

第3章 熔融ヨウ化亜鉛を用いた Nd-Fe-B 磁石スクラップからの 希土類元素の回収

熔融 ZnI_2 を希土類元素の抽出媒体として用いた希土類元素回収プロセスのフローチャートを Fig. 3-1 に示す。プロセスは MgCl_2 を抽出媒体とした場合と同様に、磁石合金中の希土類元素を ZnI_2 熔融塩中に抽出する工程と、得られた混合塩から希土類元素の化合物を回収する工程からなる。本章では ZnI_2 による希土類元素の選択的な抽出および希土類ヨウ化物の分離回収の有効性を基礎的な実験によって検証した。 ZnI_2 は蒸気圧が高いため、気相を介した供給が可能であるが、本章では基礎的な研究として、熔融 ZnI_2 中にネオジム磁石合金を浸漬することにより希土類元素の抽出を行った。得られた希土類化合物の分離・回収法としては真空蒸留法を利用して、高温中で ZnI_2 および希土類化合物を揮発させ、希土類化合物を気相を介して輸送・回収することを試みた。

3.1 熔融ヨウ化亜鉛を用いた希土類元素の選択的抽出

3.1.1 実験方法

熔融 ZnI_2 中にネオジム磁石スクラップを浸漬することにより行った。Table 3-1 に、実験に用いた試料を示す。 MgCl_2 を希土類元素の抽出剤として用いた実験と同様に、磁石の小塊はあらかじめ十分に洗浄・乾燥した。ヨウ化物は塩化物よりも吸湿性が高いため、無水 ZnI_2 は、窒素雰囲気グローブボックス内で扱った。抽出実験は、Fig. 3-2 で示した反応装置を用いて行い、反応温度, T , は 740 K、反応時間, t , は 12 時間とした。反応後、坩堝を電気炉内で徐冷し、坩堝内の反応物および磁石合金を窒素雰囲気グローブボックス内で回収した。回収したサンプルについて、粉末 X

線回折装置による相の同定を行った。ヨウ化物の XRD による分析の際には、ヨウ化物が空気中の水分と反応して水和しないよう、表面をポリイミド製のフィルムで覆い、分析を行った。試料の組成については、ICP-AES を用いた化学分析と、電位差測定装置を用いたヨウ素濃度の分析により定量した。

3. 1. 2 実験結果

実験後に回収された合金試料の外観を、Fig. 3-3 に示す。抽出実験後に回収された磁石合金は表面が膨張したような形状に変化した。この表面層 2-(A)は、磁石合金と ZnI_2 との反応によって形成されたと考えられ、磁石合金の中心部分(Fig. 3-3, 2-(B))から容易に剥離することができた。坩堝内の ZnI_2 については、実験前には白色であったものが、磁石表面に近い箇所の塩のみ、実験後に緑色に変化した。

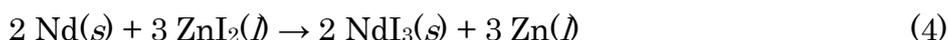
抽出実験後の合金試料の表面層 2-(A)は、合金試料と、試料に固着した塩との物理的な分離が困難であった。そこで、磁石中心部 2-(B)からの物理的な剥離によって回収された表面層 2-(A)を蒸留水に浸漬することで、磁石合金に付着している塩を水に溶解し、遠心分離によって固体残渣と溶液を分離し、得られた溶液および固体残渣を分析に供した。

実験前の試料および実験後に得られた各試料に対して、XRD による相の同定を行った結果を Fig. 3-4 および Fig. 3-5 に示す。磁石の表面層 2-(A)を蒸留水へ浸漬した後に回収された固体残渣からは、Fe 相が観察されたが、純 Fe の PDF パターンよりも回折ピークは低角度側にシフトしていた(Fig. 3-4(c))。この結果から、磁石合金の表面では希土類元素が抽出されたことが確認された。実験後に得られた磁石合金試料の中心部分 2-(B)を粉碎して XRD で分析したところ、実験前と同じく $Nd_2Fe_{14}B$ 金属間化合物相が観察

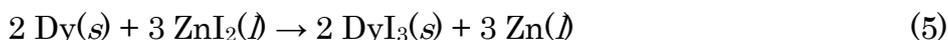
された(Fig. 3-4(b))。実験後に坩堝内から回収された塩に関しては、磁石表面付近で回収された緑色の塩と、それ以外の白色の塩とを分けて分析したが、いずれのサンプルからも ZnI_2 相のみが観察された(Fig. 3-5)。

Table 3-2 に、各々のサンプルの重量, w , および組成, C_i , の変化を示す。磁石合金の表面層 2-(A)については、蒸留水に浸漬した後に得られた固体残渣を十分に乾燥させて重量を測定した。蒸留水によるリーチングによって表面層 2-(A)に固着していた塩はすべて水に溶解したと仮定して、リーチング前の固体との重量変化を、合金試料表面層に存在した塩の重量とした。ICP-AES による組成分析の結果、合金試料の中心部分は実験前の磁石合金に近い組成であった。合金試料の表面には、Fe と Zn のみが含まれており、磁石合金試料の表面付近から回収された緑色の塩は、Nd および Dy を含有していた。

以上の結果を踏まえると、磁石合金試料の表面付近では、希土類元素の溶融 ZnI_2 中への選択的な抽出(反応(4)、(5))が進行していたと考えられる。



$$\Delta G^\circ = -472.0 \text{ kJ at } 740 \text{ K}^{[1]}$$



$$\Delta G^\circ = -613.27 \text{ kJ at } 740 \text{ K}^{[2]}$$

3. 1. 3 考察

溶融 ZnI_2 を抽出媒体として用いた希土類元素の抽出実験により、金属ヨウ化物を利用した希土類元素の選択的な抽出が可能であることが本研究で実証できた。特に、抽出実験後の磁石合金の表面層に対してリーチングを

行った結果から、Nd および Dy は水に易溶な化合物として磁石表面から抽出されており、抽出実験後にリーチングにより水相中に浸出することもできると考えられる。磁石表面付近から回収された塩の XRD による分析で希土類ヨウ化物の存在が確認されなかった理由は、塩中の希土類元素の濃度、 C_{Nd} , C_{Dy} , が低かったため(2 mass%以下)と考えている。

合金試料の表面層 2-(A)を蒸留水に浸漬して得られた固体残渣からは Nd と Dy が除去されており、抽出実験に成功した。ただし、磁石合金の中心部分が未反応のまま残り、抽出率に関しては Nd で 46%、Dy で 42%であった。MgCl₂ を抽出媒体とした実験と比較して抽出率が低下した理由に関しては、本実験は ZnI₂ の融点(719 K)よりもわずかに高い 740 K で実施したため、反応温度、 T , が低く、生成した希土類の固体ヨウ化物が熔融塩に溶解せずに固着し、抽出反応が妨げられたためと考えられる。あるいは、反応温度、 T , が十分に高くなかったため、反応物質の拡散が遅かった可能性もある。抽出温度、 T , を上昇させると、上記の問題は解決すると考えられるが、一方で温度を 1423 K 以上の高温にすると、ZnI₂ の熱分解が開始するため^[3]、高温に保持することで抽出反応が実際に進行するか否かは、今後実験的に検証・調査する必要がある。リーチング後の磁石合金を XRD によって分析した際、Fe 相の回折ピークが純 Fe 相の回折パターンと比較して低角側にシフトしていた。また、組成分析の結果、固体残渣に Fe 以外に Zn が含まれていた。Fig. 3-6 に示す Fe-Zn 二元系状態図^[4]から、合金試料表面で生成した反応生成物の Zn が Fe に固溶し、Fe-Zn 合金が生成した可能性がある。

3.2 ヨウ化亜鉛と磁石合金の混合反応物からの Nd の分離回収

3.2.1 実験方法

前節で行った ZnI_2 を抽出媒体として利用した磁石合金中の希土類元素の抽出実験では、反応温度, T , が低温であったため、最大長さが 20 mm 程度の小塊の磁石合金を使用した場合、未反応の磁石合金が残った。そこで、低温の反応でも抽出反応が進行しやすいよう、抽出実験に用いる磁石合金を最大長さが 5 mm 以下の小片に粉碎して実験を行った。磁石合金の小片を試料に用いた場合、抽出工程において希土類元素抽出後の磁石合金を熔融塩と機械的に分離して回収することは難しいが、Fig. 2-8 に示すようにヨウ化物の蒸気圧は高いため、蒸留によって化合物相を合金相から効率よく分離できる可能性がある。実験装置は Fig. 3-2 に示したものをを用い、磁石合金試料約 20 g と、 ZnI_2 約 100 g を鉄製の坩堝内に充填して、740 K で 12 時間の間抽出反応を行った。反応後、坩堝を電気炉内で徐冷し、 N_2 雰囲気グローブボックス内で坩堝内の混合反応物を回収した。抽出実験により得られた反応物を、続けて蒸留実験に供した。蒸留実験は Fig. 3-7 に示すように、横型炉に石英管を設置して行った。試料保持部の温度, T_8 , は 1073 K、蒸留時間, t , は 1 時間とした。反応終了後、反応管を徐冷し、 N_2 雰囲気グローブボックス内で反応管内の試料を回収した。抽出実験後および蒸留実験後に回収した各々の試料について、各種分析を行った。

3.2.2 実験結果

Fig. 3-8 に蒸留実験後の石英反応管内の模式図と、蒸留実験中の石英管内壁の温度分布, T_i , を示す。実験後、反応管内の各箇所から試料が回収でき、試料名は、低温側の試料から 2-(W)、2-(X)、2-(Y)、2-(Z)とした。それぞれの試料の写真を Fig. 3-9 に示す。蒸留実験前の試料重量の約 70%が凝

集物 2-(W)、28%が坩堝内の残留物 2-(Z)として回収され、凝集物 2-(X)および 2-(Y)はごく少量であった。実験中の石英管外壁の温度が 410-640 K の低温部からは白色の凝集物 2-(W)と金属凝集物 2-(X)が回収された。Fig. 3-10 に示す各試料の XRD パターンより、白色の凝集物 2-(W)は ZnI_2 、金属凝集物 2-(X)は Zn であることが分かった。さらに、中温部(約 920 K)で得られた緑色の凝集物 2-(X)からは $NdI_{1.95}$ 相が観察された。各試料の組成分析の結果を Table 3-3 に示す。蒸留実験前の試料に含まれていた Zn 成分は、真空蒸留実験により凝集物 2-(W)として回収できることがわかった。これらの結果より、抽出実験中には磁石合金中の希土類元素がヨウ化物として熔融塩中に抽出されており、余剰の ZnI_2 と反応副生成物の Zn を混合塩から除去できることが実験的に示された。また、抽出実験によって得られた希土類のヨウ化物も気相を介して輸送され、凝集物 2-(Y)として回収されたことがわかった。坩堝内に残留した反応物 2-(Z)の XRD パターンの解析結果からは、 Fe 相が観察されたものの、同定できないピークが残った (Fig. 3-10(d))。そこで、反応物 2-(Z)1.09 g に対して蒸留水によるリーチングを行い、リーチング後の溶液と固体残渣を回収してそれぞれ分析に供した。XRD による分析の結果を Fig. 3-11 に、リーチング前の 2-(Z)およびリーチング後に得られた溶液と固体残渣の組成分析の結果を Table 3-4 に示す。蒸留水に浸漬した後に得られた固体残渣は十分に乾燥させて重量, w , を測定し、リーチング前の固体との重量変化を、水相中に溶解した化合物の重量とした。すなわち、1.09 g の試料 2-(Z)をリーチング後、0.75 g の固体残渣が得られたため、水中に溶解した化合物の重量は 0.34 g とした。固体残渣の XRD パターンからは Fe 相が観察され (Fig. 3-11(b))、固体残渣中の希土類元素の濃度 ($C_{Nd} = 9.07\text{mass}\%$, $C_{Dy} = 4.07\text{mass}\%$) は、実験前の磁石合金試料中の希土類元素の濃度 ($C_{Nd} = 25.7\text{mass}\%$, $C_{Dy} = 4.96\text{mass}\%$) と

比較して減少していた。また、水相中に溶解した物質は、相の同定はできなかつたが、主として希土類元素($C_{Nd} = 28.9\text{mass}\%$, $C_{Dy} = 1.41\text{mass}\%$)とヨウ素($C_I = 68.9\text{mass}\%$)を含んでいた。

3.2.3 考察

磁石合金試料を粉砕し、熔融 ZnI_2 と反応させて得られた混合反応物に対して真空蒸留を行うことによって、熔融 ZnI_2 を利用した希土類元素の選択的な抽出と、得られた希土類ヨウ化物の選択的な分離・回収が可能であることを実証した。磁石合金を粉砕して抽出実験を行うことにより、反応温度, T , が低温でも希土類元素の抽出を行うことができた。また、蒸留実験後には余剰の ZnI_2 および反応生成物である Zn 、 $NdI_{1.95}$ がそれぞれ異なる部位に凝集物として回収された。このように、ヨウ化物を用いた場合は、抽出媒体と希土類化合物との相互分離および希土類化合物の回収が比較的容易であり、気相を介した希土類ヨウ化物の分離・回収が利用できる可能性があると考えられる。今回の実験では、気相による分離が充分に行えず、混合反応物中に残留した希土類化合物も、混合反応物に対して水によるリーチングを行うことによって水相中に溶解し、磁石合金残渣と容易に分離することができた。このように、抽出媒体と希土類ヨウ化物の蒸気圧差が大きく、水への溶解性も極めて高いヨウ化物系を利用すれば、希土類化合物の効率の良い分離・回収が実現すると考えられる。

3.3 小活

本章では、蒸気圧の高いヨウ化物(ZnI_2)を抽出媒体として利用して、抽出実験後の抽出媒体と希土類化合物との分離効率を向上させることを試み

た。一連の基礎的な実験の結果、磁石合金の小片を熔融 ZnI_2 に浸漬することによって、塩化物と同様に希土類元素の選択的抽出が可能であることを実証した。さらに、希土類化合物の分離実験では、抽出媒体である ZnI_2 と希土類化合物との分離に成功し、一部の Nd ヨウ化物を、気相を介して輸送し、回収することができた。ただし、抽出実験においてヨウ化物を液相で供給する場合には、反応温度, T , が塩化物の場合に比べて 200 K 以上低くなり、固体の磁石合金からの希土類元素の抽出速度が著しく低下することがわかった。そのため、抽出速度および反応量を増大させるために、磁石合金は大きな塊のままでは供給するのではなく、粉末などの形態で供給する必要がある。あるいは、 ZnI_2 と比較して融点の高い MgI_2 を抽出媒体として利用することにより、より高い反応温度で液体の希土類化合物を生成し、反応速度を増大させることもできる。今回の実験では Dy の挙動や、詳細な反応機構等は明らかになっていないため、より詳細な検討を行う必要があるが、熔融塩の種類や反応条件の最適化をはかることにより、効率的な希土類元素の抽出・分離プロセスを構築し、新しい環境調和型のリサイクルプロセスへと発展させることができると期待される。

参考文献

- [1] I. Barin, “Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd ed.”, VCH Verlagsgesellschaft mbH, (1995).
- [2] Thermochemical surface “HSC Chemistry ver 6.0[®]”, Outokumpu Research Oy, Pori, Finland (2006).
- [3] R.F. Rolsten, “Iodide Metals and Metal Iodides”, John Wiley & Sons, Inc. New York・London, Sponsored by the Electrochemical Society,

Inc. New York, (1961).

- [4] T.B. Massalski, "Binary Alloy Phase Diagrams", William W. Scott, Jr., (1990).

Table 3-1 Materials used in the experiments utilizing molten ZnI_2 .

Materials	Form	Purity/composition (mass%)	Supplier	Note
Nd-Fe-B magnet alloy	Ingot	26% Nd, 5% Dy, 68% Fe, 1% B ^a	Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.	Cut into small pieces (10 × 10 × 20 mm).
ZnI_2	Powder	98% up, Anhydrous.	Kanto Chemical Co., Inc.	
Ti	Sponge	97~99%	Toho Titanium Co., Ltd.	Used as getter material for oxygen and nitrogen.

^a: Determined by ICP-AES analysis.

Table 3-2 Mass and composition of the samples obtained after the extraction experiments utilizing molten ZnI_2^a .

Sample	Mass of samples, w / g	Concentration of element i in the samples, C_i (mass%)					
		C_{Zn}^b	C_{Nd}^b	C_{Dy}^b	C_{Fe}^b	C_{B}^b	C_{I}^c
Initial Nd–Fe–B	25.9	na	25.7	4.96	66.7	1.37	na
Initial ZnI_2	103.3	21.5	na	na	na	na	78.5
White salt	24.4	20.0	0.45	0.13	0.09	0.27	79.0
Green salt	27.3	19.5	1.44	0.19	< 0.01	0.20	78.7
Dissolved portion of 2-(A)	31.9	12.9	8.03	1.54	1.53	0.09	75.9
Residue after leaching of 2-(A)	13.3	24.9	0.49	0.23	64.5	1.12	8.79
Core of the alloy, 2-(B)	14.6	0.57	27.6	5.19	64.8	1.19	0.67

a: Reaction temperature, $T = 740 \text{ K}$, reaction time, $t'' = 12 \text{ h}$.

b: Determined by ICP-AES analysis (na: not analyzed).

c: Determined by potentiometric titration (na: not analyzed).

Table 3-3 Mass and composition of the samples obtained from the recovery experiment^a by utilizing molten ZnI₂.

Sample	Mass of samples, w / g	Concentration of element <i>i</i> in the samples, <i>C_i</i> (mass%)					
		<i>C_{Zn}</i> ^b	<i>C_{Nd}</i> ^b	<i>C_{Dy}</i> ^b	<i>C_{Fe}</i> ^b	<i>C_B</i> ^b	<i>C_I</i> ^c
Before distillation ^d	92.3	17.1	5.58	1.12	15.05	0.27	60.8
Deposit 2-(W)	64.2	21.2	0.01	< 0.01	0.07	0.02	78.7
Deposit 2-(X)	0.47	100	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	na
Deposit 2-(Y)	0.98	0.33	24.9	2.69	0.22	0.02	71.8
Remained compound 2-(Z)	25.6	0.3	18.2	3.54	46.5	0.7	30.8

a: Vacuum distillation (1073 K, 1 h) was conducted after the extraction exp. (740 K, 12 h)

b: Determined by ICP-AES analysis.

c: Determined by potentiometrial titration (na: not analyzed).

d: Mixture of Nd-Fe-B alloy and ZnI₂, $w_{\text{Nd-Fe-B}} : w_{\text{ZnI}_2} \approx 1 : 4$.

Table 3-4 Mass and composition of the remained compound (Z) in the crucible and samples obtained after leaching by water.

Sample	Mass of samples, w / g	Concentration of element i in the samples, C_i (mass%)					
		C_{Zn}^a	C_{Nd}^a	C_{Dy}^a	C_{Fe}^a	C_B^a	C_I^b
Remained compound 2-(Z)	1.09	0.26	18.2	3.54	46.5	0.70	30.9
Dissolved portion of 2-(Z)	0.34	0.11	28.9	1.41	0.62	< 0.01	68.9
Residue after leaching of 2-(Z)	0.75	0.32	9.07	4.07	79.8	1.18	5.52

a: Determined by ICP-AES analysis.

b: Determined by potentiometrial titration

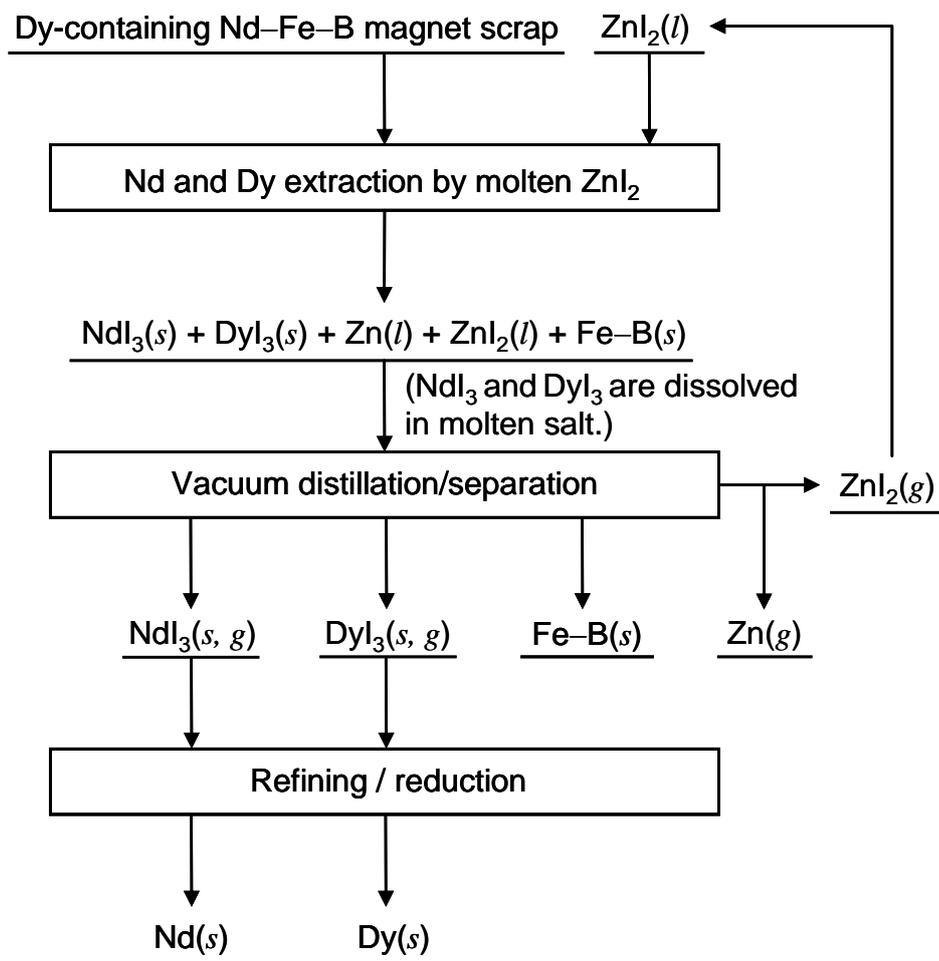


Fig. 3-1 Recovery of Nd from Nd-Fe-B magnet scrap utilizing molten ZnI_2 .

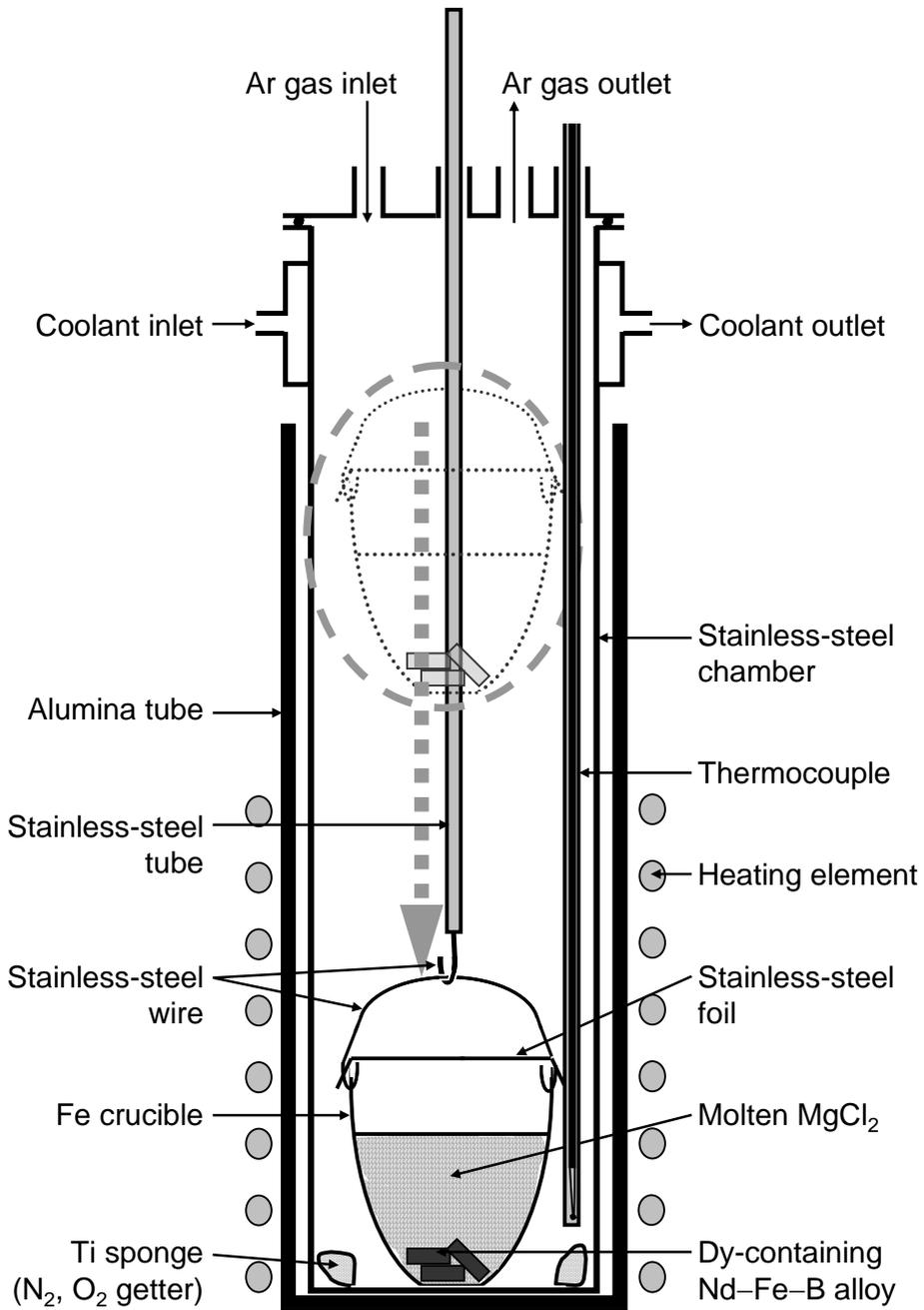


Fig. 3-2 Schematic illustration of the experimental setup for the extraction experiment.

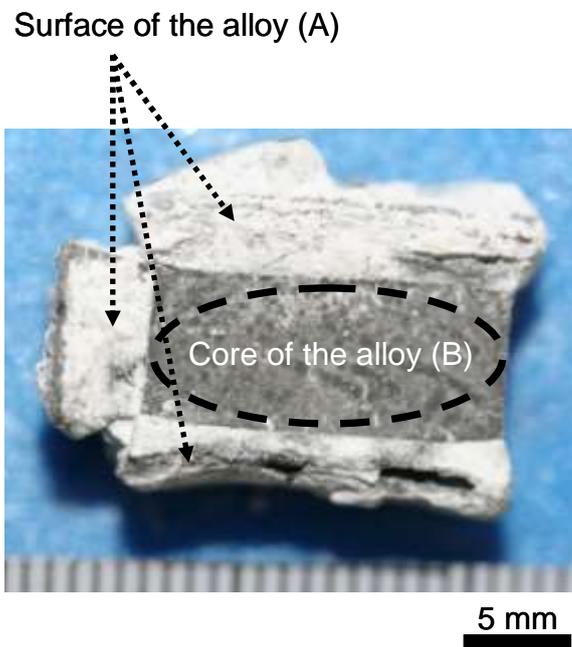


Fig. 3-3 The magnet alloy obtained after the extraction experiment utilizing molten ZnI_2 (See Table 4-4).

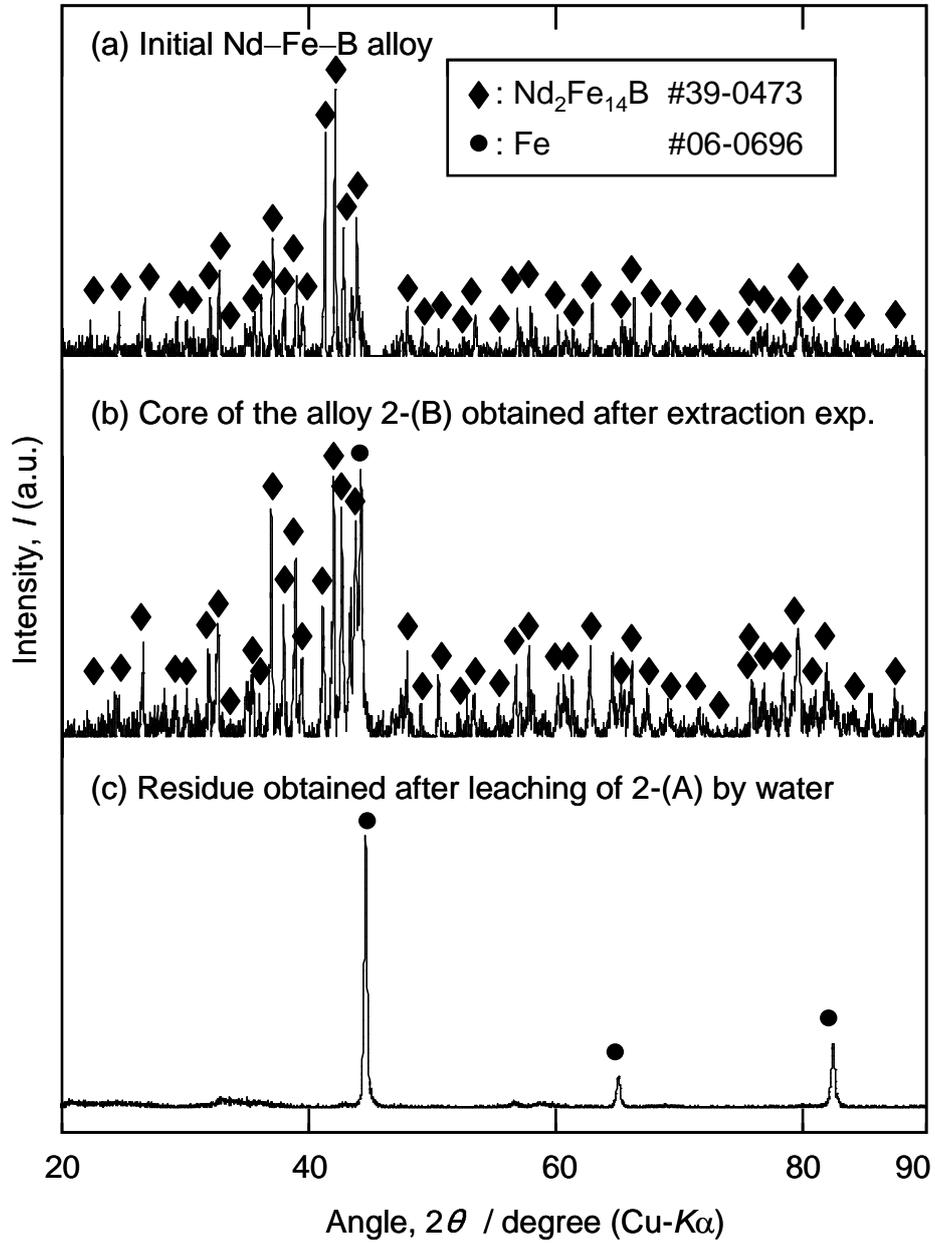


Fig. 3-4 XRD patterns of the sample alloy in the extraction experiment by utilizing molten ZnI_2 ;
 (a) initial Nd-Fe-B magnet alloy,
 (b) core of the alloy obtained after the dissolution (2-(B)), and
 (c) residue obtained after the leaching of 2-(A) by water.

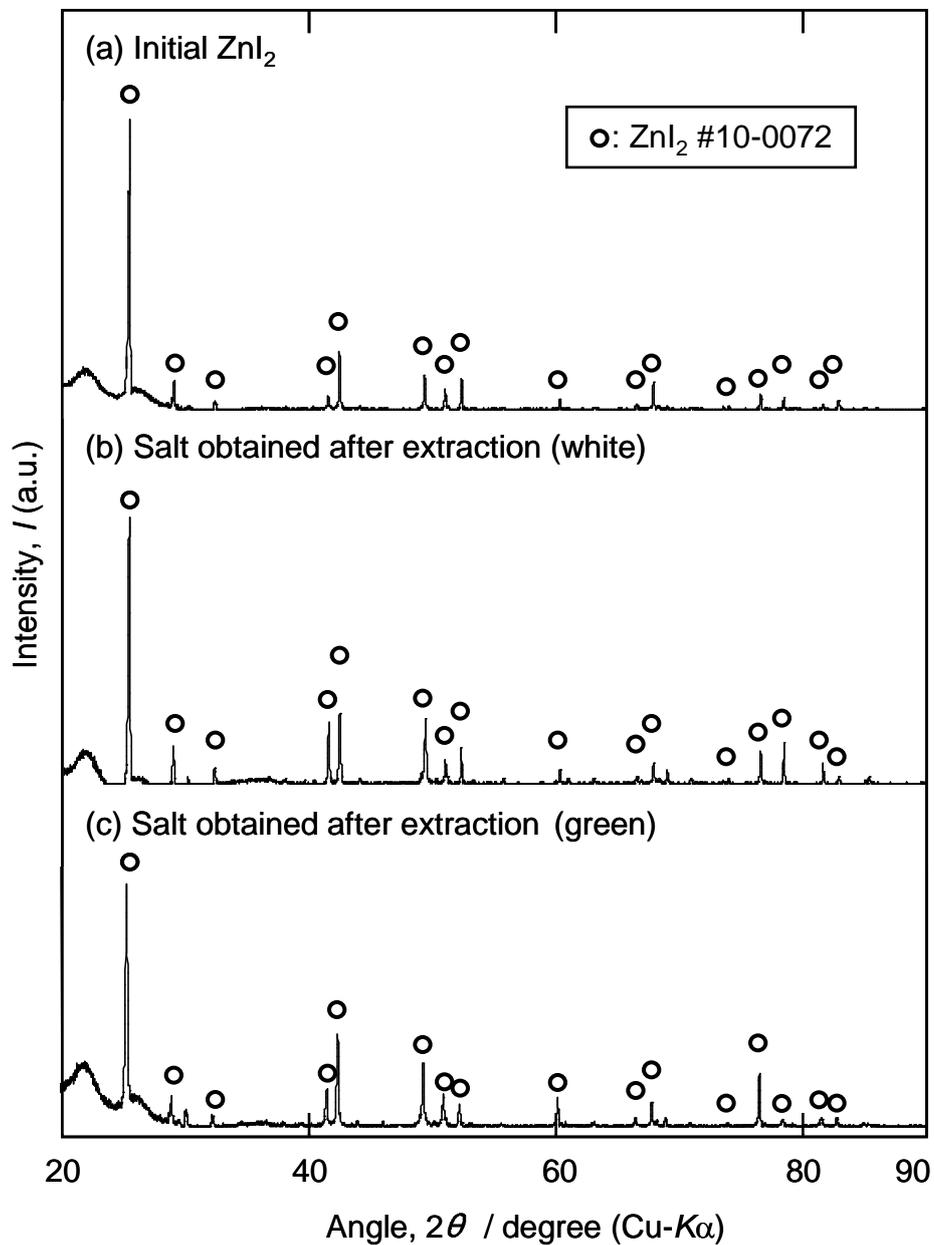


Fig. 3-5 XRD patterns of the sample salt in the extraction experiment by utilizing molten ZnI₂;
 (a) Initial ZnI₂,
 (b) the white salt recovered from the top of the crucible, and
 (c) the green salt recovered near the alloy.

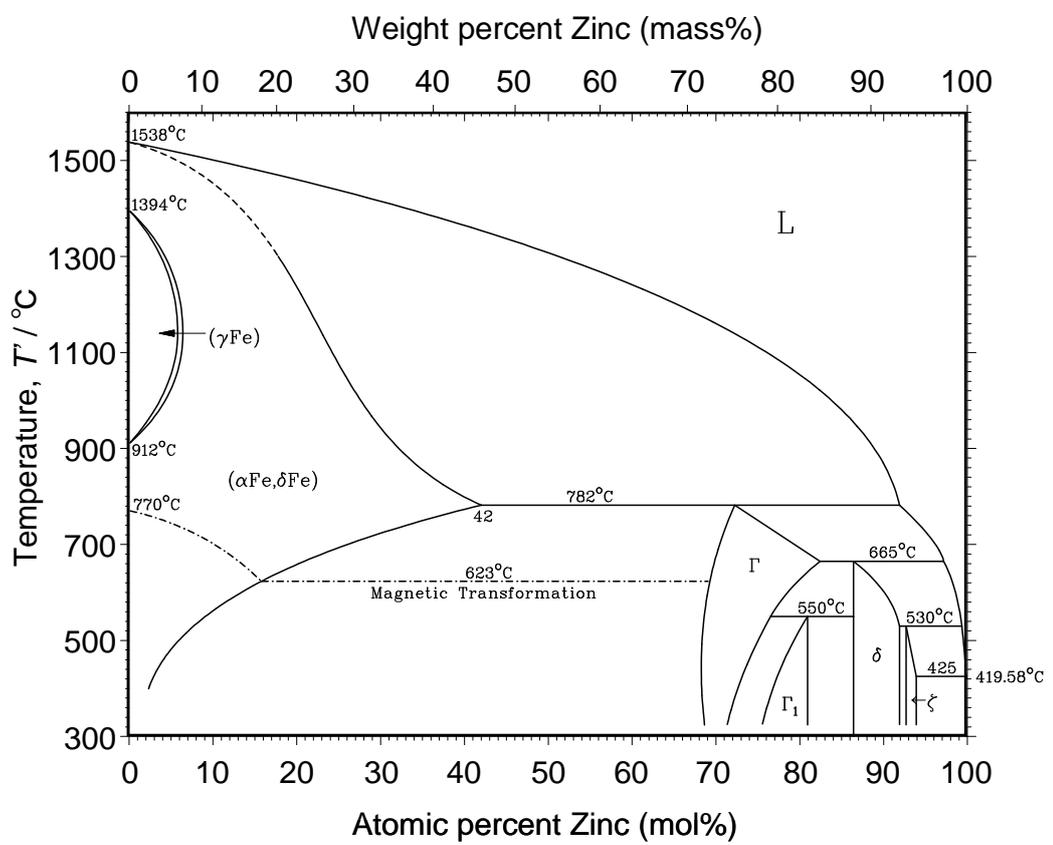


Fig. 3-6 Binary phase diagram of Fe-Zn system^[4].

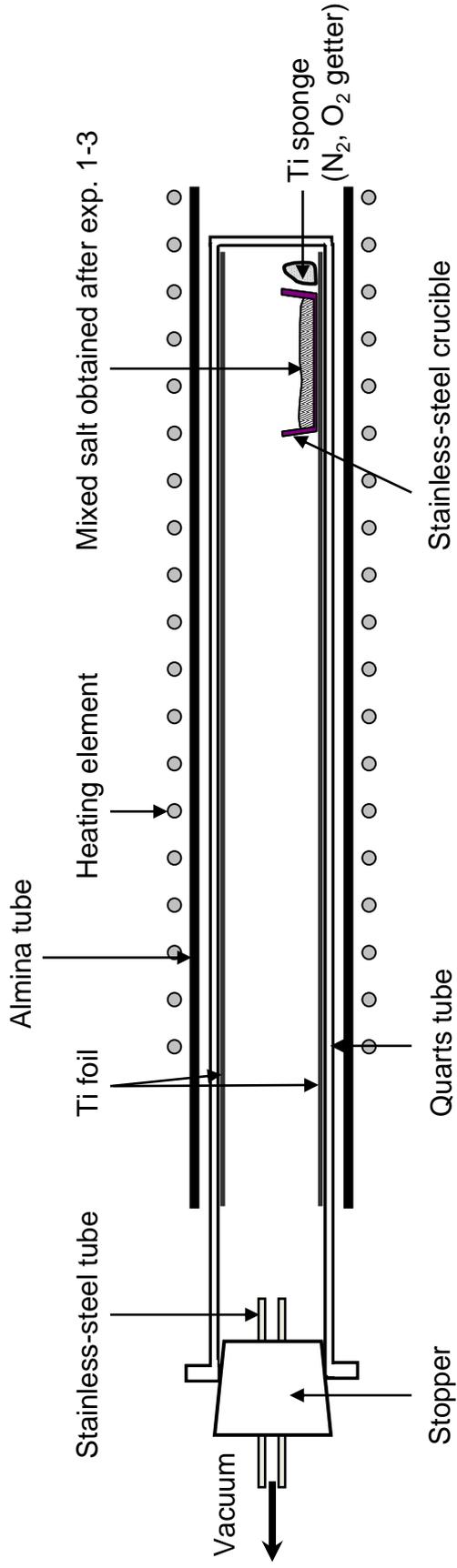


Fig. 3-7 Schematic illustration of the experimental setup for the vacuum distillation.

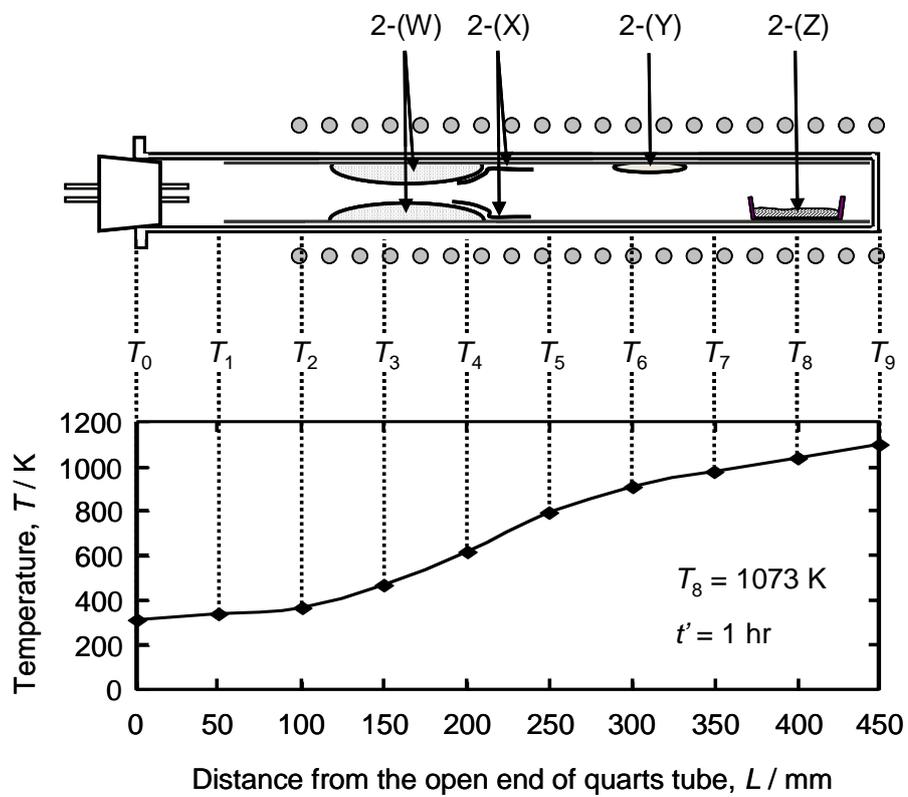


Fig. 3-8 Schematic illustration of the reaction tube after vacuum distillation. Respective temperatures for the reaction tube during distillation are also shown.

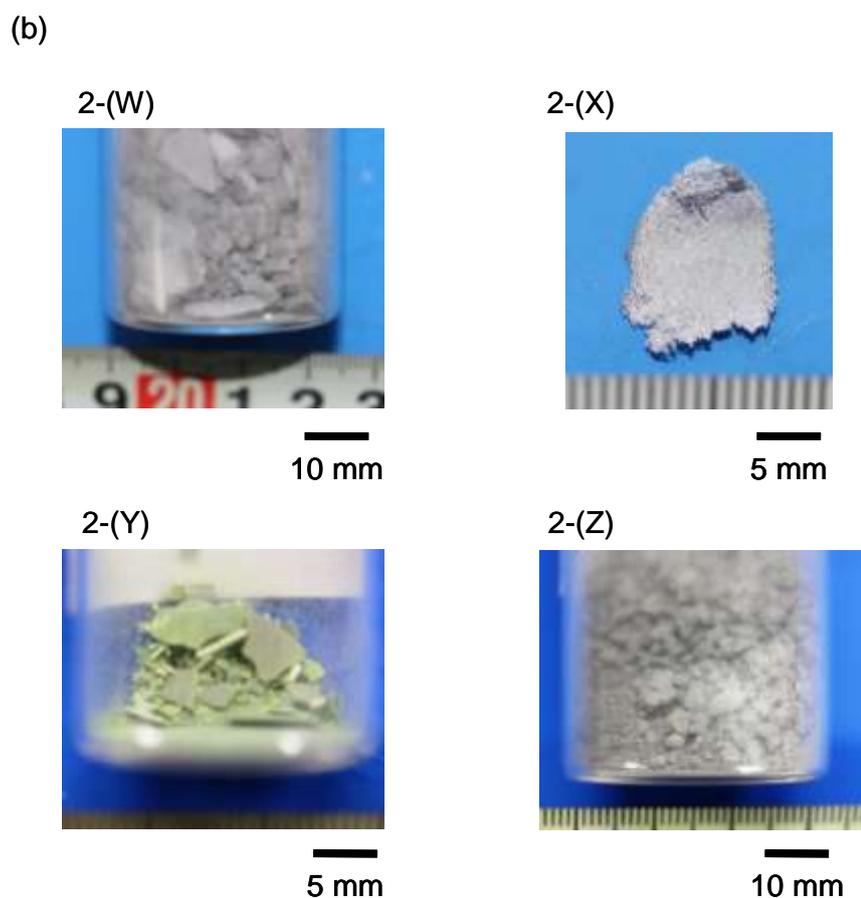
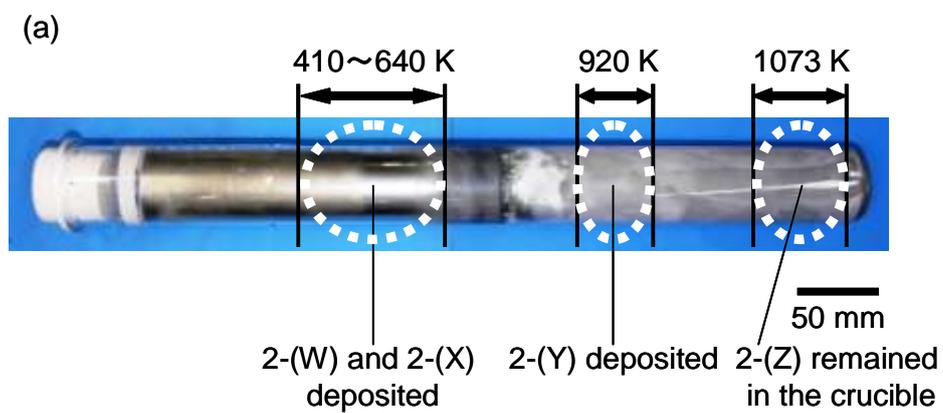


Fig. 3-9 Samples obtained after the vacuum distillation;
 (a) the reaction tube after the experiment, and
 (b) the samples obtained after the experiment.

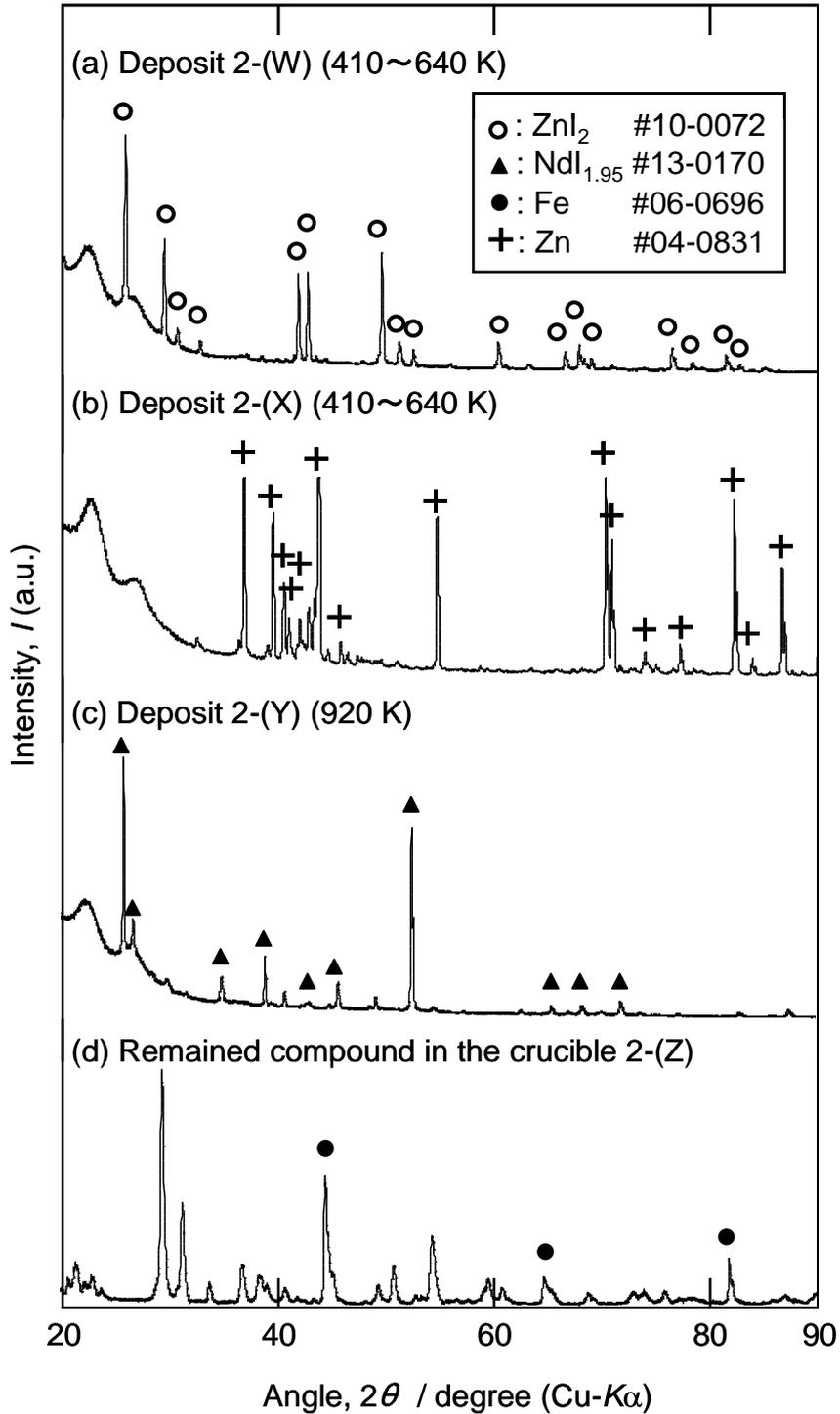


Fig. 3-10 XRD patterns of the samples obtained after the recovery exp. by utilizing molten ZnI₂;
 (a) Deposit 2-(W),
 (b) Deposit 2-(X),
 (c) Deposit 2-(Y), and
 (d) remained compound in the crucible 2-(Z).

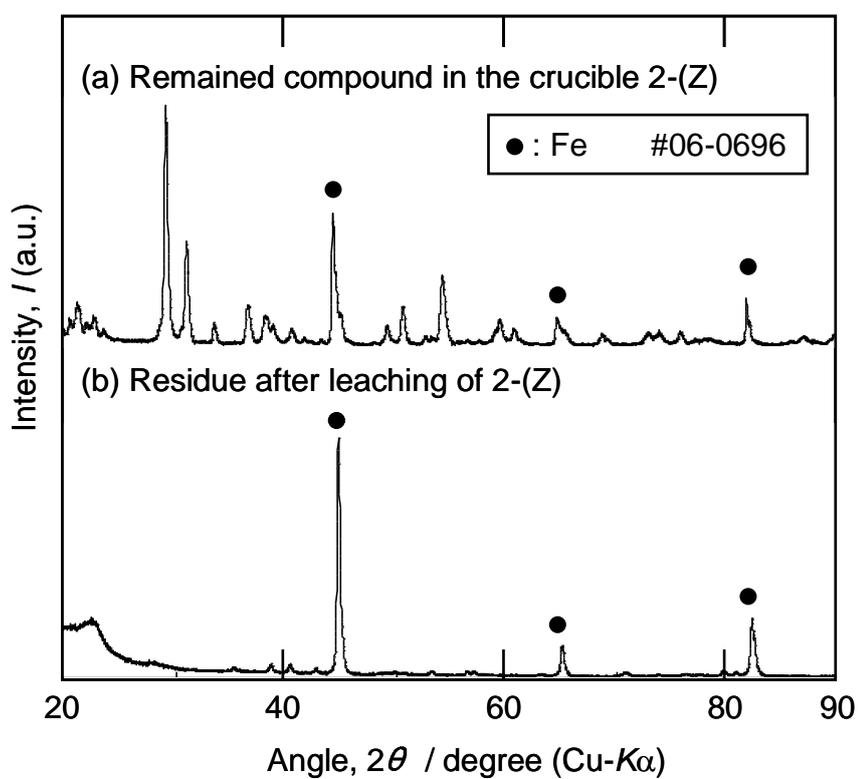


Fig. 3-11 XRD patterns of the remained compound 2-(Z) in the crucible; (a) before leaching by water, and (b) residue obtained after leaching.