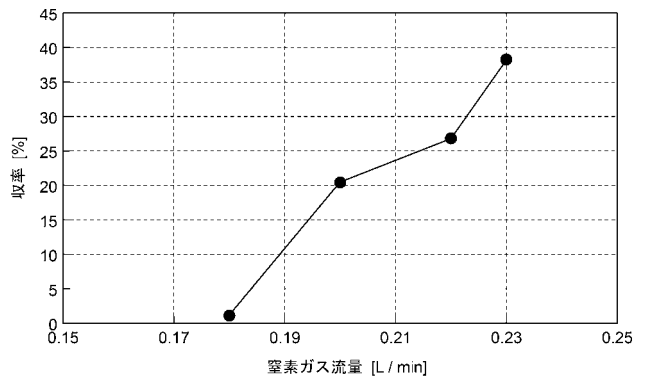
【 図 6 】



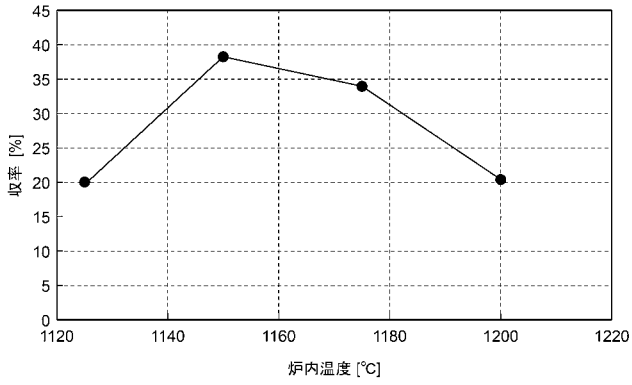
【 図 7 】



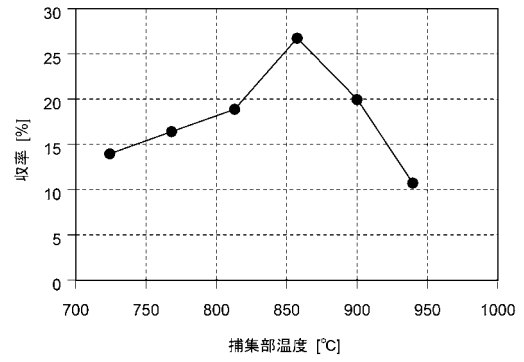
【 図 8 】



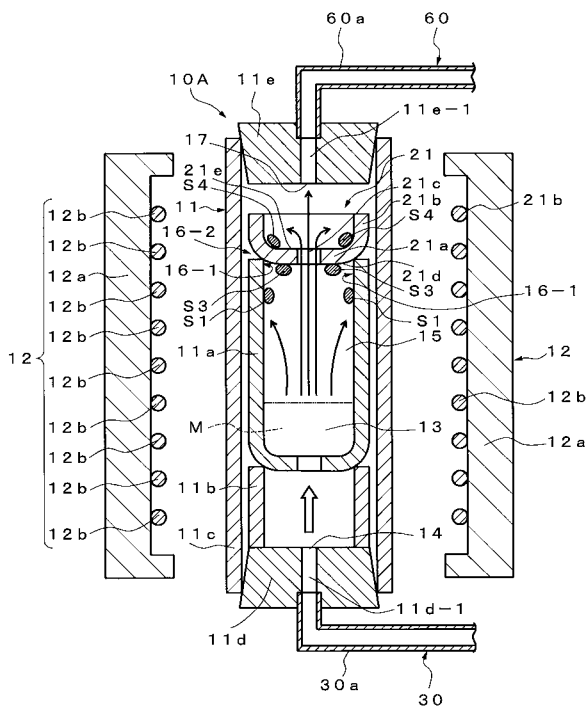
【 図 9 】



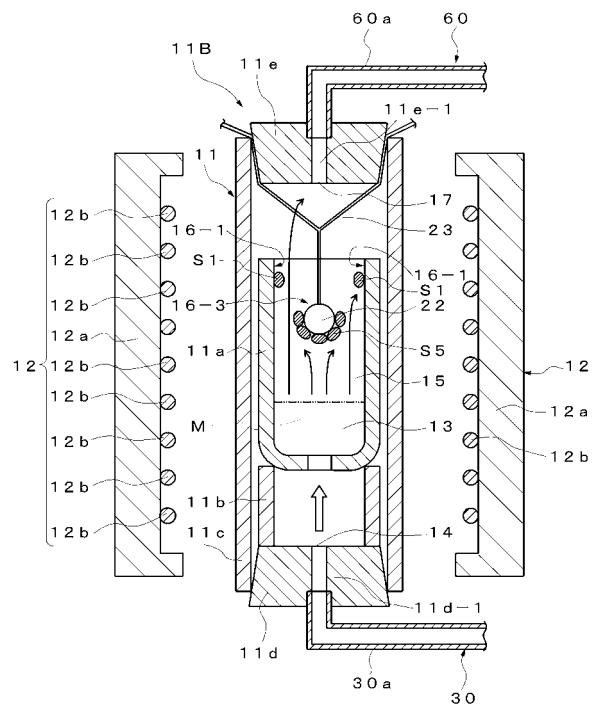
【 図 1 0 】



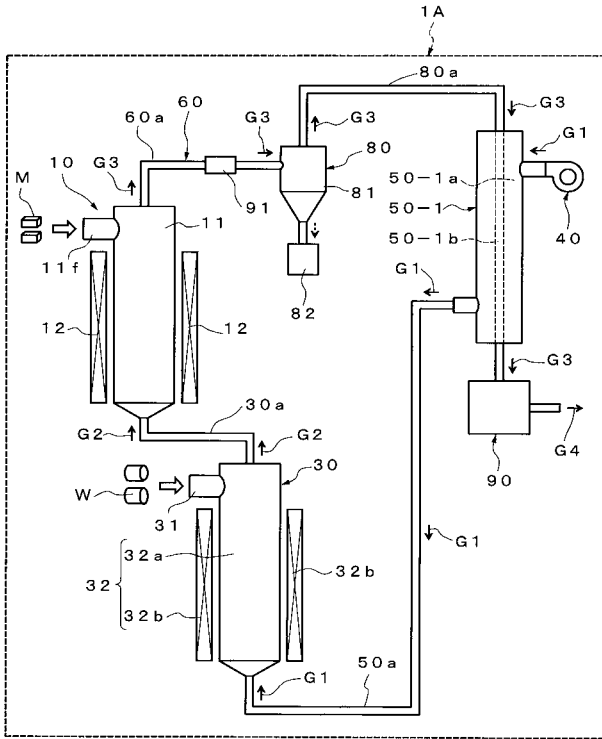
【 図 1 1 】



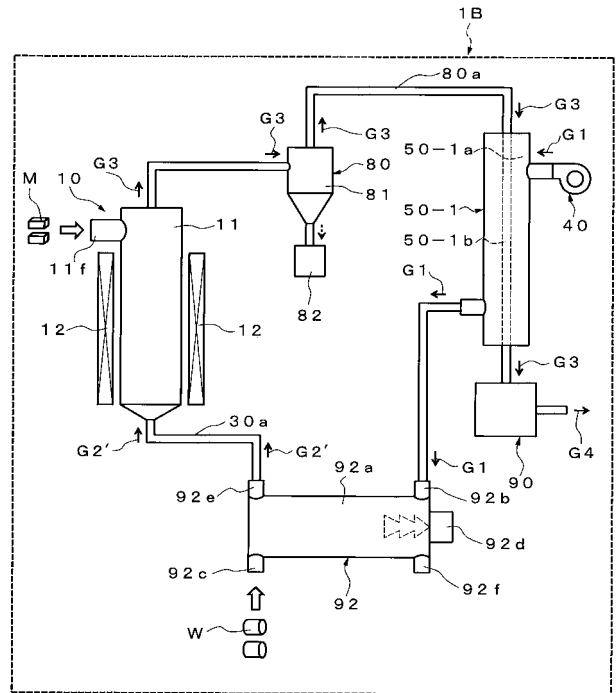
【 図 1 2 】



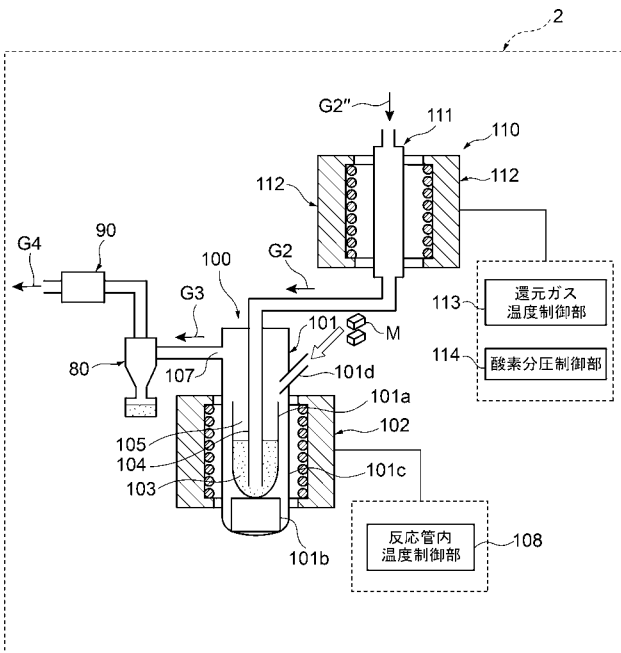
【図13】



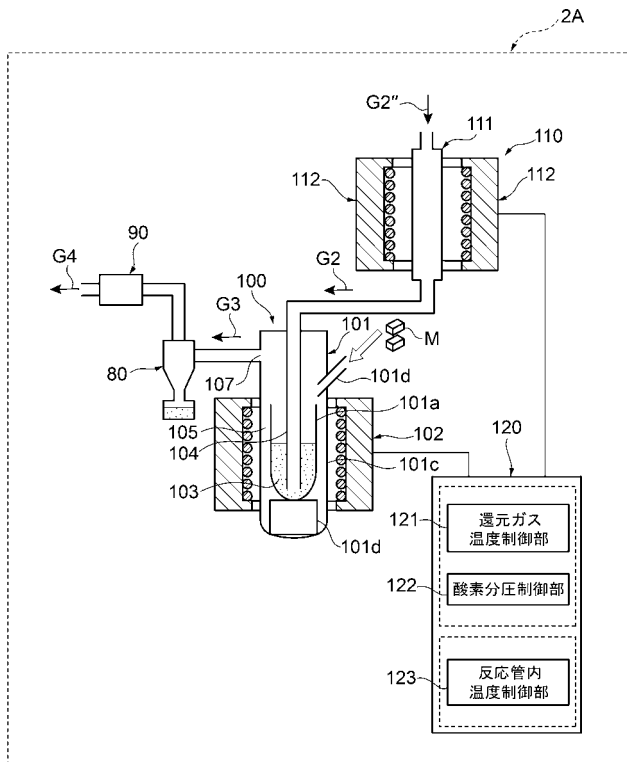
【図14】



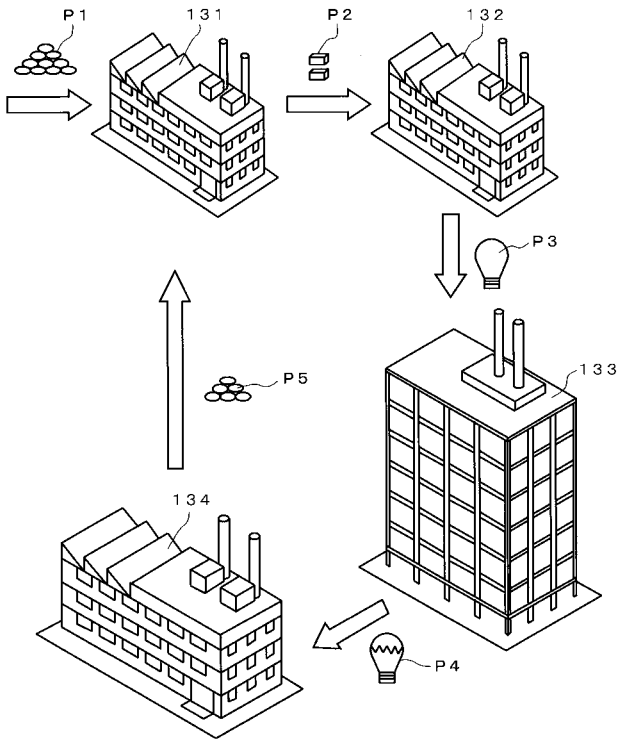
【図15】



【図16】



【 図 17 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

B 0 9 B 3/00 Z A B

Fターム(参考) 4D004 AA16 AA22 BA05 CA22 CA36 CA37 CB04 CB32 CB50 CC02
CC09 CC15 CC17 DA01 DA02 DA06 DA20
4K001 AA11 AA12 AA15 AA26 AA34 BA01 BA22 DA10 GA09