## 第1章 序論

#### 1.1 希土類元素

希土類元素(Rare earth elements, REE)とは、周期表の3族に属するスカンジ ウム(Scandium, Sc, 原子番号 21)およびイットリウム(Yttrium, Y, 原子番号 39)に、原子番号 57 番のランタン(Lanthanum, La)から 71 番のルテチウム (Lutetium, Lu)までのランタノイド(Lanthanoids)を加えた計 17 元素の総称で ある(Fig. 1-1)。これら希土類元素は、+3 価のイオンの最外殻電子配置がいずれ も s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>の閉殻構造になっており、水溶液中での性質が互いに酷似している。元 素が発見された鉱石の系統から、ランタノイドの中でも、La からガドリニウム (Gadolinium, Gd, 原子番号 64)までを、Sc とあわせて軽希土類(Light rare earth elements, セリウム族)、テルビウム(Terbium, Tb, 原子番号 65)から Lu までを、Y とあわせて重希土類(Heavy rare earth elements, イットリウム族) と呼ぶ<sup>[1]</sup>。このうち、サマリウム(Samarium, Sm, 原子番号 62)、ユーロピウム (Europium, Eu, 原子番号 63)、Gd を特に中希土類と呼ぶこともあるが、定義 は厳密ではない。

Table 1-1 に希土類元素の分離技術の歴史を、Table 1-2 に機能性材料として の主な用途をまとめる<sup>[1-2]</sup>。希土類元素は化学的に活性である上に、化学的性質 が互いに似通っているため、相互分離が非常に難しい。そのため発見初期のこ ろは希土類の混合物が発火石や研磨粉として使われる他は、あまり用途がなか った<sup>[3]</sup>。分離技術が発達するにしたがって、希土類金属単体や化合物としての特 殊な化学的特性、光学的特性、および磁気的特性が明らかになり、現在では様々 な機能性材料の構成元素として用いられている。現在、希土類元素は、蛍光材 料やレーザ素子、永久磁石や水素吸蔵合金、燃料電池などに利用され、工業的 に重要な存在となっている。

希土類元素は、その名称から希少な元素であると思われがちであるが、実際 には比較的多く存在する。Table 1-3 に示すように、各元素の地殻中の存在比率 を表すクラーク数(Clark number)<sup>[4]</sup>をみると、La やセリウム(Cerium, Ce)は、 ベースメタルである鉛(Pb)よりも多く存在していることがわかる。他の希土類元 素についても、放射性物質で安定化核種の存在しないプロメチウム (Promethium, Pm)を除いては、最少のLuでもヨウ素やビスマスと同程度であ る。このように、希土類元素は資源的には必ずしも希少ではないが、希土類鉱 物を多く含む品位の高い鉱石が特定の地域に偏在しており、生産国が偏ってい ること、化学的に極めて活性で、金属に製錬、精製するのに膨大なエネルギー を要することなどの理由から、レアメタルに分類される。

# 1.2 希土類の生産

Table 1-4 に、希土類元素の代表的な鉱物と、それぞれの鉱物中の希土類酸化 物含有比率をまとめた<sup>[1,5-6]</sup>。軽希土類は、おもにバストネサイト、モナザイト、 ゼノタイムと呼ばれる鉱物から生産される。これらの鉱物は地球上に広く分布 しており、軽希土類は資源的に豊富であるということができる。しかし、これ らの希土類鉱石には、希土類元素とイオン半径の近いウラン(U)やトリウム(Th) などの放射性元素が含まれる場合が多い<sup>[7]</sup>。したがって、鉱石から希土類元素を 生産する際には濃縮された放射性元素の処理が課題となる。また、鉱石中に含 まれる重希土類の割合が非常に少ないため、重希土類の生産を目的とした鉱床 としては適していない。

Table 1-3 および Table 1-4 に示されるとおり、重希土類の資源量は軽希土類 に比べて少なく、軽希土を主体とする鉱物中の重希土類含有量は極端に少ない ため、重希土類は資源的に希少であるといえる。現在、重希土類は中国南部の

イオン吸着型鉱床と呼ばれる風化鉱床から生産されている。イオン吸着鉱は、 高温多湿の気候の下で花崗岩などが長い年月をかけて風化される際に、放射性 元素が風雨によって洗い流され、重希土類のみが粘土層に吸着されて地表に残 った鉱床である<sup>[7]</sup>。このタイプの鉱床は放射性元素を含まない上に、酸による溶 出によって容易に鉱石中の希土類元素を抽出できるため、非常に優良な鉱床で ある。しかし、特定の気候条件や地質条件が重なって生まれた特殊な鉱床であ るため、中国南部や東南アジアの一部の地域に局在している。さらに、イオン 吸着型鉱床の正確な埋蔵量は報告されていないため、将来的にどの程度の供給 可能性があるのか定かではない。

Fig. 1-2 の希土類金属および希土類化合物の国別生産量推移に示すとおり、年 代とともに希土類の生産国は中国に一極化してきた<sup>[6]</sup>。1998 年までは、アメリ カのマウンテンパス鉱山がバストネサイトを採掘していたが、放射性物質によ る環境被害が原因で閉山し、その後中国による生産の寡占化が続いている。中 国が希土類元素の生産大国になった理由は、中国にイオン吸着鉱と呼ばれる優 良な重希土類の鉱床が存在することに加え、放射性物質の処理等に関する環境 基準が緩慢であること、さらには労働力が安価であることなどが強く影響して いる。

資源ナショナリズムの高まりから、2004年以降、中国政府が希土類金属や希 土類の化合物の輸出に対して規制を設けはじめたことにより、希土類製品の価 格は重希土類を中心に高騰しており(Table 1-5, Fig. 1-3 参照)、資源の安定供給 に対する不安が高まっている<sup>[8-10]</sup>。最近では中国への依存を打開するため、オー ストラリアやベトナムなどで新たな希土類鉱床の探査や開発が進み、オースト ラリアではライナス社により、マウントウェルドという新たな鉱山が稼動し始 めた。鉱山開発や資源のリサイクルを含め、希土類元素の新たな供給源を確保

することは、資源セキュリティ上、非常に重要である。

#### 1.3 ネオジム磁石

#### 1.3.1 ネオジム磁石の特性と用途

軽希土類に属するネオジム(Neodymium, Nd, 原子番号 60)と、鉄(Fe)および ホウ素(B)の金属間化合物である Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B を主相としたネオジム磁石<sup>[11-12]</sup>は、 1984 年に日本人の佐川眞人氏によって発明され、一躍脚光を浴びた。それまで 主流であったフェライト磁石や、同じ希土類永久磁石であるサマリウムコバル ト磁石(Sm-Co 磁石)では実現できなかった高い磁気エネルギー積をもったネオ ジム磁石の発明は、工業分野に多大なる影響を与えた。現在もネオジム磁石の 主な用途であるハードディスクドライブは、ネオジム磁石の発明なしには実現 しなかったといわれている。Fig. 1-4 に、ネオジム磁石を含む各種磁石の特性向 上の歴史を示す<sup>[13]</sup>。ネオジム磁石の発明によって磁石の性能が飛躍的に向上し、 発明後も盛んな研究開発が続けられていることがわかる。

Fig. 1-5 に日本国内における希土類磁石の生産量の推移および生産額の推移 を、Fig. 1-6 に、ネオジム磁石の用途別生産量の推移を示す<sup>[14]</sup>。ネオジム焼結 磁石の生産量は発明以来増え続け、現在でも生産量では依然としてフェライト 磁石が主流であるものの、国内生産金額では 1993 年にフェライト磁石を上回っ た。ネオジム磁石の主な用途は、ハードディスクドライブに内蔵されるボイス コイルモータや、エアコンのコンプレッサ用のモータなどであるが、最近では 自動車のパワーステアリング用の磁石や、電気自動車の駆動用モータとしての 需要の伸びが顕著であり、今後もこれら大型のモータへの利用が増加すると予 想される。 1.3.2 ディスプロシウム添加による性能の向上

ネオジム磁石を工業的に利用する際に最も重要な課題となったのは、ネオジム磁石の耐熱性の向上である。ネオジム磁石は熱的に不安定で、温度上昇に伴って保磁力が急激に低下するという欠点があった。この解決法として、高温での高い磁力を維持するために現在採用されている方法が、重希土類であるディスプロシウム(Dysprosium, Dy, 原子番号 66)やテルビウム(Terbium, Tb, 原子番号 65)の添加である。重希土類元素を添加し、Ndの一部を重希土類元素で置換することにより、ネオジム磁石の室温での保磁力が大幅に増大し、高温下でも必要とされる磁力を維持できる<sup>[15]</sup>。この方法は、Tbの添加によって非常に高い効果が得られるが、Tb は資源的に希少で、価格が Dy の 10 倍程度と非常に高価であるため、Dy の添加が主流である。

この発見によってネオジム磁石を高温下で使用することが可能になり、現在、 電気自動車の駆動用モータなど、動作温度が 200 ℃近くになる用途には、最大 で 10mass%程度もの Dy が添加されている。

1.3.3 将来の需要と資源の供給

ネオジム磁石の需要は、電気自動車の普及や、省エネルギーのニーズに伴っ て、今後も増大すると予想される。電気自動車の駆動用モータや、高性能エア コンのコンプレッサ用に用いられるモータは、IPM(Interior Permanent Magnet)型モータと呼ばれ、誘導モータと比べて 10%近く効率が高い。今後、 このような比較的大型のモータや発電機としての需要が伸び、生産量は急激に 増大すると考えられる。

しかし、これらの用途のネオジム磁石には、Dy が比較的多く添加されており、 今後の需要の急激な増加によって、供給困難に陥る可能性がある。地殻中には

Dy は Nd の 10 分の 1 以下しか存在していないにもかかわらず、現在の Dy の 消費量は、Nd の 6 分の 1 程度である。このように、消費のバランスが崩れるこ とにより、どちらか一方の供給過剰や、不足が起こることは、好ましい事態で はない。さらに、ネオジム磁石の需要増大に伴い、中国政府は原料の輸出を規 制し、ネオジム磁石を中国国内で生産することにより、付加価値の高い製品を 輸出する方針を打ち立てている。

将来的には、電気自動車のスクラップなどから、比較的大型で、Dy を多量に 含んだネオジム磁石スクラップが発生すると予想される。このような磁石スク ラップから、効率よく希土類を分離し、回収するプロセスを開発することは、 資源の安定供給や環境保全の面からも重要である。

1.3.4 ネオジム磁石の生産とリサイクル

ネオジム磁石を巡るマテリアルフローを、Fig. 1-7 に示す<sup>[14]</sup>。原材料である 希土類金属や合金は中国から輸入される。磁石の製造は主に、原料の溶解、合 金の粉砕、成型、焼結、切削加工、着磁、といった工程からなる。原料の希土 類金属や合金は、一部国内での製造を行っている例もあるが、ほぼ全てが中国 から輸入されている。磁石の製造の際には、切削加工時に生じる切削屑(スラッ ジ)に加え、各段階で規格からはずれた個体のスクラップが発生する。このため、 合金原料から最終製品への歩留まりは 6 割から 7 割と低い。現在、これらの製 造時に発生するスクラップについては、工程内での回収および再利用の技術が 確立されており、99%という高い回収率でリサイクルされている。工程内で発 生したスラッジは水分や油分による汚染が激しいため、湿式法により酸に溶解 して回収される。一方、規格外品などの比較的汚染の少ないものについては、 電子ビーム溶解による再溶解を経て原料合金として再利用される。

ネオジム磁石のリサイクルに関して、工程屑のリサイクルについては、処理 コストの問題から、ほぼすべてが中国に委託されている。さらに、一度製品に 組み込まれ、市場に出たネオジム磁石に関しては、MRI 用の磁石などの一部の 大型のものを除いては回収が行われていない。前述したように、将来的には電 気自動車などに比較的大型の磁石が組み込まれ、一定の割合で製品スクラップ が発生すると予想される。この製品スクラップからの希土類元素の再利用は今 後検討されるべき重要な課題である。

## 1.4 磁石スクラップのリサイクルプロセスの研究

過去に研究されたネオジム磁石のリサイクルプロセスには、Fig. 1-8 に示すよ うな湿式法<sup>[16]</sup>や Fig. 1-9 に示す合金の再溶解法<sup>[17-19]</sup>など、様々なものがある。 湿式法による回収は、スラッジの処理方法として現在主流であるが、強酸によ る溶解に加え、シュウ酸やフッ酸を用いる多段のプロセスであり、溶液の調整 が難しく多量の廃液が発生する。そのため、多量の製品スクラップを処理する 方法としては環境負荷が高くなることが予想される。一方、合金の再溶解法は、 フッ化物をフラックスとして添加し、合金を再溶解して不純物をスラグ中に取 り込む方法であるが、一部の Nd が酸化されることや、スラグと合金の分離が難 しいことが課題となっている。さらに、合金の再利用の際には組成の調整を行 う必要がある。

これらのリサイクルプロセスは、工場内で発生する工程屑のリサイクル、な らびに回収経路や組成の明らかな磁石スクラップを対象に考えられているが、 将来発生する製品スクラップを大量に処理し、ネオジム磁石を再利用すること を考える場合、Fe やアルミニウム(Al)、銅(Cu)など、他の属元素の混入や、磁 石合金の組成のばらつきについて考慮しなければならない。また、ネオジム磁

石への Dy 添加方法としては、磁石表面から Dy あるいは Dy の化合物を浸透さ せる方法をとっているため<sup>[20]</sup>、Dy はリサイクルの際に単離されることが望まし い。

最近、新しいリサイクルプロセスとして、スラッジから希土類元素を塩化物 として抽出、分離する方法<sup>[21]</sup>や、マグネシウム(Mg)などの溶融金属を用いてネ オジムのみを選択的に抽出するプロセス(Fig. 1-10)<sup>[22-23]</sup>が研究されている。さら に、気相錯体の生成を利用し、希土類元素同士を分離する技術の研究もなされ ている<sup>[24]</sup>。

## 1.5 本研究の目的

本研究では、ハライド溶融塩を用いたネオジム磁石スクラップのリサイク ルプロセスの開発を目的とした基礎的な研究を行った。本研究で提案する、塩 化物などの溶融塩を利用した希土類の分離プロセスの例を Fig. 1-11 に示す。原 理としては、ネオジム磁石を溶融塩に浸漬することで、磁石中の希土類元素が 選択的に溶融塩中に浸出する。このプロセスでは、各種化合物の蒸気圧の差を 利用した希土類元素の化合物と抽出媒体との分離や、希土類元素同士の相互分 離が可能であり、多量のスクラップの処理にも適していると考えられる。第2 章では、熱力学的見地をもとに、ネオジム磁石合金から希土類元素のみを選択 的に抽出する抽出媒体の選択を行う。第4章ではヨウ化亜鉛を抽出媒体として 用いたリサイクルプロセスを提案し、第5章で本研究の総括を行う。

## 参考文献

[1] 足立吟也 編, "希土類の科学", (株)化学同人, (1999), pp. 3-4, pp. 30-33, pp.

184-186, pp. 848-858.

- [2] 渡辺正 監訳, "元素大百科事典", (株)朝倉書店, (2007), pp. 203-273.
- [3] C.A. Hampel 著,小川芳樹 監修, (社)原子力金属懇話会 訳, "レアメタルハンドブック, (株)紀伊国屋書店, (1957), pp. 389-408.
- [4] 日本化学会 編, "化学便覧 基礎編 改訂 4 版", 丸善(株), (2002), p. 51.
- [5] 資源・素材学会資源経済部門委員会,東京大学生産技術研究所編,"世界鉱 物資源データブック(第2版)",(株)オーム社,(2006) pp. 513-537.
- [6] USGS, "Mineral Commodity Summaries".URL: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare\_earths/
- [7] (独)産業技術総合研究所 レアメタルタスクフォース 編, "レアメタル 技術 開発で供給不安に備える", (株)工業調査会, (2007), pp. 65-88.
- [8] (独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構, "レアメタルハンドブック 2008", (株) 金属時評, (2008), pp. 236-243.
- [9] 南博志, "レアメタル 2007 (2) レアアース(希土類)の需要・供給・価格動向等",
   金属資源レポート,(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構, Vol. 37, No. 2,
   (2007), pp. 127-133.
- [10] 財務省, "貿易統計"
- [11] M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. matsuura, and K. Hiraga, "Permanent Magnet Materials based on the Rare Earth-Iron-Boron Tetragonal Compounds (Invited)", IEEE Transactions on Magnetics, Vol. MAG-20, No. 5, (1984), pp. 1584-1589.
- [12] 佐川眞人, 浜野正昭, 平林眞 編, "永久磁石 –材料科学と応用–", (株)アグ ネ技術センター, (2007).
- [13] "磁石の小部屋".

URL: http://homepage3.nifty.com/bs3/Magnet/index.html

- [14] (株)三菱総合研究所, "平成 18 年度鉱物資源供給対策調査 報告書", 平成
   18 年度経済産業省委託事業, (2007).
- [15] S. Hirosawa, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, and M. Sagawa, "Magnetization and Magnetic Anisotropy of R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B Measured on Single Crystals", J. Appl. Phys., Vol. 59, Issue 3, (1986), pp. 873-879.
- [16] 三徳金属工業(株), "再利用可能な希土類含有化合物の回収方法", 公開特 許公報, 特開平 9-157796, (1997).
- [17] 住友モリコープ(株), "希土類磁石スクラップの溶解方法", 公開特許公報, 特開平 8-31624, (1996).
- [18] 信越化学工業(株), "希土類元素含有スラッジからの希土類元素の回収方法", 公開特許公報, 特開 2002-60863, (2002).
- [19] 信越化学工業(株), "Nd 系希土類磁石スクラップのリサイクル方法", 公開 特許公報, 特開 2002-60855, (2002).
- [20] K. Hirota, H. Nakamura, T. Minowa, and M. Honshima, "Coercivity Enhancement by the Grain Boundary Diffusion Process to Nd-Fe-B Sintered Magnets", IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 42, No. 10, (2006), pp. 2909-2911.
- [21] T. Uda, "Recovery of Rare Earth from Magnet Sludge by FeCl<sub>2</sub>", Materials Trans., Vol. 43, No. 1, (2002), pp. 55-62.
- [22] Y. Xu, L.S. Chumbley, and F.C. Laabs, "Liquid Metal Extraction of Nd from NdFeB Magnet Scrap", J. Mater. Res., Vol. 15, No. 11, (2000), pp.2296-2304.

- [23] O. Takeda, T.H. Okabe, and Y. Umetsu, "Recovery of Neodymium from a Mixture of Magnet Scrap and Other Scrap", J. Alloys Compd., Vols. 408-412, (2006), pp. 387-390.
- [24] K. Murase, K. Machida, G. Adachi, "Recovery of Rare Metals from Scrap of Rare Earth Intermetallic Material by Chemical Vapor Transport", J. Alloys Compd., Vol. 217, Issue 2, (1995), pp. 218-225.

Table 1-1 Dev	elopment of technology for the separation of	f rare earth elements (REE) <sup>[1]</sup> .
Period	Main technology for separation	Event / application of REE
$1794 \!\sim\! 1907$	Fractional crystalization method /	Discovery of REE.
$1885 \sim$	fractional precipitation & dissolution method.	Application of low purity RE nitrate salt to gas lightning.
$1944 \sim$	Ton or observe mothod	Experimental production of high purity RE compounds.
1960's∼	TOR excitatige memor.	Expansion of application of high purity RE oxides to CRT television.
1970's~	Solvent extraction method.	Expansion of application of refined REE.

ΞÌ
REE)
elements (
earth e
of rare
ation c
separ
r the
.0
ogy fo
schnology fo
t of technology fo
pment of technology fo
Development of technology fo
1-1 Development of technology fo
able 1-1 Development of technology fo

Atomic No.	Name	Atomic symbol	Applications
21	Scandium	Sc	Al–Sc alloy, Metal halide lamp (ScI <sub>3</sub> )
39	Yttrium	Y	Phosphor, Magneto-optical recording media
57	Lanthanum	La	Battery, Hydrogen storage alloy, Sensor
58	Cerium	Ce	Glass, Catalyst, Phosphor
59	Praseodymium	Pr	Magnet ( $Pr_2Fe_{14}B$ )
60	Neodymium	Nd	Magnet (Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B), Laser (YAG: Nd <sup>3+</sup> )
61	Promethium	Pm	Radiation source
62	Samarium	Sm	Magnet (SmCo <sub>5</sub> , Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub> , Sm <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> N <sub>2.3</sub> )
63	Europium	Eu	Phosphor, Reactor materials
64	Gadolinium	Gd	Magneto-optical recording media, Reactor materials
65	Terbium	Tb	Magnetostrictive materials, Phosphor
66	Dysprosium	Dy	Magnet, Magnetostrictive materials
67	Holmium	Но	Solar cell
68	Erbium	Er	Phosphor, Superconducting material
69	Thulium	Tm	Superconducting material
70	Ytterbium	Yb	Phosphor, Radiation source, Optics materials
71	Lutetium	Lu	Emitter, Catalyst

Table 1-2 Applications of REE as functional materials<sup>[1-2]</sup>.

Rank	Atomic number	Element	Content in the earth's crust (%)	Rank	Atomic number	Element	Content in the earth's crust (%)
1	8	0	46.60	40	62	Sm	$6.0 \times 10^{-4}$
2	14	Si	27.72	41	64	Gd	$5.4 \times 10^{-4}$
3	13	Al	8.13	42	66	Dy	$4.8 \times 10^{-4}$
4	26	Fe	5.00	43	70	Yb	3.0×10 <sup>-4</sup>
5	20	Ca	3.63	44	72	Hf	$3.0 \times 10^{-4}$
6	11	Na	2.83	45	55	Cs	3.0×10 <sup>-4</sup>
7	19	Κ	2.59	46	68	Er	$2.8 \times 10^{-4}$
8	12	Mg	2.09	47	4	Be	$02.8 \times 10^{-4}$
9	22	Ti	0.44	48	35	Br	$2.5 \times 10^{-4}$
10	1	Н	0.14	49	50	Sn	$2.0 \times 10^{-4}$
11	15	Р	0.105	50	73	Та	$2.0 \times 10^{-4}$
12	25	Mn	0.095	51	92	U	$1.8 \times 10^{-4}$
13	9	F	0.0625	52	33	As	$1.8 \times 10^{-4}$
14	56	Ba	0.0425	53	42	Mo	$1.5 \times 10^{-4}$
15	38	Sr	0.0375	54	32	Ge	$1.5 \times 10^{-4}$
16	16	S	0.026	55	74	W	$1.5 \times 10^{-4}$
17	6	С	0.020	56	63	Eu	$1.2 \times 10^{-4}$
18	40	Zr	0.0165	57	67	Но	$1.2 \times 10^{-4}$
19	23	V	0.0135	58	65	Tb	$8 \times 10^{-5}$
20	17	Cl	0.013	59	53	Ι	5 ×10 <sup>-5</sup>
21	24	Cr	0.01	60	69	Tm	5 ×10 <sup>-5</sup>
22	37	Rb	9 ×10 <sup>-3</sup>	61	71	Lu	5 ×10 <sup>-5</sup>
23	28	Ni	$7.5 \times 10^{-3}$	62	81	Tl	5 $\times 10^{-5}$
24	30	Zn	7.0×10 <sup>-3</sup>	63	48	Cd	$2 \times 10^{-5}$
25	58	Ce	6.0×10 <sup>-3</sup>	64	51	Sb	$2 \times 10^{-5}$
26	29	Cu	5.5×10 <sup>-3</sup>	65	83	Bi	$2 \times 10^{-5}$
27	39	Y	3.3×10 <sup>-3</sup>	66	49	In	$1 \times 10^{-5}$
28	57	La	3.0×10 <sup>-3</sup>	67	80	Hg	8 ×10 <sup>-6</sup>
29	60	Nd	$2.8 \times 10^{-3}$	68	47	Ag	7 ×10 <sup>-6</sup>
30	27	Co	$2.5 \times 10^{-3}$	69	34	Se	5 $\times 10^{-6}$
31	21	Sc	$2.2 \times 10^{-3}$	70	44	Ru	$1 \times 10^{-6}$
32	3	Li	$2.0 \times 10^{-3}$	71	46	Pd	$1 \times 10^{-6}$
33	7	Ν	$2.0 \times 10^{-3}$	72	52	Te	1 ×10 <sup>-6</sup>
34	41	Nb	$2 \times 10^{-3}$	73	78	Pt	1 ×10 <sup>-6</sup>
35	31	Ga	$1.5 \times 10^{-3}$	74	45	Rh	5 ×10 <sup>-7</sup>
36	82	Pb	1.3×10 <sup>-3</sup>	75	79	Au	4 ×10 <sup>-7</sup>
37	5	В	1 ×10 <sup>-3</sup>	76	75	Re	1 ×10 <sup>-7</sup>
38	59	Pr	$8.2 \times 10^{-4}$	77	76	Os	1 ×10 <sup>-7</sup>
39	90	Th	$7.2 \times 10^{-4}$	78	77	Ir	1 ×10 <sup>-7</sup>

Table 1-3 Abundance of the elements in the earth's  $crust^{[4]}$ .

	Percent in th	age of each RE ox e representative m	kides among all or ninerals for REE.	f RE oxides (mass%)
	Bastnaesite <sup>a</sup>	Monazite <sup>b</sup>	Xenotime <sup>c</sup>	Ion adsorption ore <sup>d</sup> (Ion clay)
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.2	21.5	1.24	1.82
CeO <sub>2</sub>	49.1	45.8	3.13	0.37
$Pr_6O_{11}$	4.34	5.3	0.49	0.74
$Nd_2O_3$	12.0	18.6	1.59	3.00
$Sm_2O_3$	0.789	3.1	1.14	2.82
$Eu_2O_3$	0.118	0.8	0.01	0.12
$Gd_2O_3$	0.166	1.8	3.47	6.85
$Tb_2O_3$	0.0159	0.29	0.91	1.29
$Dy_2O_3$	0.0312	0.64	8.32	6.67
$Ho_2O_3$	0.0051	0.12	1.98	1.64
$Er_2O_3$	0.0035	0.18	6.43	4.85
$Tm_2O_3$	0.0009	0.03	1.12	0.70
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0006	0.11	6.77	2.46
$Lu_2O_3$	0.0001	0.01	0.99	0.36
$Y_2O_3$	0.0913	2.5	61.0	65.00

Table 1-4 Representative minerals for REE<sup>[1, 5-6]</sup>.

a: Produced from Mountain Pass, U.S.A. b: Produced from North Stradbroke Island, Australia. c: Produced from Lahat Perak, Malaysia. d: Produced from Longnan, China.

Table 1-5 Export regulation of REE by Chinese government<sup>[8-9]</sup>.

Year	Month	Regulatory action
1997		Set export licence system for rare earth products
2002		Prohibit foreign investment in mining development or separation-and-refinement of rare earths
2004	1	Abolish value added tax refund for the export of rare earth ore
2005	5	Abolish value added tax refund for the export of rare earth oxides
	5	Prohibit consignment manufacturing trade for rare earth products
2006		Reducce export licence for rare earths
	11	Impose export taxes of 10% for rare earth oxides and compounds
2007	6	Impose export taxes of 10% for rare earth metals

1	2	3	4	5	9	7	8	6	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Hydrogen																	Helium
$\mathbf{H}_{1}$																	${}_{2}$ He
1.008											:						4.003
Lithium	Beryllium		ĥ									Boron	Carbon	Nitrogen	Oxygen	Fluorine	Neon
<sup>3</sup> Li	$^{4}\mathrm{Be}$		Y	are	ear	the	ellen	nen	ts			${}^{5}\mathbf{B}$	ĉ	$^{7}N$	Ő	$^{9}\mathrm{F}$	$^{10}$ Ne
6.941	9.012											10.81	12.01	14.01	16.00	19.00	20.18
Sodium	Magnesium										•	Aluminium	Silicon	Phosphorus	Sulfur	Chlorine	Argon
$_{11}\mathrm{Na}$	$_{12}\mathrm{Mg}$											${}^{13}\mathrm{Al}$	$^{14}\mathrm{Si}$	$^{15}\mathrm{P}$	${}^{16}\mathbf{S}$	$^{17}\mathrm{Cl}$	$^{18}\mathrm{Ar}$
22.99	24.31											26.98	28.09	30.97	32.07	35.45	39.95
Potassium	Calcium	Scandium	Titanium	Vanadium	Chromium	Manganese	Iron	Cobalt	Nickel	Copper	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Selenium	Bromine	Krypton
$^{19}\mathrm{K}$	$_{20}$ Ca	21 Sc	$_{22}\mathrm{Ti}$	$^{23}$ V	$^{24}\mathrm{Cr}$	$^{25}\mathrm{Mn}$	$_{26}\mathrm{Fe}$	27 CO	$^{28}\rm Ni$	<sup>29</sup> Cu	$_{30}\mathrm{Zn}$	31 Ga	32 Ge	$_{33}As$	<sup>34</sup> Se	35 Br	${}^{36}\mathrm{Kr}$
39.10	40.08	44.96	47.87	50.94	52.00	54.94	55.85	58.93	58.69	63.54	65.39	69.72	72.61	74.92	78.96	79.90	83.80
Rubidium	Strontium	Yttrium	Zirconium	Niobium	Molybden	Technetium	Ruthenium	Rhodium	Palladium	Silver	Cadmium	Indium	Tin	Antimony	Tellurium	Iodine	Xenon
$_{37}$ Rb	<sup>38</sup> Sr	$^{39}$ Y	${}^{40}\mathrm{Zr}$	$^{41}\mathrm{Nb}$	$^{42}\mathrm{Mo}$	${}^{_{43}}\mathrm{Tc}$	$^{44}\mathrm{Ru}$	$^{45}\mathrm{Rh}$	$^{46}\mathrm{Pd}$	47 Ag	$^{48}\mathrm{Cd}$	$^{49}$ In	$_{50}Sn$	51 <b>Sb</b>	$_{52}\mathrm{Te}$	53 I	<sub>54</sub> Xe
85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.94	(66)	101.1	102.9	106.4	107.9	112.4	114.8	118.7	121.8	127.6	126.9	131.3
Caesium	Barium	Lutetium	Hafnium	Tantalum	Tungsten	Rhenium	Osmium	Iridium	Platinum	Gold	Mercury	Thallium	Lead	Bismuth	Polonium	Astatine	Radon
55 CS	$_{56}Ba$	$_{71}Lu$	$_{72}\mathrm{Hf}$	$_{73}\mathrm{Ta}$	$_{74}\mathbf{W}$	75 <b>Re</b>	$_{76}\mathrm{Os}$	$_{77}{ m Ir}$	$_{78}\mathrm{Pt}$	79 Au	$^{80}\mathrm{Hg}$	$^{81}$ TI	$^{82}$ Pb	83 Bi	$^{84}\mathrm{Po}$	$^{85}\mathrm{At}$	86 Rn
132.9	137.3	175	178.5	180.9	183.8	186.2	190.2	192.2	195.1	197.0	200.6	204.4	207.2	209.0	(210)	(210)	(222)
Francium	Radium	Lawrencium	Rutherfordium	Dubnium	Seaborgium	Bohrium	Hassium	Meitnerium									
${}^{87}\mathrm{Fr}$	88 Ra	$_{103}$ Lr	$^{104}\mathrm{Rf}$	$_{105} Db$	$^{106}\mathrm{Sg}$	$_{107}Bh$	${}^{108}\mathrm{Hs}$	$_{^{109}}\mathrm{Mt}$									
(223)	(226)	(262)	(261)	(262)	(263)	(262)	(265)	(266)									
		Lanthanum	Cerium	Praseodymium	Neodymium	Promethium	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium		
Lahth	anid	$_{57}$ La	58 Ce	$_{59}\mathrm{Pr}$	60 Nd	$_{61}\mathrm{Pm}$	$_{62}\mathrm{Sm}$	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	$^{68}\mathrm{Er}$	69 Tm	$_{70}\mathrm{Yb}$		
		138.9	140.1	140.9	144.2	(145)	150.4	152.0	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.0		
		Actinium	Thorium	Protactinium	Uranium	Neptunium	Plutonium	Americium	Curium	Berkelium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendelevium	Nobelium		
Actin	id	89 AC	$^{90}\mathrm{Th}$	$_{91}\mathrm{Pa}$	$_{92}{ m U}$	$^{93}\mathrm{Np}$	$_{94}\mathrm{Pu}$	95 Am	₀ Cm	${}^{97}\mathrm{Bk}$	$_{98}\mathrm{Cf}$	$^{99}\mathrm{Es}$	$_{100}\mathrm{Fm}$	${}^{101}$	$^{102}\mathrm{No}$		
		(227)	232.0	231.0	238.0	(237)	(239)	(243)	(247)	(247)	(252)	(252)	(257)	(258)	(259)		

Fig. 1-1 Periodic table of elements.



Fig. 1-2 Change in amount of production of REE<sup>[6]</sup>.



Fig. 1-3 Change in import price of REE in Japan<sup>[10]</sup>.



Fig. 1-4 Change in magnet performance<sup>[13]</sup>.



(b)



Fig. 1-5 (a) Change in the amount of production of Nd–Fe–B magnet in Japan<sup>[14]</sup>.
(b) Change in the production value of Nd–Fe–B magnet and ferrite magnet in Japan<sup>[14]</sup>.



Year

Fig. 1-6 Change in production amount of Nd–Fe–B magnet by application<sup>[14]</sup>.







Fig. 1-8 Recovery of Nd from Nd–Fe–B magnet scrap by utilizing hydrometallurgical process<sup>[16]</sup>.



Fig. 1-9 Recovery of Nd from Nd–Fe–B magnet scrap based on the remelting of the magnet scrap<sup>[17-19]</sup>.



Fig. 1-10 Recovery of Nd from Nd–Fe–B magnet scrap utilizing molten metal as an extraction medium<sup>[22-23]</sup>.



Fig. 1-11 Recovery of REE from Nd–Fe–B magnet scrap by utilizing molten salt as an extraction medium.