

平成23年度  
環境研究総合推進費補助金 研究事業  
総合研究報告書

抽出分析と晶析剥離を利用したレアメタルの  
高度分離技術の開発

K2105, K22067, K2312

平成24年3月

(代表研究者) 関西大学 芝田 隼次  
                  関西大学 村山 憲弘  
                  山口大学大学院 新苗 正和  
                  東北公益文科大学 古山 隆

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成21年度～平成23年度）

所 管 環境省

国庫補助金 36,816,000円

研究課題名 抽出分析と晶析剥離を利用したレアメタルの高度分離技術  
の開発

研究期間 平成21年4月28日～平成24年3月31日

代表研究者名 芝田隼次（関西大学）

共同研究者名 村山憲弘（関西大学）

新苗正和（山口大学大学院）

古山 隆（九州大学大学院）

## 目次

(平成21年度・研究成果)	
超硬工具加工工程から生じる廃棄物からのタングステンとコバルトの分離・回収について	．．．．． —1—
(平成21年度・研究成果)	
レアメタルの晶析剥離 (その1)	．．．．． —22—
(平成21年度・研究成果)	
乾式比重選別によるASR (廃自動車シュレッダーダスト) からの有価金属の回収	．．．．． —43—
(平成22年度・研究成果)	
タングステン含有廃棄物の非加熱浸出	．．．．． —72—
(平成22年度・研究成果)	
レアメタルの晶析剥離 (その2)	．．．．． —92—
(平成22年度・研究成果)	
廃自動車シュレッダーダストに含まれるネオジウムの調査	．．．．． —111—
(平成23年度・研究成果)	
石油脱硫廃触媒からのレアメタル再資源化プロセス	．．．．． —136—
(平成23年度・研究成果)	
モリブデンの晶析	．．．．． —153—
(平成23年度・研究成果)	
廃自動車シュレッダーダスト (ASR) に含まれるパラジウムの調査	．．．．． —195—
研究成果	．．．．． —226—

(平成21年度・研究成果)

超硬工具加工工程から生じる廃棄物からの  
タングステンとコバルトの分離・回収について

## 研究背景と目的

タングステンカーバイド(WC)は超硬工具材料として用いられている。WC 粉に Co 粉を混合し、成型後に焼成して粗製品となる。この後にダイヤモンドなどによる研磨加工によって所定の形状の超硬工具製品となる。この工程で生じる粉体は、通常珪藻土による濾過工程を経るので、55%の WC と 6.5%の Co と不純物(SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> など)を含有しており、資源量はおよそ 1000 トン/年である。タングステンの原料鉍石は灰重石または鉄マンガン重石で、含有量は WO<sub>3</sub> 換算で 1%程度である。超硬工具廃棄物中に含まれる W や Co などのレアメタルの需要は増加傾向にあるが、それらの埋蔵量は少ない。多くのレアメタルについて、一次資源からの安定供給が困難になりつつあり、廃棄物からレアメタルを回収することは資源確保の点で重要である。W や Co についても、廃棄物からの効率的な分離・回収技術を開発することが必要である。

提案する高度分離製錬技術はタングステン鉍石やその選鉍廃滓などにも適用が可能である。研究内容は、超硬工具材料粉体の焙焼、酸による浸出、溶媒抽出法によるタングステンの分離、タングステンのアンモニア水による晶析剥離、抽残液からのコバルトの溶媒抽出分離、炭酸塩またはシュウ酸塩としてのコバルトの晶析剥離から構成される。この研究には、実証試験と性能、コスト、環境などの評価を含んでいる。

今年度の研究では、超硬工具廃棄物からの W および Co の分離・回収プロセスの構築を目的として、超硬工具廃棄物からの W および Co の浸出におよぼすメカノケミカル処理の効果を検討した。さらに超硬工具廃棄物を浸出して得られる水溶液を想定して、溶媒抽出法による W および Co の分離と得られた有機相からの W と Co の晶析剥離について検討した。

## 研究方法

本研究で提案する超硬工具廃棄物からの W および Co の分離・回収プロセスを Fig.1 に示す。超硬工具の主成分は難溶解性のタングステンカーバイド(WC)である。従来法では、高温で酸化焙焼して WC を  $WO_3$  とした後にオートクレーブ中でアルカリ水溶液によって W を浸出している。しかし、この方法では多量の薬品とエネルギーを消費する。これに置き換える方法として、メカノケミカル処理の適用を試みた。廃棄物にメカノケミカル処理を行うことによって WC の結晶構造が弱くなるために、穏和な条件で W および Co を浸出できる可能性がある。浸出後は、抽出剤として TOA(tri-n-octyl amine)のようなアミン類を用いる溶媒抽出法によって W を抽出分離し、その有機相に  $NH_4OH-NH_4Cl$  水溶液による晶析剥離法を適用して W をパラタングステン酸アンモニウム(APT)として晶析させる。一方、W を抽出した後の抽残液からは、抽出剤に PC-88A(2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2- ethylhexyl ester)または D2EHPA(di-2-ethyl phosphoric acid)を用いる溶媒抽出法によって Co を抽出分離し、その有機相にシュウ酸水溶液による晶析剥離法を適用して Co をシュウ酸コバルトとして晶析させる。得られた晶析物はいずれも低い温度で熱分解するため、 $300\sim 500^{\circ}C$ の温度で焼成することによって金属酸化物に変換することができる。

タングステンの分離工程で溶媒抽出法を適用したり、晶析剥離法を適用するのは、短い処理工程で環境調和を保ちながら、高度分離製錬技術を完成させるためである。晶析剥離の操作では、有機相から金属イオンを晶析させた後の水溶液を再び晶析剥離工程にもどすことが可能であり、新たな廃棄物を出さないようにすることができる。

このような溶媒抽出法、晶析剥離法および環境調和をキーワードとする高度分離技術を開発することの重要性は、この高度分離技術が単に超硬工具廃棄物からのタングステンやコバルトの分離・回収にとどまらず、多くのレアメタルに適用することができる可能性を持っているからである。既存のプロセスにはなかったレアメタルの高度分離技術を開発することによって、高純度タングステンやコバルトを製品として回収することができる。これからの廃棄物利用技術は、環境調和であることが必須の条件である。もう一つは、短い処理工程であることが廃棄物利用技術として重要である。

この研究で得られる成果は、高純度タングステンやコバルトの製品を得ることだけでなく、新規なレアメタルの分離・回収法、たとえば石油脱硫廃触媒からのレアメタルの分離・回収や廃蛍光灯からの蛍光体成分の分離・回収に展開できると考えている。

## 実験結果および考察

### 1. メカノケミカル処理による W および Co の浸出

Table 1 に超硬工具廃棄物の写真と組成を示した。超硬工具廃棄物には水分や油分が含まれており、黒色の粉体である。実験試料として、70°Cで24h乾燥させて水分や油分を除去した後に、0.5mm以下にふるい分けした超硬工具廃棄物を用いた。600°Cで1h酸化焙焼し、遊星型ボールミルを用いてメカノケミカル処理を行った。WCの粉碎処理に耐えられるように、タングステンカーバイド製ミルポットを用い、ミルポットにはタングステンカーバイド製ボール(直径10mm)33個と廃棄物5gを入れた。回転速度を700rpm、処理時間を15minとした。WCの粉碎処理後の浸出では、浸出剤に3mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、3mol/dm<sup>3</sup> HCl-3mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>および3mol/dm<sup>3</sup> NaOHを用いた。固液比を1g:20cm<sup>3</sup>(固液比5%)として、70°Cで1h固液接触させて浸出を行い、固液分離を行った後に、濾液中の金属イオン濃度をICPにより測定した。

浸出液中のWおよびCoの濃度をFig.2に、浸出割合をFig.3に示す。WはNaOHを用いた場合に最も浸出されやすい結果を示した。酸化焙焼を行わないときには、Wの20~25%しか溶出しない。酸化焙焼することによってWの浸出量は増加し、17,500mg/dm<sup>3</sup>以上のW濃度の浸出液が得られた。浸出率に換算すると、酸化焙焼後のNaOH浸出で、60%のW浸出率が得られる。酸化焙焼とメカノケミカル処理を行うと、Wの78%が浸出される。廃棄物中のWCが酸化してWO<sub>3</sub>に変化したために、Wの浸出量が増加したと考えられる。一方、CoはH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>またはHCl-HNO<sub>3</sub>を用いた場合に浸出されやすい結果を示した。未処理の場合にCoの浸出率は高く、濃度で3800~4000mg/dm<sup>3</sup>、浸出率で全て100%となる。酸化焙焼後にCoの浸出率が著しく低下するのは、CoがCo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に酸化されるためと考えられる。浸出剤に酸を用いた場合のWの浸出量は150mg/dm<sup>3</sup>以下とほとんど浸出しないので、浸出工程でもWおよびCoの粗分離が可能であると考えられる。

600°Cで酸化焙焼して得られた生成物および酸化焙焼後にメカノケミカル処理して得られた生成物のXRDパターンをFig.4に示す。酸化焙焼後にメカノケミカル処理を行うことによって、Wの浸出量は22,700mg/dm<sup>3</sup>に増加し、これは約78%の浸出率に相当する。メカノケミカル処理を行うことによってWO<sub>3</sub>およびCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に帰属するX線回折強度が低下していることから、WO<sub>3</sub>の結晶性の低下によってWの浸出量が増加したものと考えられる。

## 2. 溶媒抽出法による W および Co の分離

W および Co の濃度がそれぞれ 10,000 および 5,000mg/dm<sup>3</sup> である単味水溶液を調製した。水溶液の pH を H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および NaOH を用いて変化させた。抽出剤には、TOA、PC-88A および D2EHPA を用いた。TOA には改質剤として 1-デカノールを 10vol% 添加し、ケロシンにより TOA 濃度を 0.5mol/dm<sup>3</sup> になるように希釈した。TOA の硫酸処理は、0.5mol/dm<sup>3</sup> の TOA と 0.375mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を体積比 1:1 になるように分液漏斗に入れ、縦型振盪機で 30 分間振盪することによって行った。PC-88A および D2EHPA はケロシンにより 0.5mol/dm<sup>3</sup> に希釈して用いた。抽出剤と水溶液をそれぞれ 15cm<sup>3</sup> ずつ栓付遠心沈殿管に採取し、縦型振盪機を用いて 30 分間振盪した。遠心分離を行った後、水相中の金属イオン濃度を ICP により測定した。

塩基性抽出剤である TOA によって W および Co を抽出した結果を Fig.5 に示す。TOA のようなアミン類は、硫酸との接触によりアミン硫酸塩に変化し、水相中の金属錯陰イオンとの陰イオン交換反応によって金属イオンを抽出する。W 種の溶存状態を計算して求め、その結果を Fig.6 に表した。W は H<sub>3</sub>W<sub>6</sub>O<sub>21</sub><sup>3-</sup> や HW<sub>6</sub>O<sub>21</sub><sup>5-</sup>、WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> などの陰イオン種として存在しているために、平衡 pH1~3 の領域で 100% の抽出率を示した。一方、Co は陽イオン種を形成しているために、TOA にほとんど抽出されなかった。抽出剤に TOA を用いることによって、一回の抽出操作で W および Co の分離が可能であると考えられる。

酸性抽出剤である PC-88A によって W および Co を抽出した結果を Fig.7 に示す。Co の抽出率は pH が高くなるにつれて増加し、平衡 pH4.3 より高い pH 領域では 90% 以上の抽出率を示した。Co は陽イオン種として存在しているため、抽出剤中の水素イオンとの陽イオン交換反応によって抽出されたと考えられる。一方、W の抽出率は平衡 pH3.5~5 の領域で 15% 以下の低い値を示した。酸性抽出剤である PC-88A を用いることで、TOA によって W を抽出した抽残液から Co を分離できると考えられる。

### 3. 晶析剥離法による有機相からの W と Co の回収

#### 3. 1 NH<sub>4</sub>OH-NH<sub>4</sub>Cl による W の晶析剥離

抽出剤に TOA を用いて、改質剤として 1-デカノールを 10vol% 添加しケロシンにより TOA 濃度を 0.5mol/dm<sup>3</sup> としたものを有機相に用いた。W の晶析剥離の実験のために、TOA により W を抽出させた有機相を用いた。有機相中の W の濃度は 10,000mg/dm<sup>3</sup> とした。晶析・剥離剤である水相には、NH<sub>4</sub>OH-NH<sub>4</sub>Cl 水溶液を用いた。有機相と水相を 15cm<sup>3</sup> ずつ栓付遠心沈殿管に採取し、縦型振盪機を用いて 30 分間振盪した後に遠心分離を行った。水相中の沈殿物を濾過により回収し、両相中の金属イオン濃度を ICP により測定した。

水相中の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度を種々に変化させて、W を晶析剥離した結果を Fig.8 に示す。ここで、剥離率は有機相から剥離された金属種の百分率であり、晶析率は有機相から塩類結晶として水相中に沈殿したものの百分率である。剥離剤には NH<sub>4</sub>Cl と NH<sub>4</sub>OH の濃度の和が 6mol/dm<sup>3</sup> となるようにして、両者の割合を変化させて異なる pH を得た。W の剥離は pH2 から生じ始め、pH が高くなるにつれて増加し、pH 7 以上で 100% の剥離率を示した。一方、W の晶析率は pH が高くなるにつれて増加し、pH7.8 で 75% の晶析率を示した。W の晶析率を向上させるには、適切な pH に調整する必要があると考えられる。晶析したタングステン酸アンモニウムの状態とその XRD パターンは Fig.9 に示している。タングステン酸アンモニウムの晶析には、液中に NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が存在していることが重要な条件であり、このためには低い pH であることが望ましい。一方、W の晶析には W の剥離反応が先に生じることが重要であり、W の剥離の pH は 6.5 以上である必要がある。すなわち、タングステン酸アンモニウムの晶析は狭い pH 範囲でのみ生じるものと考えられる。

#### 3. 2 シュウ酸による Co の晶析剥離

有機相には、ケロシンにより 0.5mol/dm<sup>3</sup> の濃度に希釈した D2EHPA を用いて Co を抽出させたものを用いた。有機相中の Co の濃度は 5,000mg/dm<sup>3</sup> とした。晶析・剥離剤である水相には、種々の濃度のシュウ酸水溶液を用いた。有機相と水相を 15cm<sup>3</sup> ずつ栓付遠心沈殿管に採取して、縦型振盪機を用いて 30 分間振盪した後に、遠心分離を行った。水相中の沈殿物を濾過により回収し、両相中の金属イオン濃度を ICP により測定した。有機相中に残っている金属イオン濃度は 5mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を用いて逆抽出し、得られた水相中の金属イオン濃度を測定することにより求めた。

水相中のシュウ酸の濃度を種々に変化させて、Co を晶析剥離した結果を Fig.10 に示す。Co の剥離率および晶析率はいずれもシュウ酸の濃度が高くなるにつれて増加し、 $0.1\text{mol/dm}^3$  以上のシュウ酸濃度で 100%の剥離率と晶析率を示した。剥離率と晶析率を示す曲線が接近していることから、剥離された Co がすべて晶析されると考えられる。Co の剥離率および晶析率と pH の関係を調べた結果を Fig.11 に表した。シュウ酸による剥離は pH0.5 以上で 100%であり、pH4 以上で剥離率は低下する。これは、D2EHPA により Co の抽出が生じる pH が pH3 以上であることと対応している。Co の晶析率は pH1.5~4 で 90%を示し、シュウ酸コバルトとして晶析が可能である。晶析したシュウ酸コバルトの状態とその XRD パターンは Fig.12 に示されている。

溶媒抽出法によって有機相に抽出した W および Co は剥離剤に  $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液あるいはシュウ酸水溶液を用いることによって、晶析物として回収できることが確かめられた。これらを加熱分解することによって、微細な金属酸化物を得ることが可能であると考えられる。

## 結論

これまでに、著者らは非鉄金属資源開発に関わる研究として、溶媒抽出技術、含浸樹脂・イオン交換樹脂法や沈殿分離法などの分離技術を金属製錬や製錬工程廃棄物のゼロエミッション化に適用して、多くの基礎研究と応用研究を行ってきた。その研究成果はおよそ 170 編の論文(査読有)として公表されている。研究の多くは、溶媒抽出法、イオン交換樹脂法、特殊分離技術などを用いて、金属イオンを分離および精製することに関わるものである。これらの研究成果をもとに多く廃棄物処理プロセスの技術開発を進展させてきた。

この研究の特色は、環境調和技術であると同時に短い処理工程でレアメタルを分離・精製・回収できるプロセスを開発しようとするところにある。すでに述べたように、鉬石からタングステンを得る既存の製錬方法は、アルカリ溶解—酸沈またはアルカリ溶解—タングステン酸カルシウム沈殿の操作を数回繰り返す時間のかかる長い処理工程からなるものであった。このような既存プロセスに見られる煩雑さが、タングステン含有廃棄物に対するリサイクル技術として適用できない一つの理由であることは明らかであり、本研究ではこの問題を解決するための新規な分離回収プロセスの確立を試みようとしている。

次年度には、超硬工具廃棄物からの W および Co の穏和な条件での浸出法と有機相からの W の晶析剥離法に追加の実験を行うと共に、処理プロセスのそれぞれの工程について適切な条件を設定できるようにすることを予定している。

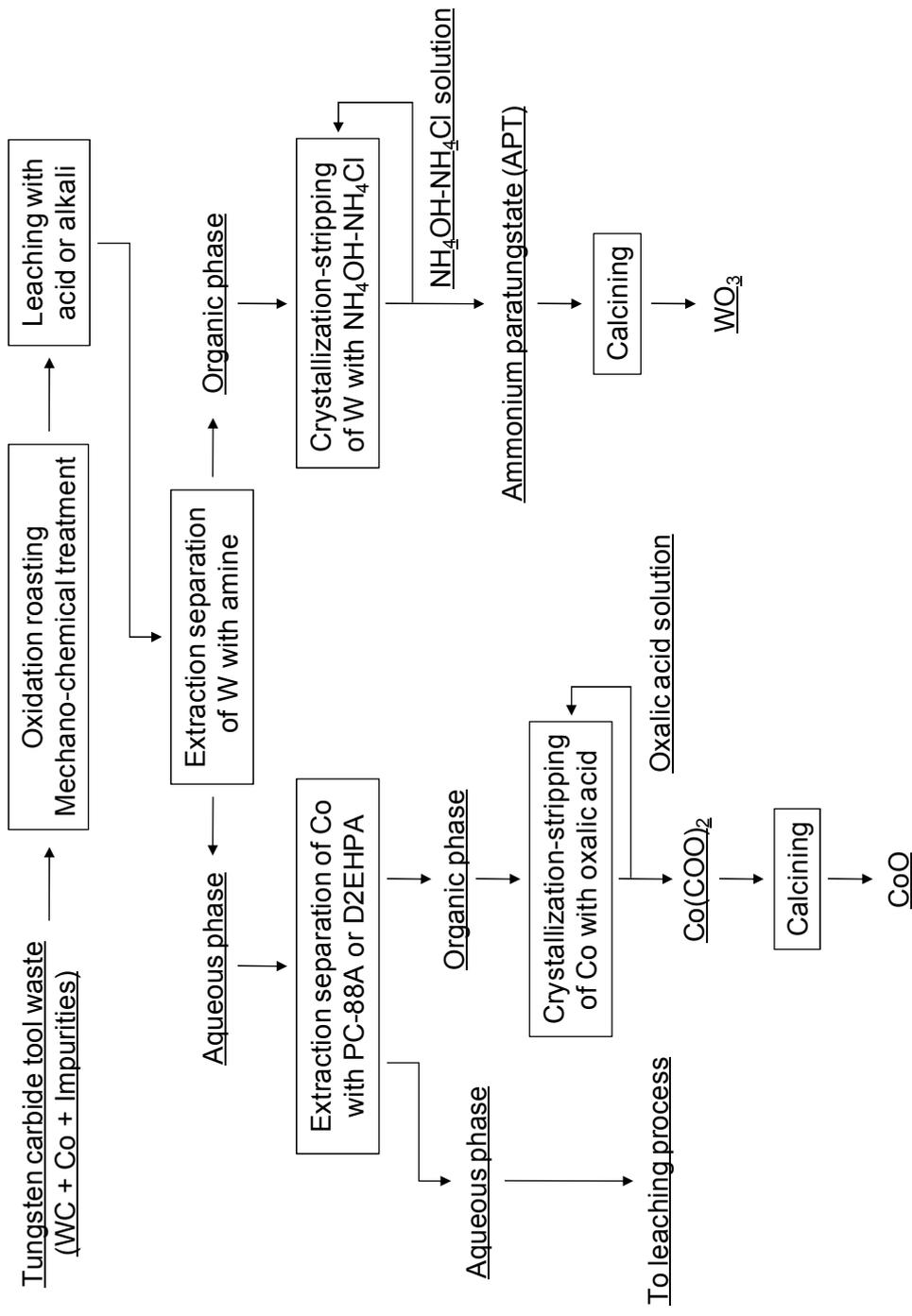


Fig.1 Recycling process of tungsten carbide tool waste in this study

Table1 Composition and photo of tungsten carbide tool waste



Component	Content rate
W	58%
Co	7.5%
C	8.8%
SiO <sub>2</sub>	0.19%
H <sub>2</sub> O	38%

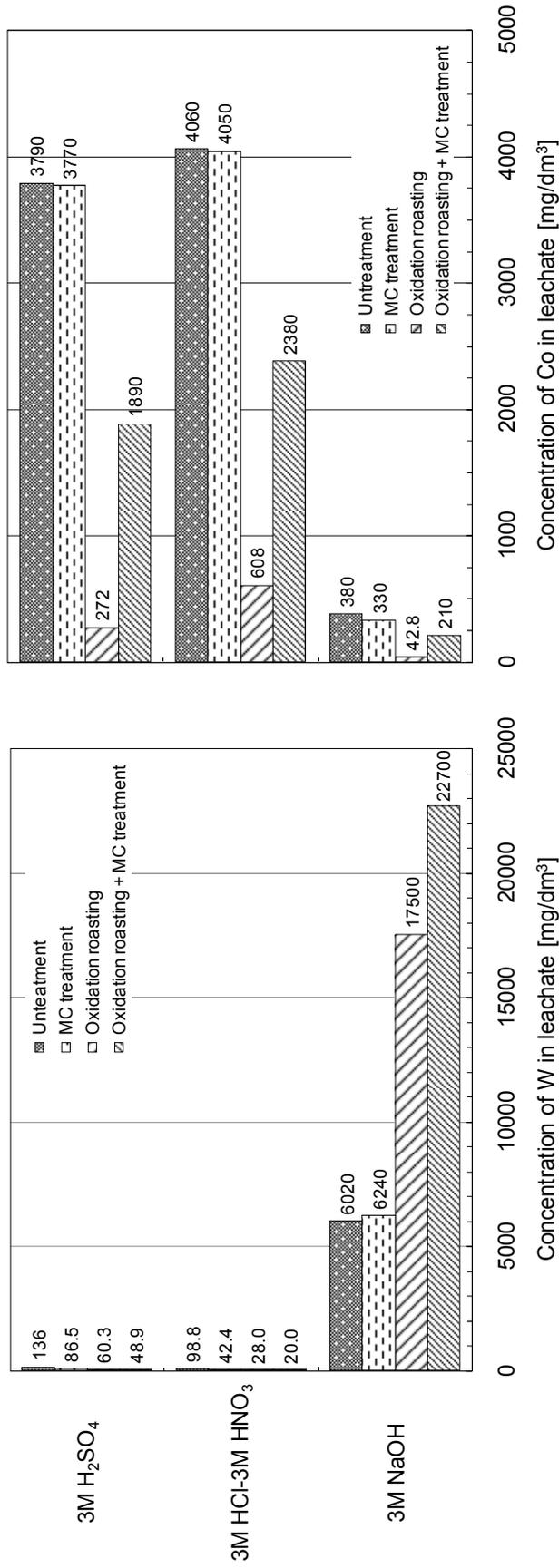


Fig.2 Concentration of W and Co after leaching under various conditions

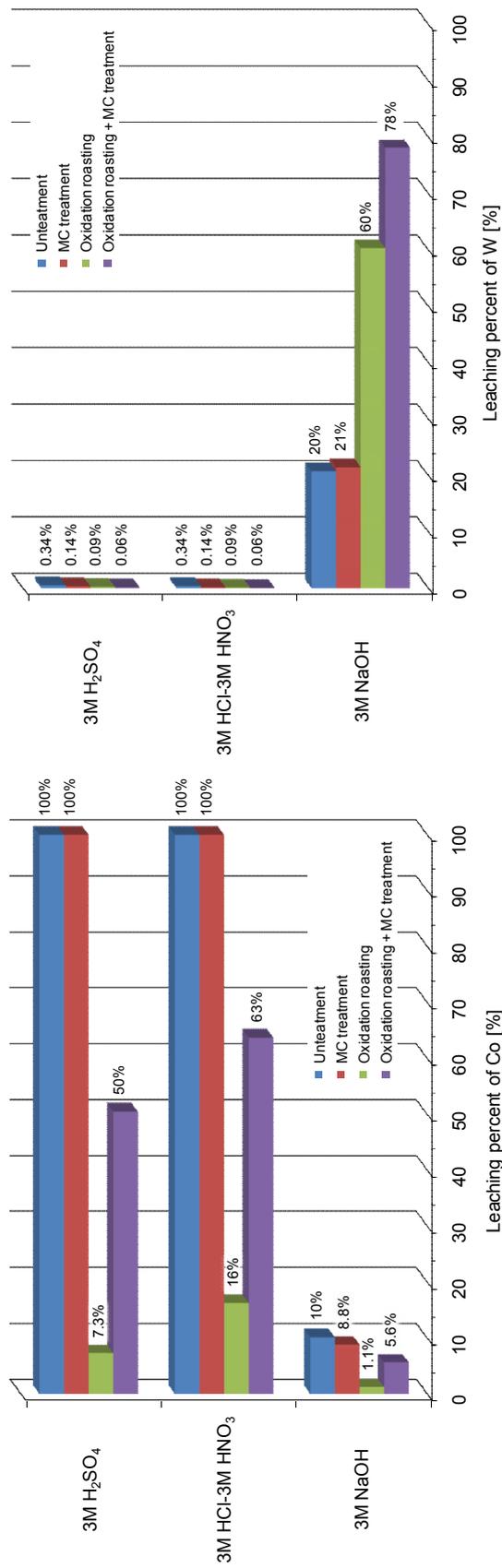


Fig.3 Leaching percent of W and Co after leaching under various conditions

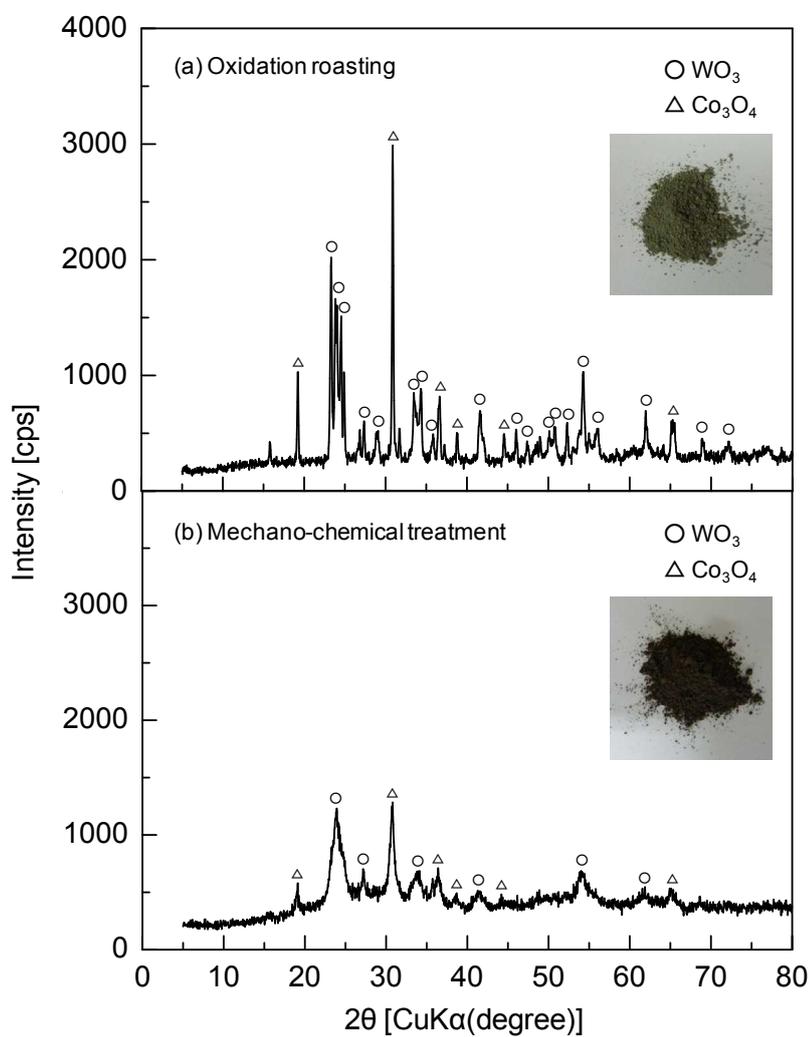


Fig.4 X-ray diffraction pattern of tungsten sludge after oxidation roasting and mechano-chemical treatment

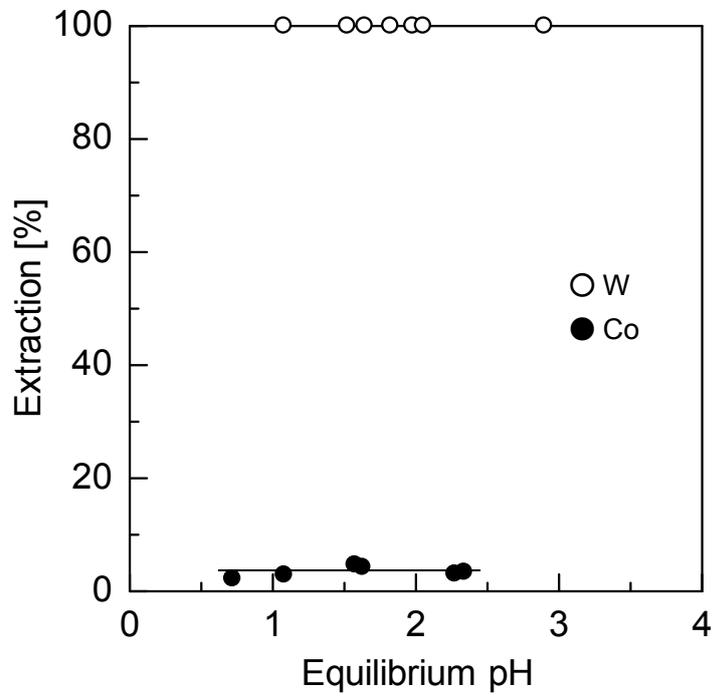


Fig.5 Extraction of W and Co with TOA

Initial metal ions conc.: W; 10,000mg/dm<sup>3</sup>, Co; 5,000mg/dm<sup>3</sup>

Extractant conc.: 0.5mol/dm<sup>3</sup>

Org.:Aq.: 15cm<sup>3</sup>:15cm<sup>3</sup>      Contact time: 30min

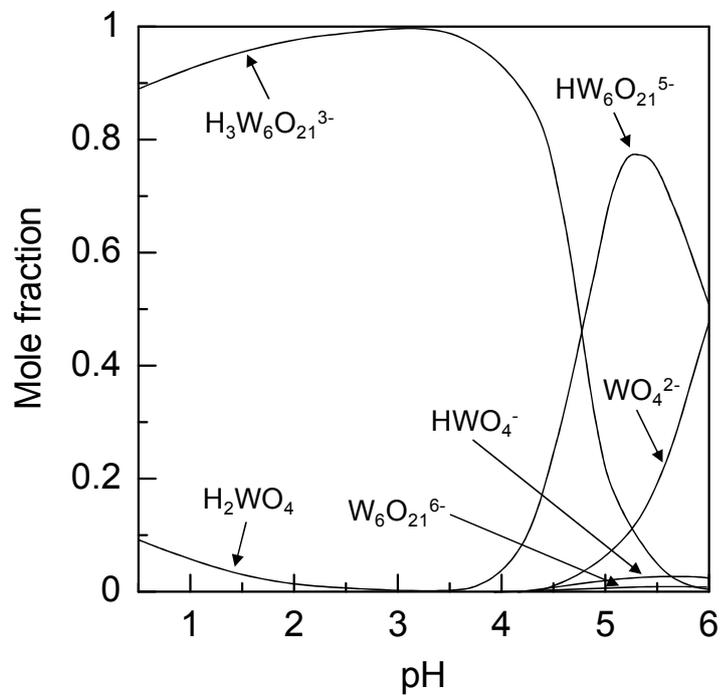


Fig.6 Distribution diagram of tungsten species as a function of pH

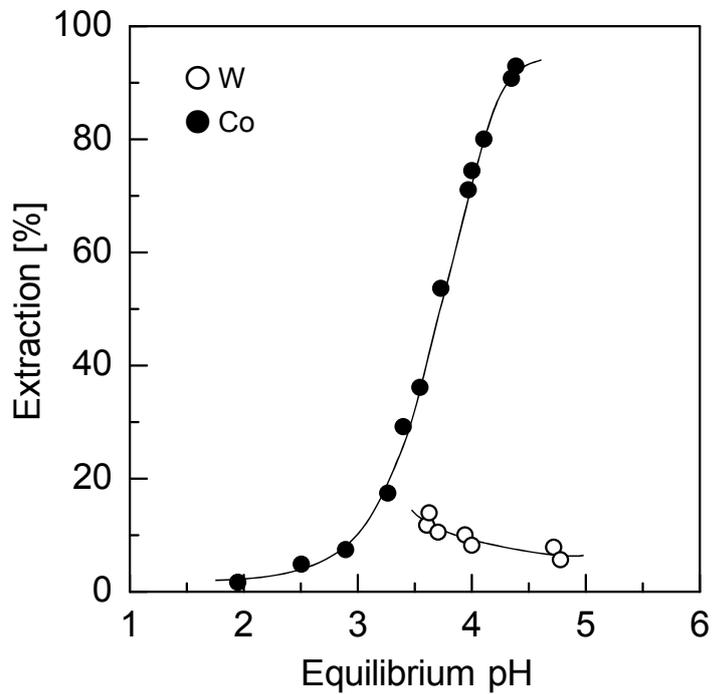


Fig.7 Extraction of W and Co with PC-88A

Initial metal ions conc.: W; 10,000mg/dm<sup>3</sup>, Co; 5,000mg/dm<sup>3</sup>

Extractant conc.: 0.5mol/dm<sup>3</sup>

Org.:Aq.: 15cm<sup>3</sup>:15cm<sup>3</sup> Contact time: 30min

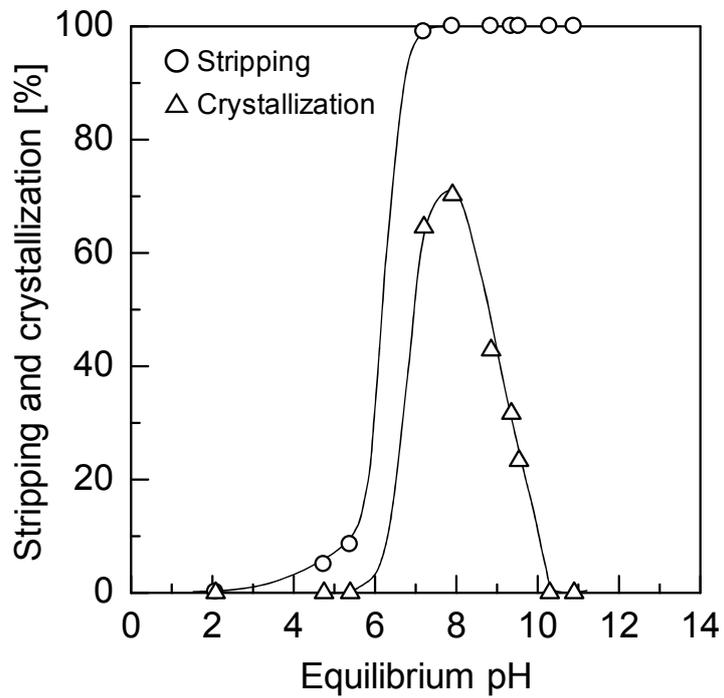


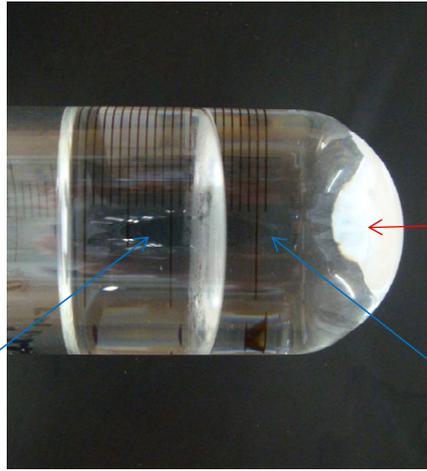
Fig.8 Effect of pH on crystallization-stripping of W

Initial metal ions conc.: 10,000mg/dm<sup>3</sup>

Stripping agent: 6mol/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH-NH<sub>4</sub>Cl solution

Org.:Aq.: 15cm<sup>3</sup>:15cm<sup>3</sup>      Contact time: 30min

Org. phase: 0.5 mol/dm<sup>3</sup> TOA  
(sulfate treatment)



Ammonium paratungstate

Aq. phase (stripping agent): NH<sub>4</sub>OH-NH<sub>4</sub>Cl solution

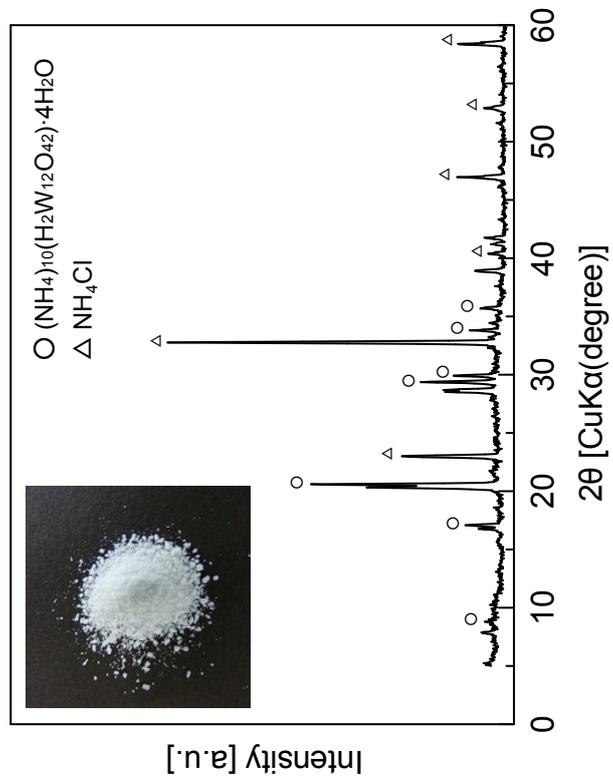
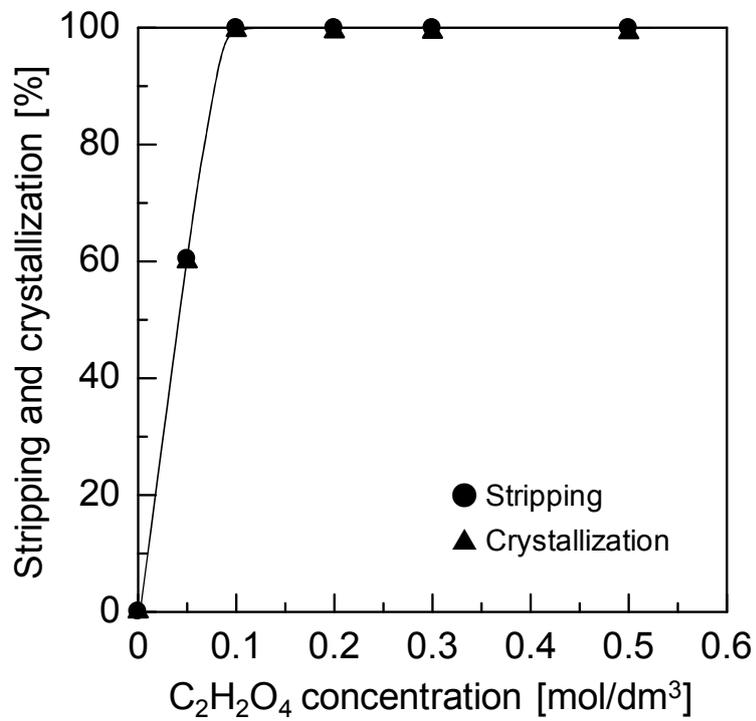


Fig.9 Photo and XRD pattern of ammonium tungstate



Effect of  $C_2H_2O_4$  concentration on crystallization-stripping of Co

Initial metal ions conc.: 5,000mg/dm<sup>3</sup>

Stripping agent:  $C_2H_2O_4$  solution

Org.:Aq.: 15cm<sup>3</sup>:15cm<sup>3</sup>      Contact time: 30min

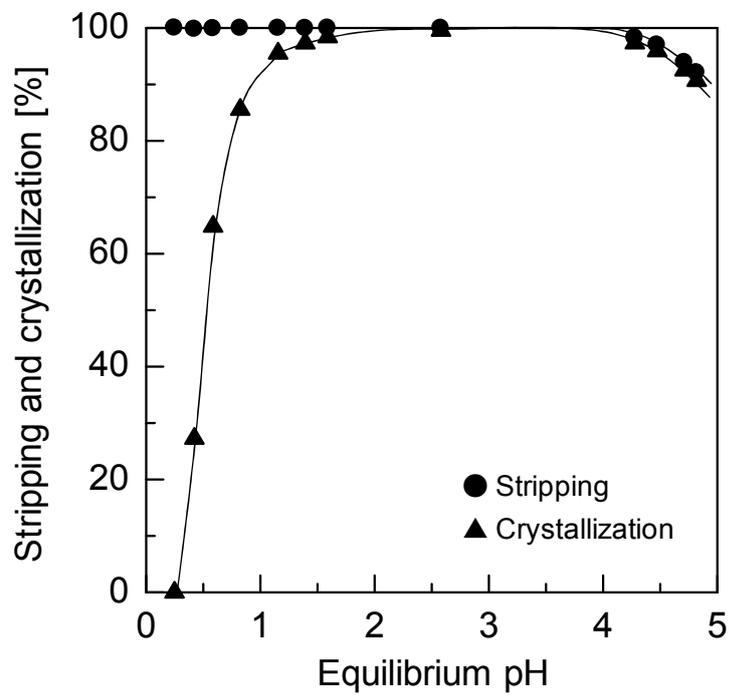


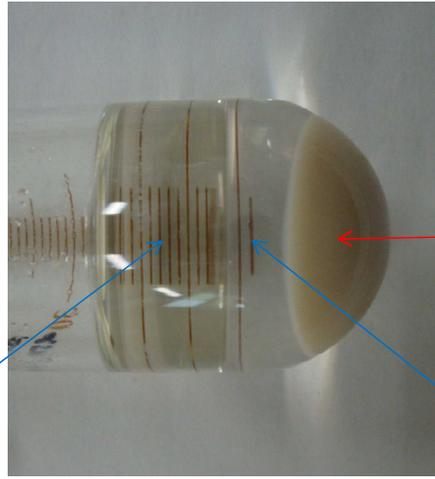
Fig.11 Effect of pH on stripping and crystallization of Co

Initial metal ions conc.: 5,000mg/dm<sup>3</sup>

Stripping agent: 0.1mol/dm<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> solution

Org.:Aq.: 15cm<sup>3</sup>:15cm<sup>3</sup> Contact time: 30min

Org. phase: 0.5mol/dm<sup>3</sup> D2EHPA



**Cobalt oxalate**

Aq. phase (stripping agent): Oxalic acid solution

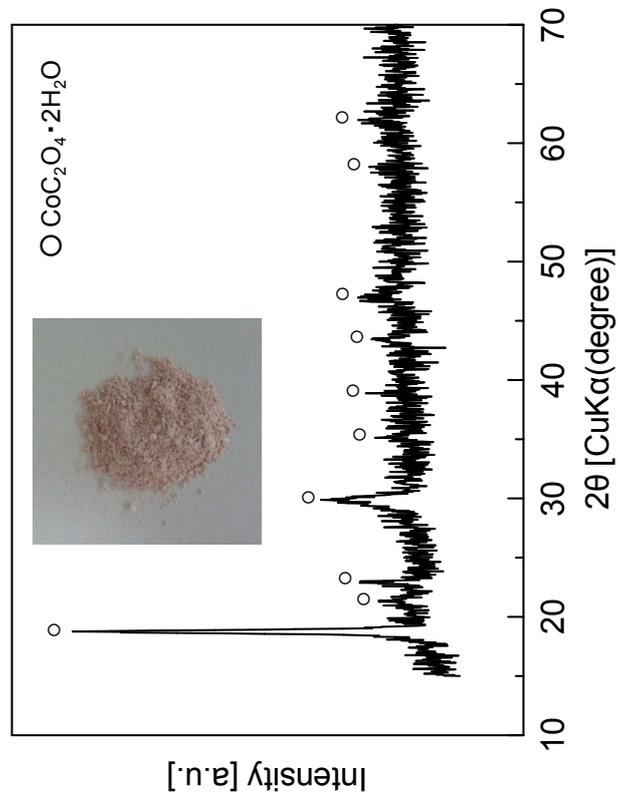


Fig. 12 Photo and XRD pattern of cobalt oxalate

(平成21年度・研究成果)

レアメタルの晶析剥離 (その1)

## 研究背景と目的

有機相中に抽出された金属イオンを、酸化物や化合物の形態で回収する晶析逆抽出法は、分離工程の簡略化だけでなく、新しい微粒子の合成法としても注目されている(奥田ら, 1986; 芝田ら, 1988, 1994; Doyle, 1992; Konishi ら, 1993, 1994; 佐貫ら, 1994)。晶析逆抽出反応は、有機相からの金属イオンの逆抽出反応と、水相での晶析反応の逐次的な2段階からなる。逆抽出反応は有機相/水相界面でおこるので、界面での逆抽出反応速度や水相での晶析速度とともに界面積やバルク相-界面間での物質移動速度は、生成する粒子の形態を支配する大きな要因と考えられる。

一方、溶媒抽出法において超音波を利用し2相をエマルション化すると抽出反応速度が著しく促進される現象(Pesic and Zhou, 1992)が報告されている。これは、エマルションの微細化の他に、局部的攪拌の促進などの超音波特有の効果にもとづくと考えられている。

著者らは、この超音波照射を逆抽出反応操作に対して適用することで、晶析逆抽出反応を促進し、従来のインペラーなどによる機械的攪拌では得られないような形態と均一性を持つ粒子が合成できるのではないかと考えた。そして、これまでに含サマリウム有機相からの蓚酸による晶析逆抽出に超音波の利用(Niinae ら, 1997)が有効であることを見いだした。コバルトの蓚酸塩は、サマリウム蓚酸塩に比べて沈殿反応が非常に緩慢であり、また析出粒子も粗大であるという特徴を有している。

本研究では、水溶液からの従来の沈殿法により先ず蓚酸コバルトを晶析させた。その後、抽出剤としてD2EHPAを用い、コバルトを抽出した有機相と蓚酸を含む逆抽出水相系で晶析物の析出形態について検討を開始した。操作因子による析出粒子の形態変化を比較した後、超音波照射効果について検討する。

## 研究方法

D2EHPA を所定濃度になるようにベンゼンで希釈したものを有機相とし、硝酸コバルト水溶液から Co を抽出した。それを 24 時間静置後、有機相を分取、遠心分離により水分を除去し、有機相として逆抽出実験に供した。逆抽出用水相には、蔞酸 2 水和物を所定濃度になるように蒸留水に溶解したものをを用いた。また必要に応じて逆抽出用水相の pH を  $\text{HNO}_3$  及び  $\text{NaOH}$  で調整した。使用した薬品はすべて試薬特級品（カライテック（株））である。

前述の逆抽出用水相と有機相を  $20\text{cm}^3$  ずつとり Fig.1 に示す反応容器に入れた。インペラーまたは超音波発生装置（周波数：20kHz, 創造科学社製）により 2 相をエマルション化し、晶析逆抽出実験を行った。生成した粒子は、 $0.2\mu\text{m}$  のメンブランフィルターで濾過し、アセトンにより付着有機物を洗浄した後に、蒸留水で置換した。真空乾燥機により 24 時間乾燥した後、X線回折、SEM および粒度分布測定に供した。これらの 2 種類の異なる攪拌方法に基づく合成法を“超音波非照射系”および“照射系”合成法と呼ぶことにする。さらに、比較実験として“従来の沈殿法”も行った。すなわち、 $0.02\text{mol}/\text{dm}^3\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  水溶液と  $0.01\text{mol}/\text{dm}^3\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  水溶液を  $20\text{cm}^3$  ずつ混合した。特に断らない限り以下では、インペラーの最大回転速度 1300rpm で 60 分間攪拌し、蔞酸コバルト粒子を晶析させたものとする。

晶析実験後の水相中の Co 濃度は原子吸光法（AA855 型原子吸光装置 日本ジャーレルアッシュ(株)）により定量した。有機相中の Co 濃度を、30vol%の HCl 水溶液で逆抽出をした後に、逆抽出水相中の Co 濃度を原子吸光法で測定した。なお、30vol%の HCl 水溶液で有機相中の Co が、ほぼ 100%水相中に逆抽出されることは予備実験で確認済みである。

このようにして得られた試料 0.01g をエタノール  $100\text{cm}^3$  中に分散させ、その  $5\text{cm}^3$  をポリカーボネイトメンブランフィルター上に展開したものを SEM（S-2700 型電子顕微鏡 日立製作所(株)）観察した。X線回折パターンは、گاイブックス 2013K2（理学電気(株)）で、粒度分布は動的光散乱式粒度分布測定装置（ゼータマスター MALVERN）と光回折式粒度分布測定装置（SALD-2000J 島津製作所(株)）を用いて測定した。本研究における全実験条件をまとめて Table.1 に示す。

## 実験結果および考察

### 1. 晶析逆抽出反応とその反応機構

超音波非照射系において晶析率 (%) に与える逆抽出水相の pH および蓚酸濃度の影響について検討した。まず、逆抽出水相の平衡 pH と晶析率の関係を Fig.2 に示す。ただし晶析率は次式のように計算した。

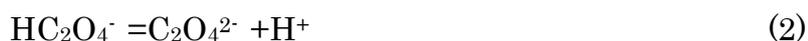
$$\text{晶析率} = \frac{\text{初期有機相中Co濃度} - \text{水相中のCo濃度} - \text{有機相中のCo濃度}}{\text{初期有機相中Co濃度}} \times 100$$

pH が 1 以下では、Co は水相中にほぼ完全に逆抽出されるが、晶析物は観察されなかった。pH が 1 を越えると晶析率は急激に上昇し、pH が 3.5 で晶析率は約 95% となり最大値を示した。pH が 5 以上になると Co が水相中に逆抽出されないために晶析率は急激に減少していった。

次に有機相中の Co 濃度を一定に保ちつつ、蓚酸濃度を変化させて晶析逆抽出実験を行った。Fig.3 に逆抽出水相中の蓚酸濃度と晶析率の関係を示す。 $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]_a/[\text{Co}]_o=1$  のとき、晶析率は 40% 程度であり、初期有機相中の Co 濃度の 50% 程度は有機相中に残留したままであった。逆抽出水相中の蓚酸濃度を増すと、晶析率が上昇した。 $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]_a/[\text{Co}]_o=2$  以上で、初期有機相中 Co のほぼ 100% が水相中に逆抽出され、また晶析率も 95% 程度に達した。ただし蓚酸濃度が増加し、有機相中の Co 濃度の 2.5 倍に達しても水相中の Co 溶存種の濃度は 5% 程度であった。これは蓚酸濃度の増加とともに、 $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  などの可溶性錯体 (リングボム, 1965) が生じるためと考えられる。

よって蓚酸は Co の晶析逆抽出においても有用な晶析剤と言える。Fig.4 に晶析物の X 線回折パターンを示す。晶析物はいずれの条件でも、 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と同定された。以上の実験結果から、晶析逆抽出反応は次のような反応を介して進行すると推察される。

蓚酸の解離反応



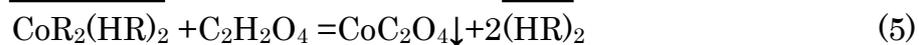
逆抽出反応



晶析反応



式(1), (2), (3)および(4)から次式のような総括反応が導かれる。



ただし、HR および $(\text{HR})_2$  は、D2EHPA およびその2量体を示す。上つき線は有機相中に存在する化学種であることを示し、”↓”は晶析を表す。また蓚酸コバルトの水和水は省略した。

これらの反応式から判るように晶析速度は、水相中の pH、蓚酸濃度などに大きく影響されると考えられる。

## 2. 超音波非照射実験

### 2. 1 従来の沈殿法と晶析逆抽出法によって得られた晶析物の比較

水相中の pH や蓚酸濃度などが粒子形態に与える影響を、SEM や粒度分布測定装置を用いて検討を行った。その際、蓚酸濃度の影響を検討する場合を除き、晶析率がほぼ一定である条件下で得られた晶析物の形態を比較するように努めた。まず、インペラーの回転速度  $\omega$  を 1300rpm に保ちつつ従来の沈殿法と晶析逆抽出法で得られた粒子形態の比較を行なった。Fig.5a は従来の沈殿法により得られた晶析物、Fig.5b は晶析逆抽出法で得られた晶析物である。粒子形状はいずれの場合も、棒状であった。ここでは SEM 写真を提示しないが従来の沈殿法の場合、 $\omega$  の増加と共に析出粒子の長軸径は  $\omega=300\text{rpm}$  における 20 ~50 $\mu\text{m}$  から減少し、 $\omega=1000\text{rpm}$  以上でアスペクト比（長軸径/短軸径）が若干大きくなると共に長軸径は 10~30 $\mu\text{m}$  に達した。それ以上に回転速度  $\omega$  を増加させても長軸径は変化しなかった。

晶析逆抽出法は従来の沈殿法とは異なり、有機相-水相界面が存在する不均一系反応である。このことから、粒子の発生・成長機構は従来の沈殿法に比べより複雑である。また晶析逆抽出法と従来の沈殿法では粒子の成長に伴う pH 変化が異なるため、晶析物の形態を単純に比較することは難しい。しかしながら、Figs.5a,b の比較から判るように同一攪拌条件 ( $\omega=1300\text{rpm}$ ) の場合、晶析逆抽出法で得られた析出物の方が微細であった。また粒子形態や結晶構造などには顕著な差異は観察されなかった。

### 2. 2 晶析逆抽出法によって得られた析出物の形態

晶析逆抽出系で、水相中の晶析剤濃度、pH や攪拌速度などを変化させて、晶析物がどのように変化するか検討を行った。

水相中の晶析剤である蓚酸濃度の変化に伴う晶析物の形態変化を Fig.6 に示す。蓚酸濃度が 1 桁増加すると晶析物のアスペクト比が大きくなった。

次に、逆抽出水相の初期 pH を変化させた。晶析逆抽出反応完了後の pH を平衡 pH と見なすことにする。水相中の pH を、4.63 から 1.56 まで次第に低下させると晶析剤濃度を変化させた時と同様、粒子のアスペクト比が増加する傾向が観察された。その代表的な SEM 写真を、Figs.7a,b(pH=1.56,4.63)に示す。すなわち、pH の低下や初期蓚酸濃度の増加に伴う  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  や  $\text{HC}_2\text{O}_4$  種の増加、酸の添加に伴う  $\text{NO}_3^-$  の混入などが原因となってアスペクト比が増加すると考え

られる。

従来の沈殿法にも見られたように、攪拌速度は粒子径に大きな影響を与える。これら一連の晶析逆抽出実験でも、インペラーにより乳化を行った。回転速度を 300rpm から 1300rpm まで変化させた。析出形態は、回転速度によって影響を受けず棒状のままであった。粒子サイズは、回転速度の増加と共に減少し、 $\omega=1000\text{rpm}$  を越えると、長軸径で  $10\mu\text{m}$  程度とほぼ一定の大きさを示した。また前述のように逆抽出水相中の蔞酸濃度および pH などを変化させても、析出粒子の長軸径は  $10\mu\text{m}$  以上であった。これらのことからインペラーによる攪拌では、サブミクロンオーダーの蔞酸コバルト微粒子の製造は困難であると言える。

### 2. 3 超音波照射によるエマルジョン化の促進過程の観察

本実験系で生成されたエマルジョンを純水中に一滴垂らすと一様に分散したが、ベンゼン中では液滴になった。このことから、いずれの実験条件下でも本系のエマルジョンタイプは **Oil-in-Water** エマルジョンであると考えられる。攪拌方法の違いによるエマルジョン化進行過程の観察結果の差異を **Figs.8a,b** に示す。**Fig.8a** (インペラーによる乳化) と **Fig.8b** (超音波による乳化) の比較からわかるように、超音波乳化の場合、実験開始後 5 秒程度で水相と有機相は完全に乳化され、液滴も非常に微細化しているのがわかる。ベンゼン中の **D2EHPA** は無色、**Co-D2EHPA** 錯体は青色を示すことが知られている。エマルジョンの色の变化から、有機相中の **Co** は超音波照射開始から 10 秒程度で完全に逆抽出されると推察される。それに比べ、インペラーによる乳化の場合、本実験条件の範囲内では 30 秒経過しても容器の上部に青い部分が残留し、逆抽出反応が完了していない。またこの場合、逆抽出反応が完了するのに 2 分程度を要した。

このことから超音波照射は、系の均一な乳化と液滴径の微細化に効果があり、さらにその色の变化から逆抽出反応の促進が確認された。

### 2. 4 超音波照射系での晶析逆抽出実験

**Fig.6a** には **SEM** 試料を作成する際に凝集したと見られる粒子群が認められるが、各々の粒子サイズは長軸径で  $10\mu\text{m}$  程度であった。**Fig.6a** を **Fig.9** の **SEM** 写真と比較することにより、超音波照射系で生成された晶析物の長軸径はインペラー攪拌の場合の  $10\mu\text{m}$  から  $2\mu\text{m}$  へと  $1/5$  程度に減少することがわかる。ま

た、Fig.9 の拡大写真である Fig.10a は粒子の形状が比較的そろっていることを示している。晶析逆抽出法による生成粒子をエタノール中に分散させ、超音波を照射したのち SEM 観察を行った。しかし生成粒子への超音波照射操作の前後において粒子形態に大きな変化は見られなかった。このことから、超音波照射による粒子の微細化現象は生成粒子の分断ではなく、粒子発生数の増加または凝集成長の阻害によると推察される。

Fig.10a に超音波出力 64W で、Fig.10b に出力 99W で調製した晶析物の SEM 写真を示す。これらからわかるように、超音波出力の増加とともに粒子が微細化し、99W では長軸径が  $0.6\mu\text{m}\sim 1.2\mu\text{m}$  程度になった。

Fig.11 に晶析物の粒度分布測定結果を示す。(a)は光回折式粒度分布測定装置、(b)は動的光散乱式粒度分布測定装置による測定結果である。Fig.11a に超音波非照射系と照射系で得られた晶析物の粒度分布を比較する。SEM 写真 (Fig.6a および Fig.9) で観察された超音波照射による粒子の微細化現象が粒度分布測定装置により定量的に表示できている。(なお動的光散乱式に比べ光回折式粒度分布測定装置の方が粒径が小さく評価される傾向があった。) Fig.11b は粒度分布に及ぼす超音波出力の効果を表している。超音波出力の増加とともに粒子は微細化した。しかし、出力が 99W を越えると微細化の効果は小さくなるようである。この結果は SEM の観察結果と同じ傾向を示している。

次に、蔞酸濃度を  $7.3\times 10^{-2}\text{mol}/\text{dm}^3$  まで増加させ超音波を照射した場合に得られた晶析物の SEM 写真を Fig.12 に示す。蔞酸濃度が低い場合 ( $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]_{\text{a}}=[\text{Co}]_{\text{o}}=7.3\times 10^{-3}\text{mol}/\text{dm}^3$ )、Fig.6a と Fig.9 の比較で示したように超音波照射により粒子は微細化した。しかし、Fig.6b と Fig.12 に示すように、有機相中の Co 濃度に比べ逆抽出水相中の蔞酸濃度が極端に高い条件 ( $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]_{\text{a}}>3.65\times 10^{-2}\text{mol}/\text{dm}^3$  ,  $[\text{Co}]_{\text{o}}=7.3\times 10^{-3}\text{mol}/\text{dm}^3$  ) で超音波を照射するとアスペクト比が著しく大きくなり、長軸径はむしろ増加した。その結果、析出形態は Fig.12 に見られるように繊維状析出物となった。このような繊維状析出物は、非照射系では観察されなかった。

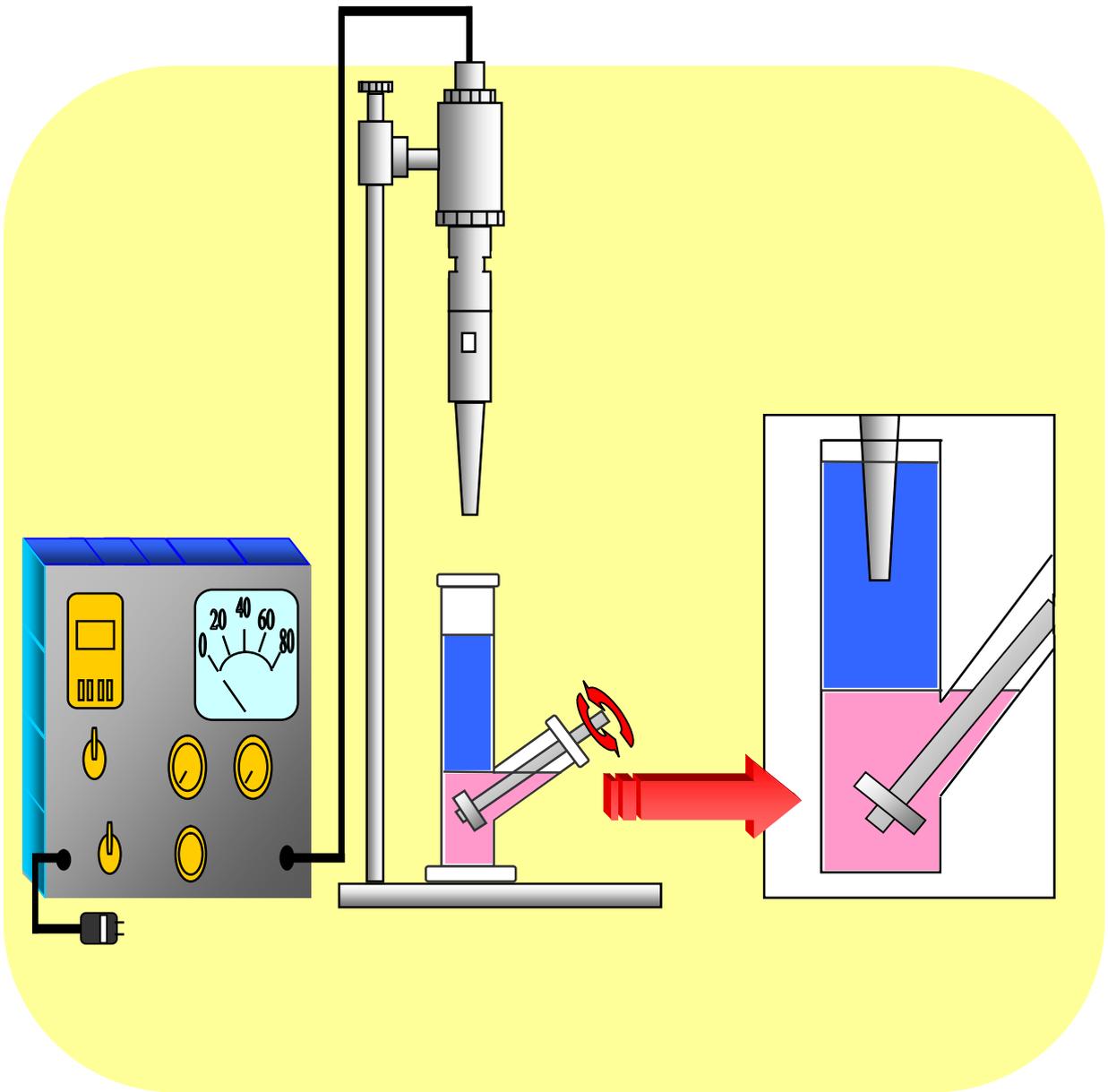
## 結論

D2EHPA を抽出剤とした含 Co 有機相を、常温常圧下で蓚酸水溶液と混合攪拌し、晶析逆抽出を試みた。さらに超音波照射を行い、得られた晶析物の形態変化を X線回折、SEM、粒度分布測定装置を用いて検討を行った。

(1)Co の蓚酸塩は、溶解度積が  $8.0 \times 10^{-8}$  で比較的高いが、蓚酸濃度や初期 pH を適切に設定することで有機相中の初期 Co 濃度の 95%程度を晶析逆抽出することができた。

(2)従来の沈殿法と比較すると、晶析逆抽出法の方が粒子は小さくなった。また晶析逆抽出法で得られた晶析物は、長軸径が  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  程度の棒状粒子であった。インペラーの回転速度の増加とともに粒子は微細化した。逆抽出水相中 pH の低下または蓚酸濃度の増加とともにアスペクト比が高くなる傾向が見られた。

(3)超音波照射の場合、インペラーのみによる攪拌に比べ遙かに微細なエマルションが得られた。超音波照射下で得られる晶析物は、蓚酸濃度の低い領域で粒子の微細化、高い領域でアスペクト比が増加する傾向を示した。



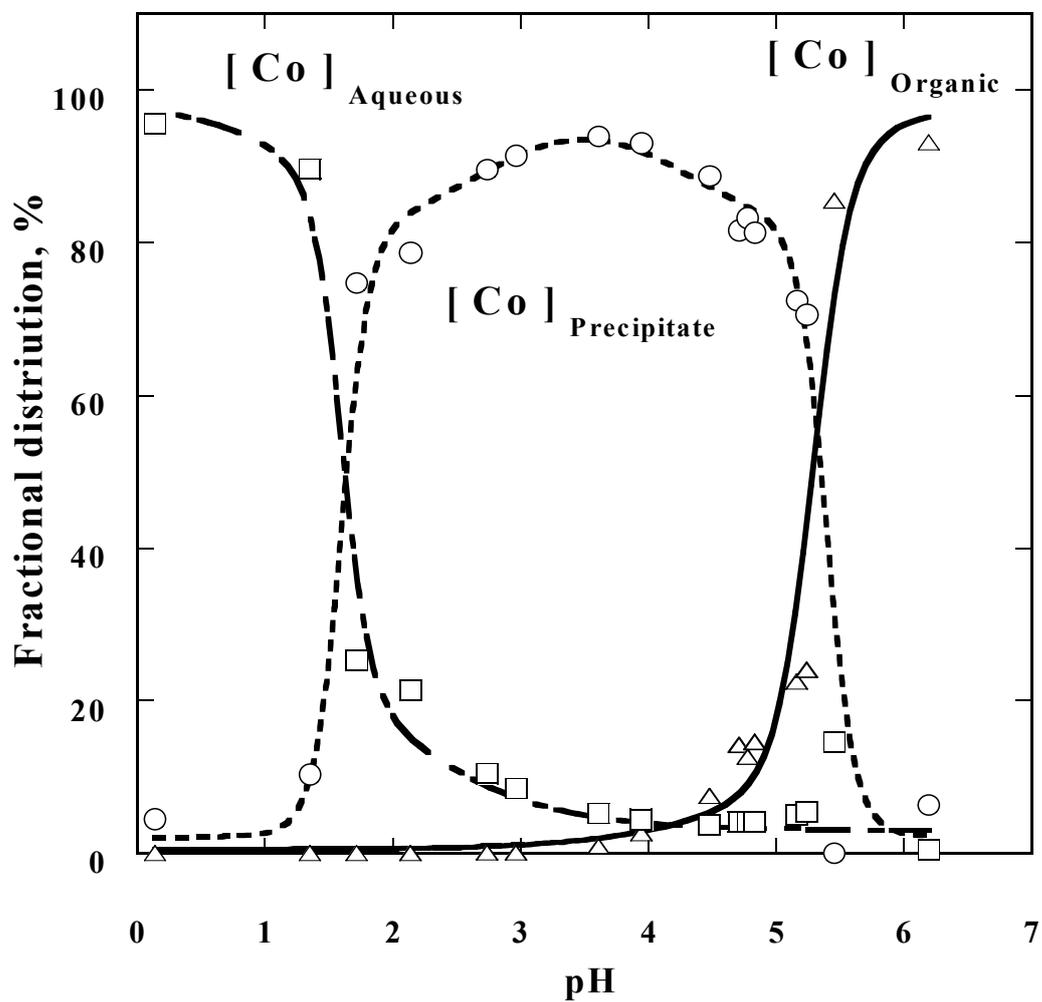


Fig.2 Variation of cobalt distribution with pH.

$[Co]_o: 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  ;  $[H_2C_2O_4]_a: 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

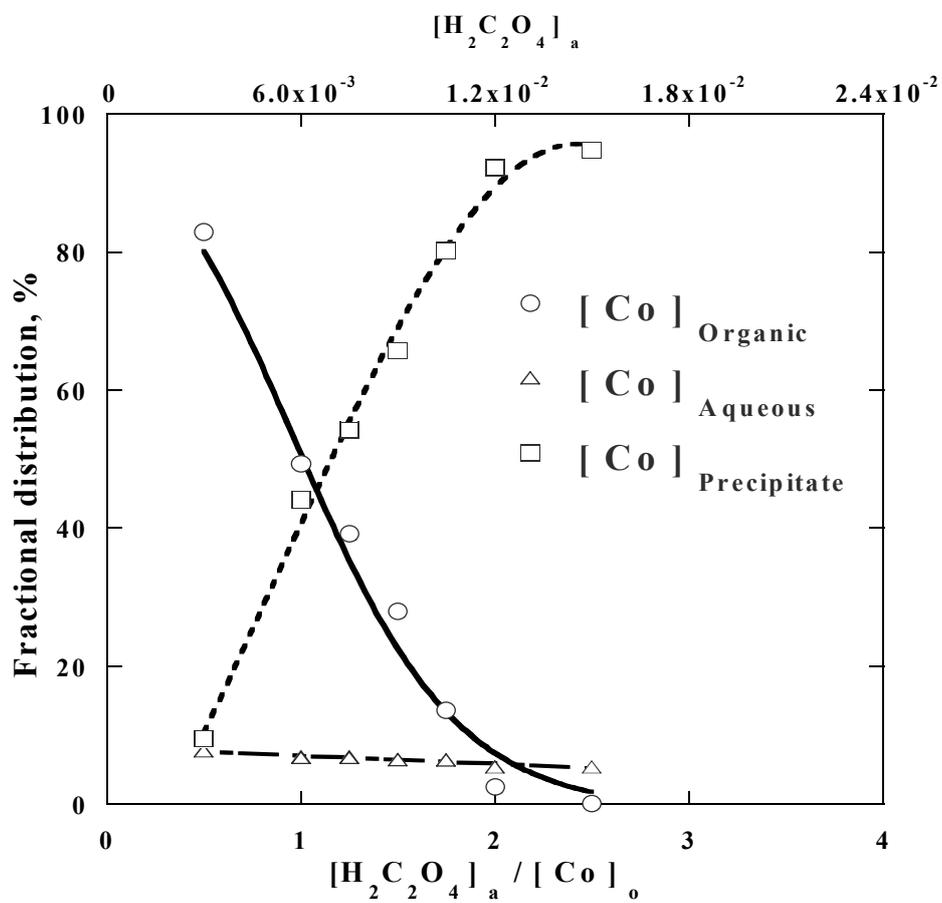
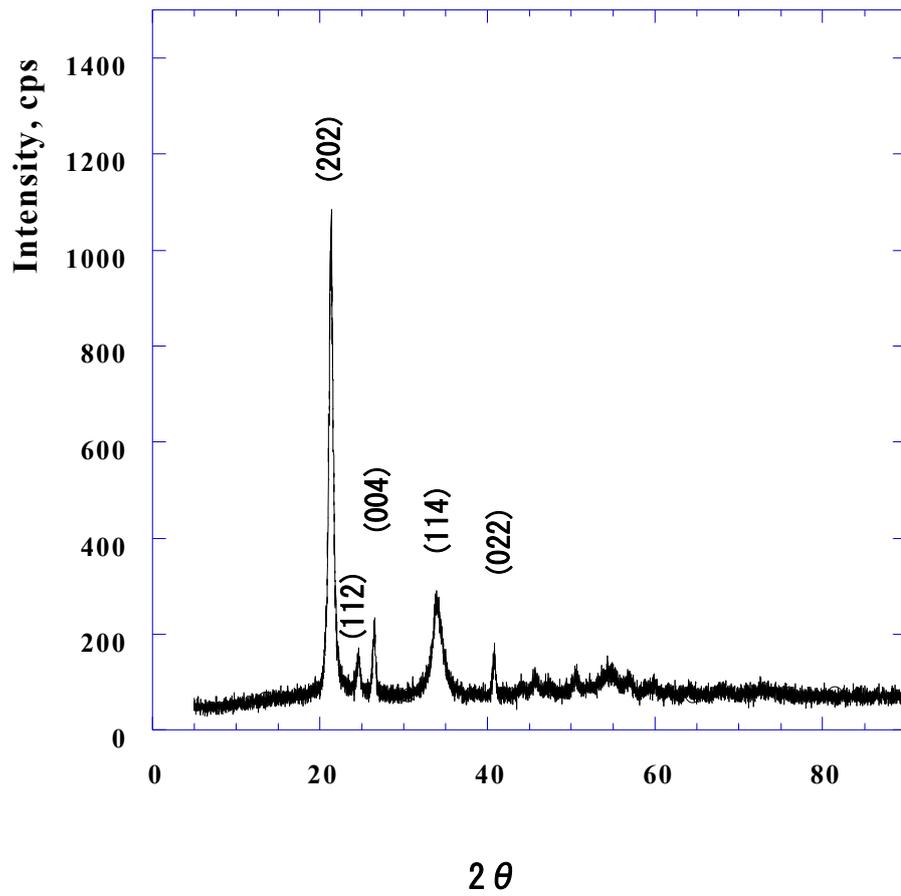
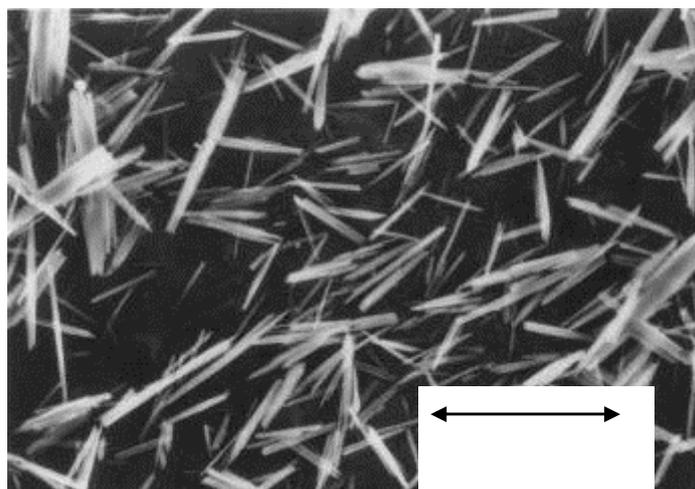


Fig.3 Variation of cobalt distribution with  $H_2C_2O_4$  concentration.

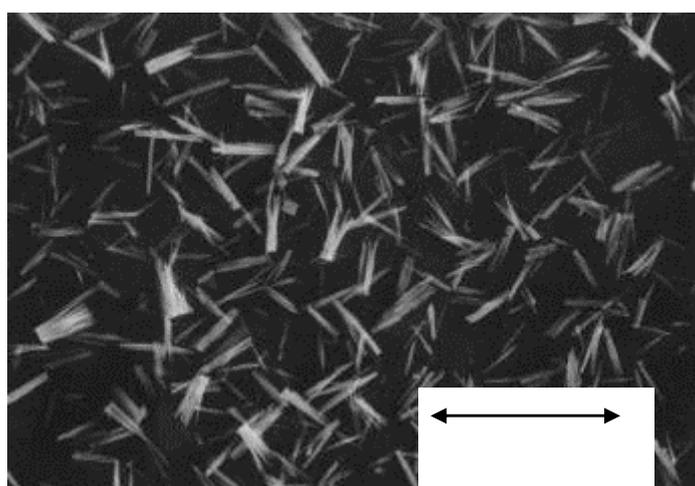
$[Co]_o$ :  $6.0 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> ; Initial pH: 2~2.3



**Fig.4 X-ray diffraction pattern of precipitates.**



(a)



(b)

**Fig.5 Scanning electron micrographs of cobalt oxalate particles.**

**Agitation speed: 1300rpm; Reaction time: 1h**

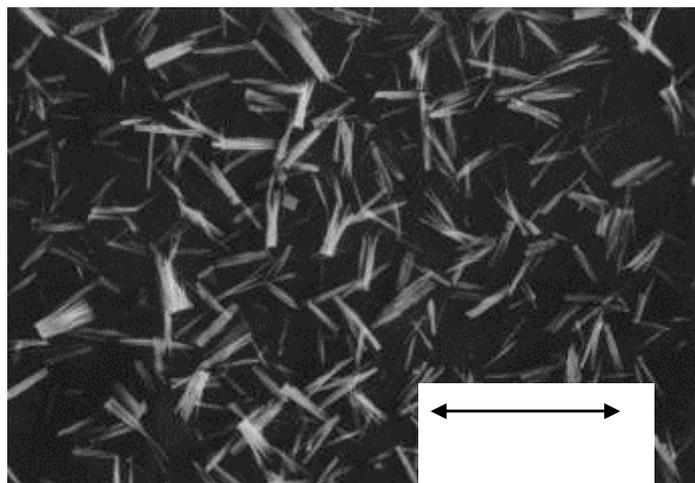
**(a) prepared in aqueous solution.**

**$[\text{Co}]_a: 0.01\text{mol}/\text{dm}^3$ ;  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_a: 0.02\text{mol}/\text{dm}^3$**

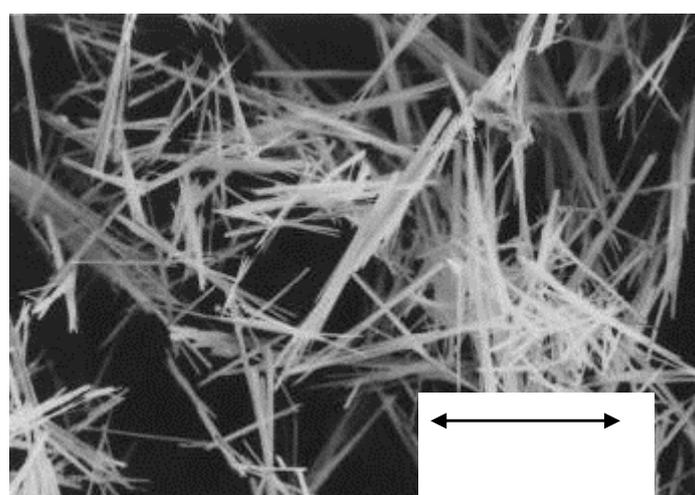
**(b) prepared by stripping precipitation.**

**$[\text{D2EHPA}]_o: 0.2\text{mol}/\text{dm}^3$ ;  $[\text{Co}]_o: 0.01\text{mol}/\text{dm}^3$ ;**

**$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_a: 0.02\text{mol}/\text{dm}^3$**



(a)



(b)

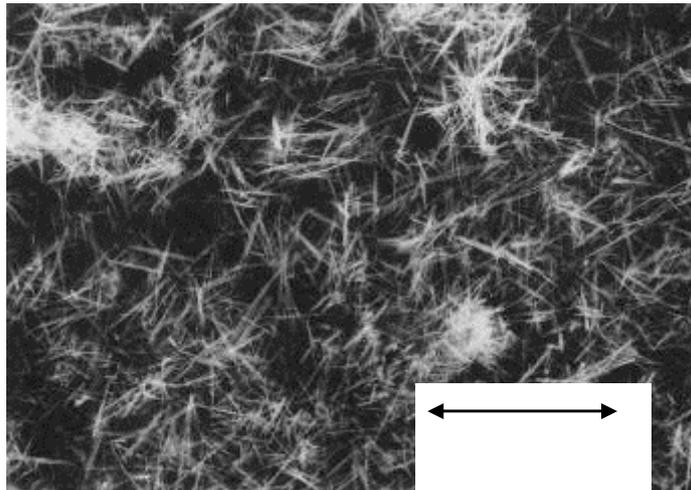
**Fig.6 Effect of oxalic acid concentration on morphology of cobalt oxalate particles.**

$[\text{Co}]_0$ :  $7.3 \times 10^{-3} \text{mol/dm}^3$ ; Reaction time: 10min;

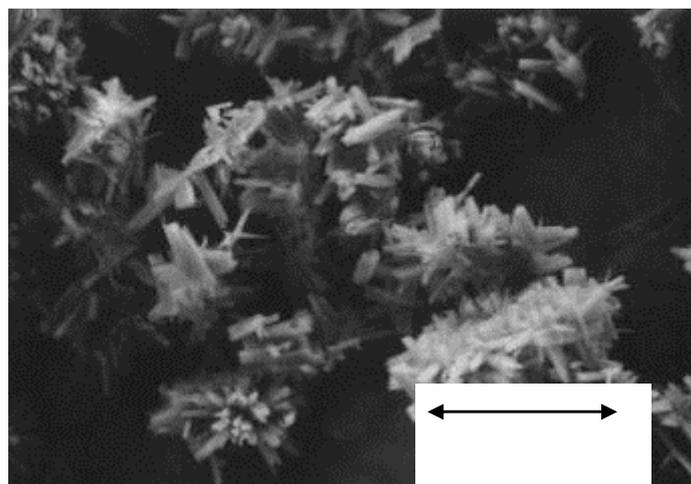
Agitation speed: 1300rpm

(a)  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_a$ :  $7.3 \times 10^{-3} \text{mol/dm}^3$

(b)  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_a$ :  $7.3 \times 10^{-2} \text{mol/dm}^3$



(a)



(b)

**Fig.7 Effect of pH on morphology of cobalt oxalate particles.**

$[\text{Co}]_o: 7.1 \times 10^{-3} \text{mol/dm}^3; [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_a: 7.1 \times 10^{-3} \text{mol/dm}^3;$

Reaction time: 2h; Agitation speed: 300rpm

(a) pH 1.56; (b) pH 4.63

5s



10s



30s



(a)

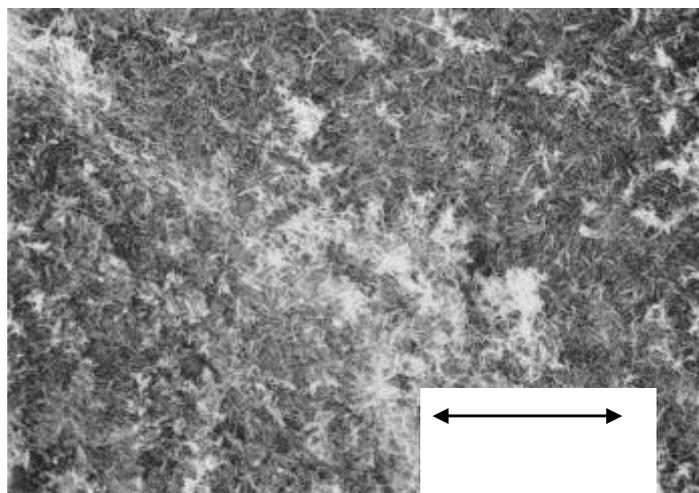
(b)

**Fig.8 Progress of emulsification due to impeller mixing and ultrasound irradiation.**

$[D2EHPA]_o : 0.2\text{mol/dm}^3; [Co]_o : 0.01\text{mol/dm}^3;$

$[H_2C_2O_4]_a : 0.02\text{mol/dm}^3; \text{Agitation speed: } 1300\text{rpm}$

(a) without ultrasound ; (b) with ultrasound

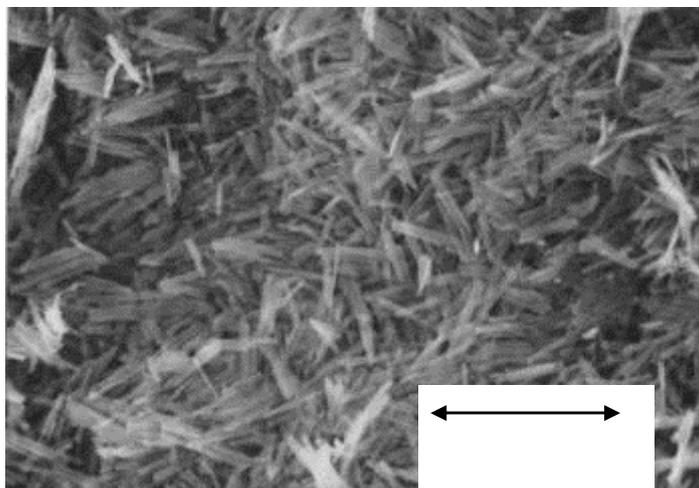


**Fig.9 Scanning electron micrograph of cobalt oxalate particles obtained with ultrasound.**

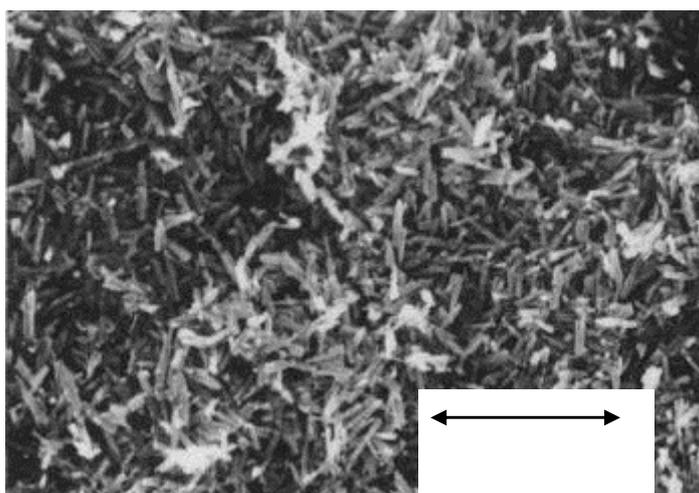
**[Co]<sub>0</sub>: $7.3 \times 10^{-3}$ mol/dm<sup>3</sup>;[H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>a</sub>: $7.3 \times 10^{-3}$ mol/dm<sup>3</sup>;**

**Reaction time: 10min; Agitation speed: 1300rpm;**

**Ultrasound power: 64W**



(a)



(b)

**Fig.10 Effect of ultrasound power on morphology of cobalt oxalate particles.**

$[\text{Co}]_0: 7.3 \times 10^{-3} \text{mol/dm}^3; [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_a: 7.3 \times 10^{-3} \text{mol/dm}^3;$

Reaction time: 10min; Agitation speed: 1300rpm;

Ultrasound power: (a) 64W; (b) 99W

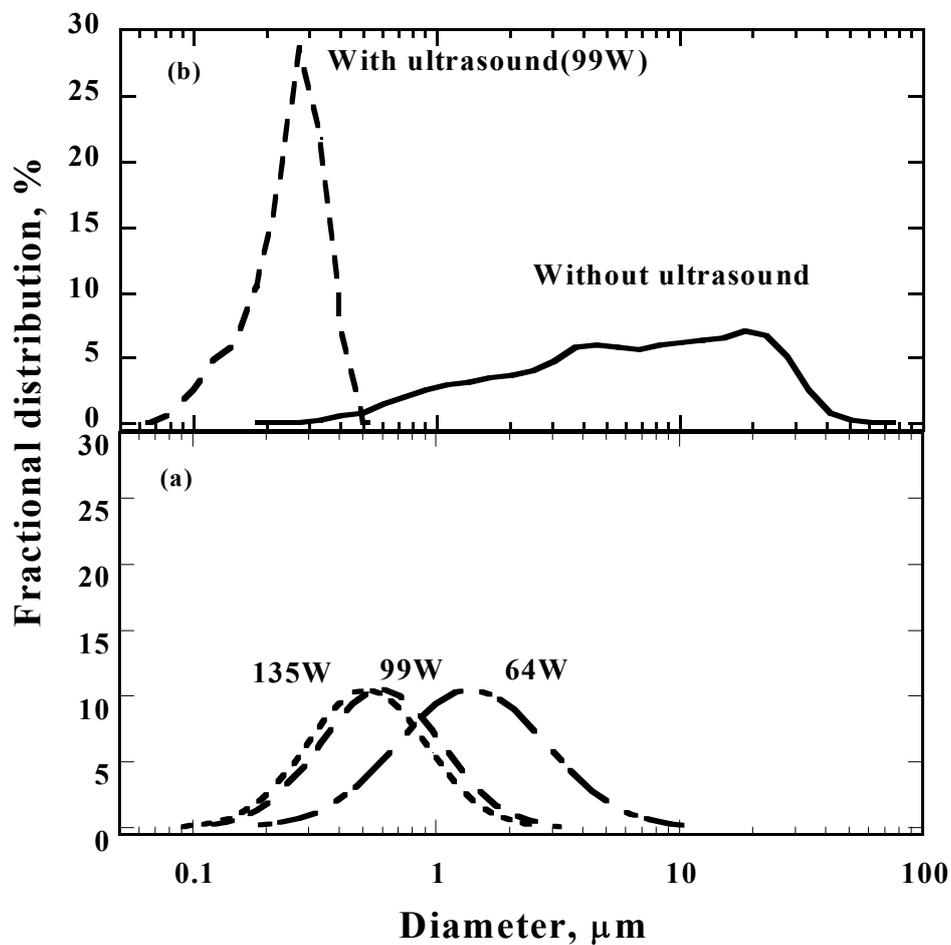


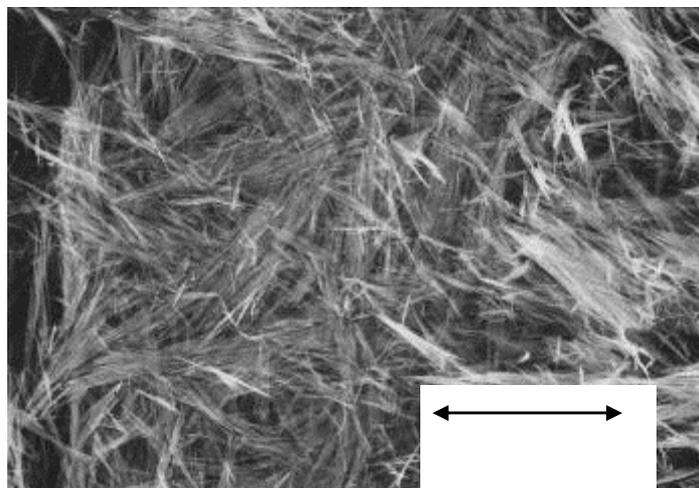
Fig.11 Size distributions of cobalt oxalate particles under ultrasound irradiation with various outputs.

$[\text{Co}]_0$ : 0.01mol/dm<sup>3</sup>;  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_a$ : 0.02mol/dm<sup>3</sup>;

Reaction time: 10min; Agitation speed: 1300rpm

(a) Laser diffraction method

(b) Dynamic light scattering method



**Fig.12** Scanning electron micrograph of cobalt oxalate particles obtained with ultrasound.

$[\text{Co}]_0: 7.3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3; [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_a: 7.3 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3;$

Reaction time: 10min; Agitation speed: 1300rpm;

Ultrasound power: 64W

(平成21年度・研究成果)

乾式比重選別による ASR (廃自動車シュレッダーダスト)

からの有価金属の回収

## 研究背景と目的

自動車産業は生産・販売をはじめ資材・利用など各分野において、広範な関連産業をもつ総合産業である。これら自動車関連産業に直接のおよび間接的に従事する就業人口は日本自動車工業会の推計によると約 726 万人にのぼり、わが国の全就業人口の 1 割強にもなる。このように日本における自動車産業は、過去は戦後の経済成長の牽引的役割を担い、現在では日本経済を支える基幹産業として重要な役割を果している。そのなかで、自動車は「一家に一台」から「一人に一台」と言われるようになり、その保有台数は 2009 年度で約 7550 万台となっている<sup>1)</sup>。一方、廃車台数は 2007 年度より新車販売台数を上回っており 2008 年度は約 527 万台となっている。

ASR (Automobile Shredder Residue : 廃自動車シュレッダーダスト) は廃車をシュレッダー破砕して有価物を回収した後の残渣であり、通常、廃車を処理すると 20~25%発生するが、1990 年代には ASR の大量不法投棄が社会問題となった。これに対応するために旧厚生省は 1996 年 6 月に「事前選別ガイドライン」を設置し、廃車の選別、保管、回収・処分および注意事項を明示した。また、旧通産省は 1997 年 5 月に「使用済自動車リサイクル・イニシアティブ」を策定し、ASR の減量化および自動車のリサイクル率向上を図った。さらに、2005 年 1 月からは日本型の拡大生産者責任と言われている自動車リサイクル法が施行されることになり、2015 年までに自動車メーカーは ASR リサイクル率を 70% 達成することが義務付けられた。一般に、ASR は形状が複雑であり、かつ、様々な物で構成されているためリサイクルが難しいとされている。しかしながら、十分な分離精製が行われれば各構成物の再利用は可能である。本研究では、ASR に含まれる金属 (アルミ・真鍮等) に着目し、乾式比重選別機であるエアテーブル選別を用いてその金属を回収方法について検討する。

## 動向調査

### 1. 自動車用に使用される原材料の推移

(社)日本自動車工業会は自動車の原材料構成比の推移を公表している。自動車の構成材料は普通鋼鋼材を中心とする鉄系材料が大半を占めているが、その量は1973年の60.4%から徐々に減少し、2001年では54.8%となっている。これは燃費向上のための車体の軽量化によるものである。その代わりとして、アルミニウムなどの軽量非鉄金属やプラスチック材料などの使用割合が増加している。

非鉄金属全体では、1973年で5.0%であったが、2001年には7.8%にまで上昇してきている。その中でアルミニウムの使用量の増加が著しく、アルミ地金で見ると1973年では2.8%であったものが2001年には6.2%にまでなっている。

合成樹脂については、1973年には2.9%であったものが1986年には7.3%まで増加している。その後、1997年までは使用割合の増減はあまり見られなかったが2001年では8.2%まで増加している。材料別に見ると、1983年までは塩化ビニル樹脂はもっとも多く使用されていたが、近年は環境問題などの影響でその使用量が減少し、その代わりにポリプロピレンの使用が急速に増加している。

### 2. 自動車に使用されているレアメタル

自動車に使われるレアメタルの種類と量は多岐にわたり、工業生産される単体品としては品種、使用量とも非常に多くなっている。いくつかの資料<sup>2)</sup>・<sup>3)</sup>を参考に自動車に使われるレアメタルを調べると主なものだけで下記の金属種と用途が挙げられる。

#### 1) ネオジム (Nd)、

まず、自動車に使われる材料として最も重要なのは希土類磁石、特にNd磁石と呼ばれるNd-Fe-B系磁石である。このNd磁石はドアモータ、ワイパー駆動用モータ、エアコン用モータなどのモータ類のほか、コンプレッサー、ダイナモセル、パワーステアリング、各種センサー類に使用されている。

#### 2) ディスプロシウム (Dy)

Nd磁石のパフォーマンスを示す指標の一つである「保磁力」を高温下でも保てるようにするためにディスプロシウム (Dy) が少量添加されており、Nd磁石には不可欠な金属種である。

### 3) ニッケル (Ni)

電気自動車やハイブリッド車に積載されているニッケル水素電池には1台当たり Ni が 8.6kg 含まれていると言われている。また Ni はニッケル地金と共にニッケルめっき、磁性あるいは非鉄合金材料、触媒材料として使用されている。

### 4) クロム (Cr)

防食用のクロムめっきに使用されるが、6 価クロムの環境規制もあり利用は減少傾向にある。その他、ステンレス鋼やスーパーアロイ等でエンジン部材に使われることもある。

### 5) コバルト (Co)

粉末原料として粉末冶金学的処理が施され、超工具として自動車の部材加工に利用される。同じく粉末処理を得て磁石材料となるほか、リチウムイオン電池の正極材料として自動車への利用が期待される。

### 6) タングステン (W)

タングステン粉をもとに各種合金材料に使用され、自動車には各種合金、接点、接触子などの電装部品に利用される。

### 7) モリブデン (Mo)

鋼材やスーパーアロイとして自動車鋼板の一部と構造用部材に用いられている。

### 8) プラチナ (Pt)、パラジウム (Pd)

自動車排ガスの浄化用触媒としてセラミックス母材に担持される。Pt の国内使用量は 18t、Pd は 21t とされている。

### 9) セシウム (Cs)

合成用触媒・樹脂等として一部が自動車バンパーや内装に利用されている。

### 10) レア・アース

酸化セリウム (Ce)、酸化ランタン (La) は自動車排ガスの浄化触媒としてセラミックス母材になるほか、酸化イットリウム (Y)、酸化ユーロビウム (Eu)、酸化ガドリニウム (Gd) などは自動車内部の各種センサーや蛍光材料として使用される。

これらのレアメタルはニッケル水素電池として利用されるもの以外はほとんど回収されていないため、大半が後述の ASR に残留していると思われる。

## 3. ASR の性状

日本自動車工業会が公表している ASR の写真を写真 1 に、構成物の割合と元

素分析を表1に示す。樹脂、繊維、木材、紙、などの有機系物質が75%を占め、金属、ガラスなどの無機系物質は25%程度である。組成分析で見ると、可燃物質を意味する有機物が60%を占め、土砂成分が約15%、資源として利用可能な金属類は約10%、残りはこれらと化合した非金属元素が主体である。ASRリサイクル率70%を達成するためには、有機物の再利用と金属または無機物の再利用が必要となる。

## 研究方法

### 1. 実験試料

本研究では北九州市小倉北区にある九州メタル産業㈱の ASR を使用する。同社の ASR 処理プラントフローを図 1 に示す。

同社では 1 カ月に 1500~1800 トンの ASR が発生しており、図 1 の ASR 処理プラントによりさらに ASR の減量・リサイクルが行われている。本実験では -15mm 産物を実験試料として検討した。本産物は金属価格の変動により売却されたり廃棄されたりする産物である。

表 2 に -15mm 産物の粒度分布、表 3 に構成物の重量と重量割合を示す。金属が多く含まれる粒径区分は +15-9mm および -9+4.6mm であった。そこで今年度の実験では -15+9mm の粒径区分の産物をエアテーブル選別用の試料とした。

### 2. エアテーブル選別機

図 2 にエアテーブル選別機の選別原理を示す。本選別機では主に比重と摩擦抵抗を利用して選別が行われる。まず、デッキ上に投入された実験試料は、デッキ下から吹き上げる風によって、低比重の物は浮き、高比重の物はデッキと接触を保つ。この時デッキ上ではエンドスロープに沿う振動が起きている。これによりデッキと接触している高比重物にはデッキの振動により慣性力が働き、エンドスロープ上側へ移動する。上昇流によって浮いている低比重物は、エンドスロープの傾きが作られていることでエンドスロープ下側へと流れ落ちる。つまり一般的に重いものは上側へ、軽いものは下側へと移動する。また、デッキにはサイドスロープの傾きも設けられているので、デッキ上の試料は投入口から排出口へと向かうことになる。エアテーブル選別機は送風ファンの周波数、サイドスロープ角度、デッキの振動数を変化させることによって、様々な条件下で選別を行うことが可能である。写真 2 および写真 3 に選別機の正面および上部を示す。

### 3. 実験方法

実験では -15+9mm 産物を 38.5kg 採取し、この試料を一度手選別して各構成物の重量割合を求めた。その結果、プラスチックが 42.1%、ゴム・スポンジが

13.4%、ガラスが 0.5%、被覆銅線が 4.1%、金属が 39.9%含まれていることが分かった。そこで、毎回の実験では-15+9mm 産物を約 10kg 使用し、その試料の構成物割合は前述の重量割合になるように毎回調整を行った。この試料を 2 分間選別機にかけ、下部産物、中間産物、上部産物、テーブル残留物の 4 産物を回収した。その際の選別条件としてサイドスロープは 5°、エンドスロープは 6° に固定した。また、テーブル上のリップルの高さ・位置はサンプルで実験を繰り返した結果、図 3（写真 4）のような配置が一番選別効率が良いことが分かった。そこで、サイドスロープ、エンドスロープ、リップル位置は固定し、送風ファンの振動数およびテーブルの振動数を変化させた場合の選別成績を調べた。

## 実験結果および考察

### 1. 送風ファンの振動数の影響

テーブル振動数を 40Hz に固定し、送風ファンの振動数を変化させた場合の各産物の重量割合の変化を図 4 に示す。振動数が増加すると下部産物の重量割合が増加し、上部産物が減少した。一方、中間産物は 50Hz で最大となるが、さらに振動数が増加すると重量割合は減少した。これらは風量の増加によって、より多くの低比重物が浮き上がりリップルを越えて下方向へ落ちたためである。

図 5 から図 7 に上部産物、中間産物、下部産物における各構成物の重量割合の変化を示す。上部産物では振動数が増加すると比重分離が促進され、60Hz においては高比重物である金属が 87.2%まで濃縮されることが分かった。中間産物では振動数が増加すると低比重物は減少し、高比重物は増加した。プラスチックと金属を比較してみると、40Hz ではプラスチックの割合が高かったが 60Hz まで上がると逆転して金属の割合が高くなった。下部産物では高比重物の金属はほぼ混入しておらず、送風ファンの振動を 60Hz にすると低比重物のプラスチックやゴム・スポンジが 9 割以上を占めていた。なお、振動数を変化させても重量割合には大きな変化は見られなかった。

以上の事から、送風ファンの振動数を上げると上産物の回収量は減少するが金属の濃縮度が高くなることが分かった。

### 2. テーブル振動数の影響

送風ファンの振動数を 40Hz に固定し、テーブルの振動数を変化させた場合の各産物の重量割合の変化を図 8 に示す。30Hz では試料を動かす力が弱いため 2 分間の実験ではほとんどがテーブル上に残留してしまった。一方、40Hz より 50Hz の上産物の重量割合が減少しているのは、50Hz では試料を動かす力が強すぎてエンドスロープ上方で律速状態となったためである。

図 9 から図 11 に上部産物、中間産物、下部産物における各構成物の重量割合の変化を示す。上部産物では最も金属を回収できる振動数は 40Hz であった。50Hz で数値が落ちているのは、既に述べたようにエンドスロープ上方で律速状態となるため、金属がリップルを超え中間部に落ちたためである。中間産物ではプラスチック、ゴム・スポンジ、金属の重量割合が上部産物の場合と対照的なグラフになった。下部産物ではテーブルの振動数を変えても重量割合の変化はそれほど見られなかった。

以上の事から、テーブルの振動数はテーブル上にある試料の処理能力に大きく関係し、各構成物の選別能力にはあまり関係しないことが分かった。

## 結論

本研究では-15+9mmのASRに対してエアテーブル選別機を用い、金属を回収するための最適な条件についての検討を行った。その結果、選別条件をサイドスロープ5°、エンドスロープ6°、送風ファン60Hz、テーブル振動数40Hzにし、10kgの試料を約2分で処理すると上部産物において金属が87.2%という高品位で回収できることが分かった。今後は-9+4.6mm産物、-4.6+1mm産物についても同様の実験を行い、金属回収における最適な選別条件について検討を行う。また、エアテーブルで回収された産物についてレアメタルの含有量の調査も行う。

## 参考文献

- 1) (社) 日本自動車工業会：日本の自動車工業 2009、p.13 (2009)
- 2) 美濃輪武久：希土類磁石とその資源問題、金属 Vol.77、No.6、p.592-597 (2007)
- 3) (独) 石油天然ガス・金属工業資源機構：非鉄金属のしおり=40 鉱種の紹介=



写真1 ASR の写真

表1 ASRの構成物および元素の割合

構成物	割合 (%)	元素	割合 (%)
樹脂	33	有機物	60
ウレタン	16	Fe	6
繊維	15	Cu	3
ゴム	7	Al	1
木材	3	Si	7
紙	2	Ca	5
鉄	8	Na	2
非鉄金属	4	Cl	4
ワイヤーハーネス	5	その他 (無機物)	12
ガラス	7		
合計	100	合計	100

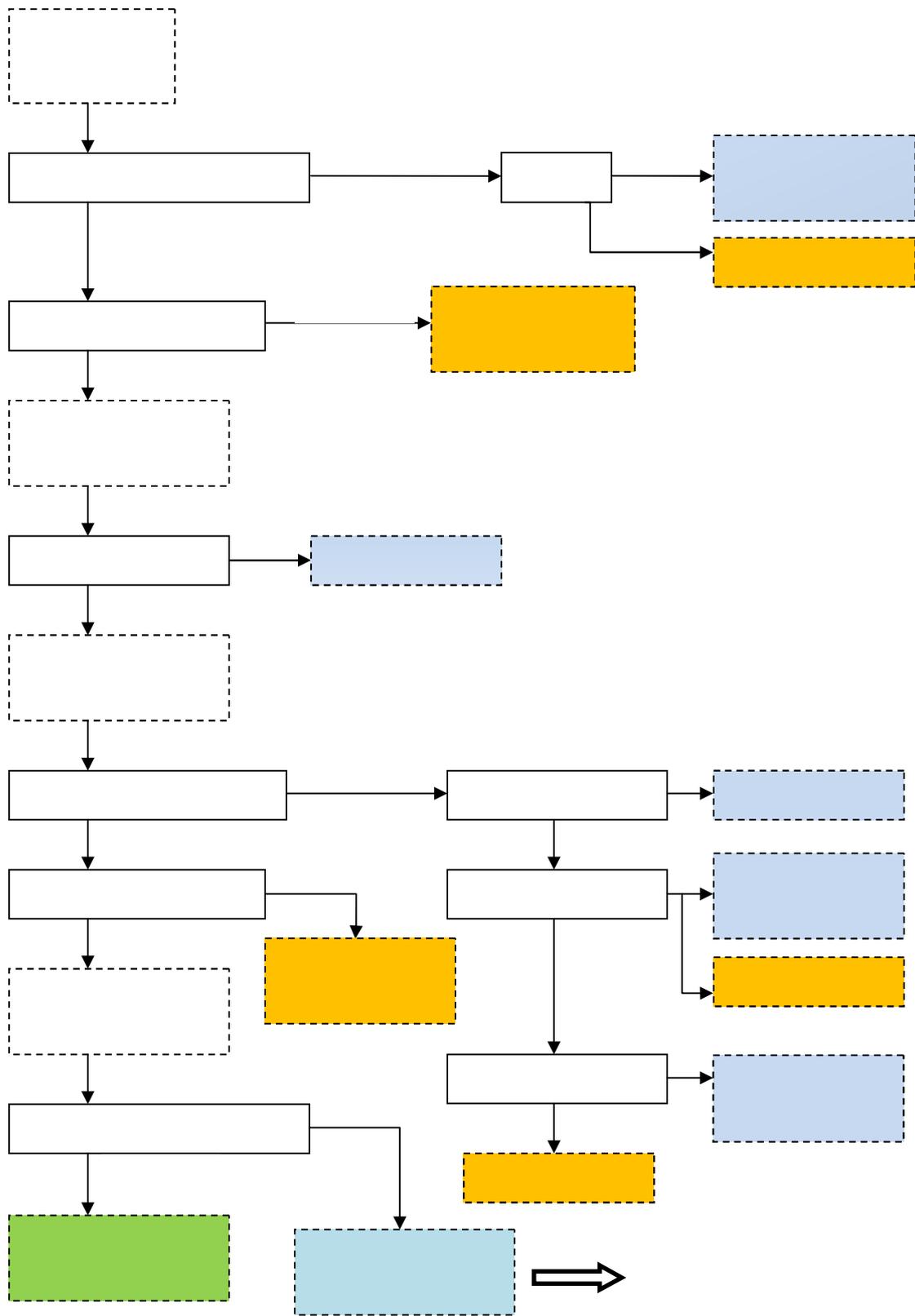


図1 九州メタル産業(株)ASR 処理プラントのフロー

表 2 -15mm 産物の粒度分布

粒径区分	重量 ( g )	重量割合 ( % )
+15-9mm	1320	26.5
+9-4.6mm	2160	43.3
+4.6-1mm	1470	29.5
-1mm	37	0.7
合計	4987	100.0

表3 -15mm産物の構成物の重量と重量割合

粒径区分	各構成物の重量 (g)					
	プラスチック	ゴム・スポンジ	ガラス	被覆銅線	金属	合計
+15-9mm	530.0	240.0	12.1	57.9	480.0	1320.0
+9-4.6mm	930.0	240.0	140.3	60.3	790.0	2160.6
+4.6-1mm	290.0	29.5	650.0	70.5	430.0	1470.0
-1mm	0.0	22.0	0.0	4.8	10.2	37.0
粒径区分	各構成物の重量割合 (%)					
	プラスチック	ゴム・スポンジ	ガラス	被覆銅線	金属	合計
+15-9mm	40.2	18.2	0.9	4.4	36.4	100.0
+9-4.6mm	43.0	11.1	6.5	2.8	36.6	100.0
+4.6-1mm	19.7	2.0	44.2	4.8	29.3	100.0
-1mm	0.0	59.5	0.0	13.0	27.6	100.0

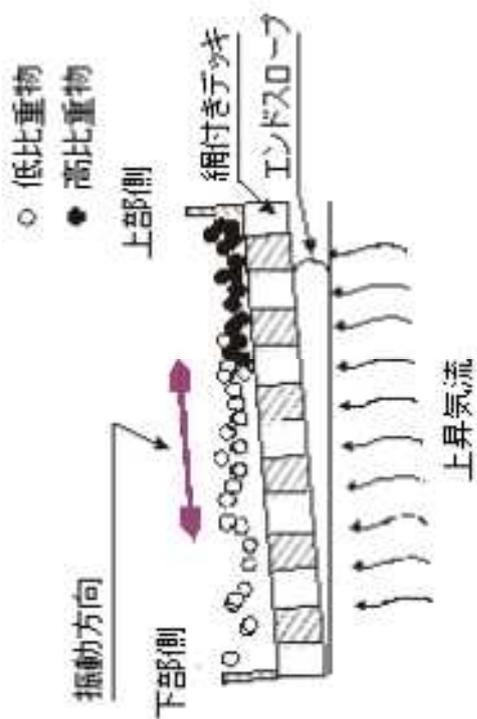
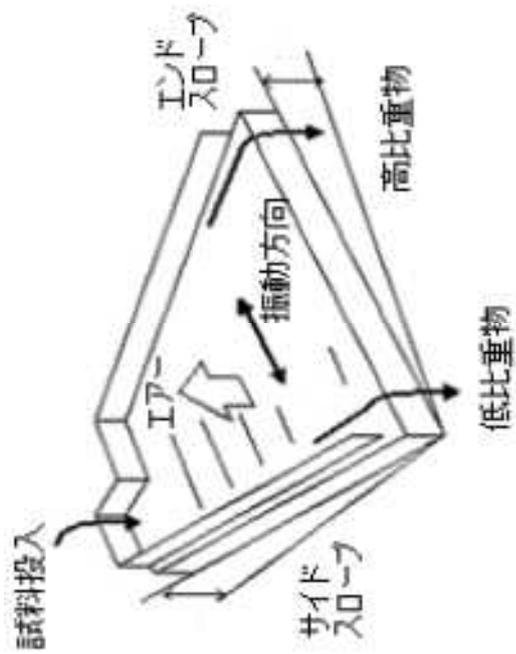




写真2 エアテーブル選別機（正面）



真3 エアテーブル選別機（上部）

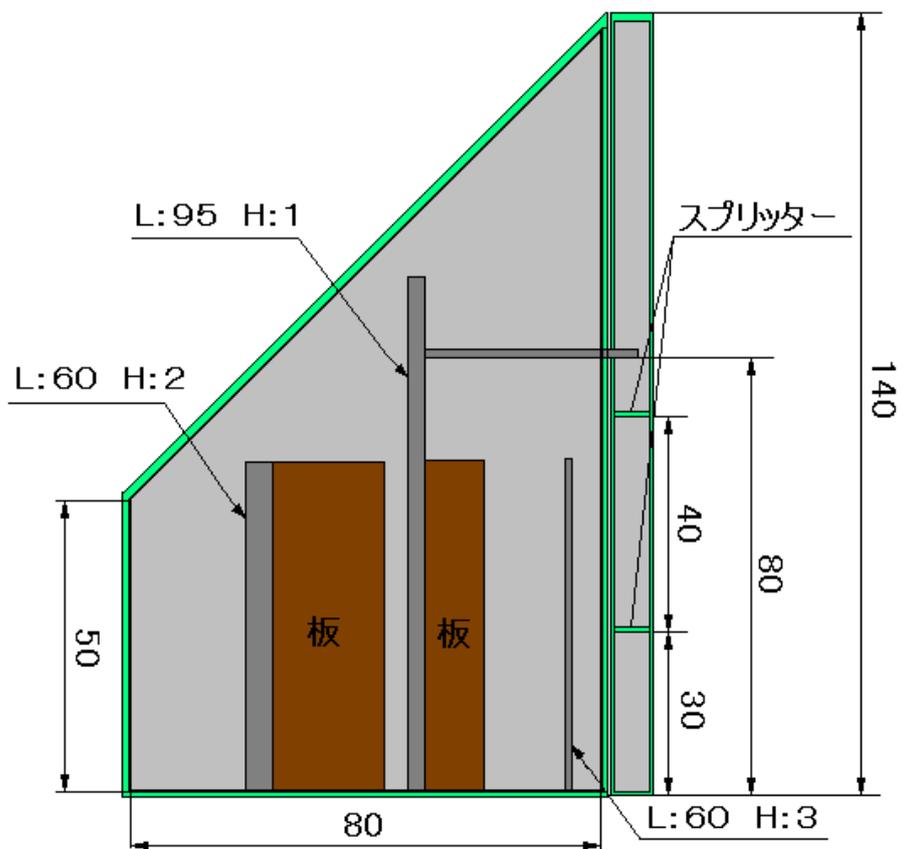


図3 選別機の上面寸法模式図



写真4 選別機の上面

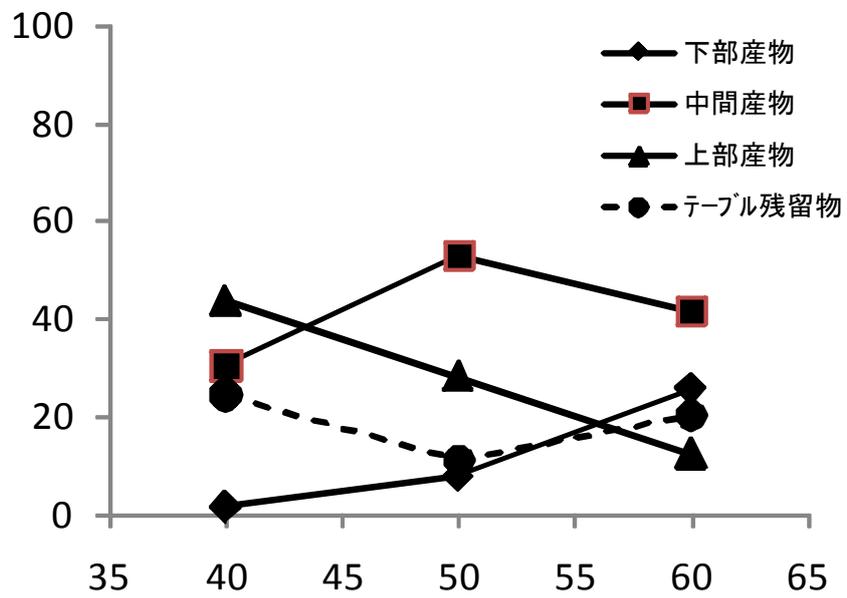


図4 送風ファンの振動数を変化させた場合の各産物の重量割合

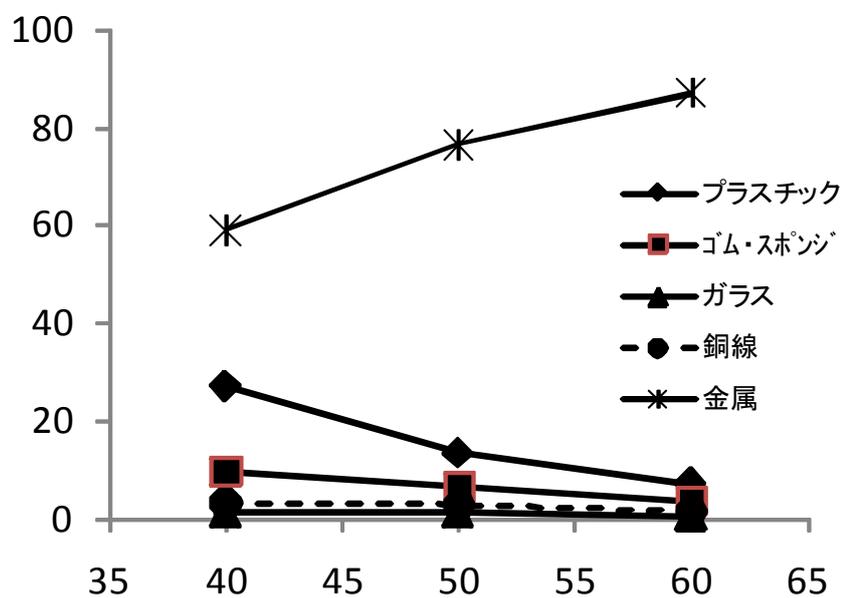


図5 上部産物中の各構成物の重量割合の変化

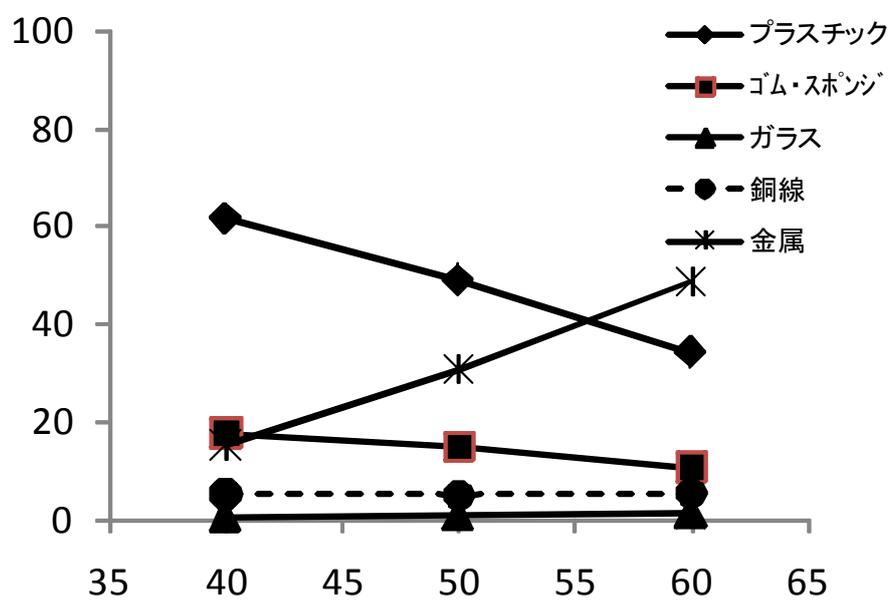


図6 中間産物中の各構成物の重量割合の変化

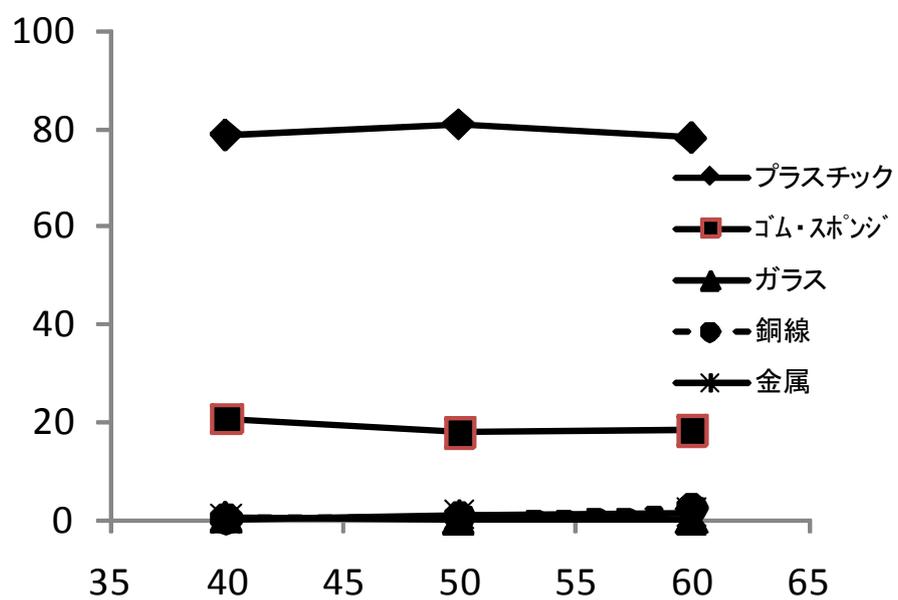


図7 下部産物中の各構成物の重量割合の変化

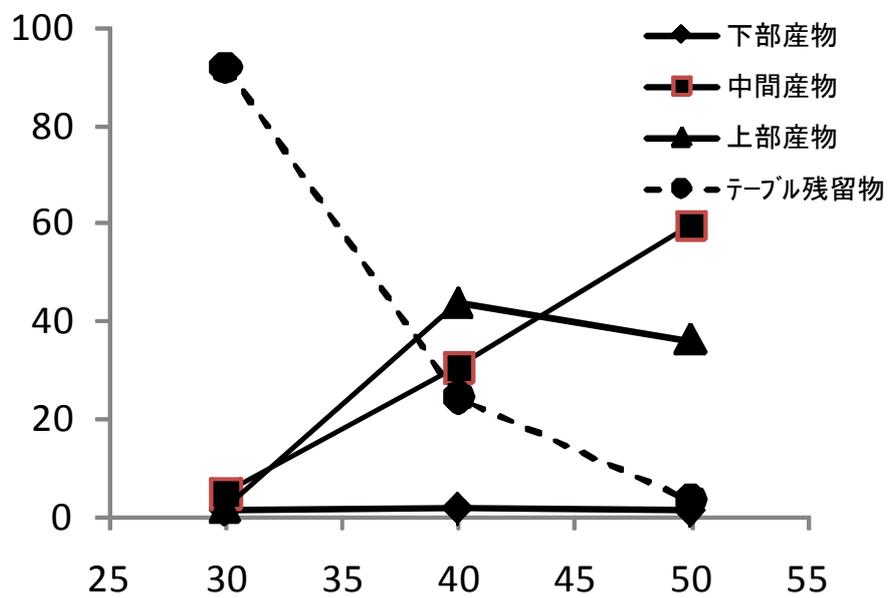


図8 送風ファンの振動数を変化させた場合の各産物の重量割合

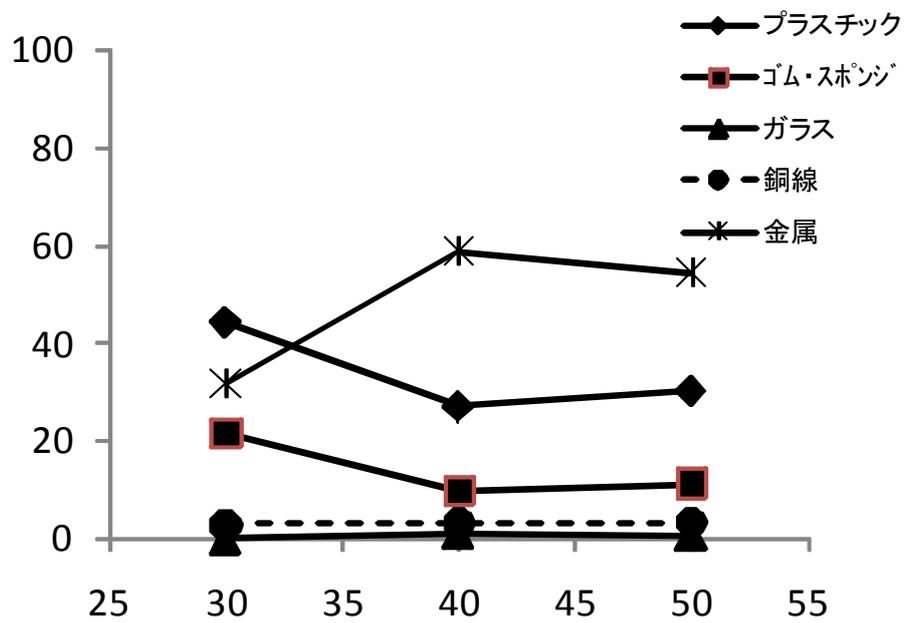


図9 上部産物中の各構成物の重量割合の変化

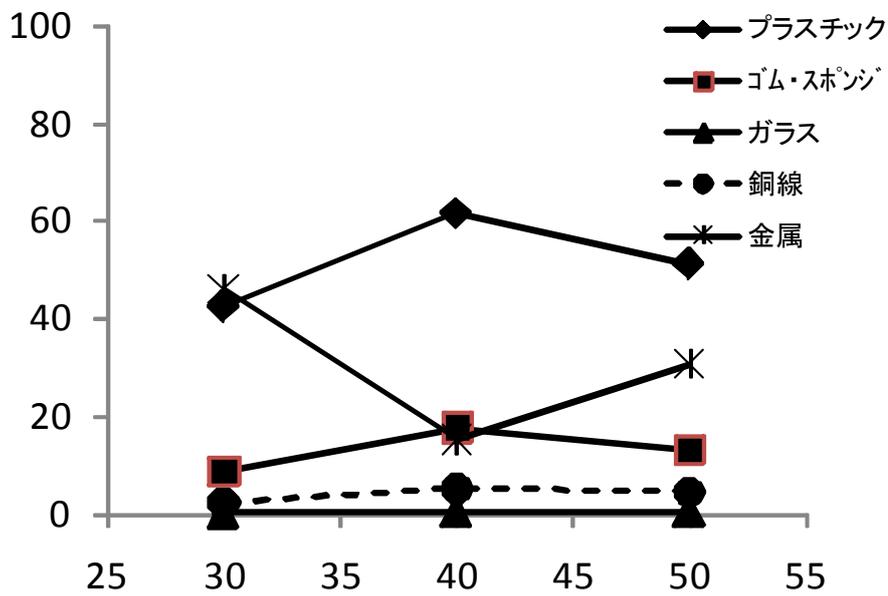


図 1 0 中間産物中の各構成物の重量割合の変化

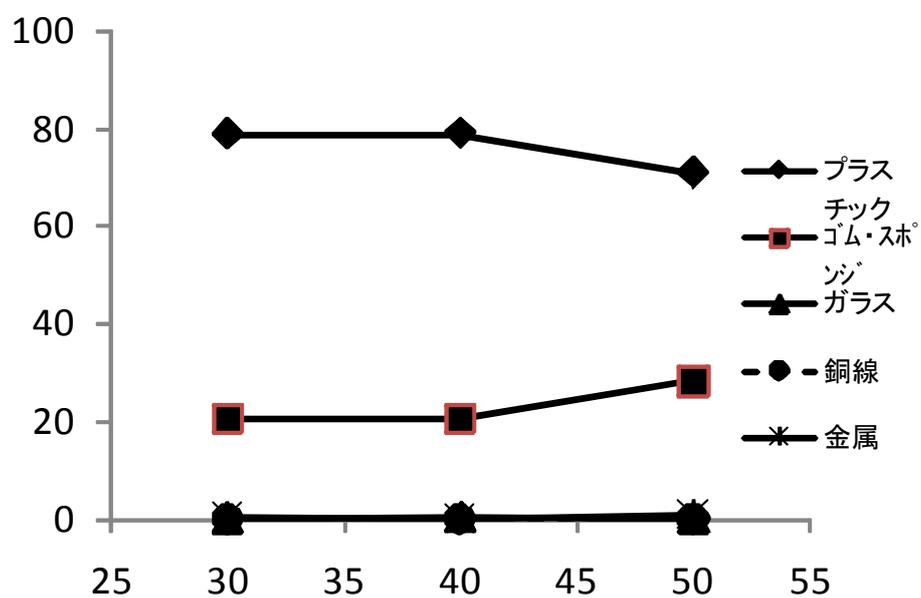


図 1 1 下部産物中の各構成物の重量割合の変化

(平成22年度・研究成果)

タングステン含有廃棄物の非加熱浸出

## 研究背景と目的

タングステンカーバイド(WC)は超硬工具材料として用いられている。WC 粉に Co 粉を混合し、成型後に焼成して粗製品となる。この後にダイヤモンドなどによる研磨加工によって所定の形状の超硬工具製品となる。この工程で生じる粉体は、通常珪藻土による濾過工程を経るので、55%の WC と 6.5%の Co と不純物( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  など)を含有しており、資源量はおよそ 1000 トン/年である。タングステンの原料鉍石は灰重石または鉄マンガン重石で、含有量は  $\text{WO}_3$  換算で 1%程度である。超硬工具廃棄物中に含まれる W や Co などのレアメタルの需要は増加傾向にあるが、それらの埋蔵量は少ない。多くのレアメタルについて、一次資源からの安定供給が困難になりつつあり、廃棄物からレアメタルを回収することは資源確保の点で重要である。W や Co についても、廃棄物からの効率的な分離・回収技術を開発することが必要である。

超硬工具の製造工程で粗製品を研磨加工する際に生じる廃棄物を対象として、廃棄物中の W および Co を効率的に再資源化する環境調和型プロセスを検討した。今年度の研究では、溶媒抽出および晶析剥離の前工程として重要である溶解操作について重点的に検討を行った。研究のキーワードは、非加熱酸化、常温常圧浸出、W と Co の両者の回収、溶媒抽出法、晶析剥離、環境調和である。超硬工具廃棄物から低濃度の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で Co を溶解することによって、浸出工程で W と Co を粗分離することを検討した。硫酸浸出の残渣に酸化剤である  $\text{KMnO}_4$  を添加してメカノケミカル処理を行い、残渣中の WC を可溶性の  $\text{K}_2\text{WO}_4$  に変換して、W を高温での酸化焙焼を経ずに常温常圧の穏和な条件で溶解することを試みた。

## 研究方法

### 1. 超硬工具廃棄物の酸溶解

低濃度の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で超硬工具廃棄物から Co を溶解することによって、浸出工程で W と Co を粗分離すること試みた。試料には、 $70^\circ\text{C}$  で 24h 乾燥させて水分や油分を除去した後に、 $500\mu\text{m}$  以下にふるい分けした超硬工具廃棄物を用いた。超硬工具廃棄物の化学組成を **Table 1** に示す。固液比を  $1\text{g}:20\text{cm}^3$  とし、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度および浸出時間を変化させて、室温で浸出操作を行った。固液分離を行った後、濾液中の金属イオン濃度を高周波プラズマ発光分析装置(ICPS-7510, (株)島津製作所)によって測定し、浸出率を求めた。

W と Co の浸出におよぼす  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度の影響を **Fig.1** に示す。Co の浸出率は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度の増加とともに増加し、 $0.5\text{mol}/\text{dm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  で 92%の Co 浸出率を得た。一方、W の浸出率はいずれの  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度でも 5%前後と低い値を示した。W と Co の浸出におよぼす浸出時間の影響を **Fig.2** に示す。Co の浸出率は 5min の浸出操作で 90%を示すことから、Co の浸出速度は速いと考えられる。一方、W の浸出率は浸出時間を増加させてもほぼ一定の値であり、WC などの炭化物は酸に不溶であることを示している。この結果から、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  などの酸で Co を溶解することによって、浸出工程で W と Co を粗分離することが可能である。Co の浸出率が 100%に到達しない原因については、現在検討中である。

$1\text{mol}/\text{dm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  によって浸出操作を行った後の濾液の化学組成を **Table 2** に示す。Co の浸出量は  $3,800\text{mg}/\text{dm}^3$  と他の金属成分と比較して高い値を示した。この条件での W の浸出量は  $689\text{mg}/\text{dm}^3$  であることから、高純度の最終製品を得るために分離操作は必要である。Fe の浸出量は  $344\text{mg}/\text{dm}^3$  を示し、酸に可溶性 Ti や Ni なども微量ながら溶出する。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度の増加は不純物の混入に繋がるため、適切な  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度に設定することは重要である。

## 2. 超硬工具廃棄物のメカノケミカル処理とアルカリ溶解

酸化剤  $\text{KMnO}_4$  を添加した後にメカノケミカル処理を適用し、残渣中の WC を可溶性の  $\text{K}_2\text{WO}_4$  に変換することによって、WC を非加熱の条件で溶解することを試みた。WC の  $\text{KMnO}_4$  による酸化反応を式(1)に、この反応の熱力学計算結果を **Table 3** に示す。



式(1)の反応に対する平衡定数は  $9.80 \times 10^{171}$  ( $0^\circ\text{C}$ )、 $4.42 \times 10^{124}$  ( $100^\circ\text{C}$ ) と非常に大きな値を示すことから、WC を酸化して可溶性の  $\text{K}_2\text{WO}_4$  とする反応は進行する可能性がある。当然のことながら、化学反応の進行には、平衡定数の大きさと反応の速度の速さが重要である。反応速度が遅ければ、いかに平衡定数が大きくても考えている化学反応は起こらない。

この計算結果を基にして、残渣中の WC を可溶性な形態である  $\text{K}_2\text{WO}_4$  に変換し、W の浸出におよぼすメカノケミカル処理の効果を検討した。試料には、 $1\text{mol/dm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  によって Co を浸出した後の残渣を用いた。試料と  $\text{KMnO}_4$  を固体の状態で混合し、遊星型ボールミル(Pulverisette-7, FRITSCH)を用いてメカノケミカル処理を行った。遊星型ボールミルは、2 個のミルポット(内容量:  $45\text{cm}^3$ )が水平回転円板(回転は時計回り)上に取り付けられ、ミルポット自体も円盤と同一回転速度(回転は反時計回り)で回転する。ミルポットには WC 製のものを用いて、WC 製ボール(直径:  $15\text{mm}$ ) 7 個と混合試料  $3\text{g}$  を仕込んだ。 $\text{CO}_2$  などの気体を発生する可能性があるため、銅製のガスケットとオーバーポットを用いた。回転速度を  $700\text{rpm}$  とし、メカノケミカル処理時間を変化させた。 $15\text{min}$  間隔で  $30\text{min}$  の自然冷却を行って、ミルポットの発熱を防止した。メカノケミカル処理後の生成物の同定には、粉末 X 線回折装置(RINT-TTRIII, (株)リガク)を用いた。メカノケミカル処理後の生成物の浸出には、 $1\text{mol/dm}^3$   $\text{NaOH}$  を用いた。固液比を  $1\text{g}:20\text{cm}^3$  とし、室温で  $60\text{min}$  の浸出操作を行った。固液分離を行った後、濾液中の金属イオン濃度を高周波プラズマ発光分析装置によって測定し、浸出率を求めた。

$1\text{mol/dm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  によって浸出した後の残渣(a)とメカノケミカル処理後の生成物(b)の X 線回折パターンを **Fig.3** に示す。メカノケミカル処理後の生成物には、WC の他に酸化反応によって生成した可溶性の  $\text{K}_2\text{WO}_4$  と  $\text{MnO}$  に帰属される回折パターンが認められた。メカノケミカル処理は WC の結晶構造を無定形化するとともに、 $\text{K}_2\text{WO}_4$  の生成によって次工程の溶解操作を容易にすると考えられる。

メカノケミカル処理後の超硬工具廃棄物の浸出結果を **Fig.4** に示す。 $\text{KMnO}_4$  の添加の有無によって、W の浸出率は異なる経時変化を示している。 $\text{KMnO}_4$

を添加しない場合は、W の浸出率はいずれのメカノケミカル処理時間でも 25% 前後を示した。メカノケミカル処理による浸出率の増加は見られないことから、微粉砕しても WC の溶解性は増加しないと考えられる。一方、 $\text{KMnO}_4$  を添加した場合には、W の浸出率はメカノケミカル処理時間の増加とともに増加し、いずれの添加比率でも 15min のメカノケミカル処理によって W の浸出率はほぼ一定となる傾向を示した。 $\text{KMnO}_4$  をの添加質量比 1:1 は、化学量論的比率の 62% であって、添加質量比 1:2 は、化学量論的比率の 124% に相当する。W の浸出率は  $\text{KMnO}_4$  の添加比率に関係していることから、メカノケミカル処理による  $\text{K}_2\text{WO}_4$  への酸化反応が W の浸出率の向上につながるものと考えられる。

メカノケミカル処理後の超硬工具廃棄物の浸出条件を決定するために、W の浸出におよぼす NaOH 濃度の影響を調べた結果を Fig.5 に示す。W の浸出率は NaOH 濃度の増加とともに増加し、 $0.2\text{mol/dm}^3$  NaOH で 100% の浸出率を示した。低濃度の NaOH に溶解する挙動を示しているのは、メカノケミカル処理によって水に可溶な  $\text{K}_2\text{WO}_4$  に変換されたためである。一方、NaOH 濃度の増加による浸出率の向上は、アルカリに可溶な  $\text{WO}_3$  に変換されたためと考えられる。メカノケミカル処理後の生成物には、水に可溶な  $\text{K}_2\text{WO}_4$  とアルカリに可溶な  $\text{WO}_3$  が存在していると思われる。W の浸出におよぼす浸出時間の影響を Fig.6 に示す。W の浸出率は 5min の浸出操作で 100% を示すことから、W の浸出速度は速い。この条件では 5min の浸出操作によって平衡に達した。この結果から、浸出操作の前処理としてメカノケミカル処理を適用することによって、W を非加熱の条件で酸化し、常温常圧でアルカリ溶解することが可能である。

$1\text{mol/dm}^3$  NaOH によって浸出操作を行った後の濾液の化学組成を Table 4 に示す。W の浸出量は  $10,400\text{mg/dm}^3$  を示し、浸出液中には Ta や Mo なども微量に溶出する。Si や Al の浸出量は  $20\text{ mg/dm}^3$  前後であるが、超硬工具廃棄物の種類によってはこれらの溶出を考慮する必要がある。 $\text{KMnO}_4$  を過剰に添加しているにも関わらず、Mn は溶出しない。浸出後の残渣の X 線回折パターンを Fig.7 に示す。浸出後の残渣には、WC に由来する回折ピークは消失し、MnO や  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  に帰属される回折パターンのみ認められた。 $\text{KMnO}_4$  は WC との反応によってアルカリに不溶である MnO や  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  に還元されるため、Mn は溶出しなかったと考えられる。

### 3. 超硬工具廃棄物からの W および Co の再資源化プロセス

これまでの検討結果を基にして、超硬工具廃棄物からの W と Co の再資源化プロセスを **Fig.8** に示す。低濃度の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で Co を溶解することによって、浸出工程で W と Co を粗分離する。溶解した Co は D2EHPA または PC-88A によって抽出分離し、その有機相にシュウ酸による晶析剥離を適用して、Co を  $\text{Co}(\text{COO})_2$  として晶析させる。先の硫酸浸出からの残渣に含まれる WC を溶解するには、WC を酸化物に変換する必要がある。酸化剤  $\text{KMnO}_4$  を添加した後にメカノケミカル処理を適用し、残渣中の WC を可溶性の  $\text{K}_2\text{WO}_4$  に変換することによって、W を非加熱の条件で溶解することができる。 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  溶液から中間製品である APT(パラタングステン酸アンモニウム)を製造するためには、TOA(トリオクチルアミン)のようなアミン類によって W を抽出分離し、その有機相に  $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液による晶析剥離を適用して、W を APT として晶析させる。どちらの晶析物、すなわち  $\text{Co}(\text{COO})_2$  と APT とともに  $300\sim 500^\circ\text{C}$  で焼成することによって、最終製品である金属酸化物に変換することが可能である。

## 結論

種々のレアメタルを含む廃棄物に対して、この研究で得られた考え方や要素技術が適用できる。すなわち、他の廃棄物や副産物にこの研究成果を展開拡張できると考えている。このことは、昨年度の研究成果報告に対する評価者からの指摘事項でもあった。研究対象の拡大を念頭に置いていくつかの調査と予察試験を行った結果、石油脱硫廃触媒からのバナジウムやモリブデンの回収、廃蛍光灯からの希土類の回収、2次廃電池からのリチウムやコバルトの回収などに対して、ここで提案するいくつかの要素技術が適用できる可能性がある。

## おわりに

超硬工具の製造工程で生じる廃棄物を  $\text{CaWO}_4$  として再資源化するプラントは稼働しているが、高温での酸化焙焼やオートクレーブによるアルカリ溶解操作を必要とするなどの問題がある。本研究では、超硬工具廃棄物から W および Co を効率的に再資源化する環境調和型プロセスを検討した。

研究のキーワードは、非加熱操作、常温・常圧浸出、W と Co の両方の回収、晶析剥離、環境調和である。

非加熱酸化操作と常温・常圧浸出で酸およびアルカリ浸出を行って、それぞれの浸出液から Co と W を抽出分離・晶析剥離して、超硬工具廃棄物から Co と W を分離・回収するプロセスを構築することができた。Co と W の抽出分離や晶析剥離の工程などのいくつかの項目について、更なる検討が必要である。この研究で提案する処理技術や処理プロセスは、レアメタルを含む他の廃棄物に適用することができる。すでに、石油脱硫触媒からの Mo、V、Co、Ni の分離回収方法として、この研究成果を展開しつつある。

ここで考えている処理法が適用できる場は多いと思われる。

Table 1 Chemical composition of tungsten carbide tool waste [wt%]

W	Co	C	Ta	Fe	Ti	Al	Mo	Ni	Cr	V	Si	Cu
57.2	7.78	8.87	5.02	1.85	1.96	0.59	0.19	0.13	0.10	0.08	0.05	0.01

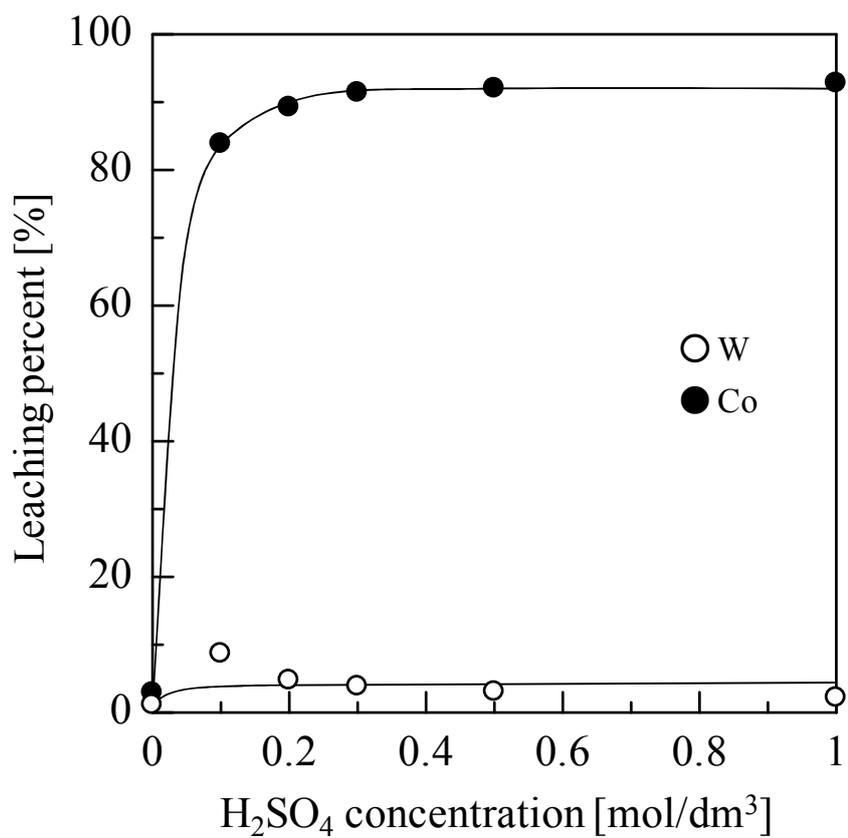


Fig.1 Effect of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration on leaching of W and Co from tungsten carbide tool waste

Contact time: 60min    Temperature: 25°C

Solid-liquid ratio: 1g:20cm<sup>3</sup>

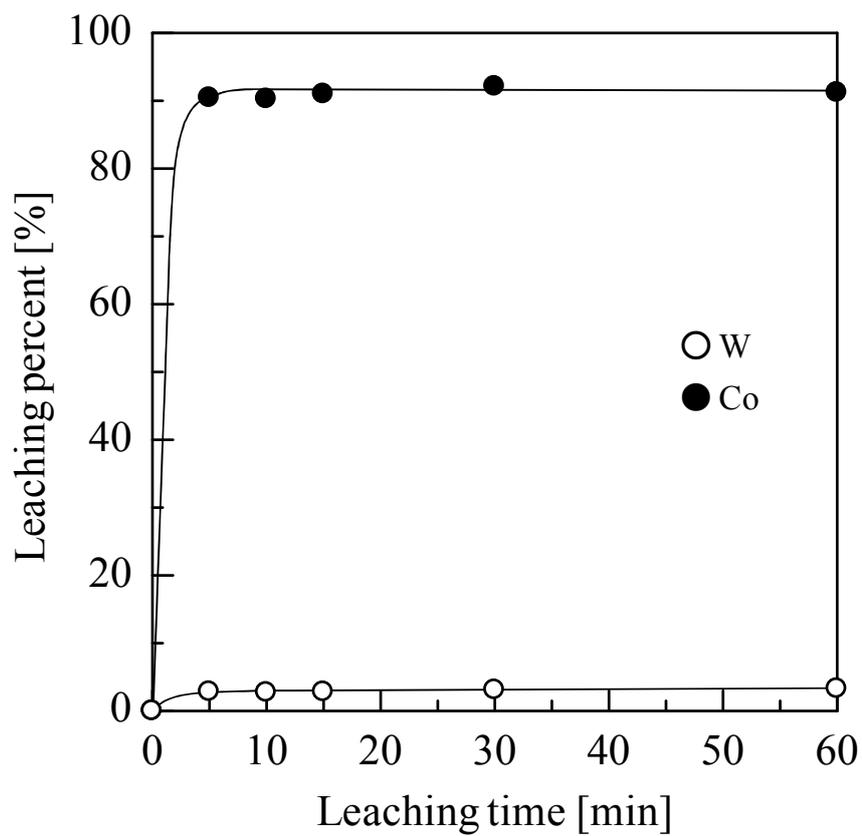


Fig.2 Effect of leaching time on leaching of W and Co from tungsten carbide tool waste

$H_2SO_4$  concentration:  $0.5\text{mol/dm}^3$     Temperature:  $25^\circ\text{C}$

Solid-liquid ratio:  $1\text{g}:20\text{cm}^3$

Table 2 Chemical composition of filtrate after leaching tungsten carbide tool waste [mg/dm<sup>3</sup>]

W	Co	C	Ta	Fe	Ti	Al	Mo	Ni	Cr	V	Si	Cu
689	3802	-	9.60	344	34.4	5.42	17.2	22.7	18.8	4.04	17.6	7.38

Leachate: 1 mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>    Contact time: 60min    Temperature: 25°C    Solid-liquid ratio: 1g:20cm<sup>3</sup>

Table 3 Thermodynamic calculation for reaction of WC and  $\text{KMnO}_4$

T °C	$\Delta H$ kJ	$\Delta S$ J/K	$\Delta G$ kJ	K	Log K
0	-653.9	129.9	-689.4	$6.96 \times 10^{131}$	131.8
100	-654.4	128.4	-702.3	$2.09 \times 10^{98}$	98.3
200	-655.8	125.2	-715.0	$8.73 \times 10^{78}$	78.9
500	-663.7	113.0	-751.0	$5.54 \times 10^{50}$	50.7

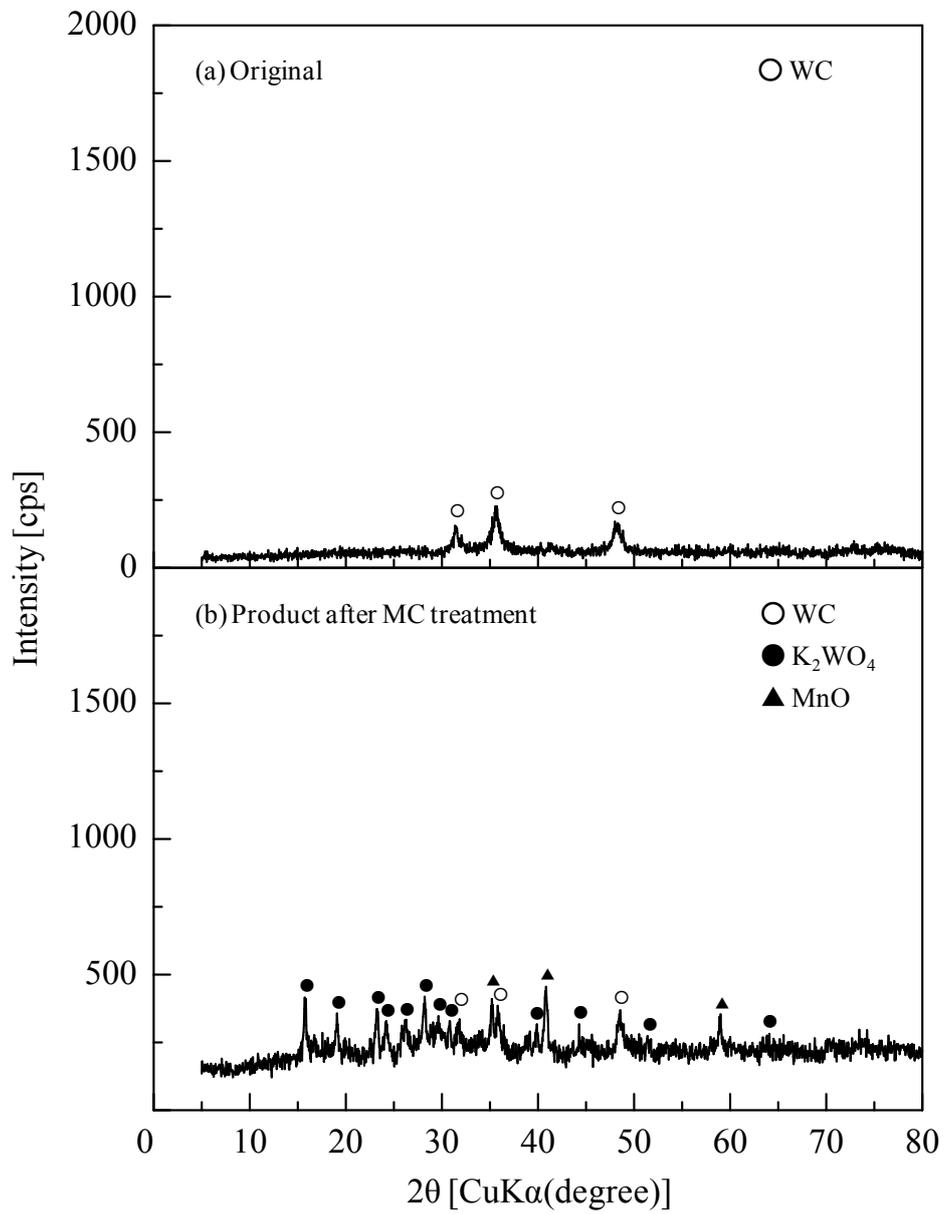


Fig.3 X-ray diffraction pattern of tungsten carbide tool waste before and after MC treatment in the presence of KMnO<sub>4</sub>

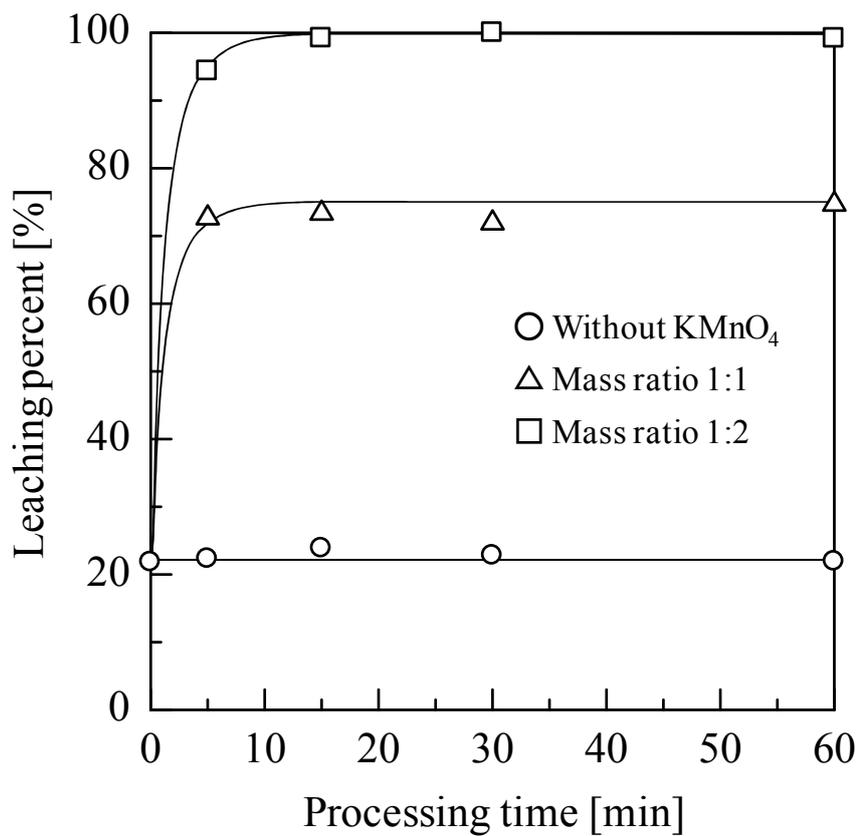


Fig.4 Effect of MC processing time on leaching of W in the absence and presence of KMnO<sub>4</sub>

Leachate: 1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH    Contact time: 60min

Temperature: 25°C    Solid-liquid ratio: 1g:20cm<sup>3</sup>

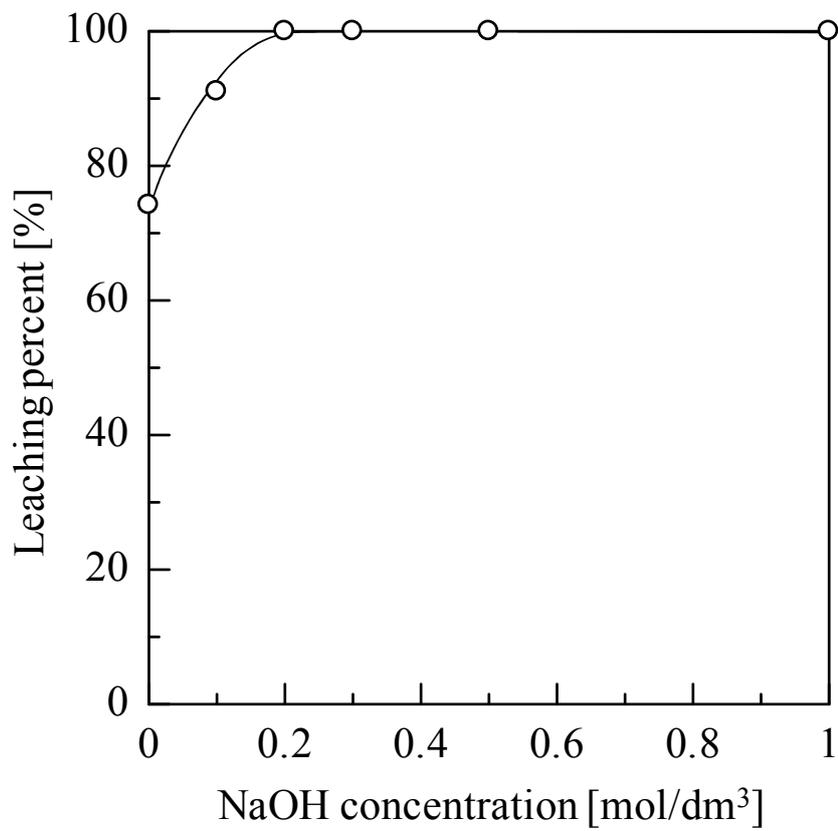


Fig.5 Effect of NaOH concentration on leaching of W from tungsten carbide tool waste after MC treatment

Contact time: 60min Temperature: 25°C Solid-liquid ratio: 1g:20cm<sup>3</sup>

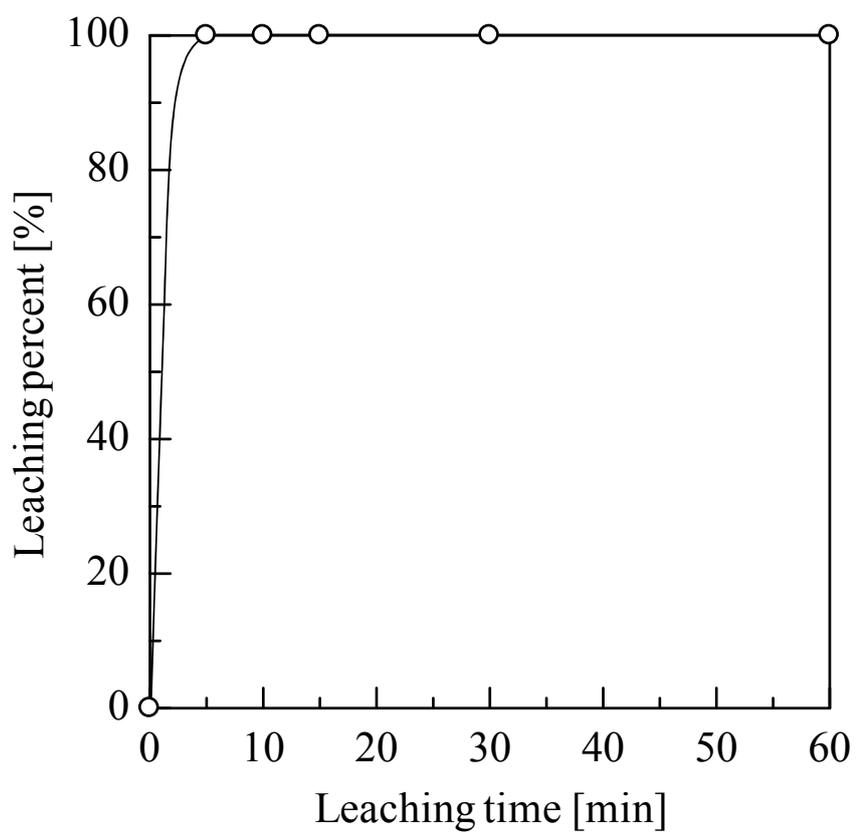


Fig.6 Effect of leaching time on leaching of W from tungsten carbide tool waste after MC treatment

NaOH concentration:  $0.5\text{mol/dm}^3$     Temperature:  $25^\circ\text{C}$

Solid-liquid ratio:  $1\text{g}:20\text{cm}^3$

Table 4 Chemical composition of filtrate after leaching MC treatment product [mg/dm<sup>3</sup>]

W	Co	C	Ta	Fe	Ti	Al	Mo	Ni	Cr	V	Si	Cu	Mn
10400	9.54	-	169	0.25	9.37	12.0	19.1	N.D.	3.90	2.19	24.9	N.D.	N.D.

Leachate: 1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH    Contact time: 60min    Temperature: 25°C    Solid-liquid ratio: 1g: 20cm<sup>3</sup>

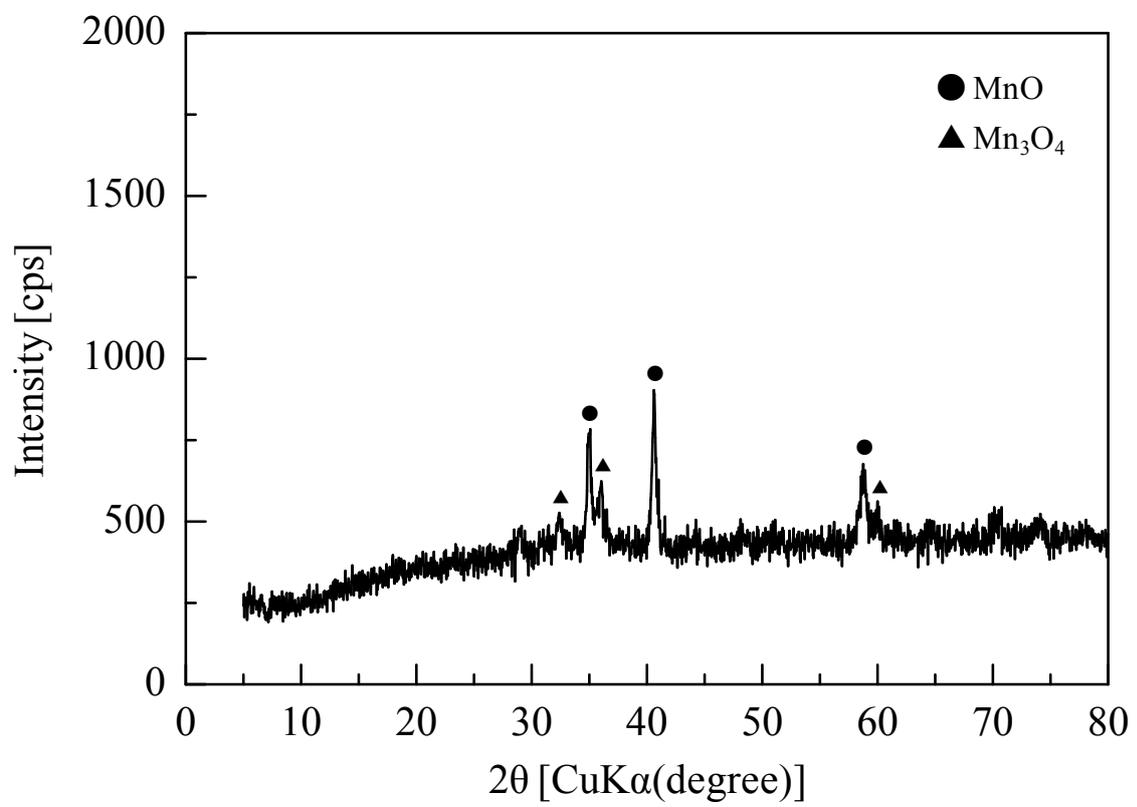
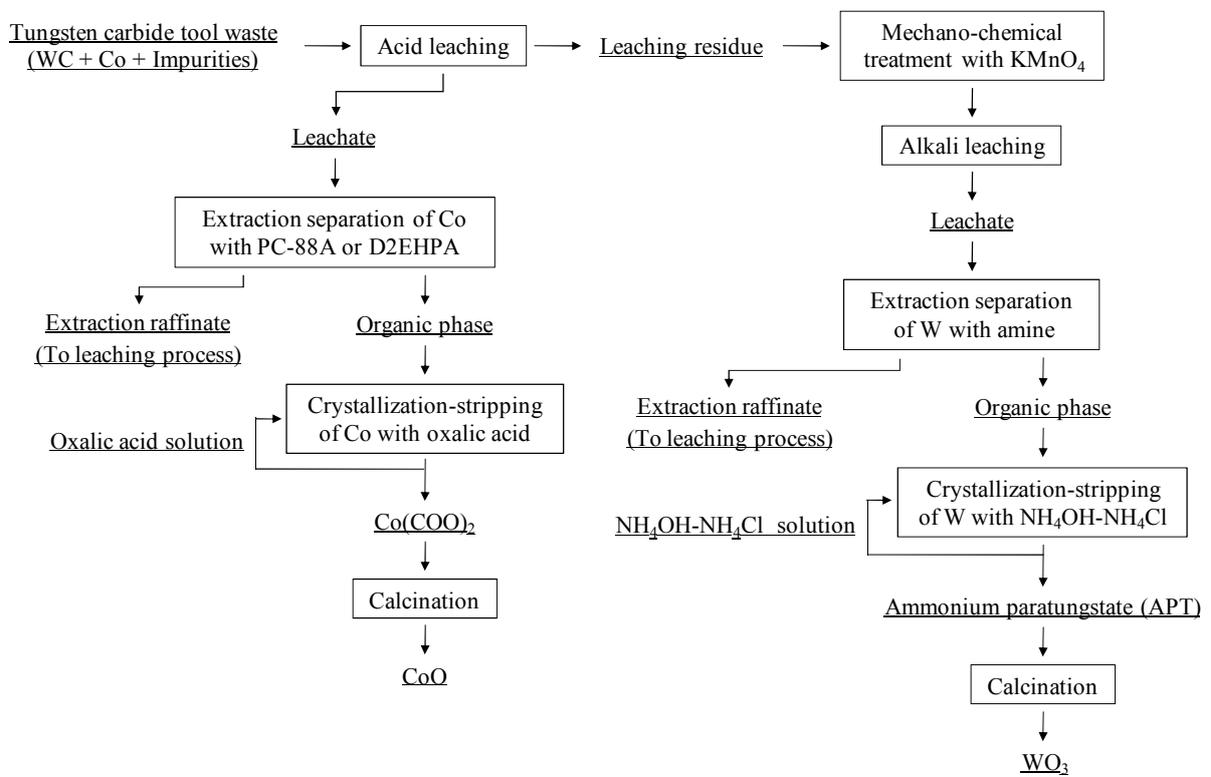


Fig.7 X-ray diffraction pattern of residue after alkali leaching of MC treatment product in the presence of  $\text{KMnO}_4$



(平成22年度・研究成果)

レアメタルの晶析剥離 (その2)

## 研究背景と目的

レアメタルは自動車や電子機器などの我々の生活を豊かにしている物の製造には欠かせない原料であるが確保が難しい。その理由として、第一に産出量や流通量が少ないことに加え、産地も中国、ロシア、アフリカなどに偏っていることが挙げられる。第二に新興国の経済発展や資源ナショナリズムにより需要拡大と価格高騰が起こっていることも要因である。そして、資源小国の日本はレアメタルの確保を輸入に頼っており、世界の経済状況に左右されやすいことが挙げられる。現在、7種類のレアメタル元素(クロム Cr、タングステン W、コバルト Co、モリブデン Mo、マンガン Mn、バナジウム V、ニッケル Ni)が国内で約 60 日分の使用相当重量分備蓄されている。内訳は国家備蓄が 70%、民間備蓄が 30%を占める。更に、2009 年 7 月、備蓄のみならずレアメタルリサイクルの促進を目的として「レアメタル確保戦略」が経済産業省より公表された。この「レアメタル確保戦略」には他の柱として海外資源確保も含まれるが、国内に存在するレアメタルのリサイクル技術を確立することで海外の経済状況に依存することなく国内の産業活動に必要なレアメタルの安定供給を将来的に可能とすることを主目的としている。

本研究の究極目的は、使用済み石油脱硫触媒に高濃度に含まれているレアメタルを分離回収する技術を提供することで、石油産業活動から生じた廃棄物に高い付加価値を与えると同時に、環境保全や資源の有効利用に貢献することである。本研究では、アルカリ焙焼－水浸出により使用済み石油脱硫触媒から浸出したモリブデンとバナジウムの分離を溶媒抽出－晶析逆抽出（剥離）法を用いて行うことを目的とした。

## 研究方法

抽出実験は、3級アミン抽出剤である tri-n-octylamine (TOA、ナカライテスク) を所定濃度になるようにケロシンで 10vol.% に希釈したものを有機相として使用した。ただし、第 3 相の形成を防止するために 2-オクタノールを 10vol.% になるように添加した。水相は、金属濃度がモリブデン( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ナカライテスク)、バナジウム( $\text{NaVO}_3$ , ナカライテスク) 共に  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  になるように調製した。また、イオン強度を一定に保つため、金属濃度の 10 倍である濃度  $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  になるよう硝酸ナトリウム( $\text{NaNO}_3$ , ナカライテスク) を添加した。水相を  $50 \text{ cm}^3$  の共栓三角フラスコに 15ml 加え、水相の pH を調整した。それに同量の有機相を加えた。共栓三角フラスコを 298K に保持した恒温水槽中で 2h、160rpm で振とうした。なお、予備実験により、振とう時間は 2h で十分に平衡に達していた。振とう終了後に水相を分取し、水相の pH を測定後、水相中の金属濃度を原子吸光分析装置 (AA-6200, 島津製作所) を用いて定量した。

晶析逆抽出実験では、金属含有有機相を調製するために、モリブデン、バナジウムおよび硝酸ナトリウム濃度が  $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  になるように調製した水相と TOA および 2-オクタノール濃度が各々 10vol.% となるようにケロシンで希釈した有機相と水相を  $1000 \text{ cm}^3$  の分液漏斗に各々 250ml 入れた後、縦型振とう機で 160rpm、2h の条件で振とうを行うことでモリブデンおよびバナジウムの抽出を行った。ただし、初期水相の pH は 1.5 以下に調整して抽出実験に供した。この場合、水相中のモリブデンとバナジウムはほぼ 100% 抽出されることになる。したがって、有機相中のモリブデンおよびバナジウム濃度は  $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  である。有機相中のモリブデンおよびバナジウム濃度は、 $1 \text{ mol/dm}^3$  の水酸化ナトリウム溶液でモリブデンおよびバナジウムを逆抽出した後、逆抽出水相中の金属濃度を定量することで決定した。この条件でモリブデンもバナジウムもほぼ 100% 逆抽出できることは予備検討により確認した。

晶析逆抽出実験には上述した方法で作成した有機相を用いた。遠沈管にアンモニウム濃度が  $4.67 \text{ mol/dm}^3$  になるように塩化アンモニウム、酢酸アンモニウム、硝酸アンモニウムおよび硫酸アンモニウムを加えて調製した晶析剤溶液を 15ml 加え、pH を調整した後に同量の有機相を加え、縦型振とう機で 300rpm の振とう速度で 1 時間振とうした。振とう後、水相を分取してろ過した後に pH を測定し、水相中の金属濃度を原子吸光分析装置で定量した。有機相は 10ml を三角フラスコに移し、 $1 \text{ mol/dm}^3$  の水酸化ナトリウム溶液で逆抽出実験を行うことで有機相内金属濃度を定量した。

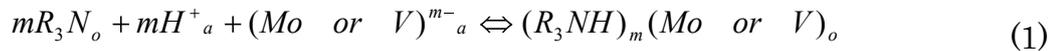
## 実験結果および考察

### 1. TOA によるモリブデンとバナジウムの抽出

Fig. 1 に、TOA によるモリブデンとバナジウムの抽出率と pH の関係を示す。TOA を抽出剤として用いた場合は、モリブデンの抽出曲線とバナジウムの抽出曲線が比較的接近していることから抽出による相互分離は困難と言える。TOA を抽出剤として用いた場合、溶媒抽出法ではモリブデンとバナジウムの分離は難しいことが分かった。

### 2. TOA によるモリブデンとバナジウムの抽出反応

TOA ( $R_3N$  と表記) によるモリブデンまたはバナジウムの抽出を考えると、



と表現される。ここで、添え字の  $a$  と  $o$  は水相と有機相を示す。この式から、分配係数  $D$  と抽出平衡定数  $K$  は次式で表される。

$$D = \frac{[(R_3NH)_m(Mo \text{ or } V)]_o}{[(Mo \text{ or } V)^{m-}]_a} \quad (2)$$

$$K = \frac{[(R_3NH)_m(Mo \text{ or } V)]_o}{[R_3N]^m_o [H^+]^m_a [(Mo \text{ or } V)^{m-}]_a} \quad (3)$$

これらの式の対数をとると、次式が導かれる。

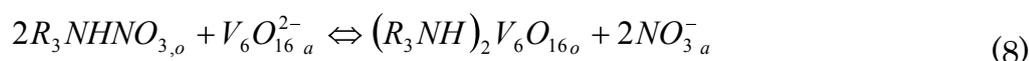
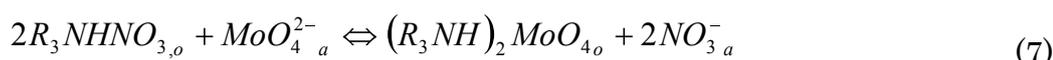
$$\log K = \log D - m \log [R_3N]_o - m \log [H^+]_a \quad (4)$$

$$\log D = -mpH + \log K \cdot [R_3N]^m_o \quad (5)$$

抽出剤濃度が一定と仮定できる場合、

$$\log D = -mpH + \log K' \quad (6)$$

で表すことができる。ここで、 $K$ は見かけの抽出平衡定数を示す。 $\log D$ を  $\text{pH}$  に対してプロットすることで、傾きが  $-m$  で切片が  $\log K'$  の直線が得られることが予想される。その結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より傾き・2 の直線関係が得られ、モリブデンおよびバナジウムは 2 価の状態では抽出されていると考えられ、モリブデンおよびバナジウムの水溶液中で生成する化学種から考えて、次のような抽出反応が起こっていることが推測できる。



TOA によるモリブデンおよびバナジウムの抽出では第 3 相の生成が観察されたので、第 3 相生成を防止する目的で改質剤として 2-オクタノールを 10vol.% になるように添加することとした。結果として、2-オクタノールの添加により第 3 相の生成を防止することができた。2-オクタノールを 10vol.% になるように添加した場合の抽出曲線を Fig. 3 に示す。2-オクタノールを加えることにより、抽出曲線が高  $\text{pH}$  側にシフトしたことが分かる。2-オクタノールを加えたことによる抽出曲線のシフトはモリブデンに対してもバナジウムに対しても同程度であり、第 3 相の生成は防止できたが、モリブデンとバナジウムの分離性の改善効果は見られなかった。

### 3. アンモニウム塩水溶液によるバナジウムの晶析逆抽出

バナジウムはアンモニウムと水に非常に難溶性を示すメタバナジン酸アンモニウム ( $NH_4VO_3$ ) やポリバナジン酸アンモニウム ( $(NH_4)_2V_6O_{16}$  など) を生成することが知られている。そこで、有機相に抽出したバナジウムを数種類のアンモニウム塩水溶液を用いてメタバナジン酸アンモニウムあるいはポリバナジン酸アンモニウムとして有機相から晶析逆抽出することを検討した。また、晶析率は次式に従って計算した。

$$\text{晶析率(\%)} = \frac{\text{初期有機相中のV濃度} - \text{水相中のV濃度} - \text{有機相中のV濃度}}{\text{初期有機相中のV濃度}} \times 100 \quad (9)$$

用いた晶析剤は塩化アンモニウム、酢酸アンモニウム、硝酸アンモニウムおよび硫酸アンモニウムで、それぞれの晶析剤を使用した場合の晶析率と  $\text{pH}$  の関係

を Fig. 4 に示す。また、晶析実験後の固相（晶析物）、有機相および水相へのバナジウムの分布割合と pH との関係を経験別 Fig. 5~8 に示す。

晶析率は塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウムでは水相 pH が 8 以上では 100%を示した。しかし、硫酸アンモニウムを晶析剤とした場合、90%に留まった。塩化アンモニウムおよび硝酸アンモニウムを用いた方が酢酸アンモニウムおよび硫酸アンモニウムを用いた場合と比較してより低 pH 領域から晶析物を形成している。晶析逆抽出反応は、有機相からの金属イオンの逆抽出反応と、水相での晶析反応の逐次的な 2 段階からなる。このことから、酢酸イオンおよび硫酸イオンの（水和）イオン半径と比較して塩化物イオンおよび硝酸イオンの（水和）イオン半径が小さく、その結果抽出化学種中のバナジウムイオンとのイオン交換反応が有機相/水相界面で迅速に進行し、水相中に速く逆抽出されたため、水相中での晶析反応がより早い段階で進行したものと考えられる。陰イオンの違いが 1 時間という限られた晶析逆抽出時間の中で強く現れたものと考えられる。また、酢酸アンモニウムは pH が 7 付近までしか下がらず操作性が悪かった。これらの理由から以後の実験では晶析剤として、塩化アンモニウムと硝酸アンモニウムを選択した。また、Fig. 9 および Fig. 10 に、メタバナジン酸アンモニウムの XRD パターンおよび塩化アンモニウム水溶液中で逆抽出して生成した晶析物の XRD パターンを例として示す。晶析物の XRD 解析から、得られた晶析物はいずれの晶析剤を用いた場合でもメタバナジン酸アンモニウムの明確な XRD パターンは見られなかった。晶析物は橙色を呈しており、ポリバナジン酸アンモニウムは橙色を呈することが知られており、おそらく生成した晶析物はポリバナジン酸アンモニウムを含む混合物が生成したものと考えられる。晶析物をさらに焙焼して酸化バナジウムの製造、また、水溶液中のモリブデンの晶析回収についてさらに検討が必要である。

#### 4. 塩化アンモニウムおよび硝酸アンモニウム水溶液によるモリブデンの晶析逆抽出

Fig. 11 および Fig. 12 に塩化アンモニウムおよび硝酸アンモニウムによるモリブデンの晶析実験結果を示す。Fig. 11 および Fig. 12 から分かるように、塩化アンモニウムおよび硝酸アンモニウムいずれを用いた場合も、バナジウムが晶析物を生成する pH 領域でモリブデンは晶析物を生成せず、水相に単にイオンとして逆抽出されていることが分かる。したがって、塩化アンモニウムや硝酸アンモニウムなどのアンモニウム塩水溶液中でバナジウムは固体（晶析物）、モリブデンは水相に存在するイオンとして有機相から逆抽出でき、ろ過することで両者を分離して回収できることが明らかになった。

## 結論

本研究で行った実験より、以下のことが明らかとなった。TOA による抽出では、中性より高い pH 領域ではモリブデンとバナジウムの抽出分離は困難である。晶析剤として塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウムを用いて晶析逆抽出を行った場合、バナジウムに対して pH が 8 以上でほぼ 100% のバナジウム晶析率が得られた。しかし、硫酸アンモニウムを同濃度で用いた場合の晶析率は 90% 程度にとどまった。バナジウムを晶析逆抽出により晶析物（固体）として回収できる条件下においてモリブデンは晶析せず、水相にイオンとして逆抽出される。したがって、モリブデンとバナジウムの相互分離が可能である。

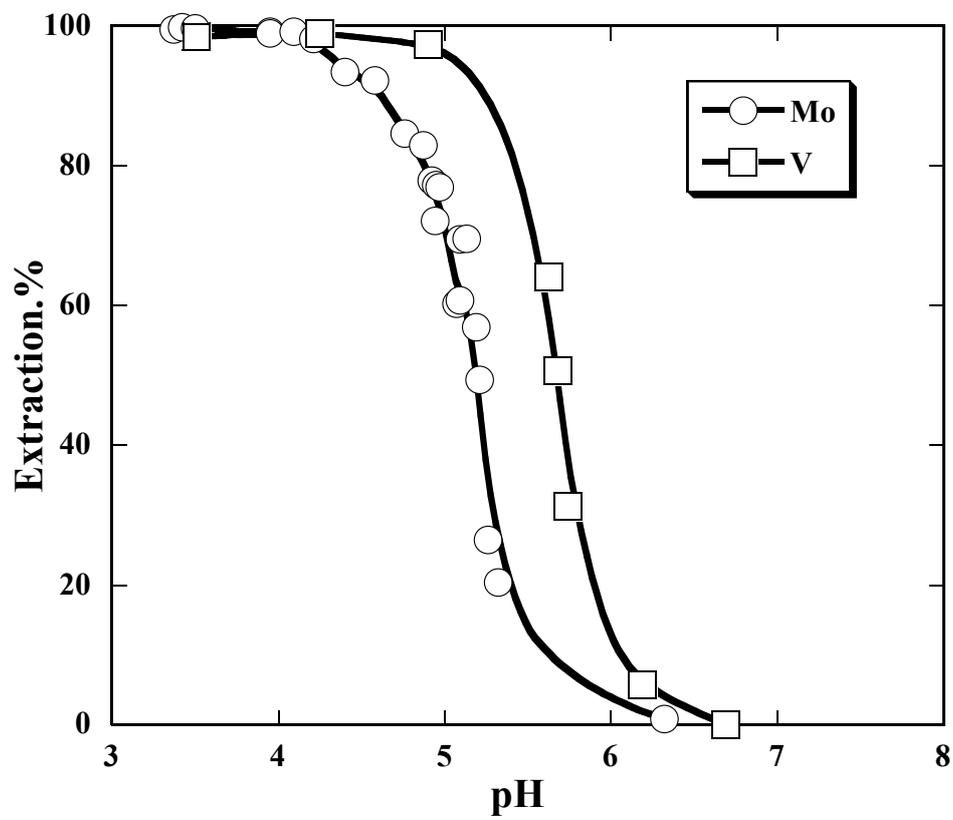


Fig. 1 Effect of pH on extraction of Mo and V with 10vol.% TOA.

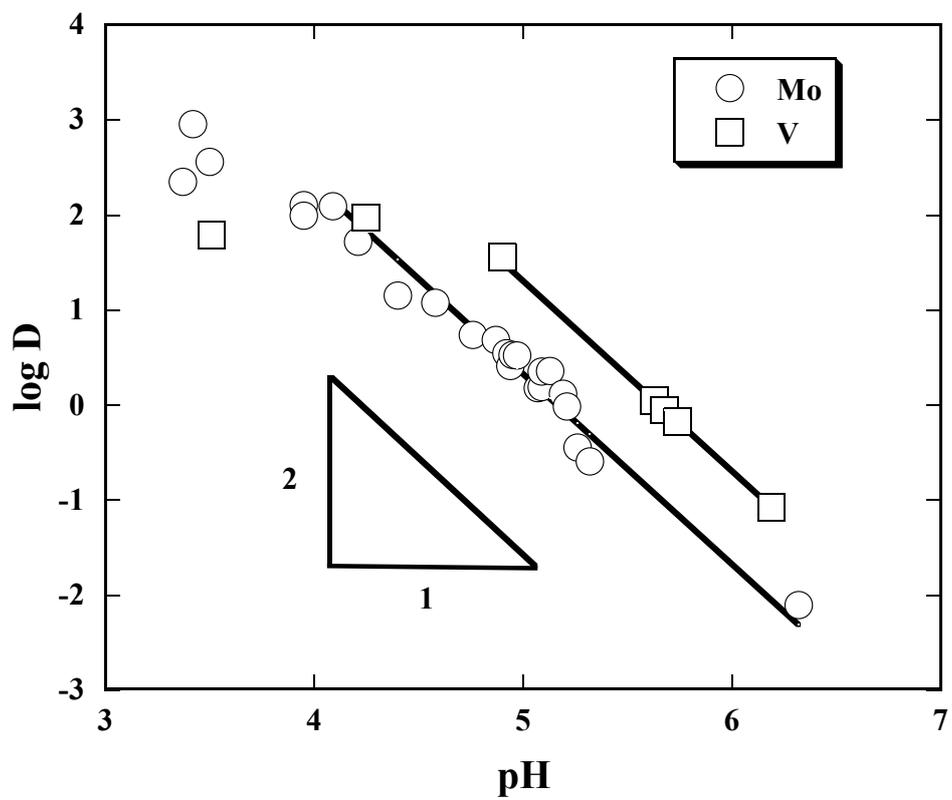


Fig. 2 Relationship between  $\log D$  and pH on extraction of Mo and V with 10vol.% TOA.

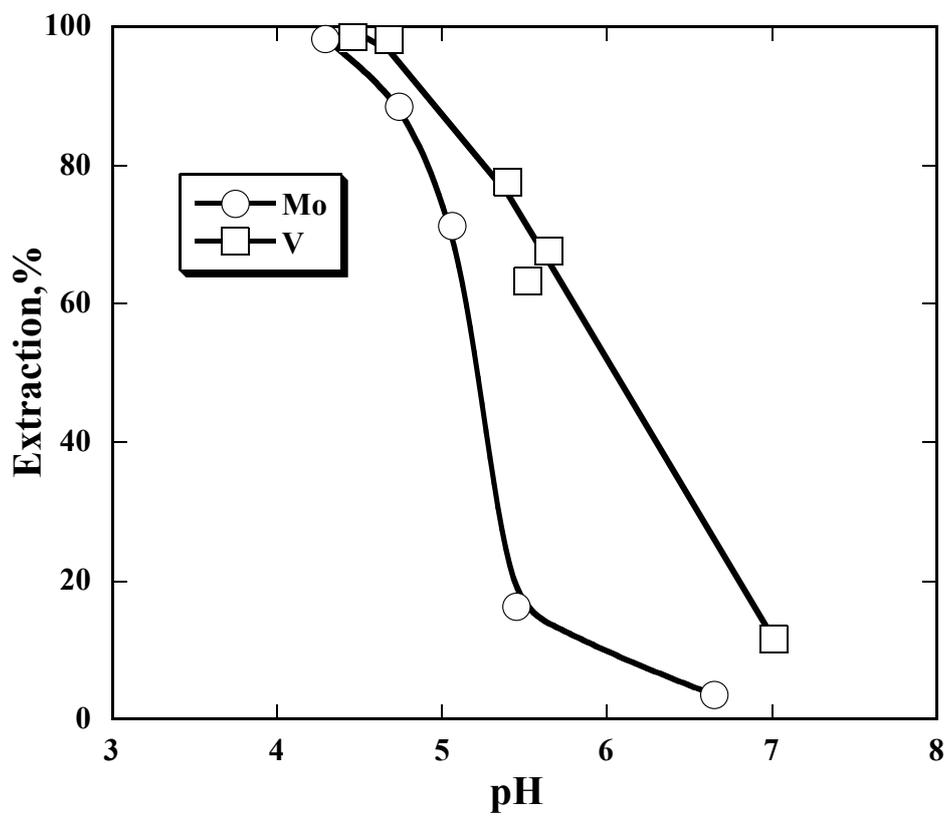


Fig. 3 Effect of pH on extraction of Mo and V with 10vol.% TOA + 10vol.% 2-octanol.

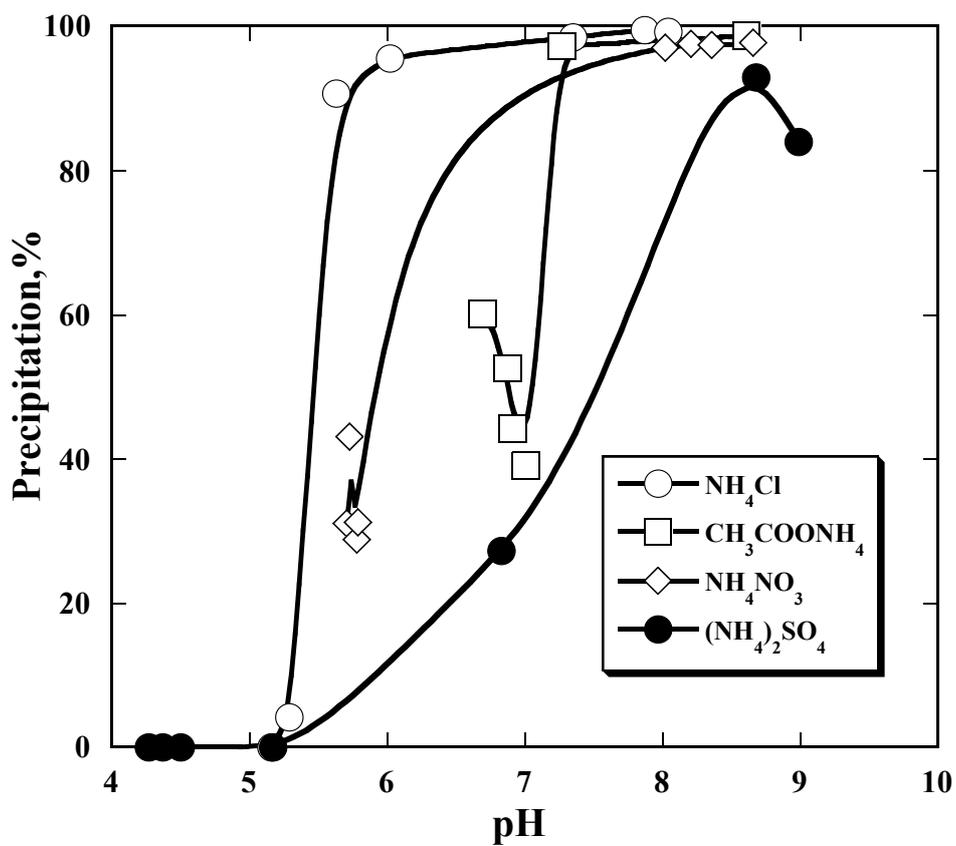


Fig. 4 Effect of pH on precipitation of V from organic phase with aqueous solutions of various ammonium salts.

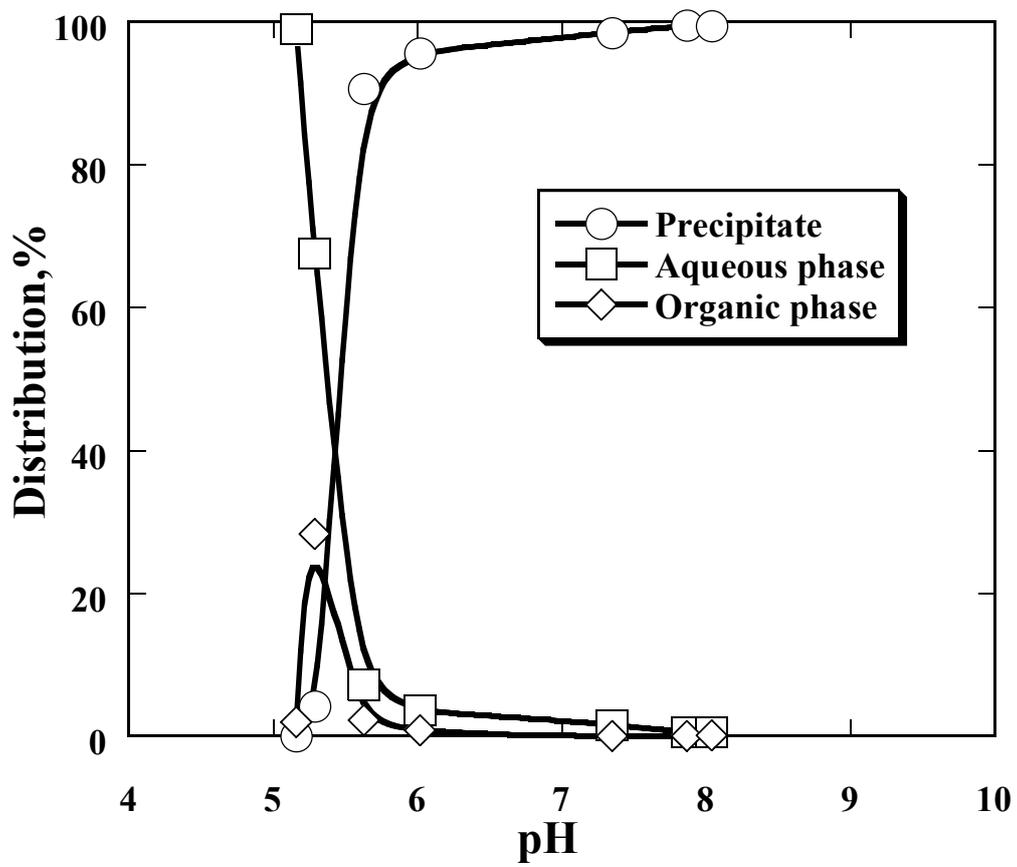


Fig. 5 Variation of vanadium distribution with pH. (NH<sub>4</sub>Cl)

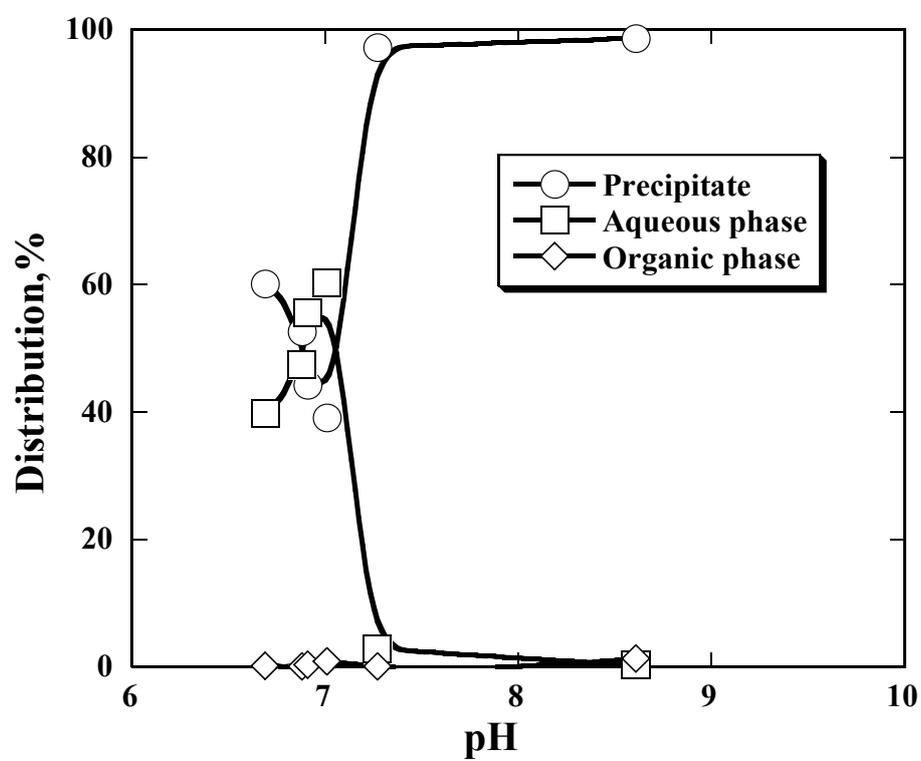


Fig. 6 Variation of vanadium distribution with pH. ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ )

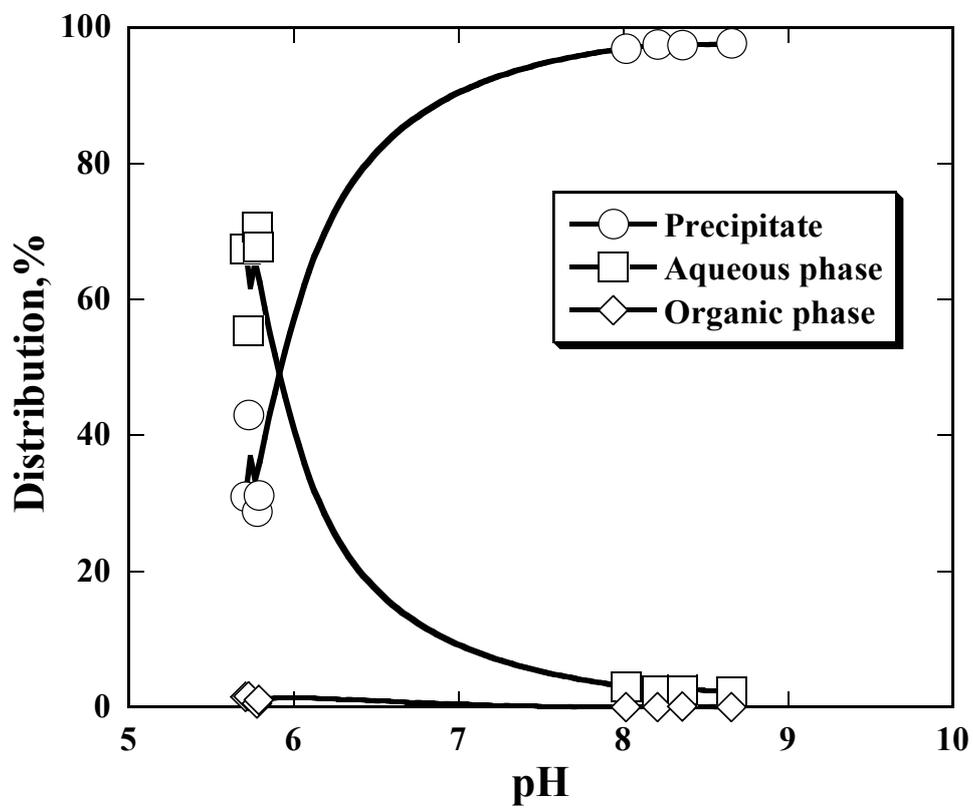


Fig. 7 Variation of vanadium distribution with pH. ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )

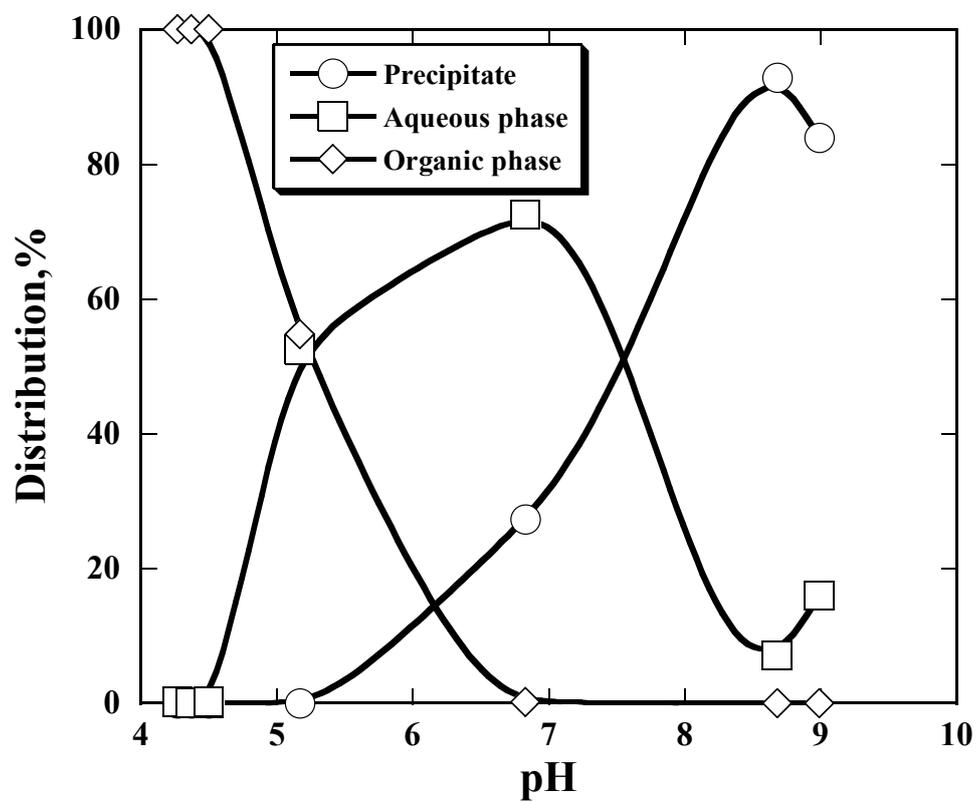


Fig. 8 Variation of vanadium distribution with pH.  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$

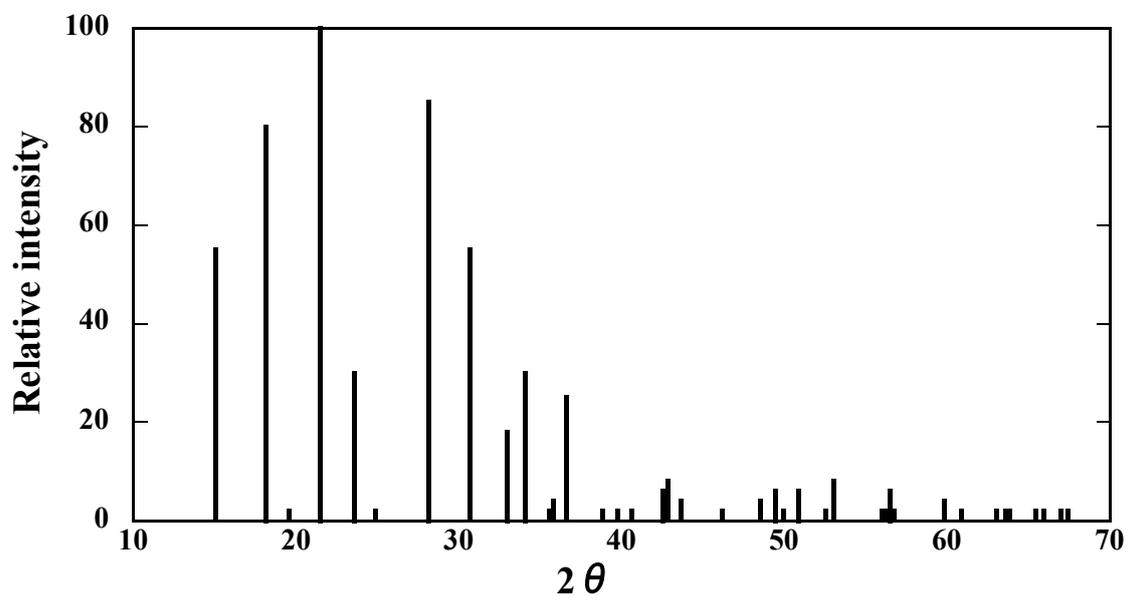


Fig. 9 XRD pattern of ammonium metavanadate.

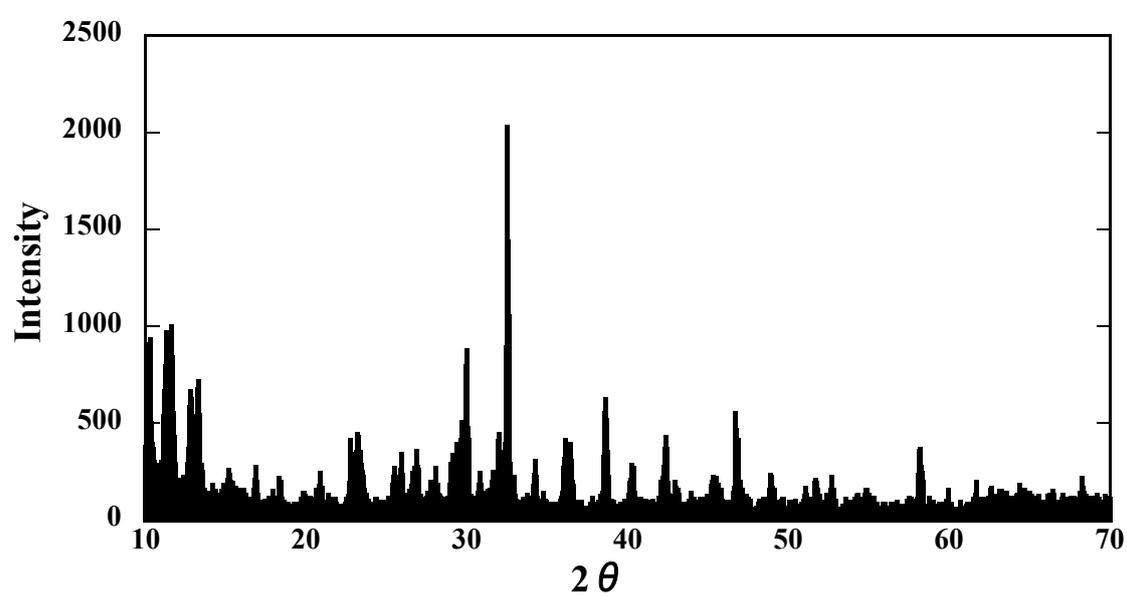


Fig. 10 XRD pattern of precipitates from organic phase with aqueous solutions of ammonium chloride.

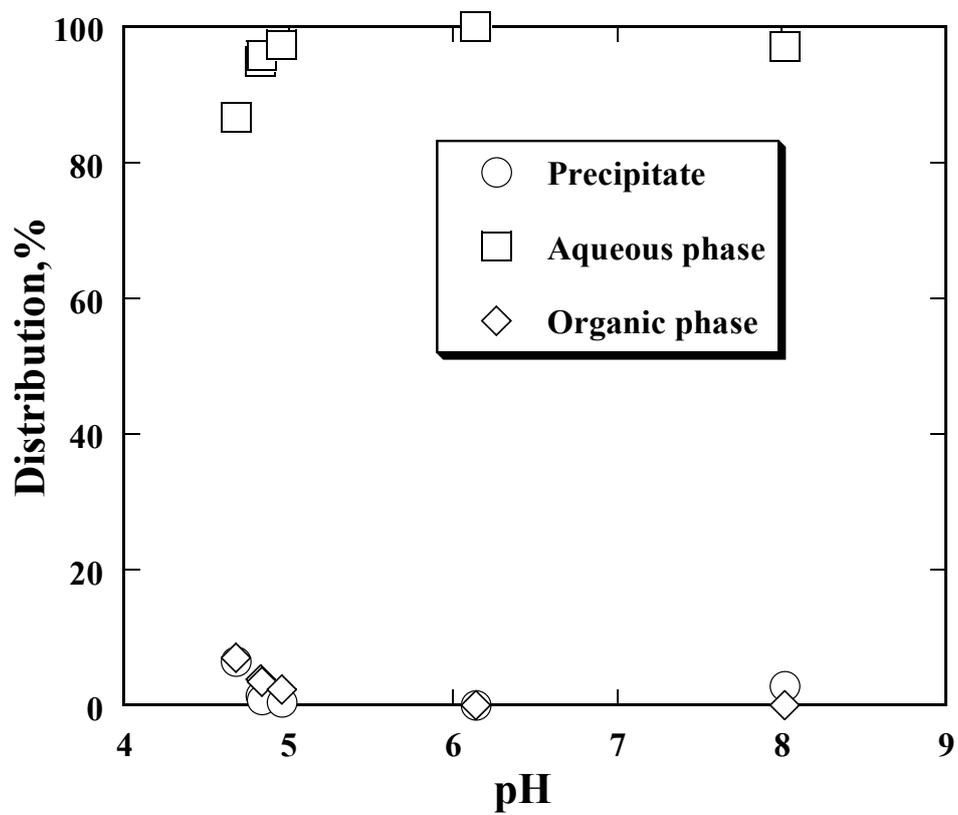


Fig. 11 Variation of molybdenum distribution with pH. ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

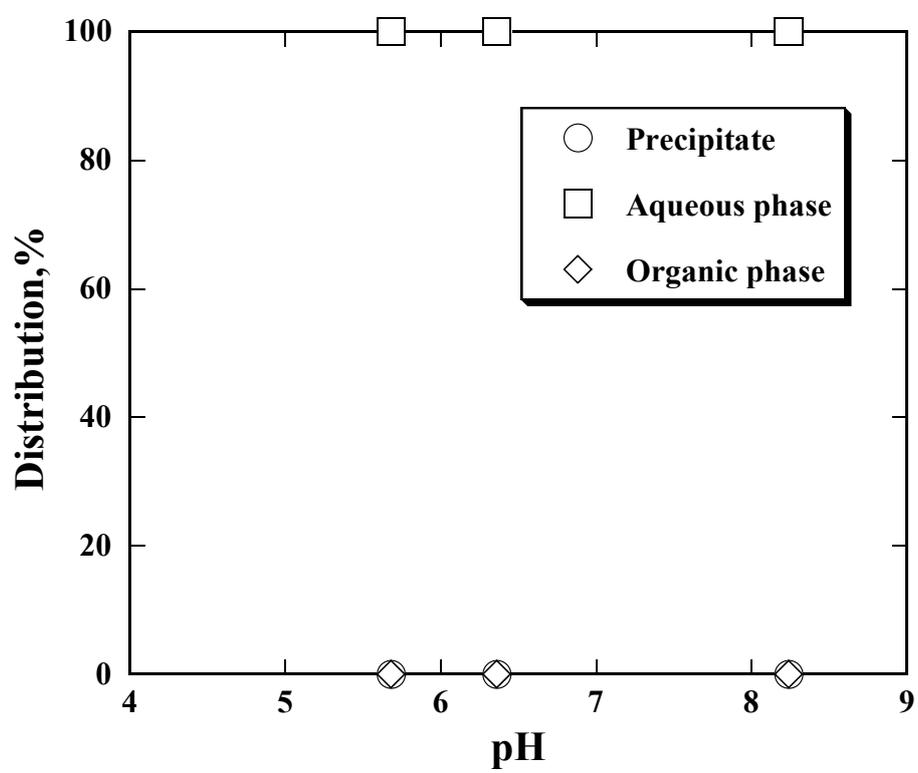


Fig. 12 Variation of molybdenum distribution with pH. ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )

(平成22年度・研究成果)

廃自動車シュレッダーダストに含まれる

ネオジウムの調査

## 研究の背景と目的

自動車産業は生産・販売をはじめ資材・利用など各分野において、広範な関連産業をもつ総合産業である。これらの自動車関連産業に直接および間接的に従事する就業人口は日本自動車工業会の推計によると約726万人にもものぼり、日本の全就業人口の1割強にもなる。このように自動車産業は、過去は戦後の経済成長の牽引的役割を担い、現在では日本経済を支える基幹産業として重要な役割を果たしている。

自動車は「一家に一台」から「一人に一台」と言われるようになり、保有台数は2009年で75,324,486台となったが、一方では、販売台数がリーマンショック以降減少しており、2008年が5,082,235台であったのに対して2009年には4,609,256台まで減少するに至った。

このような状況と平行して、高騰を続ける原油価格や着実に浸透しつつある地球温暖化問題など、年を追うごとに強まる自動車の脱石油、低炭素化という社会的な要求にも鑑み、自動車メーカーはハイブリッド自動車、電気自動車、プラグイン・ハイブリッド自動車、燃料電池自動車、クリーンディーゼル自動車等の次世代型自動車の開発・販売に精力を注ぐようになってきた。

一般に、次世代型自動車には、イットリウム、ランタン、セリウムなどの希土類元素や白金、パラジウム、チタン、ホウ素、コバルト、ニッケル、ジルコニウム、チタンなど様々なレアメタルが性能向上に欠くことのできない触媒や微量添加材として使われている。それらの中で、ネオジウムは高性能モータや発電機に強力な永久磁石として用いられており、次世代型自動車には必要不可欠な素材となっている。しかしながら、尖閣列島問題での中国の対日禁輸措置の発動などによる希土類元素の資源ナショナリズム化が起り始めていることから、日本国内において希土類元素、特にネオジウムのリサイクル技術の確立が重要となっている。

そこで本研究では、廃自動車から有価金属を回収した後の残渣である廃自動車シュレッダーダスト(ASR)にネオジウム磁石粉が残留していると推定し、ASRにはどの程度のネオジウム磁石粉がASRに含まれているかについて調査を行なった。

## 動向調査

### 1. 日本における ASR の現状

#### 1. 1 概略

ASR とは“Automobile Shredder Residue”の略で、使用済み自動車からエアバッグ類やフロン類、ドア、エンジンなどの部品を取り外し、破碎（シュレディング）して有用金属を回収した後に残る残渣である（写真1）。日本では2005年に自動車リサイクル法が施行され、いすゞ自動車、クライスラー日本、スズキ、日産自動車、日産ディーゼル工業、ピー・エー・ジー・インポート、フォードジャパン、富士重工業、マツダ、三菱自動車工業、三菱ふそうトラック・バス、メルセデス・ベンツ日本の12社で結成されている ART（Automobile shredder residue Recycling promotion Team）および本田技研工業(株)、ダイハツ工業(株)、日野自動車(株)、トヨタ自動車(株)、アウディジャパン(株)・ビー・エム・ダブリュー(株)・プジョー・ジャポン(株)・フォルクスワーゲングループジャパン(株)の8社で結成されている豊通リサイクル株式会社 ASR 資源化事業部（TH チーム）の2チームによって引取・再資源化することが義務づけられている。表1に日本自動車工業会が公表している ASR の構成物の割合と元素分析を示す。樹脂、繊維、木材、紙、などの有機系物質が75%を占め、金属、ガラスなどの無機系物質は25%程度である。現在、ASR は固形燃料化、乾留、焼却、焙焼、熔融、セメント焼成などによるサーマルリサイクルによる手法で主にリサイクルされている。

#### 1. 2 ASR リサイクルの現状

2005年から2009年までの ART および TH チームが行なった ASR の引取及び適正処理の実績を表2に示す。2009年の ASR の引取重量は694,567 t であり、そのうちの573,651 t が ASR リサイクル施設に、45,417 t が全部利用施設に投入されている。ここで、全部利用施設とは廃自動車をプレス加工したものを処理する電炉や転炉を所有する施設である。全部利用施設では図1で示すような ASR を取り扱わないが、同じ組成のプラスチックやゴムなどを処理していることから自動車リサイクル法では ASR リサイクル施設として認定されている。ASR リサイクル施設と全部利用施設から排出される廃棄物はそれぞれ54,631 t および2,289 t であり、それらと施設に投入されなかった ASR との合計132,419 t が埋立処分されている。

### 2. ネオジウム磁石の概要

#### 2. 1 世界の希土類元素の生産量と埋蔵量

2006年の世界生産量は希土酸化物として15.5万t（酸化希土重量）であり、

そのうち 95%までが中国で生産され、他に米国 (2.6%)、ロシア (2%) などとなっている。生産量は 1970 年代におよそ 3 倍、1980 年代に 1.7 倍、1990 年代に 1.5 倍、2000 年になってからさらに 1.8 倍に消費量が増加している。埋蔵量は 8,800 万 t で、中国 (31%)、CIS (22%)、米国 (15%)、オーストラリア、インドなどに存在している。耐用年数は 715 年で、十分な量で分布は特に偏在しているわけではない。ところが、現在の生産量が中国一国に集中し、種々の問題が起こっている。希土類元素の主要鉱石鉱物はバストネサイト、イオン吸着鉱、モナザイト、ゼノタイムの四つで、生産量の 90% を占めている。含有希土類元素の構成比はそれぞれの鉱床によって異なっている。たとえば、代表的な鉱床の分析値を見ると、ネオジウム (Nd) では、バストネサイトが 12~17%、イオン吸着鉱では 3~32%、モナザイトでは 17~19% で、ジスプロシウム (Dy) は痕跡程度、痕跡程度~6.7%、0.1~0.8% などとなっている。

## 2. 2 ネオジウム磁石の構成

ネオジウム磁石は希土類のネオジウムとホウ素 (B)、鉄 (Fe) を構成元素とする磁石であり、組成式は製品によって多様な面があるが、 $\text{Fe}_2\text{Nd}_{14}\text{B}$  という成分式で代表されることが多い。このネオジウム磁石は素晴らしい磁力を有するが、温度が上昇すると磁力が低下するという欠点があり、モータ等の使用時に高温になる部分へ使用する場合には、その保持力低下を防ぐためにジスプロシウムが重量比で数%~十数%添加される。

## 2. 3 自動車に使用されるネオジウム磁石

ネオジウム磁石の使用量を増大させているのが自動車での用途である。ネオジウムを使ったモータはハイブリッド車を始めとして、燃料電池車や電気自動車の駆動用として広く使用されている。高性能モータを使用することで大きな駆動力を確保しながら、搭載する電池の重量を小さくすることができるため、ネオジウム磁石を使わない誘導モータ等からなる電気自動車はほとんど存在しない。駆動系用途に加えハイブリッド車においては、発電機、カーエアコンにもネオジウム磁石を組み込んだ機器が使われている。

電気自動車関連だけでなく、通常のエンジン型自動車においても、様々な部品にネオジウム磁石が使用されている。センサーやイグニッションコイル、車載スピーカなどである。電動パワーステアリングシステムにも、今後ネオジウム磁石の応用が進むと考えられる。これは、パワーステアリングを油圧から電動方式へ変更することにより、燃料効率が向上するためである。

## 調査方法

### 1. 対象とした ASR

調査は九州メタル産業株式会社の廃自動車処理工程で発生している ASR を対象とした。同社では 1975 年 12 月から操業を開始しており、2000 馬力のリンデマン社製シュレッダー破砕機により年間約 84,000 トンの廃自動車等の金属含有廃棄物を処理している。主要な選別装置としては、Air Jet セパレータ、Jig 選別機、重液選別機などの比重選別機と磁力選別機、渦電流選別機などの磁気選別機がある。図 1 に同社の有価金属回収工程を示す。本工程により、年間約 60,000 t の鉄スクラップ、960 t のアルミニウム、120 t の銅・真鍮とステンレス、360 t のミックスメタルを回収している。ASR はリンデマンシュレッダーのダスト、Air Jet セパレータの浮上物、手選、ECHO 粗粒メタルジグの浮上物、渦電流選別機の非飛翔物で構成されており、年間約 22,440 t 発生している。

同社で発生した ASR に対しては 3 つの乾式空気選別機からなる ASR 処理プラントによってさらに減量・資源化が行なわれる。そのフローを図 2 に示す。ジグザク空気選別機は図 3 に示すように立型をしており、-100mm の ASR を浮上物（軽質物：写真 2）と沈下物（重質物：写真 3）に分けている。沈下物は孔径 35mm のトロンメルスクリーンによりふるい分けられ、+35mm 産物は磁力選別機、高磁力選別機、渦電流選別機により鉄、ステンレス、アルミニウムが回収される。-35mm 産物は図 4 に示す箱型空気選別機により浮上物（軽質物）と沈下物（重質物）に分けられる。箱型空気選別機はシロッコファンを用いて内部で空気を循環させる仕組みになっており、排気がないことからサイクロンを必要としない空気選別機である。沈下産物は振動スクリーンにより+15mm 産物および+6mm 産物がふるい分けられ、それぞれメタルソータ工程と流動床式乾式比重選別工程に送られ、-2mm 産物からはエアテーブル選別により銅線が回収されている。エアテーブル選別機の選別原理を図 5 に示す。本選別機では主に比重と摩擦抵抗を利用して選別が行われる。まず、デッキ上に投入された産物は、デッキ下から吹き上げる風によって、低比重の物は浮き、高比重の物はデッキと接触を保つ。この時デッキ上ではエンドスロープに沿う振動が起きている。これによりデッキと接触している高比重物にはデッキの振動により慣性力が働き、エンドスロープ上側へ移動する。上昇流によって浮いている低比重物は、エンドスロープの傾きが作られていることでエンドスロープ下側へと流れ落ちる。エアテーブル選別機は送風ファンの周波数、サイドスロープ角度、デッキの振動数を変化させることによって、様々な条件下で選別を行うことが可能である。

## 2. 調査を行った ASR 産物

廃自動車に使用されているネオジウム磁石のほとんどは鉄スクラップに磁着しており、残りは微粉化して鉄粉と磁着していると考えられる。そこで、ASR 処理プラントのジグザグ空気選別機浮上物、箱型空気選別機浮上物およびエアテーブル選別機の高比重物、低比重物の4つの産物に対して1mmのふるいでふるい分けを行い、それぞれの-1mm産物中の磁着物に対してネオジウムの定量分析を行った。ジグザグ空気選別機浮上物を写真4と写真5、箱型空気選別機浮上物を写真6と写真7、エアテーブル選別機に投入する-2mm産物を写真8と写真9に示す。

## 3. 分析方法

各産物の磁着物は円錐四分法により約0.5gになるまで縮分を行った。次に、縮分産物から任意に2産物を選び、酸で溶解した後にICP発光分析法を用いてネオジウムおよび鉄の定量分析を行った。なお、エアテーブル選別機の高比重物および低比重物についてはさらに-2+1mm産物に対しても同様の分析を行った。

## 4. 分析結果および考察

各産物中の磁着物(-1mm)に含まれるネオジウムと鉄の割合を表3に示す。どの産物もネオジウムは80~160 mg/kg、鉄は78~93%の割合で含まれており、産物による顕著な違いは見られなかった。ネオジウムや鉄はプラスチックやガラスなどの非金属よりも比重が大きい、粒径が1mm以下のものは微細であるために重力の影響をあまり受けず、その結果、ほぼ均一に各産物に分散していると考えられる。表4にエアテーブル選別機の産物中の磁着物に含まれるネオジウムと鉄の割合を示す。高比重物中の磁着物の場合、鉄の割合は93~96%、ネオジウムは30~70 mg/kgであったことから、ネオジウム磁石粉が磁着していない鉄粉が高比重物側に移動していると考えられる。一方、低比重物中の-1mmの磁着物中のネオジウムは80~100 mg/kgであったが、-2+1mmでは840~1900 mg/kgとなっている。図5に示すように、高比重物はテーブルの網と接して振動による慣性力で上方に移動させられる。ネオジウム磁石粉は振動によって他のネオジウム磁石粉や鉄粉と接触・磁着する回数が多くなり、その結果、粒径-2+1mmまで造粒したと考えられる。

以上の事から、九州メタル産業株式会社のASR処理プラントにおいては、エアテーブル選別機で排出される低比重物に対して1mmのふるいでふるい分けを行い、-2+1mm産物の磁着物を回収すると840~1900 mg/kgの割合でネオジウムを回収できると考えられる。

## 結論

今回は北九州市にある九州メタル産業株式会社の ASR 処理プラントで発生している ASR に含まれるネオジウム調査を行った。具体的には、ジグザグ空気選別機浮上物と箱型空気選別機浮上物（それぞれ-1mm の産物）、およびエアテーブル選別機の高比重物と低比重物（それぞれ-2+1mm と-1mm の産物）の磁着物について ICP 発光分析法による定量分析を行い、どの工程産物にどの程度のネオジウムが含まれているかを調べた。その結果、低比重物中の-2+1mm では 840～1900 mg/kg と他の産物より割合が高いネオジウムが含まれていることが分かった。これは、ネオジウム磁石粉が振動によって他のネオジウム磁石粉や鉄粉と接触・磁着する回数が多くなり、その結果、粒径-2+1mm まで造粒したためであると考えられる。

今後はネオジウムの割合が高いエアテーブル選別機低比重物の-2+1mm に対して脱磁や鉄粉とネオジウム磁石粉の分離に関する実験を行う予定である。



写真1 ASR の写真



写真2 ジグザグ空気選別機軽質物（浮上物）



写真3 ジグザグ空気選別機重質物（沈下物）



写真4 ジグザグ空気選別機浮上産物の排出状況



写真5 ジグザグ空気選別機浮上産物のサンプリングの様子



写真6 箱型空気選別機浮上産物の排出状況



写真7 採取された箱型空気選別機浮上物



写真8 エアテーブル選別機へ投入する-2mm産物（遠景）



写真9 エアテーブル選別機へ投入する-2mm 産物（近景）

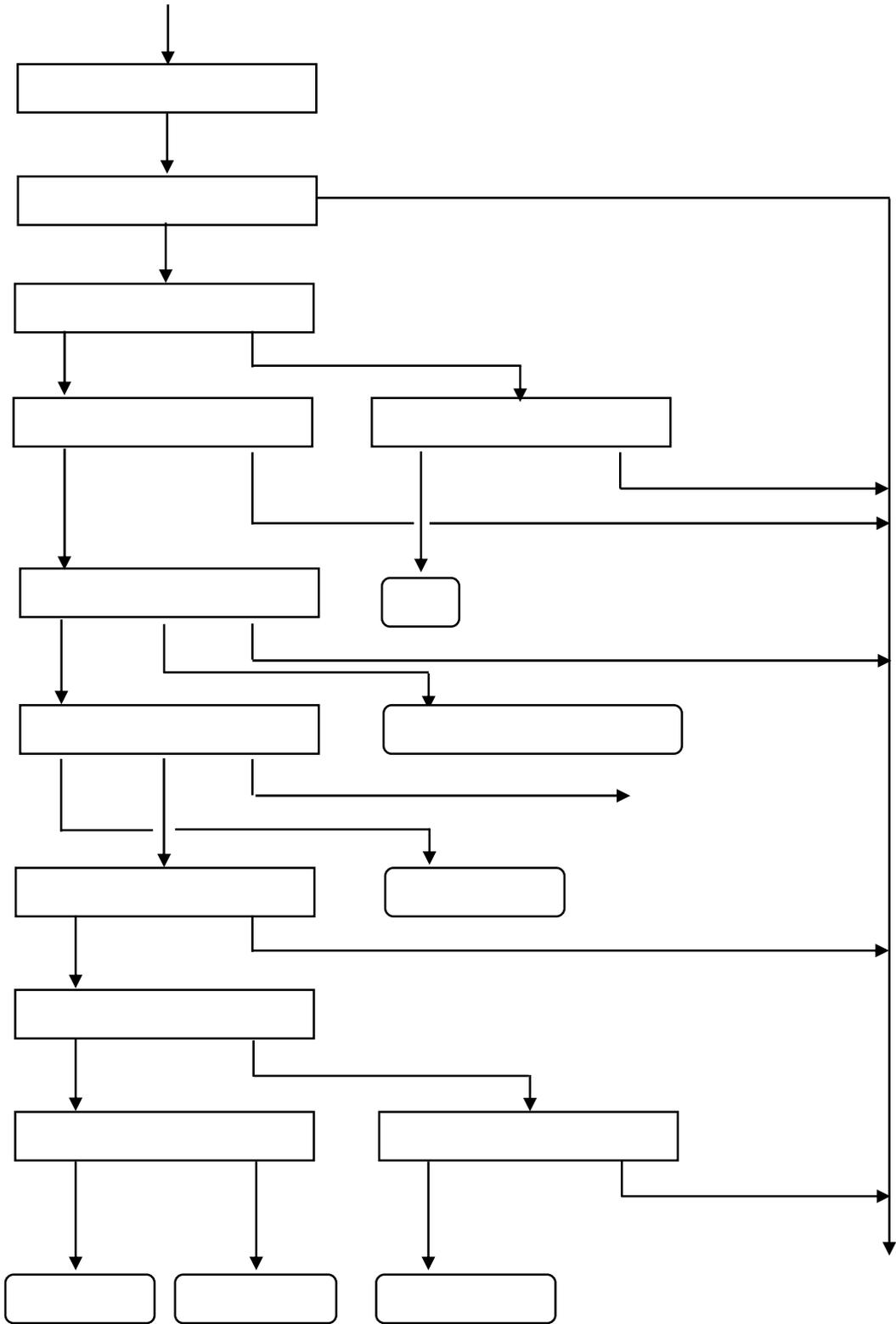


図1 九州メタル産業株式会社の有価金属回収工程

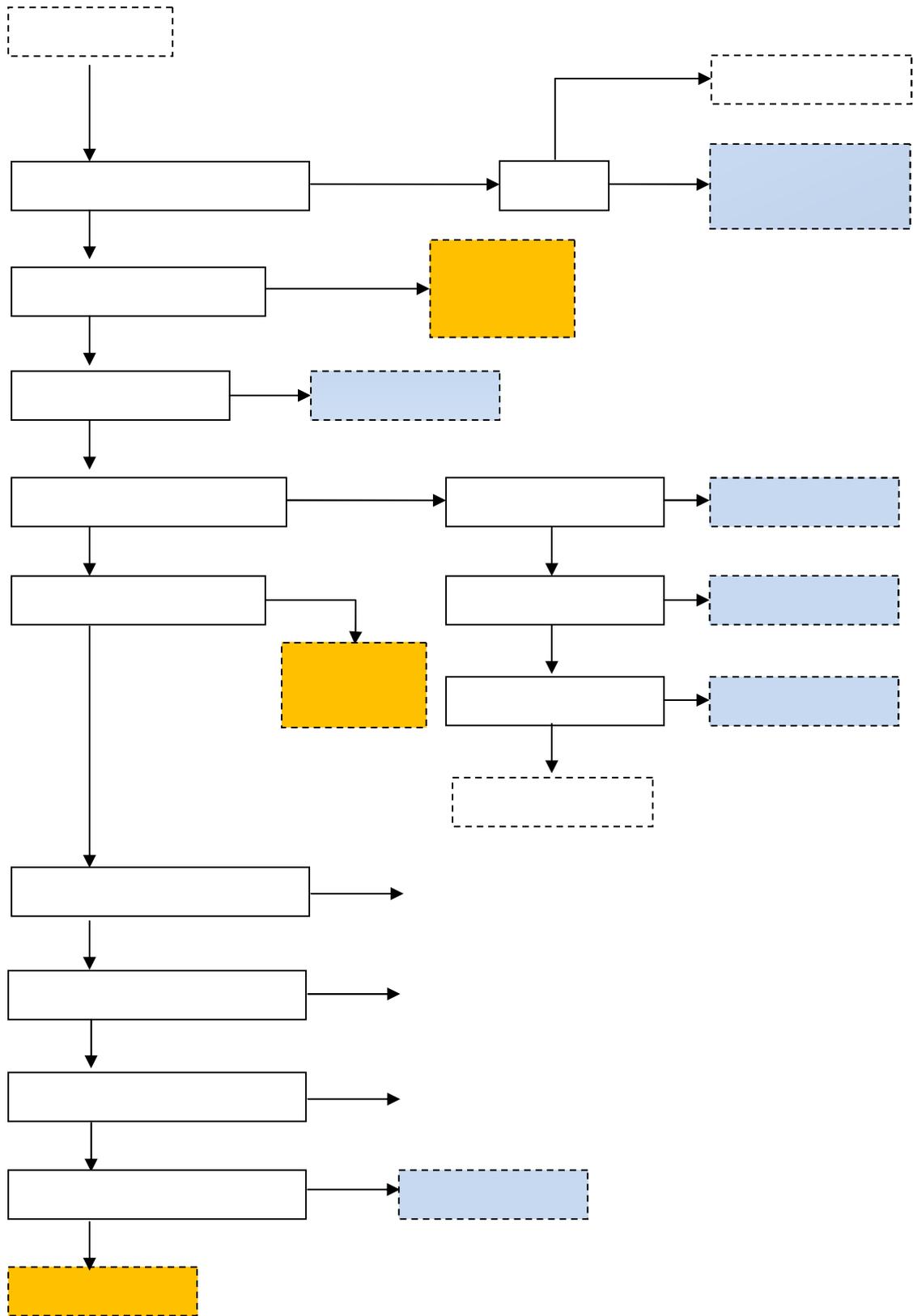


図2 九州メタル産業(株)ASR 処理プラントの工程

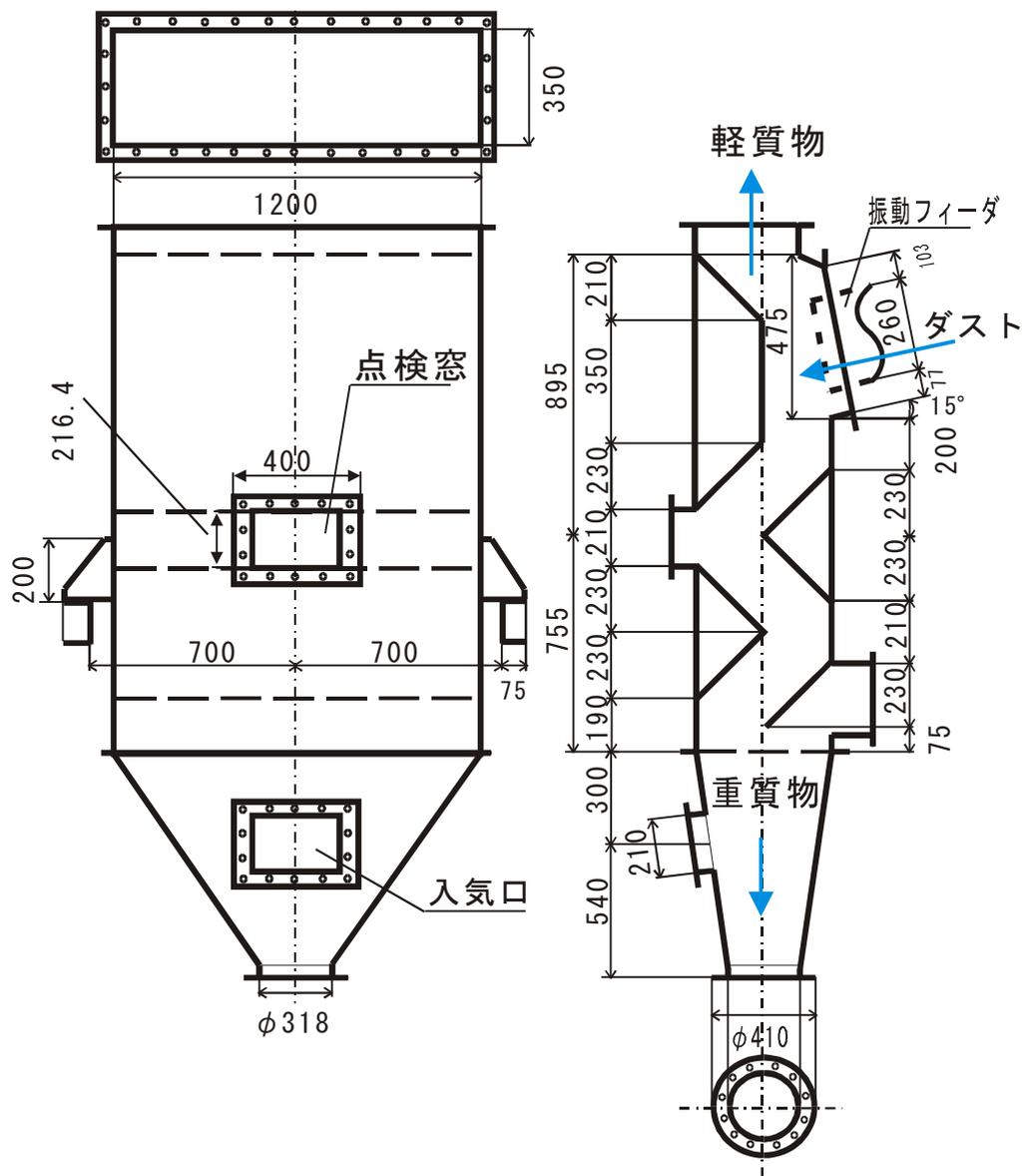


図3 立型ジグザグ空気選別機の模式図

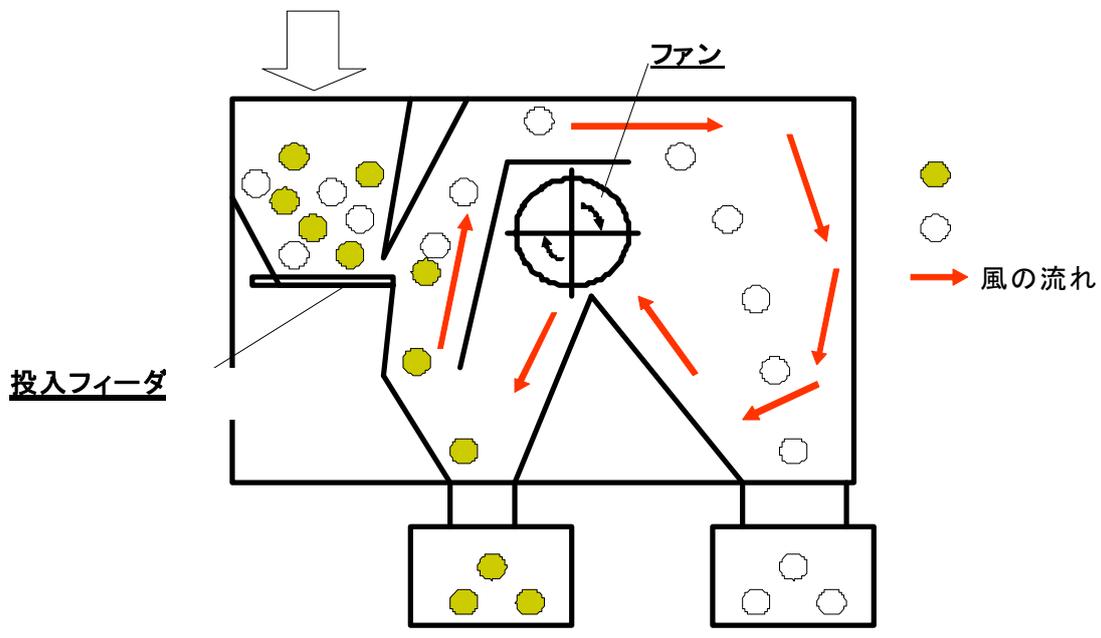


図4 箱型空気選別機の模式図

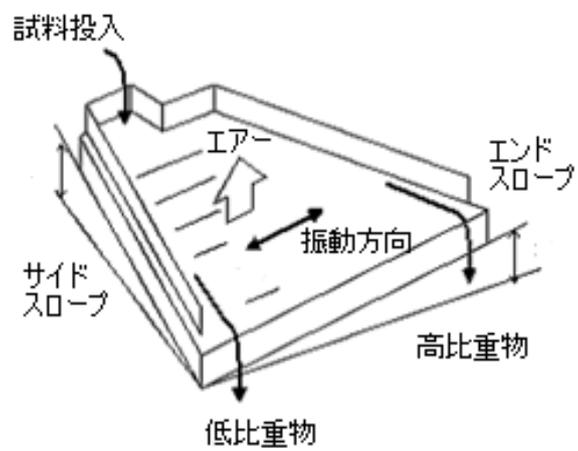
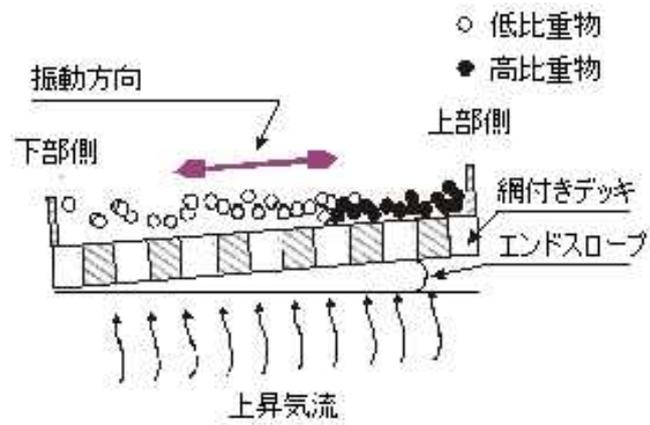


図5 エアテーブル選別機の選別原理

表1 ASRの構成物および元素の割合

構成物	割合 (%)	元素	割合 (%)
樹脂	33	有機物	60
ウレタン	16	Fe	6
繊維	15	Cu	3
ゴム	7	Al	1
木材	3	Si	7
紙	2	Ca	5
鉄	8	Na	2
非鉄金属	4	Cl	4
ワイヤーハーネス	5	その他 (無機物)	12
ガラス	7		
合計	100	合計	100

表2 日本におけるASRリサイクルの実績（単位：トン）

年度	2004	2005	2006	2007	2008	2009
ASR 引取重量	40,405	480,463	597,974	643,322	644,175	694,567
ASR リサイクル施設への投入量	22,604	289,519	394,353	457,545	511,356	573,651
ASR リサイクル施設からの廃棄物量	3,059	40,585	47,964	43,573	57,618	54,631
全部利用施設への投入量	3,289	50,825	71,949	59,018	47,952	45,417
全部利用施設からの廃棄物量	26	928	3,650	745	685	2,289
埋立処分量	17,597	181,632	183,286	171,077	143,170	132,419

表3 各産物中の磁着物 (-1mm) に含まれるネオジウムと鉄の割合

産物名	計量の対象	Nd mg/kg	Fe wt. %	採取重量 g
ジグザグ空気選別機浮上産物	n = 1	110	78	0.5196
	n = 2	150	81	0.5233
箱型空気選別機浮上物	n = 1	150	83	0.5096
	n = 2	160	84	0.5287
エアテーブル選別機低比重物	n = 1	100	93	0.5051
	n = 2	80	86	0.5170

表4 エアテーブル選別機の産物中の磁着物に含まれるネオジウムと鉄の割合

産物名	計量の対象	Nd mg/kg	Fe wt. %	採取重量 g
エアテーブル選別機高比重物	n = 1	30	96	0.5020
-1mm 産物	n = 2	40	96	0.5172
エアテーブル選別機高比重物	n = 1	50	93	0.5297
-2+1mm 産物	n = 2	70	96	0.5286
エアテーブル選別機低比重物	n = 1	100	93	0.5051
-1mm 産物	n = 1	80	86	0.5170
エアテーブル選別機低比重物	n = 1	840	74	0.5208
-2+1mm 産物	n = 2	1900	71	0.5339

(平成23年度・研究成果)

石油脱硫廃触媒からの  
レアメタル再資源化プロセスの開発

## 研究背景と目的

石油脱硫触媒は活性成分として  $\text{MoS}_2$ 、助触媒成分として  $\text{Co}$  や  $\text{Ni}$  を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に担持させたものである。原油中に含まれている  $\text{V}$  や  $\text{Ni}$  が触媒表面に付着する。したがって、廃触媒には  $\text{Mo}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$  などのレアメタルが比較的多量に含まれている。昨年度までに得たタングステンスラッジの処理プロセスに関する一連の研究成果を踏まえて、このような石油脱硫廃触媒からレアメタルを回収する環境調和型プロセスの構築を試みることを本年度の目標である。研究のキーワードは、常温常圧浸出、レアメタルの回収、溶媒抽出法、晶析剥離法、環境調和である。廃触媒に含まれるレアメタルを溶解するのに適した浸出剤と廃触媒からのレアメタルの浸出におよぼすメカノケミカル処理の効果を明らかにすること、溶媒抽出法および晶析剥離法によるレアメタルの分離・回収プロセスを構築することが目的である。

## 研究方法

### 1. 廃触媒の組成分析

石油脱硫廃触媒に含まれているレアメタルの化学組成を分析した。廃触媒中の水分、油分などを取り除くために、全自動開閉式管状炉を用いて廃触媒を623Kで3h乾燥させた。乾燥後の廃触媒を106 $\mu\text{m}$ 以下に粉碎したものを試料とした。組成分析のための試料溶解には、3mol/dm<sup>3</sup> HCl-3mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>を用いた。固液比を1g : 50cm<sup>3</sup>とし、温度353Kで4h溶解操作を行った。固液分離を行った後、濾液中の金属イオン濃度を高周波プラズマ発光分析装置を用いて測定した。

### 2. 廃触媒からのレアメタルの浸出

石油脱硫廃触媒からのレアメタルの浸出試験を行った。623Kで乾燥処理した廃触媒を106 $\mu\text{m}$ 以下に粉碎したものを試料とした。浸出剤にはNaOH、NH<sub>4</sub>OH-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液を用いた。浸出剤としてNH<sub>4</sub>OH-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液を用いたのは廃触媒中に含まれるMoとVはアンモニウム塩として溶解する性質を持ち、NiとCoはアンミン錯イオンを生成する性質を持つためである。試料を酸化させることによってレアメタルの浸出率を向上させることを目的にH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液を用いた。固液比を1g : 20cm<sup>3</sup>とし、室温で4h浸出操作を行った。固液分離を行った後、濾液中の金属イオン濃度をICPによって測定した。

浸出操作の前処理としてMC処理を適用し、レアメタルの浸出率の向上を試みた。MC処理は遊星型ボールミルを用いて行った。623Kで乾燥した廃触媒にMC処理を適用した。ミルポットにはステンレス製のものを用いて、ステンレス製ボール(直径: 15mm)7個と試料5gを仕込んだ。回転速度は700rpm(33.4G)とし、MC処理時間を15minとした。MC処理後の廃触媒粉末はH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>またはHClを用いて浸出した。固液比を1g : 20cm<sup>3</sup>とし、室温で4h浸出操作を行った。濾液中の金属イオン濃度はICPを用いて測定した。

### 3. レアメタルの溶媒抽出と晶析剥離

溶媒抽出法によるレアメタルの抽出分離では、ケロシンによって0.5mol/dm<sup>3</sup>に希釈したTOAとPC-88Aを用いた。TOAには改質剤として1-デカノールを

10vol%添加した。水相には、Mo、V、Ni、Co、Alを含む $4\text{mol/dm}^3$  HClを用いた。Mo、V、Ni、Co、Alの濃度はそれぞれ $2.5\text{g/dm}^3$ 、 $3.5\text{g/dm}^3$ 、 $1.5\text{g/dm}^3$ 、 $0.1\text{g/dm}^3$ 、 $4.0\text{g/dm}^3$ とした。有機相と水相を $15\text{cm}^3$ ずつ遠心沈殿管に採取し、縦型振盪機にて振盪速度 $300\text{spm}$ で $30\text{min}$ 振盪した。振盪後、回転速度 $1,500\text{rpm}$ で $15\text{min}$ の遠心分離を行った。水相中の金属イオン濃度をICPによって測定し、抽出率を求めた。

有機相からのレアメタルの晶析剥離操作は次のようにして行った。MoおよびVを含む抽出有機相にはTOAを用いた。Mo、Vを単味で含むTOAを調製し、有機相中のMoとVの濃度を $2.5\text{g/dm}^3$ 、 $3.5\text{g/dm}^3$ とした。晶析剥離剤である水相はMoに対しては $\text{NH}_4\text{Cl-CaCl}_2$ 水溶液を用い、Vに対しては $\text{NH}_4\text{Cl}$ 水溶液を用いた。 $\text{NH}_4\text{Cl-CaCl}_2$ 水溶液の使用はMoを $\text{CaMoO}_4$ として晶析させるためであり、Vを $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 晶析回収するために $\text{NH}_4\text{Cl}$ 水溶液を晶析剥離の操作に用いた。晶析剥離操作は抽出操作と同様にして行い、晶析剥離操作後に水相と晶析物を濾過によって分離した。有機相および水相中の金属イオン濃度をICPによって測定し、MoとVの剥離率および晶析率を求めた。

CoおよびNiを含む抽出有機相にはPC-88Aを用いた。CoとAlを含むPC-88A有機相とNiを含むPC-88A有機相をそれぞれ調製した。有機相中のCo、Al、Niの濃度は $0.1\text{g/dm}^3$ 、 $4.0\text{g/dm}^3$ 、 $1.5\text{g/dm}^3$ とした。晶析剥離剤にはシュウ酸水溶液を用いて、CoとNiをシュウ酸塩として晶析させた。晶析剥離の操作はMoおよびVの場合と同様である。

## 実験結果および考察

### 1. 廃触媒の組成分析

石油脱硫廃触媒の化学組成を **Table 1** に示す。分析の結果、廃触媒にはレアメタルである Mo、V、Ni、Co がそれぞれ 4.9、7.3、3.0、0.22mass%含まれていた。担体由来の Al は 17.3%含まれており、Fe、Si、P なども含まれていた。Table 1 の結果を基に廃触媒からのレアメタルの浸出、抽出、剥離の基礎試験を行った。

### 2. 廃触媒からのレアメタルの浸出

種々の浸出剤による廃触媒からのレアメタルの浸出特性を **Figure 1** に示す。浸出剤に  $2\text{mol/dm}^3$  NaOH を用いた場合には、Mo、V および Al が溶解し、浸出率はそれぞれ 98、78 および 13%を示した。Ni と Co は NaOH 溶液では溶解されない。 $1\text{mol/dm}^3$   $\text{NH}_4\text{OH}$ - $0.5\text{mol/dm}^3$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液を浸出液に用いたとき、Mo、V、Ni、Co の浸出率は 87、68、50、16%を示した。浸出液の pH は 9.3 である。Ni と Co は溶液中でアンミン錯イオンを形成したため溶解したと考えられる。溶解率が低いのは液中の  $\text{NH}_3$  の存在量が少ないためである。Al は両性イオンであってアルカリにも溶解するが、pH9 付近では溶解されにくい。Al の浸出率は 1.2%と低い値を示した。

浸出液に  $1\text{mol/dm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $2\text{mol/dm}^3$  HCl および  $1\text{mol/dm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $1\text{mol/dm}^3$   $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液を用いた場合、Mo、V、Ni、Co の浸出率はいずれの場合も 70–90%を示した。 $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液を用いたとき、Mo、V、Ni、Co の浸出率は最も高い値を示したが、後工程で、溶媒抽出法による抽出分離を考慮すると、酸化剤である  $\text{H}_2\text{O}_2$  が抽出剤を劣化させる可能性がある。工業操作の観点から廃触媒からレアメタルを溶解させるために適切な浸出剤は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  または HCl であると考えられる。

MC 処理した廃触媒から Mo、V、Ni、Co を浸出した結果を **Figure 2** に示す。浸出剤には  $1\text{mol/dm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  と  $2\text{mol/dm}^3$  HCl を用いた。MC 処理を行った場合、すべてのレアメタルの浸出率が約 10%増加した。 $2\text{mol/dm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  および  $4\text{mol/dm}^3$  HCl を用いたとき、Mo、V、Ni、Co の浸出率はいずれも 85%以上の高い値を示した。MC 処理を行うことにより、廃触媒の粒子径や結晶構造が変化したために、浸出率が向上したと考えられる。

### 3. レアメタルの溶媒抽出と晶析剥離

TOAを用いて浸出液からレアメタルの抽出試験を行った結果を **Figure 3** に示す。Mo の抽出率は pH1-3 で 97%を示した。この pH 領域で Mo は陰イオン種として存在しているためである。Co、Ni、Al はこのような条件で陰イオン種を生成しないので抽出されない。一方、V は平衡 pH2 以上で抽出率が增加し、平衡 pH4.2 で 92%を示した。TOA のようなアミン類は無機酸と接触によりアミン酸塩を形成する。Mo は pH1-3 で陰イオン種として存在し、V も pH3 以上の pH で陰イオン種として存在する。そのため、アミン酸塩による陰イオン交換反応によって Mo と V は抽出されたと考えられる。Mo と他成分との分離係数、例えば Mo と Ni の pH1.3 での分離係数を求めると  $\beta=1,583$  となり、V と Ni の pH4.2 での分離係数は  $\beta=1,150$  である。適切な pH を選択し、1 段の回分抽出操作または連続向流抽出操作を行うことによって、それぞれ Mo と V を抽出分離することができると考えられる。

酸性抽出剤である PC-88A を用いて、浸出液からのレアメタルの抽出試験を行い、その結果を **Figure 4** に示した。前述の TOA による抽出試験の結果から、Mo と V は TOA によって浸出液から取り除くことができるため、**Fig.6** には Al、Co、Ni の抽出結果のみを表している。PC-88A のような酸性抽出剤による金属イオンの抽出は pH 依存の反応であるので、抽出試験の結果、pH の増加に伴い Al、Co、Ni の順で抽出された。平衡 pH4.1 のとき、Al、Co、Ni の抽出率はそれぞれ 86、68、4.1%を示した。酸性抽出剤では、抽出反応は有機相中の抽出剤の水素イオンと水相中の金属イオンとの陽イオン交換反応により進行する。pH を高くすることにより水相中の水素イオン濃度が減少したため、抽出率は増加する。平衡 pH4.1 での Co-Ni の分離係数を求めると  $\beta=49.8$  となった。このような  $\beta$  の値のときには、2-3 段の向流抽出操作により分離ができると考えられる。 **Figures 3** および **4** の結果から、溶媒抽出法を用いることによって浸出液中の Mo、V、Ni、Co を有機相に抽出分離することが可能である。

晶析剥離試験結果の一例として、TOA によって抽出された Mo をモリブデン酸カルシウム塩として晶析剥離することを試みた結果を以下で説明する。Mo は、そのアンモニウム塩、すなわちモリブデン酸アンモニウムの溶解度が高く、容易に生成しない。そこで、溶解度の小さいモリブデン酸カルシウムとして晶析することを検討した。2.5g/dm<sup>3</sup> の濃度で Mo を含む TOA 有機相から pH の異なる 1mol/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>Cl を用いて Mo の剥離試験を行った結果を **Figure 5** に示す。剥離の反応は抽出の逆反応であるから、Mo の剥離率は pH が高くなるにつれて増加し、平衡 pH8 以上で 100%を示す。Mo をカルシウム塩として回収するには水相中に Ca<sup>2+</sup>が存在しなければならない。Mo は平衡 pH8 以上で有機相から完

全に剥離することができるので、 $\text{pH}7.8-8.5$  の条件で剥離剤に  $\text{Ca}^{2+}$  の供給源として  $\text{CaCl}_2$  を加えて晶析剥離を行った。得られた結果を **Figure 6** に示す。水相底部に白色の沈殿物が得られ、この沈殿物の X 線回折分析を行ったところ、沈殿物はモリブデン酸カルシウム( $\text{CaMoO}_4$ )であることが同定された。

同様に、TOA によって抽出された V をバナジン酸アンモニウム塩として晶析剥離することを検討した結果を一例として **Figure 7** に示す。ここでは、剥離剤として  $5\text{mol/dm}^3$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液を用いて有機相中の V を剥離と晶析させている。V の剥離率は  $5-10$  の pH 領域で 90%以上を示した。一方、晶析率は pH が高くなるにつれて増加し、平衡  $\text{pH}8-8.5$  で 100%を示した。得られた沈殿物は黄色の結晶であり、沈殿物の X 線回折分析から、メタバナジン酸アンモニウム( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) であることが同定された。

#### 4. 石油脱硫廃触媒からのレアメタル再資源化プロセス

得られた検討結果を基に、石油脱硫廃触媒からのレアメタルの再資源化プロセスについて検討した。提案するプロセスを **Figure 8** に示す。廃触媒を約 623K の温度で乾燥処理を行い、浸出液に酸を用いて廃触媒に含まれている Mo、V、Ni、Co を浸出させる。浸出後の濾液から、抽出剤に TOA を用いて溶媒抽出を行い、Mo と V を抽出分離する。Mo と V を抽出した有機相に、晶析剥離剤としてそれぞれ  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CaCl}_2$  溶液と  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液を用いることにより、Mo を  $\text{CaMoO}_4$  として、V を  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  として晶析させる。Mo と V を抽出した後の抽残液から、抽出剤に PC-88A を用いて Al と Co を抽出分離する。抽出後の有機相に、シュウ酸水溶液による晶析剥離操作を適用して Co をシュウ酸塩として晶析させる。このとき、Al は水相中に溶存するため、晶析剥離工程で Al と Co を分離することができる。Al と Co 抽出後の抽残液から PC-88A を用いて Ni を抽出し、有機相中の Ni をシュウ酸塩として晶析させる。得られた V、Co、Ni の晶析物、すなわち  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 、 $\text{Co}(\text{COO})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{COO})_2$  は 573-773K の温度で空气中で焼成することによって金属酸化物に変換することができる。

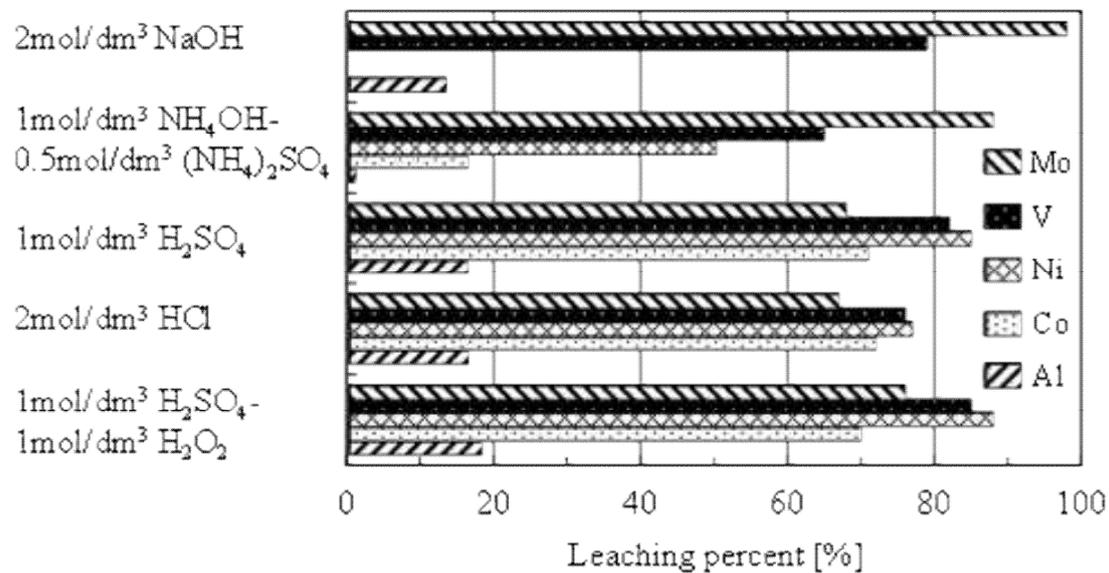
## 結論

石油脱硫廃触媒に含まれるMo、V、Co、Niを効率的に再資源化するための新しい環境調和型プロセスの開発について検討を行った。石油脱硫廃触媒を乾燥後に酸浸出を行うことにより廃触媒中のMo、V、Co、Niを85%以上溶解させることができた。溶媒抽出法による浸出液からMo、V、Co、Niを有機相に抽出分離した後、種々の金属を含んだ有機相に晶析剥離操作を適用することによりMo、V、Co、Niをそれぞれ $\text{CaMoO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 、 $\text{Co}(\text{COO})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{COO})_2$ として晶析・回収することが可能であった。得られた結果に基づいて、浸出、溶媒抽出と晶析剥離操作を利用した石油脱硫廃触媒からのレアメタル分離・回収プロセスを構築した。現在、廃触媒からレアメタル回収する技術として工業的に稼働しているソーダ焙焼法ではCoとNiは回収できないという問題があるが、今回提案する新しいプロセスでは廃触媒からMo、V、Co、Niの同時回収が可能となる点にその優位性が見出すことができる。

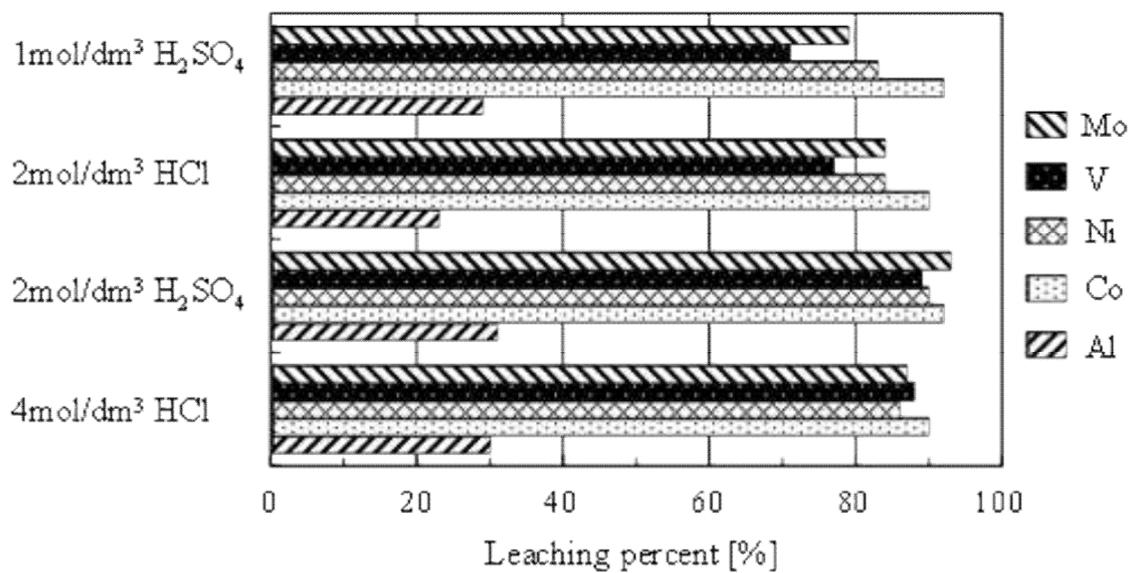
**Table 1** Composition of oil desulfurization spent catalyst

	Mo	V	Ni	Co	Si	Fe	S	P	Al	Residue
Amount of dissolution [mg/dm <sup>3</sup> ]	982	1,460	603	44.0	39.5	76.2	709	105	3,470	-
Content [mass%]	4.9	7.3	3.0	0.22	0.20	0.38	3.5	0.52	17.3	20.1

Dissolution agent: 3mol/dm<sup>3</sup> HCl-3mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>, Solid-liquid ratio: 1g: 50cm<sup>3</sup>,  
Temperature: 353K, Contact time: 4h

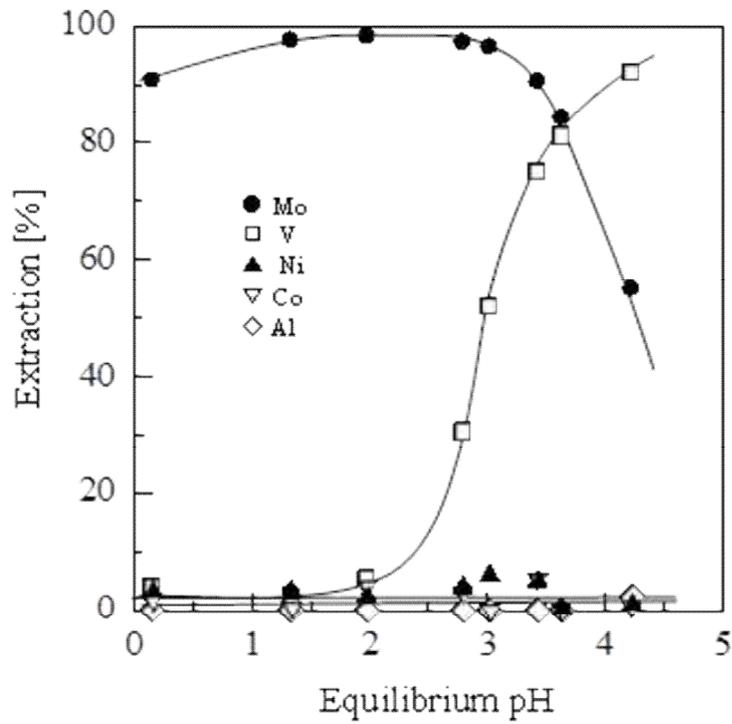


**Fig.1** Leaching of metals from spent catalyst with various leachates  
 Solid-liquid ratio: 1g: 20cm<sup>3</sup>, Temperature: 298K, Leaching time: 4h



**Fig.2** Leaching of metals from spent catalyst after MC treatment

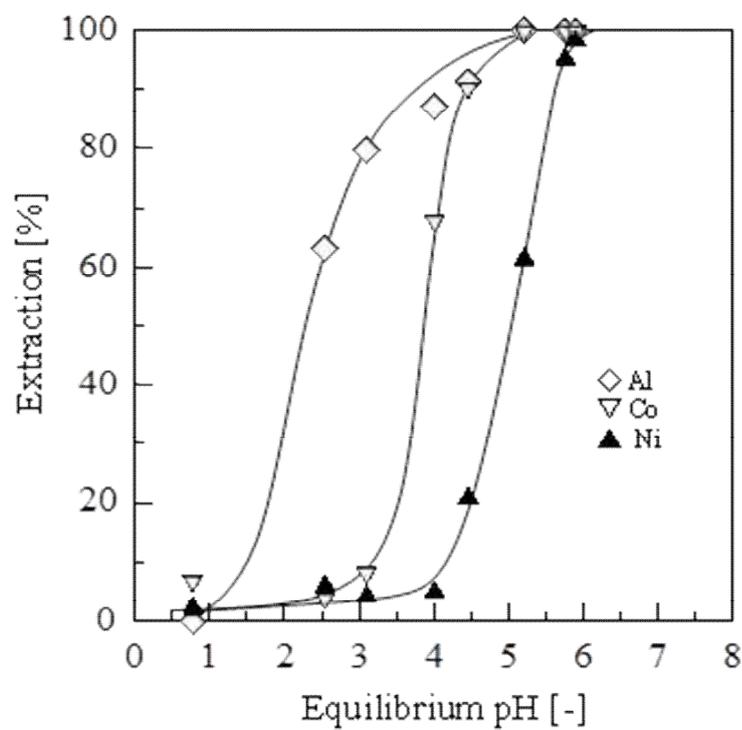
Solid-liquid ratio: 1g: 20cm<sup>3</sup>, Temperature: 298K, Leaching time: 4h



**Fig.3** Extraction of various metals with  $0.5\text{mol/dm}^3$  TOA treated with hydrochloric acid

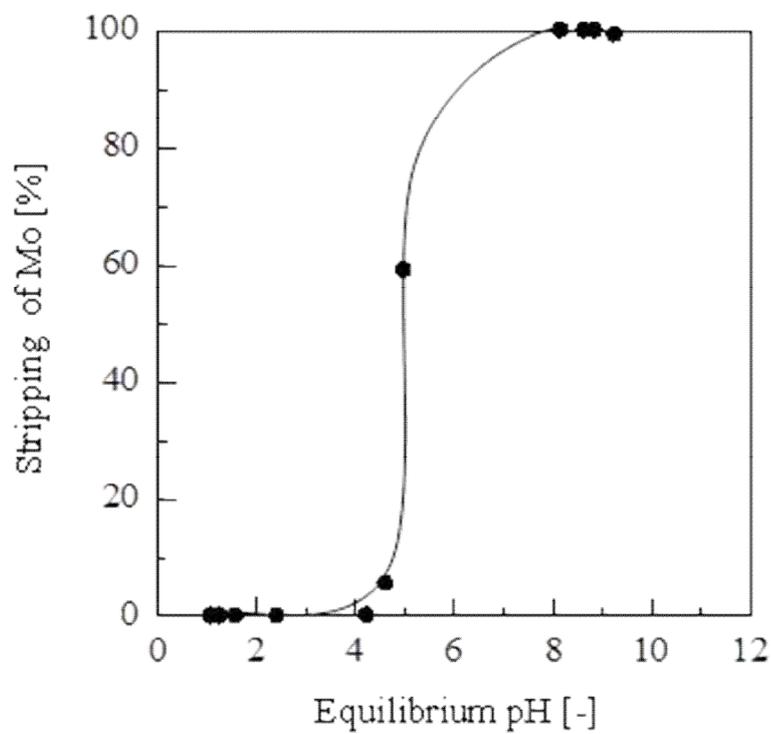
Initial metal ions concn.: Mo;  $2.5\text{g/dm}^3$ , V;  $3.5\text{g/dm}^3$ , Ni;  $1.5\text{g/dm}^3$ ,  
Co;  $0.1\text{g/dm}^3$ , Al;  $4.0\text{g/dm}^3$

Org.:Aq.:  $15\text{cm}^3:15\text{cm}^3$ , Contact time: 30min



**Fig.4** Extraction of various metals with  $0.5\text{mol/dm}^3\text{PC-88A}$

Initial metal ions concn: Ni;  $1.5\text{g/dm}^3$ , Co;  $0.1\text{g/dm}^3$ ,  
 Al;  $40\text{g/dm}^3$   
 Org.:Aq. :  $15\text{cm}^3:15\text{cm}^3$ , Contact time; 30min

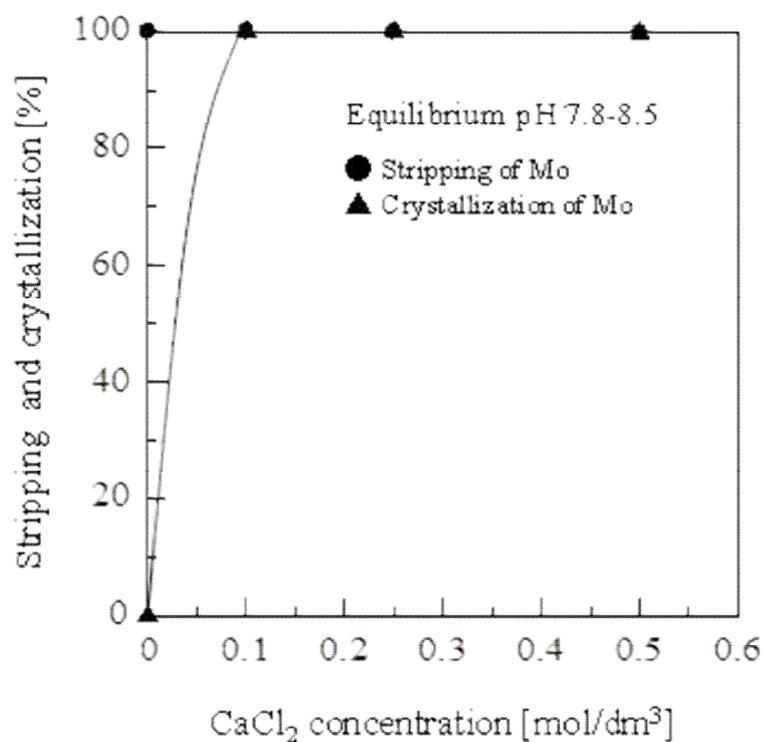


**Fig.5** Effect of pH on stripping of Mo

Initial Mo concentration:  $2.5 \text{ g/dm}^3$

Stripping agent: Various NaOH solution containing  
 $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$

Org.:Aq.= $15 \text{ cm}^3:15 \text{ cm}^3$ , Contact time: 30min

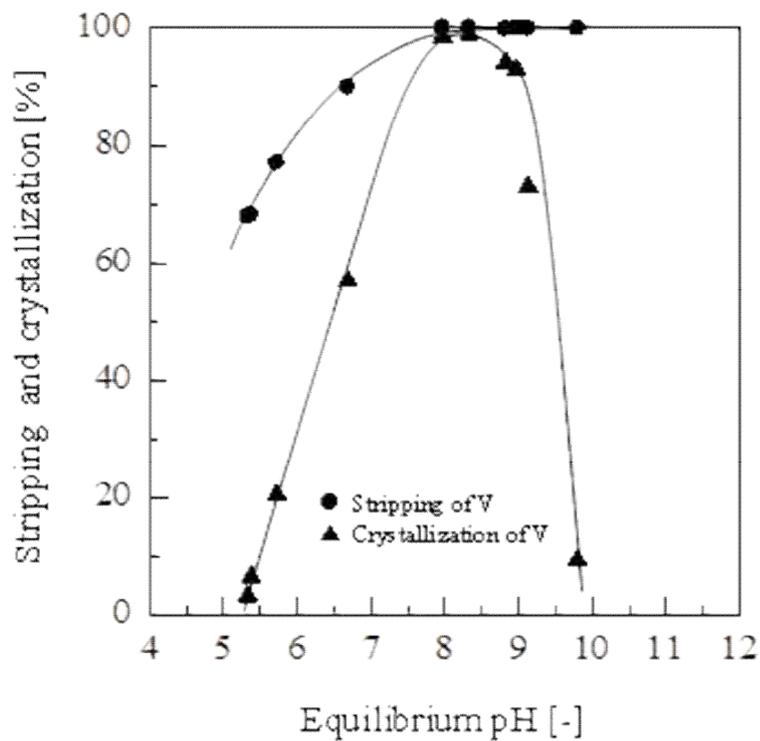


**Fig.6** Effect of CaCl<sub>2</sub> concentration on stripping and crystallization of Mo

Initial Mo concentration: 2.5 g/dm<sup>3</sup>

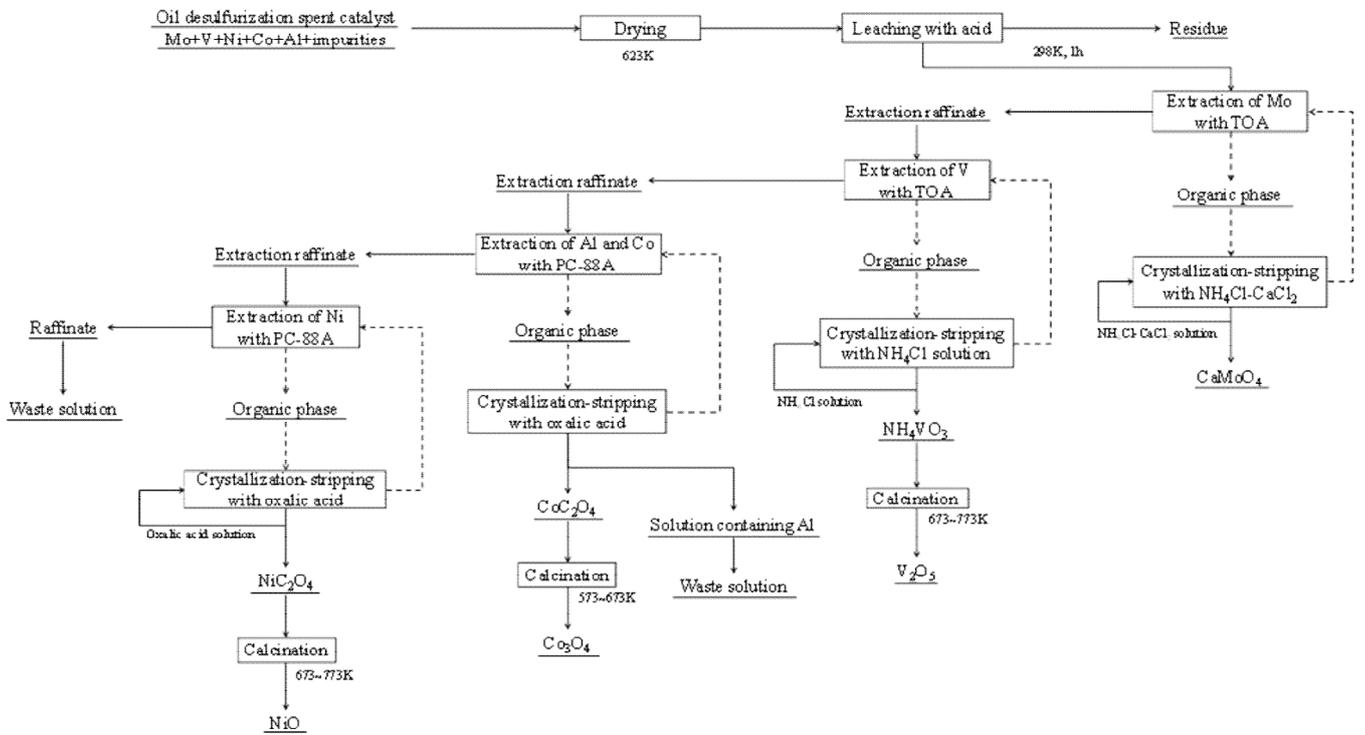
Stripping agent: NH<sub>4</sub>Cl-CaCl<sub>2</sub> solution

Org.:Aq.=15 cm<sup>3</sup>:15 cm<sup>3</sup>, Contact time: 30 min



**Fig.7** Effect of pH on stripping and crystallization of V

Initial V concentration:  $3.5 \text{ g/dm}^3$   
 Stripping agent:  $5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$  solution  
 Org.:Aq. =  $15 \text{ cm}^3 : 15 \text{ cm}^3$ , Contact time: 30min



**Fig.8** Proposed process of recover rare metals from oil desulfurization spent catalyst

(平成23年度・研究成果)

モリブデンの晶析

## 研究背景と目的

レアメタルは自動車や電子機器など、我々の生活を豊かにしている物の製造には欠かせない原料であるが、確保が難しい。その理由として、第一に産出量や流通量が少ないことに加え、産地も中国・ロシア・アフリカなどに偏っていることが挙げられる。第二に新興国の経済発展や資源ナショナリズムにより需要拡大と価格高騰が起こっていることも要因である。また、資源小国の日本はレアメタルの確保を輸入に頼っており、世界の経済状況に左右されやすいことが挙げられる。現在、7種類のレアメタル元素(クロム Cr、タングステン W、コバルト Co、モリブデン Mo、マンガン Mn、バナジウム V、ニッケル Ni)が国内で約 60 日分の使用相当重量分備蓄されている。内訳は国家備蓄が 70%、民間備蓄が 30%を占める。更に、2009 年 7 月、備蓄のみならずレアメタルリサイクルの促進を目的として「レアメタル確保戦略」が経済産業省より公表された。この「レアメタル確保戦略」には他の柱として海外資源確保も含まれるが、国内に存在するレアメタルのリサイクル技術を確立することで海外の経済状況に依存することなく国内の産業活動に必要なレアメタルの安定供給を将来的に可能とすることを主目的としている。

本研究の究極目的は、使用済み石油脱硫触媒に高濃度に含まれている高価なレアメタルを分離回収する技術を提供することで、石油産業活動から生じた廃棄物に高い付加価値を与えると同時に、環境保全や資源の有効利用に貢献することである。使用済み石油脱硫触媒からレアメタルを浸出する方法としては、酸浸出やアルカリ焙焼-水浸出が提案されている。昨年度は、アルカリ焙焼-水浸出により選択的に浸出するモリブデンとバナジウムを含む浸出水から V を回収するプロセスの構築を行った。具体的には、溶媒抽出と晶析逆抽出のステップから構成され、まず溶媒抽出の段階では、Mo または V を含む水相から有機相への抽出を行った。この際の抽出剤としてトリ-n-オクチルアミン(TOA)を使用した。次の晶析逆抽出の段階では、有機相に抽出された金属を晶析剤を含む水相と接触させ、固体として回収することを試みた。バナジウムの場合、pH8 以上の条件下で塩化アンモニウム  $4.67\text{mol/dm}^3$  を晶析剤として用いることで、固体として回収することができた。その一方でモリブデンは晶析物を生成せずにイオンとして水相に存在した。

これらの研究結果から、バナジウムの晶析物を固体として回収した後の水溶液には、モリブデンと共に高濃度の塩化アンモニウムが含まれることになる。このことから本年度は、主として Mo を含有する高濃度塩化アンモニウム水溶液からの Mo の晶析による回収を検討した。

## 研究方法

本実験で使用した試薬は全てナカライテスクの特級である。水溶液は比抵抗が  $18\text{M}\Omega/\text{cm}$  以上のイオン交換水を用いて作成した。モリブデン(Mo)溶液はモリブデン(VI)酸二ナトリウム二水和物( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )をイオン交換水に溶解することによって作成した。

本実験では塩化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )・塩化バリウム二水和物( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )・塩化カルシウム( $\text{CaCl}_2$ )の3種を晶析剤として用いた。

### 1. 塩化アンモニウムによる Mo の晶析実験

$\text{NH}_4\text{Cl}$  濃度を  $0.1 \text{ mol}/\text{dm}^3$  または  $4.67 \text{ mol}/\text{dm}^3$  に調製し、初期水相中の Mo の金属濃度は  $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3$  に調製した。まず調製した初期水相を三角フラスコに  $50 \text{ cm}^3$  加え、初期水相の pH を調整した。pH 調整にはすべて塩酸(HCl)または水酸化ナトリウム(NaOH)を使用した。pH 調整後の溶液に、それぞれ  $\text{BaCl}_2$  または  $\text{CaCl}_2$  を各濃度加え、恒温槽で  $1\text{h} \cdot 400\text{rpm}$  で攪拌した。攪拌終了後に  $0.2\mu\text{m}$  の混合セルロースエステルメンブレンフィルターを用いてろ過を行い、ろ液の pH を測定した後、原子吸光分析装置 (AA-6200, 島津) を用いて Mo 濃度の測定を行った。

### 2. 塩化バリウムおよび塩化カルシウムによる Mo の晶析実験

塩化アンモニウムによる Mo の晶析実験と同様に、初期水相中の Mo の金属濃度は  $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3$  に調製し pH 調整を行った後、 $\text{BaCl}_2$  または  $\text{CaCl}_2$  を各濃度加え、他の操作は塩化アンモニウムによる Mo の晶析実験と同様に行った。

## 実験結果および考察

### 1. 塩化アンモニウムによる Mo の晶析実験

図 1 に、 $\text{NH}_4\text{Cl}$   $4.67 \text{ mol/dm}^3$  による Mo の晶析率と pH の関係を示す。恒温槽の温度としては  $25^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$ 、 $80^\circ\text{C}$  の 3 つの条件で実験を行った。なお、ここで示す pH はすべてろ過後に測定した値である。回収した晶析物を XRD で分析した結果を図 2~4 に示す。図 1 より、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を晶析剤として用いた場合、Mo は温度に関わらず酸性側で晶析することが分かった。また、温度の影響を  $25^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$ 、 $80^\circ\text{C}$  で検討した結果、 $25^\circ\text{C}$  と  $50^\circ\text{C}$  では晶析物が得られる pH の範囲に大きな変化はないが、 $80^\circ\text{C}$  では  $25^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$  の場合と比べて弱酸性条件下でも高い晶析率が得られた。得られた晶析物を XRD で分析した結果、温度に依存せず  $(\text{NH}_4)_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})(\text{H}_2\text{O})_5$  と類似したピークパターンが得られた。このことから  $(\text{NH}_4)_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})(\text{H}_2\text{O})_5$  が晶析物の主成分であると考えられる。

## 2. 塩化バリウムによる Mo の晶析実験

### 2. 1 塩化アンモニウムを含まない場合

図 5 に、 $\text{BaCl}_2$   $0.1 \text{ mol/dm}^3$  を晶析剤として用いた場合の Mo の晶析率と pH の関係を示す。恒温槽の温度は  $25^\circ\text{C}$  である。

### 2. 2 塩化アンモニウムを含む場合

図 6 と図 7 に、 $\text{NH}_4\text{Cl}$   $0.5 \text{ mol/dm}^3$ 、 $\text{BaCl}_2$   $0.1 \text{ mol/dm}^3$  に固定し、恒温槽の温度を  $25^\circ\text{C}$  と  $50^\circ\text{C}$  に設定した場合の Mo の晶析率と pH の関係をそれぞれ示す。また、図 8 と図 9 には  $\text{NH}_4\text{Cl}$  濃度を  $4.67 \text{ mol/dm}^3$  とし、 $\text{BaCl}_2$  濃度は  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  とした場合の  $25^\circ\text{C}$  と  $50^\circ\text{C}$  における Mo の晶析率と pH の関係をそれぞれ示す。さらに図 10 と図 11 には恒温槽の温度と  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の濃度を  $25^\circ\text{C}$  と  $4.67 \text{ mol/dm}^3$  に固定したうえで  $\text{BaCl}_2$  の濃度が Mo の晶析率に与える影響を示す。回収した晶析物を XRD で分析した結果を図 12～図 25 に示す。

$\text{BaCl}_2$  のみを晶析剤として用いた場合、 $\text{BaCl}_2$  濃度が  $0.1 \text{ mol/dm}^3$ 、温度  $25^\circ\text{C}$  の条件下では幅広い pH 領域においてほぼ 100% の高い晶析率が得られた(図 5)。 $\text{BaCl}_2$ ( $0.1 \text{ mol/dm}^3$ ) と  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ( $0.5 \sim 4.67 \text{ mol/dm}^3$ ) を晶析剤として用いた場合においても  $\text{BaCl}_2$  のみを晶析剤として用いた場合と同様に、幅広い pH 領域においてほぼ 100% の高い晶析率が得られた。また、温度の影響を検討するため、 $25^\circ\text{C}$  と  $50^\circ\text{C}$  で同様の実験を行ったが、いずれの場合においても高い晶析率が得られ、温度による晶析率の違いは確認されなかった。(図 6～図 9)

また、 $\text{BaCl}_2$  の濃度による Mo の晶析率への影響を酸性側と塩基性側で検討した。まず、塩基性側においては  $\text{BaCl}_2$  の濃度が  $0.05 \text{ mol/dm}^3$  以上( $\text{Ba/Mo}$  の比が 1 以上)では 100% の晶析率が得られ、 $0.025 \text{ mol/dm}^3$ ( $\text{Ba/Mo}$  の比が 0.5)では約 50% の晶析率であった。(図 10)このことから、塩基性側では次のような反応式で Mo が晶析していると考えられる(式 2)。



一方、酸性側においては、塩基性側とは異なり、 $\text{BaCl}_2$  の濃度に関わらず常にほぼ 100% の晶析率を得られた(図 11)。この結果より、酸性側においては式(2)以外の反応も Mo の晶析に寄与していることが分かる。

得られた晶析物を XRD で分析した結果、塩基性側では  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の有無に関わらず  $\text{BaMoO}_4$  と類似したピークパターンが得られ、 $\text{BaMoO}_4$  が生成していると

考えられる(図 12、図 17、図 19 および図 21)。それに対し酸性側(pH2 以下)では、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を含まない場合、XRD からは晶析物は同定できず、Mo が酸性側では複数のイオン化学種を生成することから、複数の Ba と Mo から成る塩を生成しているものと考えられる (図 15)。 $\text{BaNH}_4\text{Cl}$  を含む場合、一部のピークは  $(\text{NH}_4)_8\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}$  と類似したため、 $(\text{NH}_4)_8\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}$  を含む複数の化学種の混合物であると考えられる(図 15、図 16、図 18、図 22～図 25)。以上のことから、得られる晶析物の化学組成はアンモニウムイオンの共存および pH により大きく異なることが分かった。

### 3. 塩化カルシウムによる Mo の晶析実験

#### 3. 1 塩化アンモニウムを含まない場合

図 26 に、 $\text{CaCl}_2$   $0.1 \text{ mol/dm}^3$  を晶析剤として用いた場合の Mo の晶析率と pH の関係を示す。恒温槽の温度は  $25^\circ\text{C}$  である。

#### 3. 2 塩化アンモニウムを含む場合

図 27 に、 $\text{NH}_4\text{Cl}$   $4.67 \text{ mol/dm}^3$  と  $\text{CaCl}_2$   $0.1 \text{ mol/dm}^3$  を晶析剤として用いた場合の Mo の晶析率と pH の関係を示す。また、図 28 に初期 pH8.25 において  $\text{CaCl}_2$  の濃度が Mo の晶析率に与える影響を示す。回収した晶析物を XRD で分析した結果を図 29～図 33 に示す。

$\text{CaCl}_2$  のみを晶析剤として用いた場合、塩基性側ではほぼ 100% の晶析率を示したが、pH5～6 で急激に晶析率は低下し、pH5 以下では晶析物が生成されなかった(図 26)。また、 $\text{CaCl}_2$  と  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を晶析剤として用いた場合では、 $\text{CaCl}_2$  のみを晶析剤として用いた場合と同様に、pH5～6 で急激に晶析率は低下したが、さらに pH が低下すると pH4 付近から著しく増加し pH2 付近ではほぼ 100% の晶析率が得られた(図 27)。これらの結果の比較から、酸性側で得られた高い晶析率は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  によるものであると示唆される。これは、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  のみを晶析剤として用いた場合の図 1 から妥当と考えられる。さらに、 $\text{CaCl}_2$  の濃度による Mo の晶析率への影響を塩基性側で検討した(図 28)。まず、塩基性側においては  $\text{CaCl}_2$  の濃度が  $0.05 \text{ mol/dm}^3$  以上(Ca/Mo の比が 1 以上)では  $\text{BaCl}_2$  の場合と同様に高い晶析率が得られ、 $\text{CaCl}_2$  の濃度が  $0.05 \text{ mol/dm}^3$  以下では晶析率の低下がみられた。また、晶析物を XRD で分析した結果、図 29～図 31 に示すように、 $\text{CaMoO}_4$  と類似したピークパターンが得られたことから、塩基性側では  $\text{CaMoO}_4$  が生成していると考えられる。このことから、塩基性側では次のような反応式で Mo が晶析していることが考えられる (式(2))。



しかし、 $\text{BaCl}_2$  の場合と異なり、Ca/Mo の比が 1 の場合でも晶析率は 100% を下回った。よって  $\text{CaCl}_2$  を晶析剤として使用する際には Mo に対して過剰に加えなければならないことが分かった。酸性側における晶析物を XRD で分析した結果、図 2、図 32 および図 33 の比較から分かるように、晶析物は  $(\text{NH}_4)_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})(\text{H}_2\text{O})_5$  と類似したピークパターンを示した。つまり、塩基性側

とは異なり、カルシウムが関与することなく、 $(\text{NH}_4)_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})(\text{H}_2\text{O})_5$  として晶析している。以上のことから、 $\text{BaCl}_2$  の場合と同様に、得られる晶析物の化学組成はアンモニウムイオンの共存および pH により大きく異なることが分かった。

## 結論

本研究で行った実験より、以下のことが明らかとなった。

- $\text{NH}_4\text{Cl}$  を晶析剤として用いた場合、 $80^\circ\text{C}$ かつ  $\text{pH}4$  以下においてほぼ  $100\%$  の晶析率が得られた。なお、 $(\text{NH}_4)_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})(\text{H}_2\text{O})_5$  が晶析物の主成分であった。
- $\text{BaCl}_2$  のみを晶析剤として用いた場合、温度  $25^\circ\text{C}$  の条件下で幅広い  $\text{pH}$  領域においてほぼ  $100\%$  の晶析率が得られた。塩基性側における晶析物は  $\text{BaMoO}_4$  であると考えられるが、酸性側における晶析物は同定できなかった。
- $\text{BaCl}_2$  と  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を晶析剤として用いた場合、検討した温度および  $\text{NH}_4\text{Cl}$  濃度の範囲においては、幅広い  $\text{pH}$  領域においてほぼ  $100\%$  の晶析率が得られた。塩基性側における晶析物は  $\text{BaMoO}_4$  であると考えられるが、酸性側では  $(\text{NH}_4)_8\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}$  を含む複数の化学種の混合物であると考えられる。
- $\text{CaCl}_2$  のみを晶析剤として用いた場合、温度  $25^\circ\text{C}$  の条件下で  $\text{pH}6\sim 9$  においてほぼ  $100\%$  の晶析率が得られた。塩基性側における晶析物は  $\text{CaMoO}_4$  である。
- $\text{CaCl}_2$  と  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を晶析剤として用いた場合、温度  $25^\circ\text{C}$  の条件下で  $\text{pH}6\sim 9$  および  $\text{pH}2$  以下においてほぼ  $100\%$  の晶析率が得られた。塩基性側における晶析物は  $\text{CaMoO}_4$  であるが、酸性側では  $(\text{NH}_4)_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})(\text{H}_2\text{O})_5$  を含む複数の化学種の混合物であると考えられる。

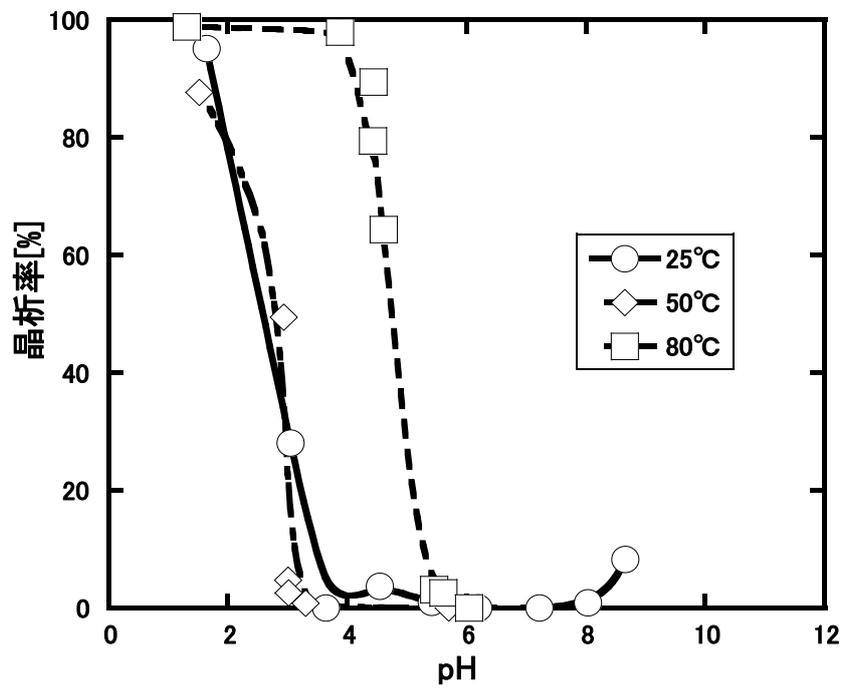


図1  $\text{NH}_4\text{Cl}(4.67\text{mol}/\text{dm}^3)$ を晶析剤として用いた場合の Mo の晶析率に温度が与える影響

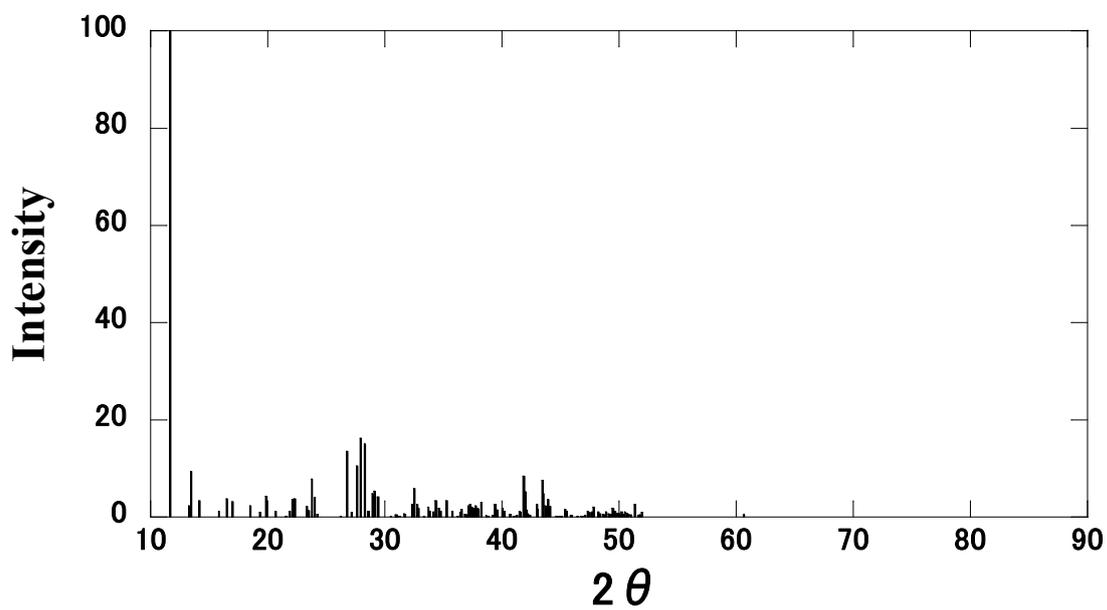


図 2  $(\text{NH}_4)_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})(\text{H}_2\text{O})_5$ (Tetraammonium octamolybdate pentahydrate) の XRD パターン

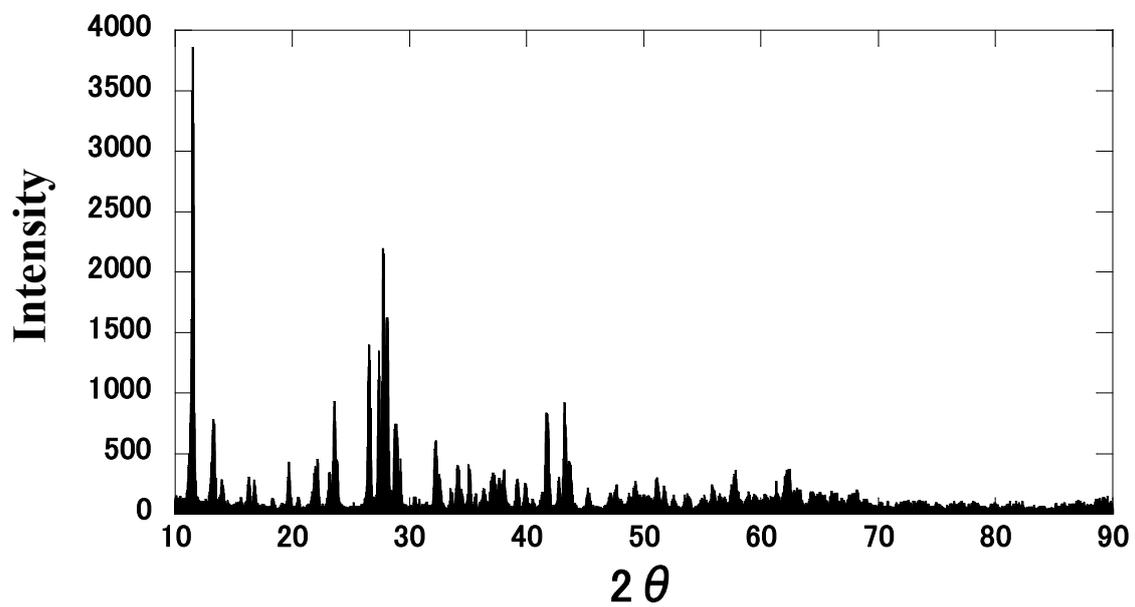


図3 pH1.64において $\text{NH}_4\text{Cl}$ を晶析剤として用いた場合の晶析物のXRDスペクトル  
(実験条件： $\text{NH}_4\text{Cl}$  4.67mol/dm<sup>3</sup>、温度 25°C)

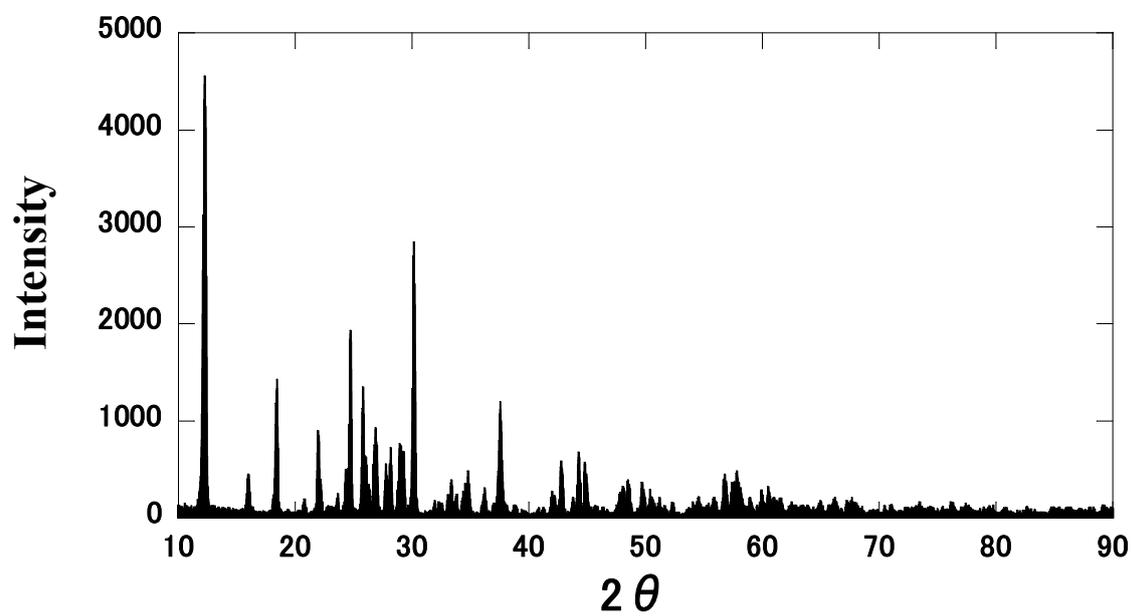


図 4 pH1.66 において  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を晶析剤として用いた場合の晶析物の XRD スペクトル  
(実験条件 :  $\text{NH}_4\text{Cl}$  4.67mol/dm<sup>3</sup>、温度 80°C)

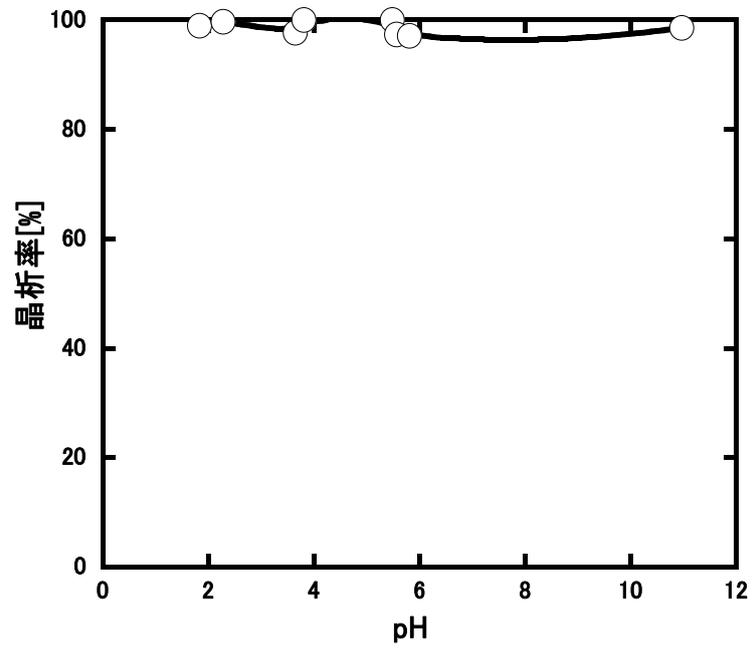


図 5 BaCl<sub>2</sub> を晶析剤として用いた場合の Mo の晶析率と pH の関係  
(晶析剤 : BaCl<sub>2</sub> 0.1 mol/dm<sup>3</sup>、温度 25°C)

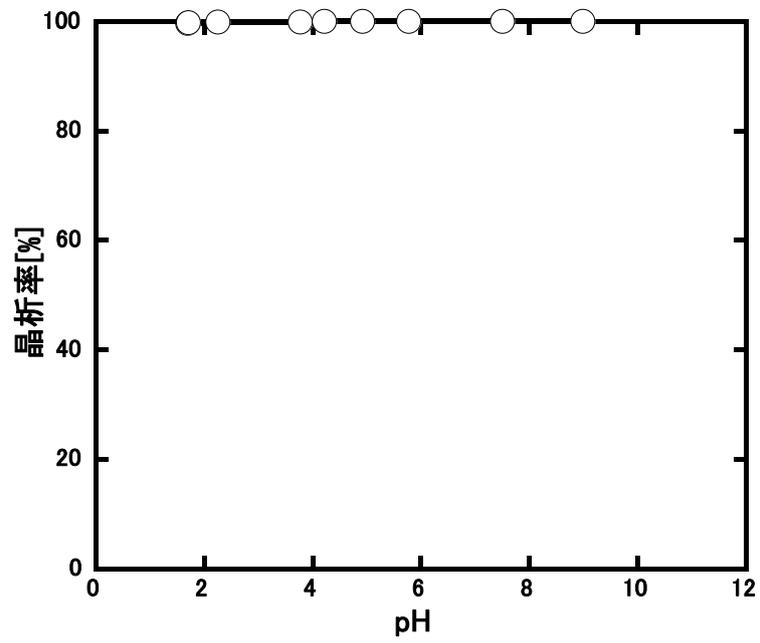


図6  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{BaCl}_2$  を晶析剤とした場合の Mo の晶析率と pH の関係  
(実験条件 :  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $0.5 \text{ mol/dm}^3$ 、 $\text{BaCl}_2$   $0.1 \text{ mol/dm}^3$ 、温度  $25^\circ\text{C}$ )

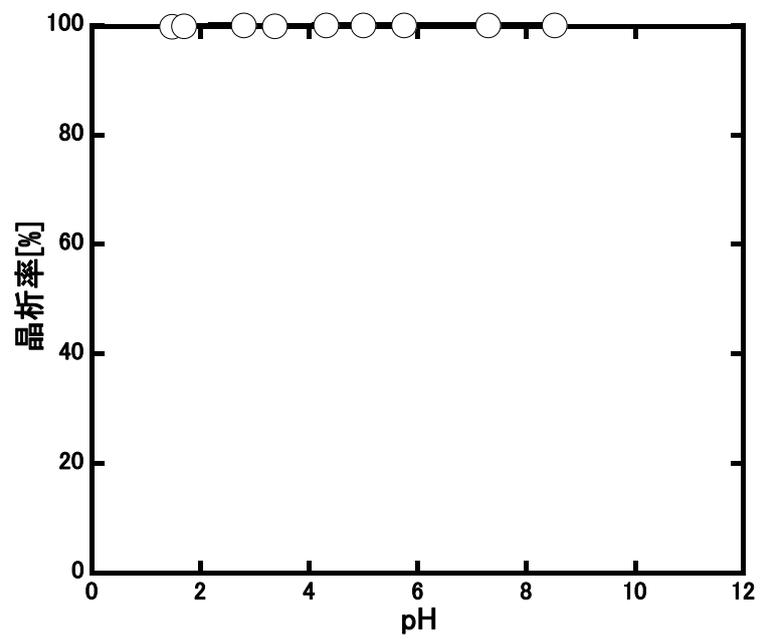


図7  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{BaCl}_2$  を晶析剤として用いた場合の Mo の晶析率と pH の関係  
(実験条件 :  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $0.5 \text{ mol/dm}^3$ 、 $\text{BaCl}_2$   $0.1 \text{ mol/dm}^3$ 、温度  $50^\circ\text{C}$ )

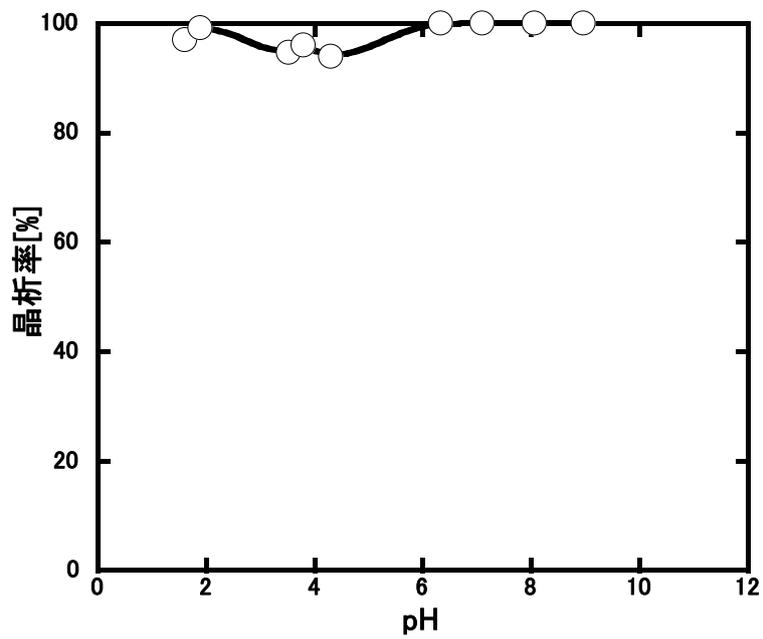


図 8  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{BaCl}_2$  を晶析剤とした場合の Mo の晶析率と pH の関係  
(実験条件 :  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $4.67\text{mol}/\text{dm}^3$ 、 $\text{BaCl}_2$   $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、温度  $25^\circ\text{C}$ )

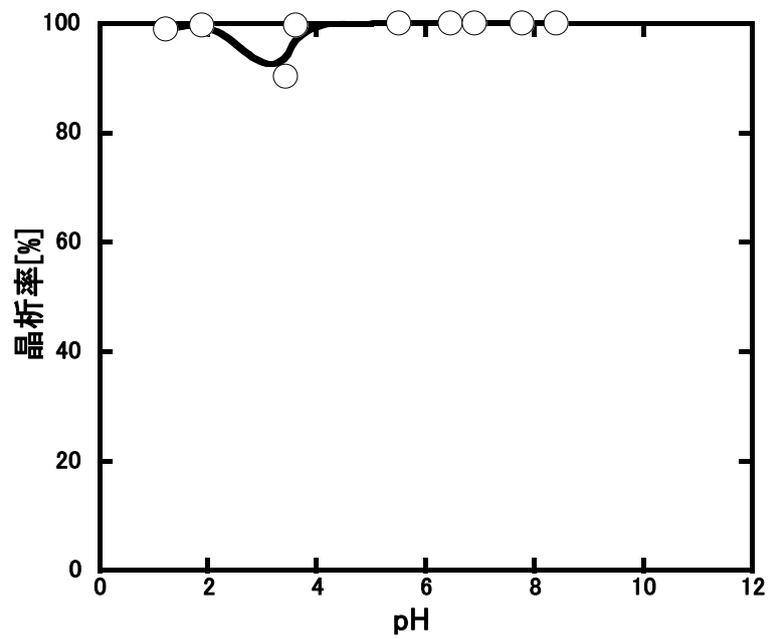


図9 NH<sub>4</sub>Cl と BaCl<sub>2</sub> を晶析剤とした場合の Mo の晶析率と pH の関係  
 (実験条件 : NH<sub>4</sub>Cl 4.67mol/dm<sup>3</sup>、BaCl<sub>2</sub> 0.1mol/dm<sup>3</sup>、50°C)

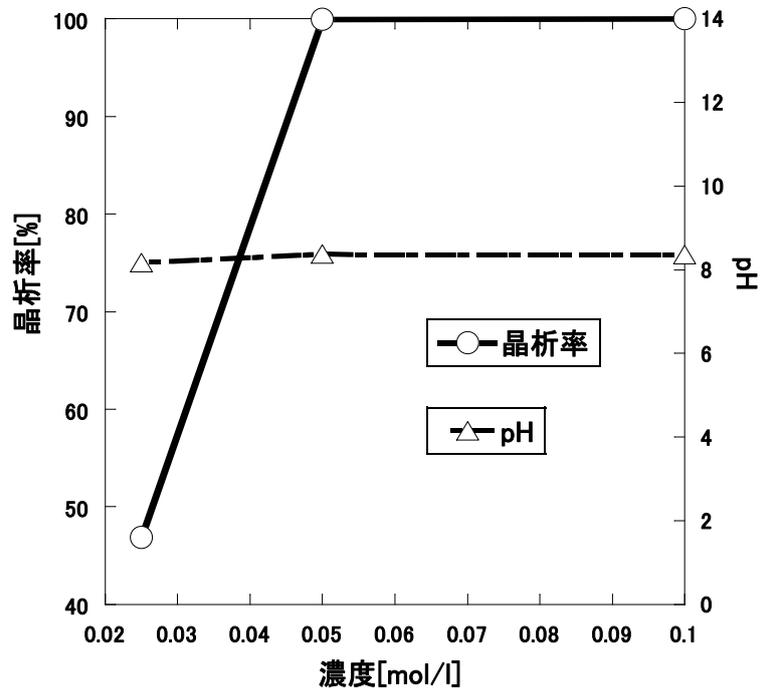


図 10 初期 pH8.34 において BaCl<sub>2</sub> の濃度が Mo の晶析率に与える影響  
 (実験条件 : NH<sub>4</sub>Cl 4.67 mol/dm<sup>3</sup>、温度 25°C)

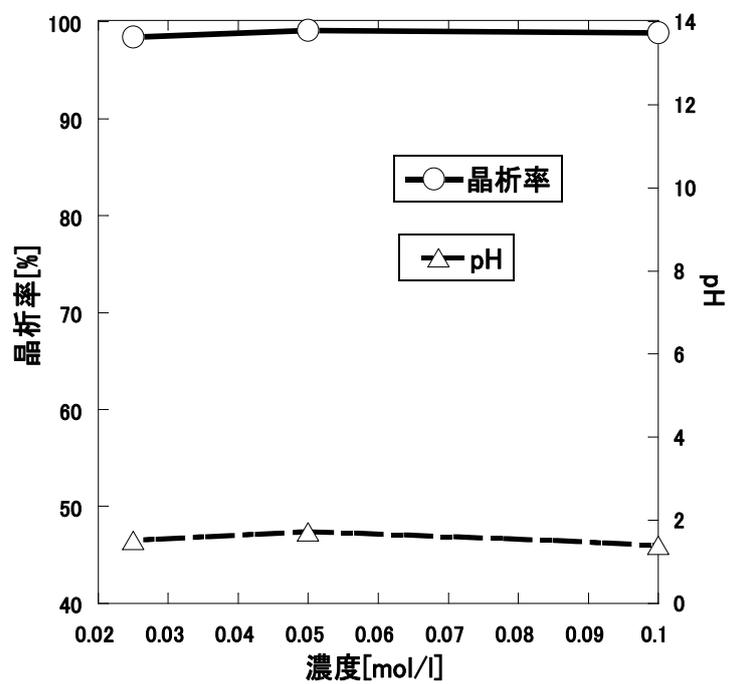


図 11 初期 pH1.66 において BaCl<sub>2</sub> の濃度が Mo の晶析率に与える影響  
 (実験条件 : NH<sub>4</sub>Cl 4.67 mol/dm<sup>3</sup>、温度 25°C)

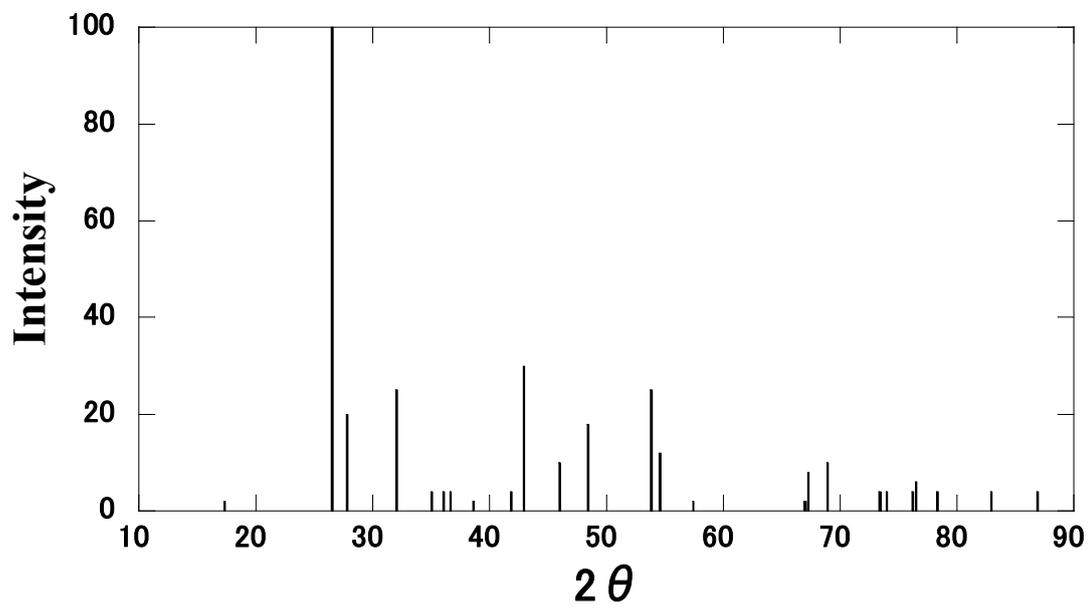


図 12 BaMoO<sub>4</sub>(Barium Molybdenum Oxide)の XRD パターン

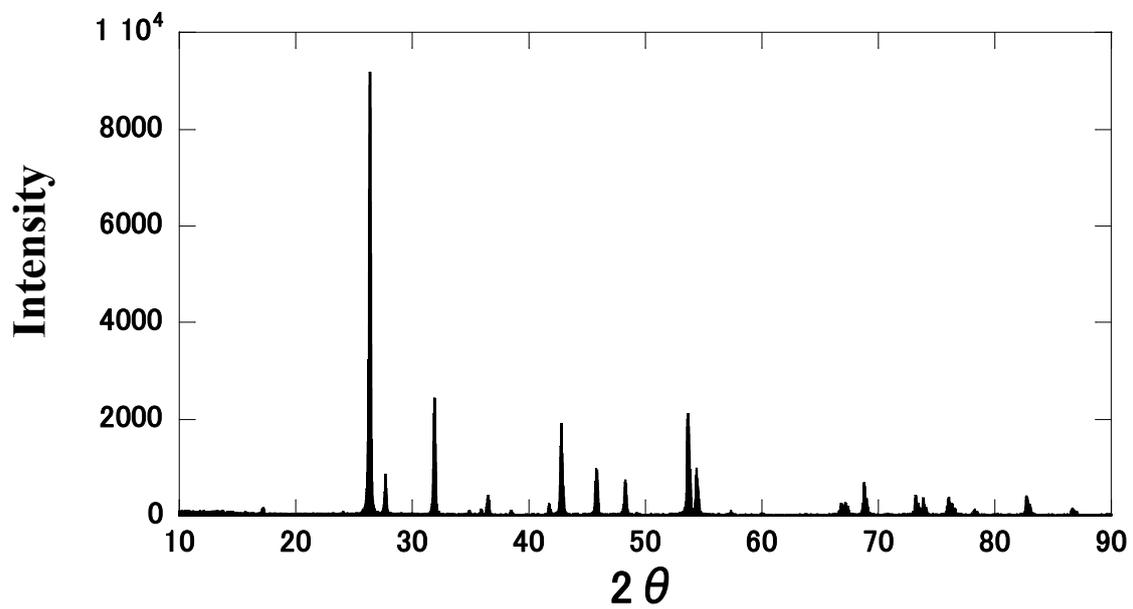


図 13 pH10.96 において  $\text{BaCl}_2$  を晶析剤として用いた場合の晶析物の XRD スペクトル(実験条件 :  $\text{BaCl}_2$   $0.1\text{mol/dm}^3$ 、温度  $25^\circ\text{C}$ )

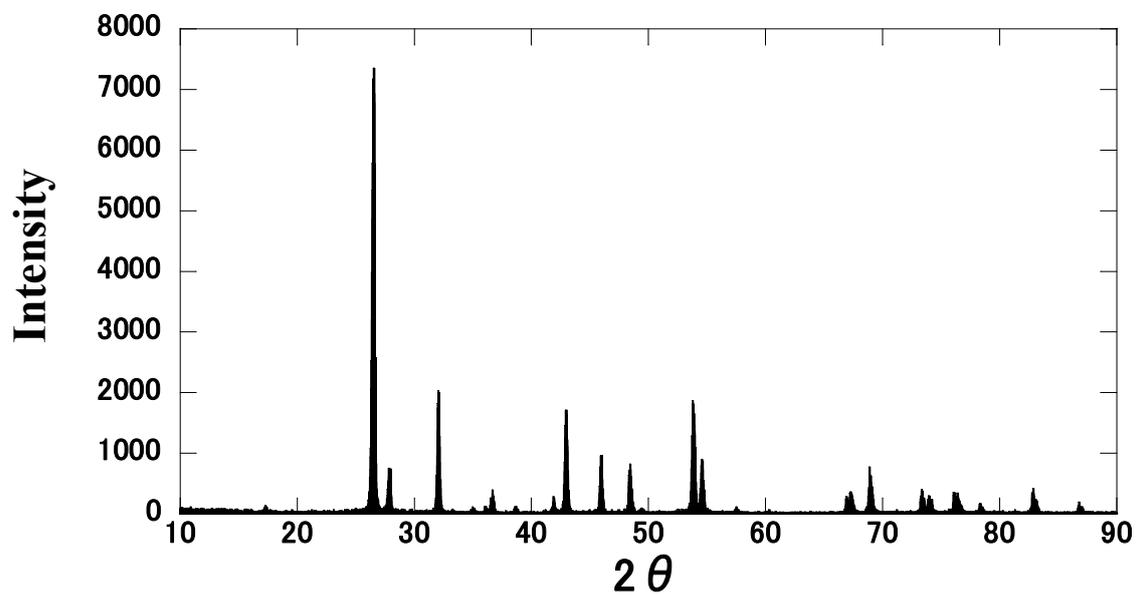


図 14 pH5.81 において  $\text{BaCl}_2$  を晶析剤として用いた場合の晶析物の XRD スペクトル(実験条件 :  $\text{BaCl}_2$   $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、温度  $25^\circ\text{C}$ )

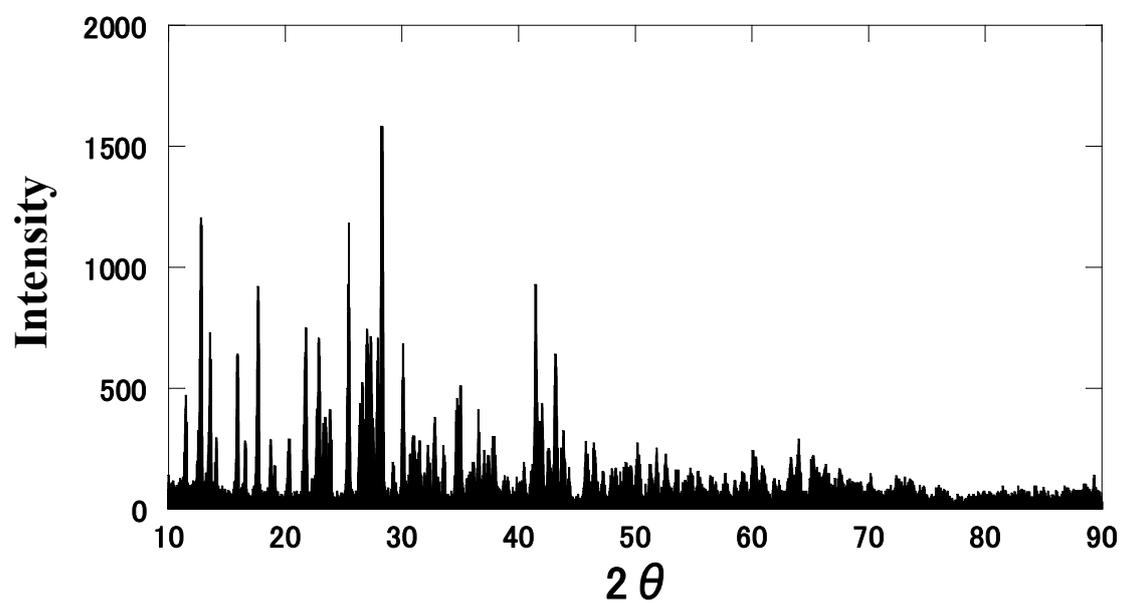


図 15 pH1.83 において  $\text{BaCl}_2$  を晶析剤として用いた場合の晶析物の XRD スペクトル(実験条件 :  $\text{BaCl}_2$   $0.1\text{mol/dm}^3$ 、温度  $25^\circ\text{C}$ )

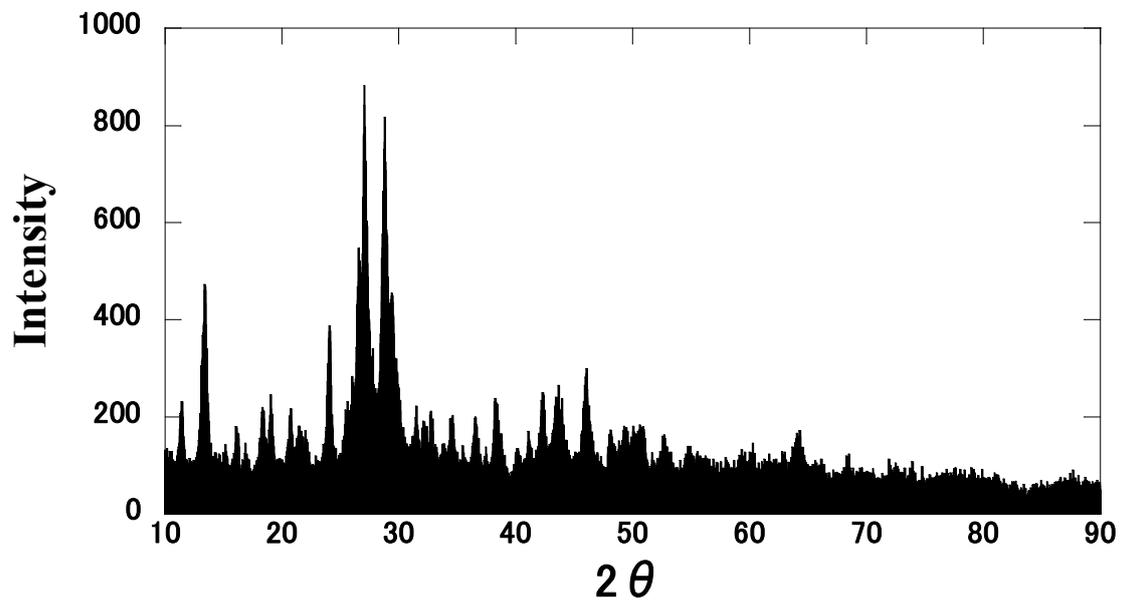


図 16 pH1.72 において  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{BaCl}_2$  を晶析剤として用いた場合の晶析物の XRD スペクトル(実験条件:  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $0.5\text{mol}/\text{dm}^3$ ,  $\text{BaCl}_2$   $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ , 温度  $25^\circ\text{C}$ )

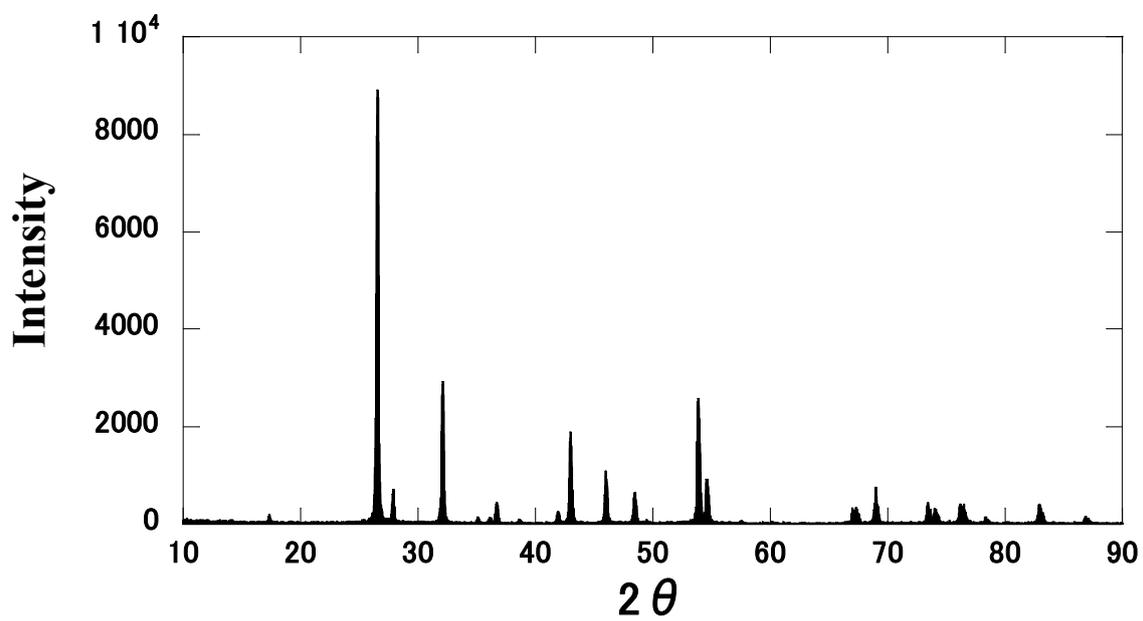


図 17 pH8.99 において  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{BaCl}_2$  を晶析剤として用いた場合の晶析物の XRD スペクトル(実験条件: $\text{NH}_4\text{Cl}$   $0.5\text{mol}/\text{dm}^3$ 、 $\text{BaCl}_2$   $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、温度  $25^\circ\text{C}$ )

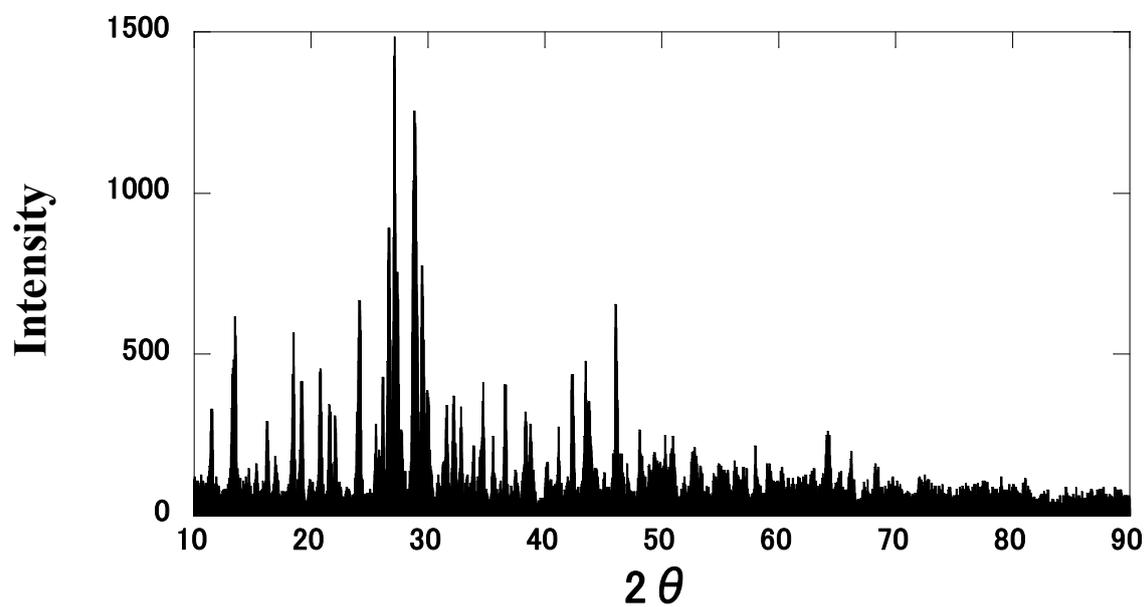


図 18 pH1.48 において  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{BaCl}_2$  を晶析剤として用いた場合の晶析物の XRD スペクトル(実験条件: $\text{NH}_4\text{Cl}$   $0.5\text{mol}/\text{dm}^3$ 、 $\text{BaCl}_2$   $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、温度  $50^\circ\text{C}$ )

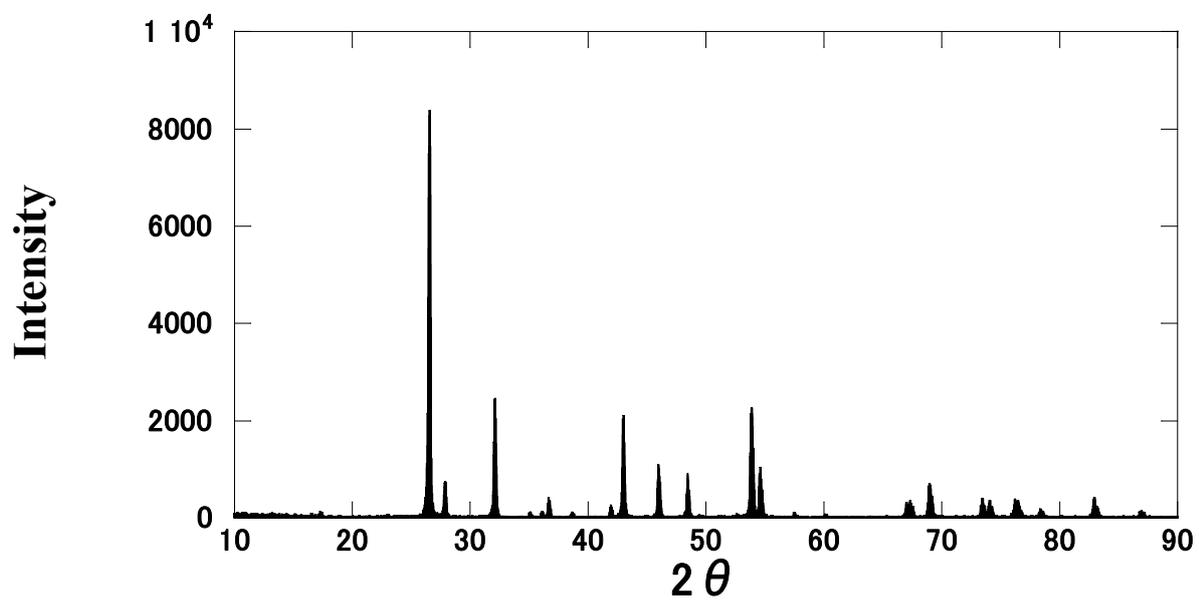


図 19 pH8.52 において  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{BaCl}_2$  を晶析剤として用いた場合の晶析物の XRD スペクトル(実験条件: $\text{NH}_4\text{Cl}$   $0.5\text{mol}/\text{dm}^3$ 、 $\text{BaCl}_2$   $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、温度  $50^\circ\text{C}$ )

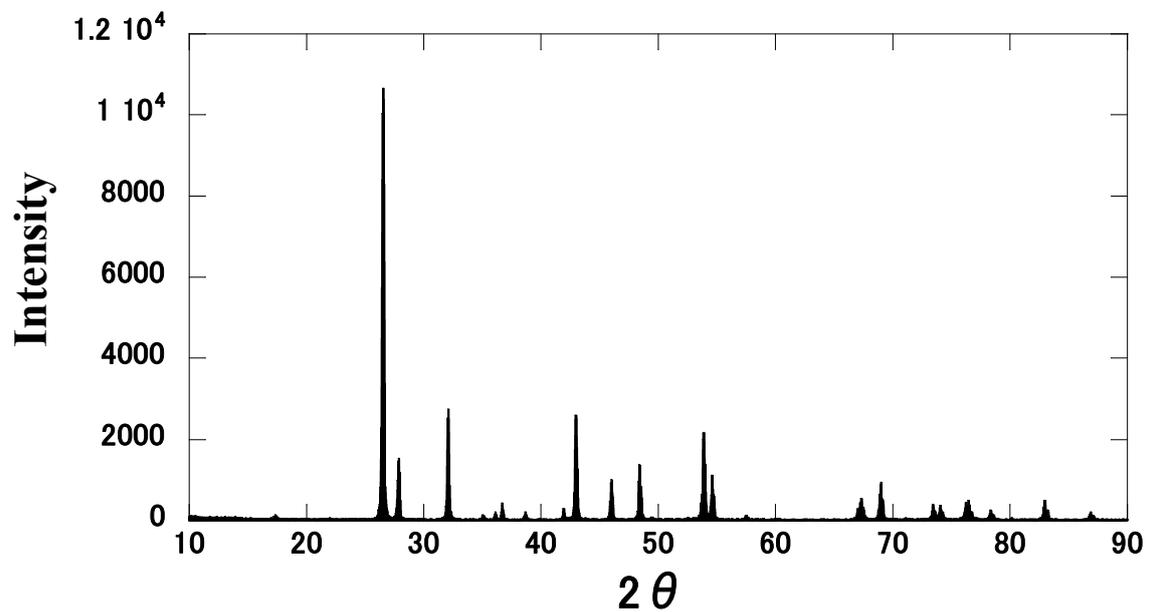


図 20 pH8.96 において  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{BaCl}_2$  を晶析剤として用いた場合の晶析物の XRD スペクトル(実験条件 :  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $4.67\text{mol/dm}^3$ 、 $\text{BaCl}_2$   $0.1\text{mol/dm}^3$ 、温度  $25^\circ\text{C}$ )

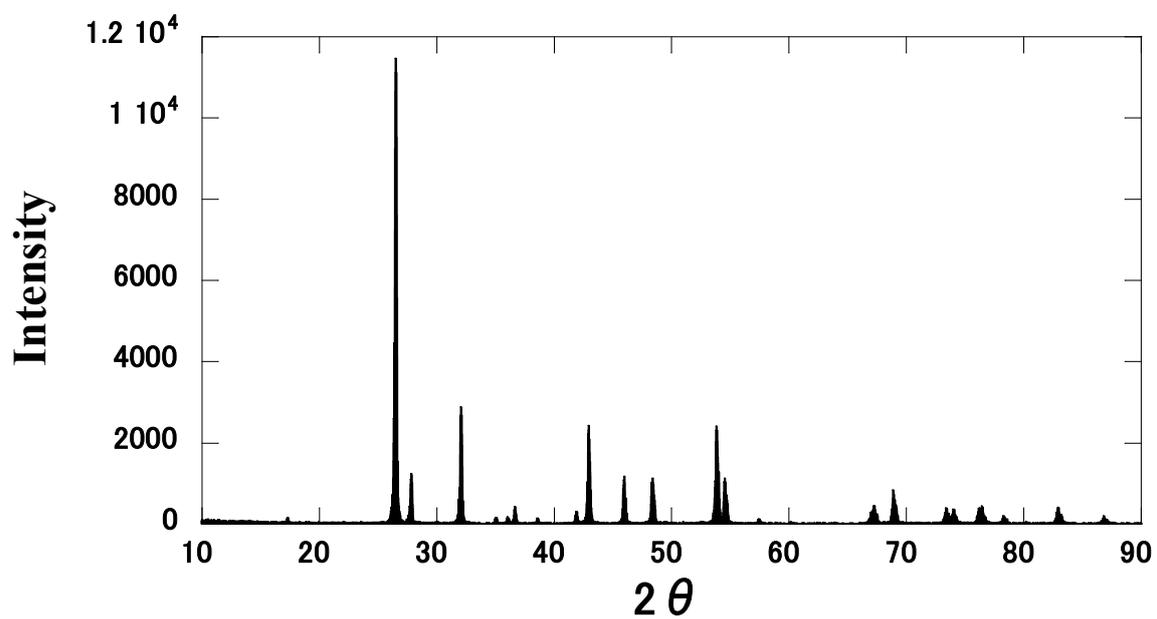


図 21 pH8.41 において  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{BaCl}_2$  を晶析剤として用いた場合の晶析物の XRD スペクトル(実験条件: $\text{NH}_4\text{Cl}$   $4.67\text{mol}/\text{dm}^3$ 、 $\text{BaCl}_2$   $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、温度  $50^\circ\text{C}$ )

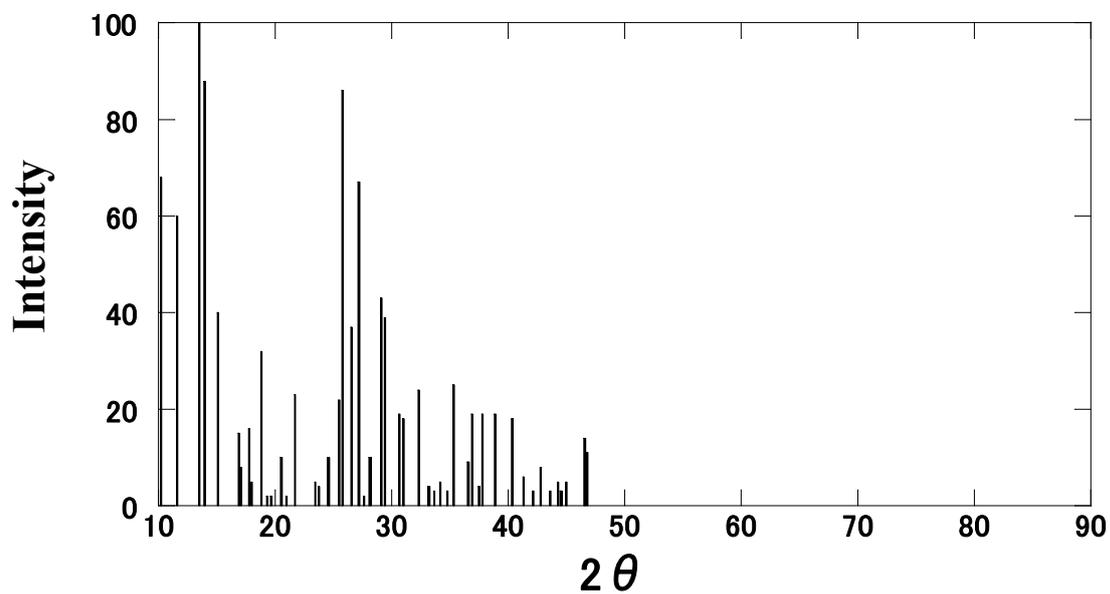


図 22  $(\text{NH}_4)_8\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}$ (Ammonium Molybdenum Oxide)の XRD パターン

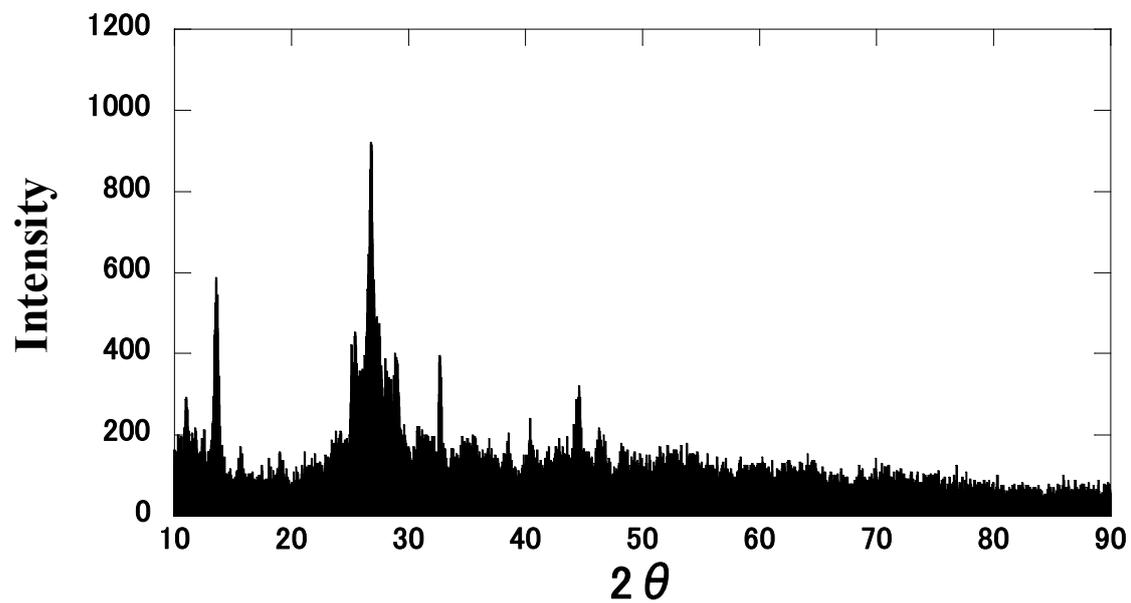


図 23 pH4.30 において  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{BaCl}_2$  を晶析剤として用いた場合の晶析物の XRD スペクトル(実験条件: $\text{NH}_4\text{Cl}$   $4.67\text{mol}/\text{dm}^3$ 、 $\text{BaCl}_2$   $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、温度  $25^\circ\text{C}$ )

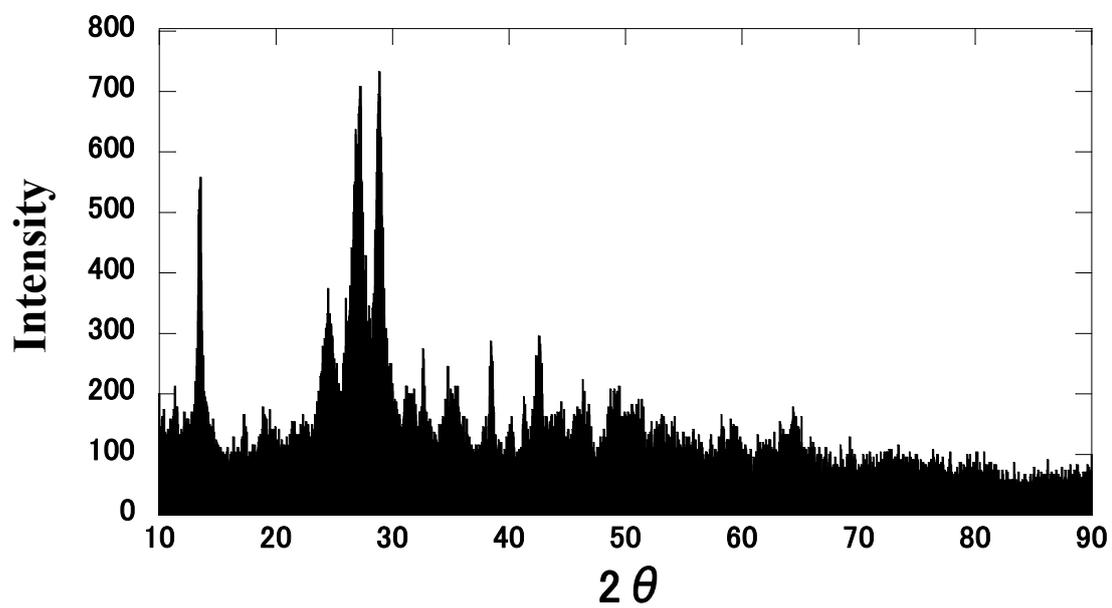


図 24 pH1.90 において  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{BaCl}_2$  を晶析剤として用いた場合の晶析物の XRD スペクトル(実験条件: $\text{NH}_4\text{Cl}$   $4.67\text{mol}/\text{dm}^3$ 、 $\text{BaCl}_2$   $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、温度  $25^\circ\text{C}$ )

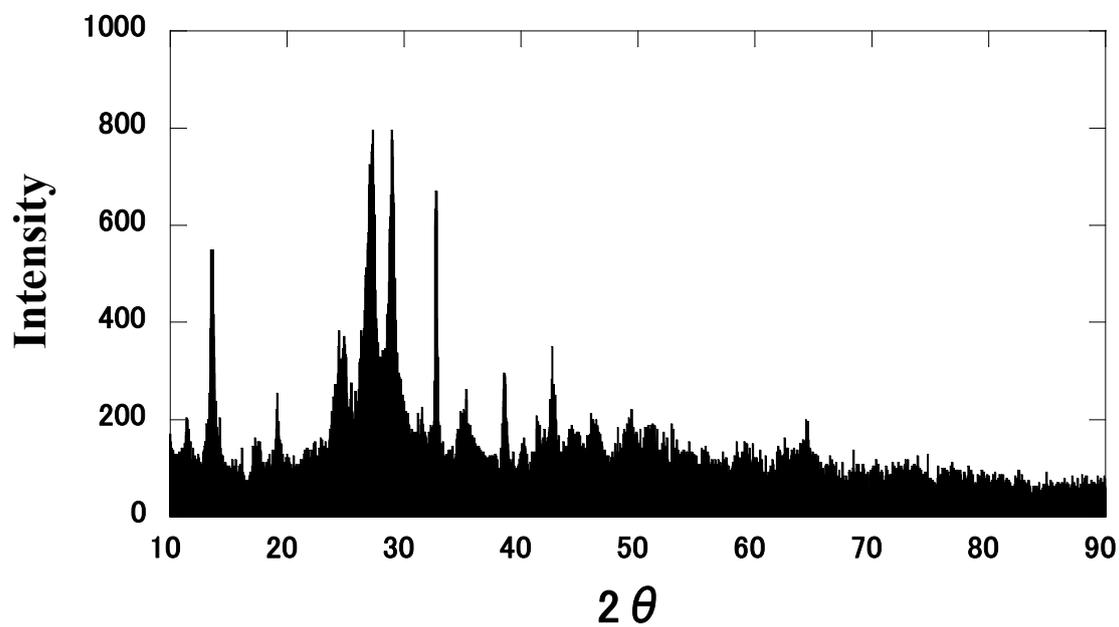


図 25 pH1.89 において  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{BaCl}_2$  を晶析剤として用いた場合の晶析物の XRD スペクトル(実験条件: $\text{NH}_4\text{Cl}$   $4.67\text{mol/dm}^3$ 、 $\text{BaCl}_2$   $0.1\text{mol/dm}^3$ 、温度  $50^\circ\text{C}$ )

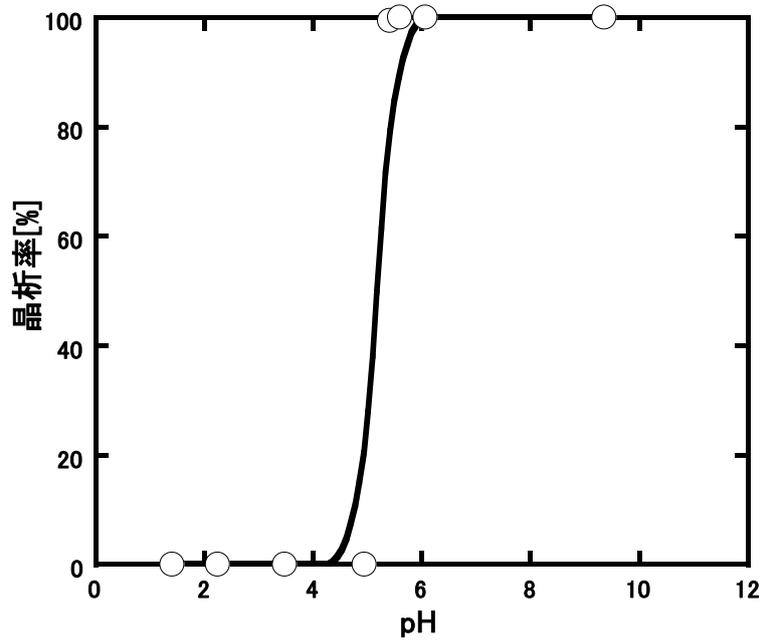


図 26  $\text{CaCl}_2$   $0.1\text{mol/dm}^3$  を晶析剤として用いた場合の Mo の晶析率と pH の関係(25°C)

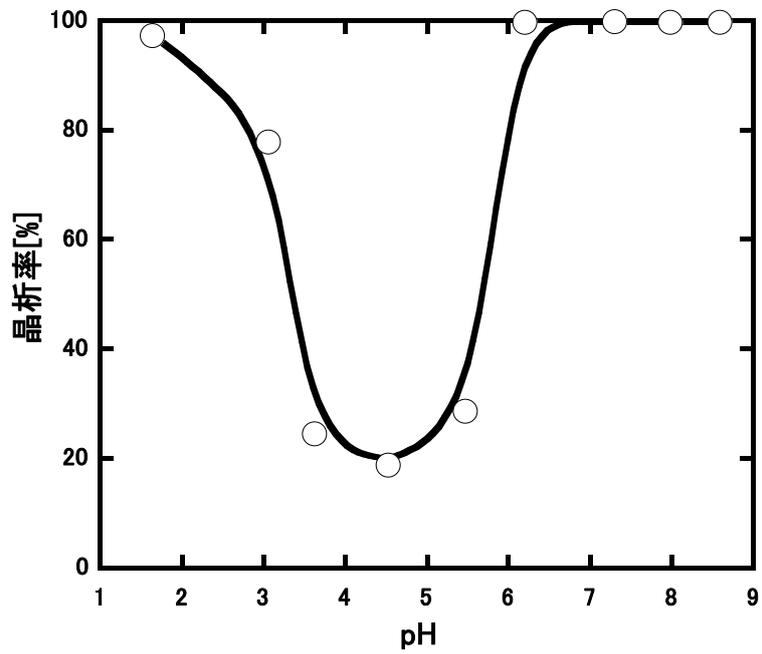


図 27  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{CaCl}_2$  を晶析剤として用いた場合のモリブデンの晶析率と pH の関係  
 (実験条件 :  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $4.67\text{mol/dm}^3$ 、 $\text{CaCl}_2$   $0.1\text{mol/dm}^3$ 、温度  $25^\circ\text{C}$ )

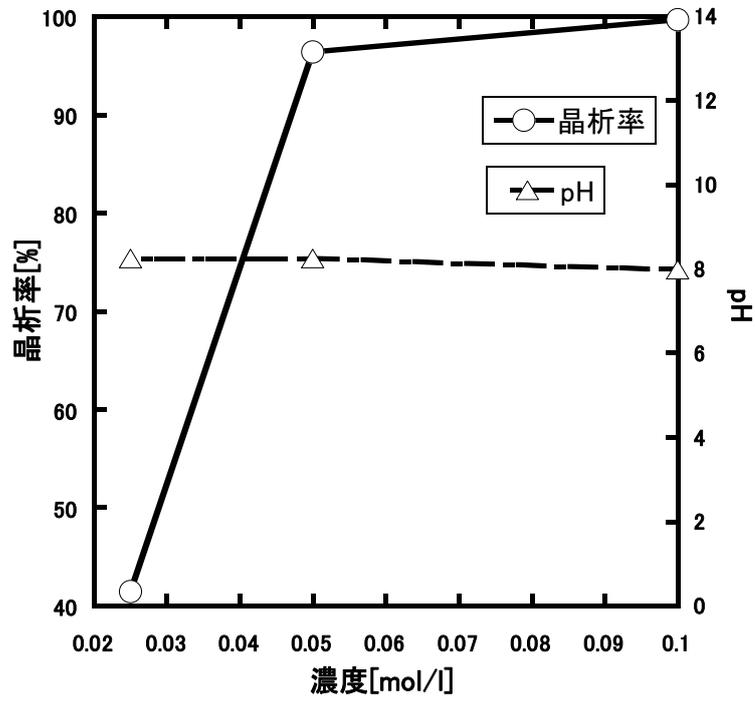


図 28 初期 pH8.25 において  $\text{CaCl}_2$  の濃度が Mo の晶析率に与える影響  
 (実験条件 :  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $4.67\text{mol/dm}^3$ 、温度  $25^\circ\text{C}$ )

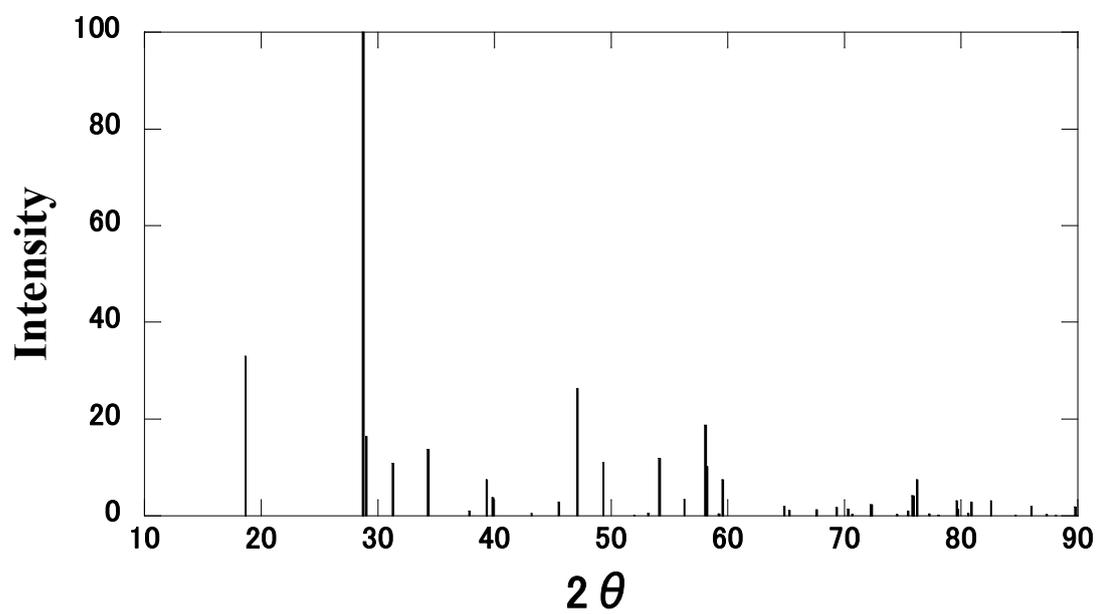


図 29 CaMoO<sub>4</sub>(Calcium Molybdenum Oxide)の XRD パターン

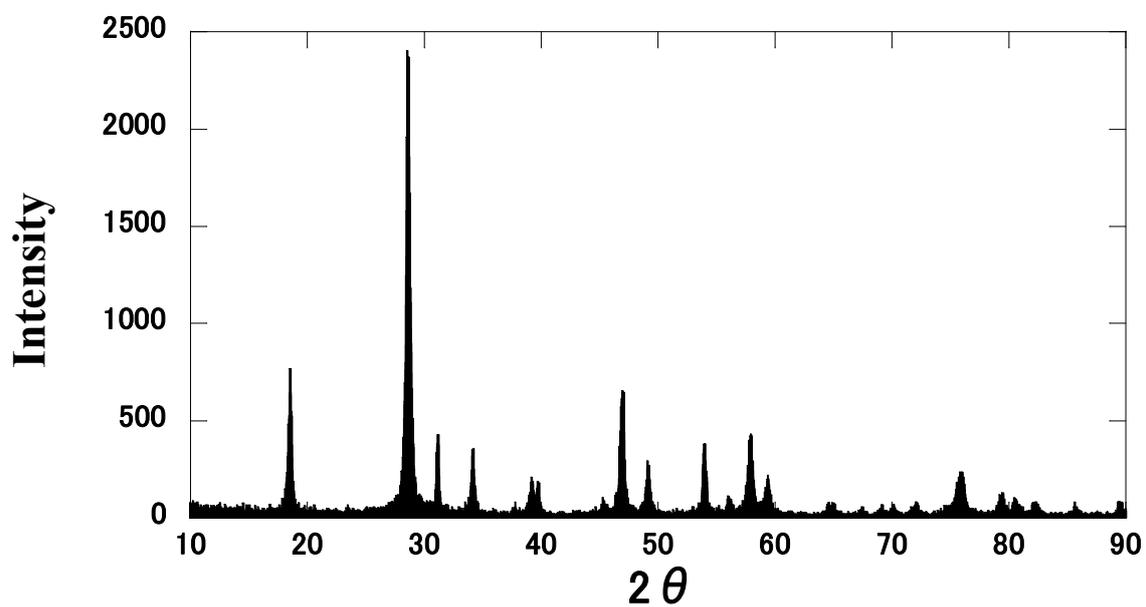


図 30 pH9.35 において  $\text{CaCl}_2$  を晶析剤として用いた場合の晶析物の XRD スペクトル(実験条件 :  $\text{CaCl}_2$   $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、温度  $25^\circ\text{C}$ )

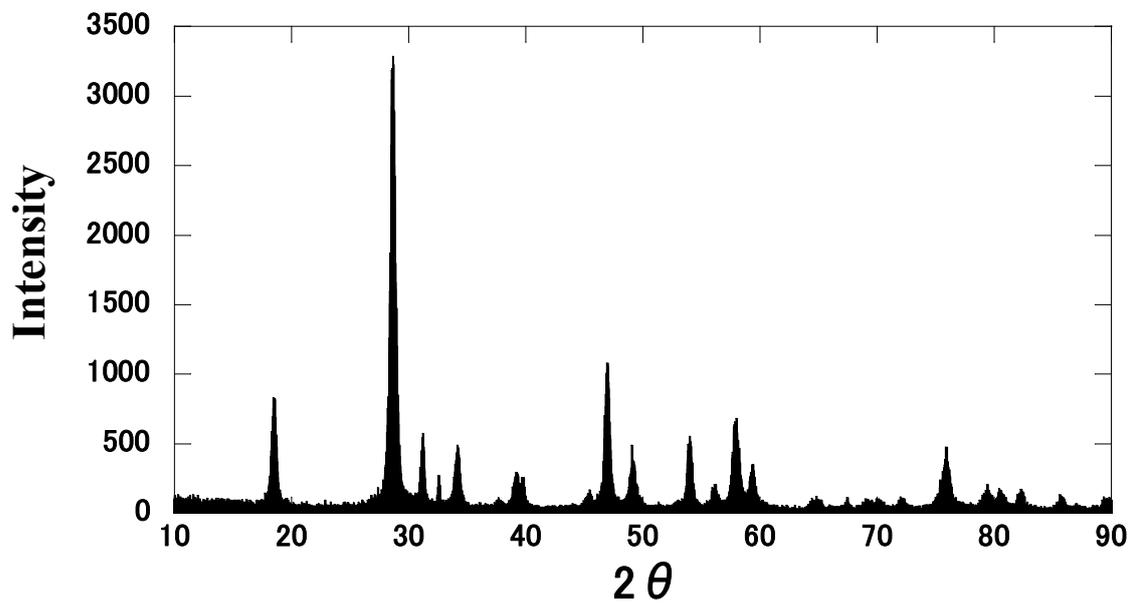


図 31 pH8.59 において  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{CaCl}_2$  を晶析剤として用いた場合の晶析物の XRD スペクトル(実験条件 :  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $4.67\text{mol}/\text{dm}^3$ 、 $\text{CaCl}_2$   $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 、温度  $25^\circ\text{C}$ )

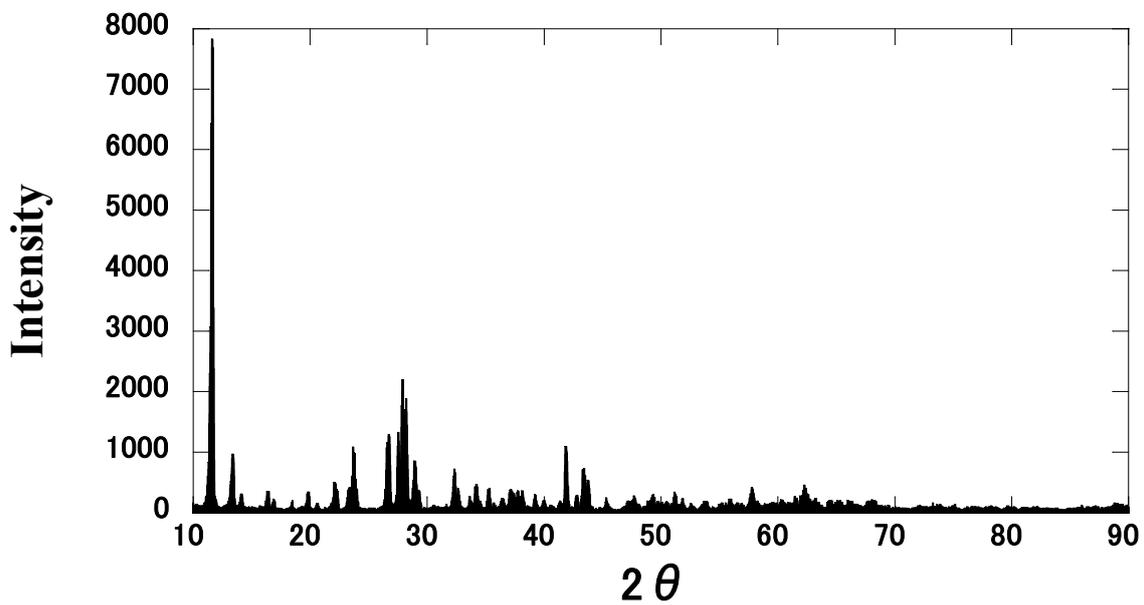


図 32 pH1.64 において  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{CaCl}_2$  を晶析剤として用いた場合の晶析物の XRD スペクトル(実験条件 :  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $4.67\text{mol/dm}^3$ 、 $\text{CaCl}_2$   $0.1\text{mol/dm}^3$ 、温度  $25^\circ\text{C}$ )

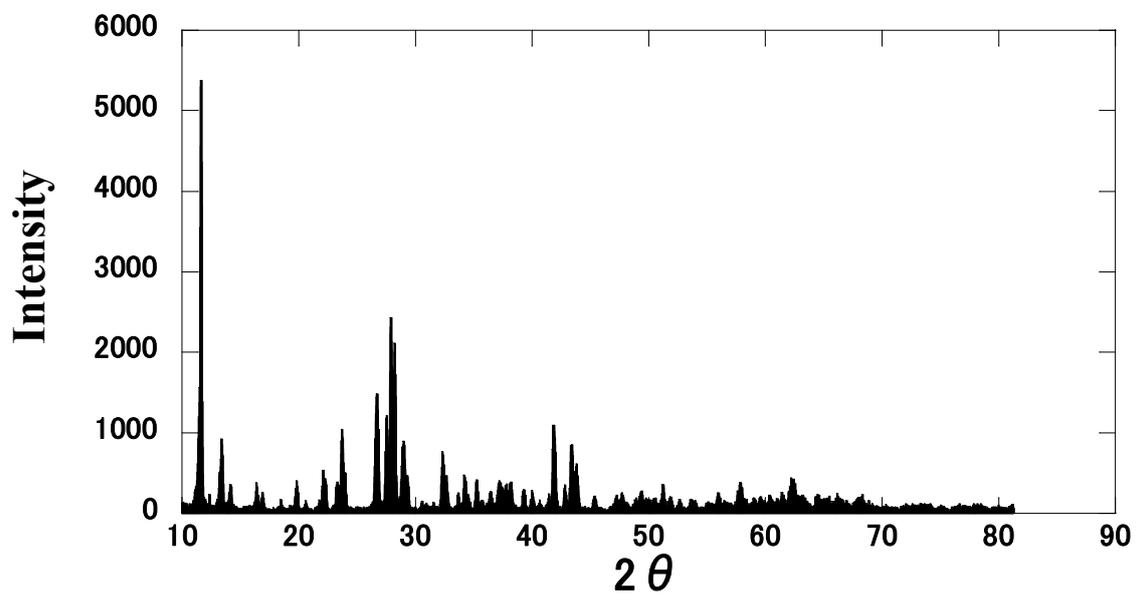


図 33 pH3.06 において  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{CaCl}_2$  を晶析剤として用いた場合の晶析物の XRD スペクトル(実験条件 :  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $4.67\text{mol/dm}^3$ 、 $\text{CaCl}_2$   $0.1\text{mol/dm}^3$ 、温度  $25^\circ\text{C}$ )

(平成23年度・研究成果)

廃自動車シュレッダーダスト (ASR) に含まれる

パラジウムの調査

## 研究の背景と目的

日本において自動車は「一家に一台」から「一人に一台」と言われるようになり、保有台数は2010年で75,361,876台<sup>1)</sup>となっている。また、販売台数についてはリーマンショック以降減少し、2008年が5,082,235台であったのに対して2009年は4,609,256台、2010年は4,956,136台となっている<sup>2)</sup>。このような状況と平行して、高騰を続ける原油価格や着実に浸透しつつある地球温暖化問題など、年を追うごとに強まる自動車の脱石油、低炭素化という社会的な要求にも鑑み、自動車メーカーはハイブリッド自動車、電気自動車、プラグイン・ハイブリッド自動車、燃料電池自動車、クリーンディーゼル自動車等の次世代型自動車の開発・販売に精力を注ぐようになってきた。

一般に、次世代型自動車には、イットリウム、ランタン、セリウムなどの希土類元素や白金、パラジウム、チタン、ホウ素、コバルト、ニッケル、ジルコニウム、チタンなど様々なレアメタルが性能向上に欠くことのできない触媒や微量添加材として使われている。しかしながら、廃棄された自動車からは鉄、アルミニウム、銅などのベースメタルがもっぱら回収・リサイクルされており、前述のレアメタルのほとんどは有価金属を回収した後に発生する廃自動車シュレッダーダスト (Automobile Shredder Residues : ASR) に含まれていると考えられる。

本研究では、レアメタルであり、かつ、貴金属の中でも白金族に分類されるパラジウムに着目し、ASR中にパラジウムがどのように分布しているかについて調査を行った。具体的には、自動車の部品において貴金属類はめっきやクラッドの材料として使用されている場合が多いことから、6 mm以下のふるい分け産物に対して走査電子顕微鏡による定性分析 (EPMA) や高周波誘導結合プラズマ発光分光装置 (ICP-AES) による定量分析を行い、ASRリサイクルのどの工程においてパラジウムがどのように賦存しているかについて調査を行った。

## 動向調査

### 1. 日本におけるASRの現状

#### 1. 1 概略

ASRとは“Automobile Shredder Residue”の略で、使用済み自動車からエアバッグ類やフロン類、ドア、エンジンなどの部品を取り外し、破碎（シュレディング）して有用金属を回収した後に残る残渣である（写真1）。日本では2005年に自動車リサイクル法が施行され、いすゞ自動車、クライスラー日本、スズキ、日産自動車、日産ディーゼル工業、ピー・エー・ジー・インポート、フォードジャパン、富士重工業、マツダ、三菱自動車工業、三菱ふそうトラック・バス、メルセデス・ベンツ日本の12社で結成されているART（Automobile shredder residue Recycling promotion Team）および本田技研工業(株)、ダイハツ工業(株)、日野自動車(株)、トヨタ自動車(株)、アウディジャパン(株)・ビー・エム・ダブリュー(株)・プジョー・ジャポン(株)・フォルクスワーゲングループジャパン(株)の8社で結成されている豊通リサイクル株式会社ASR資源化事業部（THチーム）の2チームによって引取・再資源化することが義務づけられている。表1に日本自動車工業会が公表しているASRの構成物の割合と元素分析を示す<sup>3)</sup>。樹脂、繊維、木材、紙、などの有機系物質が75%を占め、金属、ガラスなどの無機系物質は25%程度である。現在、ASRは固形燃料化、乾留、焼却、焙焼、熔融、セメント焼成などによるサーマルリサイクルによる手法で主にリサイクルされている<sup>4)</sup>。

#### 1. 2 ASRリサイクルの現状

2005年から2010年までのARTおよびTHチームが行なったASRの引取及び適正処理の実績を表2に示す。2010年のASRの引取重量は681,485 tであり、そのうちの588,150 tがASRリサイクル施設に、51,776 tが全部利用施設に投入されている。ここで、全部利用施設とは廃自動車をプレス加工したものを処理する電炉や転炉を所有する施設である。全部利用施設では図1で示すようなASRを取り扱わないが、同じ組成のプラスチックやゴムなどを処理していることから自動車リサイクル法ではASRリサイクル施設として認定されている。ASRリサイクル施設と全部利用施設から排出される廃棄物はそれぞれ37,906 tおよび3,469 tであり、それらと施設に投入されなかったASRとの合計110,673 tが埋立処分されている。

## 2. パラジウムの概要

### 2. 1 歴史と特性<sup>5)</sup>

パラジウムは1803年にイギリスのウオラストンによって発見された。パラジウムの名前の由来は、前年(1802年)に発見されて話題になっていた小惑星Pallas(古代ギリシャの都市アテネの守護女神パラス・アテネーの異名)にちなんで名づけられた。パラジウムは主に+2と+4の酸化状態をとる。パラジウムは銀白色の金属であり、銅、亜鉛、ニッケルの製錬の副産物として得られる白金族元素である。表3にパラジウムの特性を示す。

### 2. 2 鉱物組成<sup>6)</sup>

白金族に属する金属、すなわちプラチナム(Platinum:Pt)、イリジウム(Iridium:Ir)、オスミウム(Osmium:Os)、パラジウム(Palladium: Pd)、ルテニウム(Ruthenium: Ru)、ロジウム(Rhodium: Rh)を主とする鉱物は、白金族相互の合金からなる鉱物と、硫化物・ヒ化物などの鉱物に大別される。前者は主として超塩基性岩中に分散して含有されていた鉱物粒が、風化作用で二次的に集積して形成された漂砂鉱床中に、クロム鉄鉱、カンラン石、輝石、磁鉄鉱などとともに産し、後者は塩基性貫入岩に成因的に関係ある銅ニッケル硫化鉱床中に産出する。表4にパラジウムを含む個物の名称と組成を示す。

### 2. 3 需給状況<sup>7)</sup>

パラジウムは、鉱山においてプラチナに付随して採れる。産地はプラチナと同様に偏在しており、ロシア、南アフリカ、アメリカ合衆国、カナダで世界全体の100%近くを占める。ロシアは大量のパラジウム在庫を保有していると推測され、ロシアの生産や販売の動向が日本のみならず全世界の供給に影響を与えている。わが国では供給の大部分を輸入に依存しており、そのうち、ロシア、南アフリカの2カ国で3分の2を占めている。パラジウムは国内ではプラチナと同様にニッケルや銅の精錬工程において、副産物として採取される。陽極スライムとして白金族金属(PGM)が濃縮され、化学的方法でパラジウムが分離生産されるが、生産量の統計上十分に把握されていない。表5にパラジウムの需給の推移を示す。

### 2. 4 用途<sup>8)</sup>

パラジウムは触媒として工業的には自動車の排気ガス浄化用の触媒(三元触媒)やエチレンからのアセトアルデヒドの合成(ワッカー酸化)に用いる触媒など、様々な反応の触媒として使われている。1979年に鈴木章・北海道大学教授(当時)によって発見された、パラジウムを触媒とするホウ素化合物とハロ

ゲン化合物のカップリング反応は「鈴木カップリング反応」として、工業的にも多く用いられている。また、パラジウムは加工のしやすさから電子部品の材料や歯科治療に使われる合金として使われている。なお、自分の体積の900倍以上の水素を吸収するため、水素吸蔵合金としても利用されている。

## 2. 5 白金族金属のリサイクル状況<sup>9)</sup>

自動車用触媒のリサイクルについては、廃車の際にコンバータを取り外し、切断して中の触媒を取り出し、リサイクル業者に持ち込まれている。2009年の自動車リサイクル法に基づく解体引取台数は3,712千台であり、2008年比わずかに(0.6%)増加した。触媒資源化協会の統計によれば、同協会会員企業が回収した廃触媒は、廃自動車触媒が2,228 t、自動車触媒以外(接触改質触媒、水素化触媒など)は1,991 tであった。パソコン、サーバー、電話交換機、携帯電話等の基板には銅、金、銀、パラジウム、プラチナ等の有価金属が比較的多量に含まれている。触媒資源化協会統計によれば、同協会会員企業が回収した電子基板等が907 t、その他歯科合金、宝飾品、写真感光剤、その他がおよそ72,500 tであった。廃自動車の基板は統計がなく、処理の実態は不明である。信頼性確保の観点から、自動車に使用されるエンジン制御、ハイブリッド制御など各種基板にはかなりの貴金属が含有されているものと見られ、これらの回収、リサイクルが課題と考えられる。

### 3. 貴金属を材料としたメッキとクラッド<sup>10)</sup>

#### 3. 1 メッキ

貴金属メッキとは、製品の素地を金や銀などの貴金属で覆う表面被覆技術の一つである。主な目的は、①装飾品や工芸品などの外観を美しくする、②さびや摩耗から表面を保護する、③電気の通電性などの機能性を改善する、などがある。貴金属メッキの方法には、電気メッキ法、化学メッキ法（無電解メッキ法）、乾式メッキ法、アマルガムメッキ法、塗布メッキ法、電鍍メッキ法、熔融メッキ法、溶射メッキ法、金液メッキ法などがあり、素地の物理的性質（導電性の有無など）や、メッキ膜の特性（厚さ、硬さなど）、製造コストなどから、それぞれの使用目的に適したメッキ方法がとられる。表6に代表的な貴金属メッキ薬品と用途を示す。

#### 3. 2 クラッド（複合）

クラッドとは、2種類以上の金属をそれぞれの特徴を活かすために接合することをいう。貴金属材料は他の金属材料と比較して化学的に安定であるなど優れた特性から、装飾品や電気・電子部品などに使用されているが、価格が高いという経済面や機械的な強度が小さいことなどが欠点となる。そこで、貴金属と他の金属をクラッド化することにより価格を抑えて相互の金属の特徴を活かすことが可能となる。クラッド材の製法には、熱間圧接法、冷間圧接法、爆発圧接法、ろう接法、拡散接合法、液相接合法、摩擦圧接法、熱間・温間・冷間押し出し法、高周波抵抗溶接法、超音波圧接法などがある。表7にクラッド接点材料の形状と組合せを示す。

## 実験結果および考察

### 1. 対象としたASR

調査は九州メタル産業株式会社の廃自動車処理工程で発生しているASRを対象とした。

同社では1975年12月から操業を開始しており、2000馬力のリンデマン社製シュレッター破砕機により年間年間約84,000トンの廃自動車等の金属含有廃棄物を処理している。主要な選別装置としては、Air Jetセパレータ、Jig選別機、重液選別機などの比重選別機と磁力選別機、渦電流選別機などの磁気選別機がある。図1に同社の有価金属回収工程を示す。本工程により、年間約60,000 tの鉄スクラップ、960 tのアルミニウム、120 tの銅・真鍮とステンレス、360 tのミックスメタルを回収している。ASRはリンデマンシュレッターのダスト、Air Jetセパレータの浮上物、手選、ECHO粗粒メタルジグの浮上物、渦電流選別機の非飛翔物で構成されており、年間約22,440 t発生している。

同社で発生したASRに対しては3つの乾式空気選別機からなるASR処理プラントによってさらに減量・資源化が行なわれる。そのフローを図2に示す。ジグザク空気選別機は図3に示すように立型をしており、-100mmのASRを浮上物（軽質物：写真2(a)）と沈下物（重質物：写真2(b)）に分けている。沈下物は孔径35mmのトロンメルスクリーンによりふるい分けられ、+35mm産物は磁力選別機、高磁力選別機、渦電流選別機により鉄、ステンレス、アルミニウムが回収される。-35mm産物は図4に示す箱型空気選別機により浮上物（軽質物）と沈下物（重質物）に分けられる。

箱型空気選別機はシロッコファンを用いて内部で空気を循環させる仕組みになっており、排気がないことからサイクロンを必要としない空気選別機である。沈下産物は振動スクリーンにより+15mm産物および+6mm産物がふるい分けられ、それぞれメタルソータ工程と流動床式乾式比重選別工程に送られ、-2mm産物からはエアテーブル選別により銅線が回収されている。

エアテーブル選別機の選別原理を図5に示す。本選別機では主に比重と摩擦抵抗を利用して選別が行われる。まず、デッキ上に投入された産物は、デッキ下から吹き上げる風によって、低比重の物は浮き、高比重の物はデッキと接触を保つ。この時デッキ上ではエンドスロープに沿う振動が起きている。これによりデッキと接触している高比重物にはデッキの振動により慣性力が働き、エンドスロープ上側へ移動する。上昇流によって浮いている低比重物は、エンドスロープの傾きが作られていることでエンドスロープ下側へと流れ落ちる。エアテーブル選別機は送風ファンの周波数、サイドスロープ角度、デッキの振動数を変化させることによって、様々な条件下で選別を行うことが可能である。

## 2. 調査を行ったASR産物

自動車に使用されているパラジウムは排気ガスを処理する触媒または電子部品に含まれている。通常、触媒はマフラー内にあることから、廃自動車をシュレッダー処理する前に手で取り外されている。よって、ASRに存在するパラジウムは主に電子部品由来であると考えられる。即ち、パラジウムは微細な状態で賦存していると予測されることから、空気選別では浮上物に、ふるい分けではふるい下産物に濃縮されていると推察される。そこで、**図2**にあるASR処理プラントのジグザグ空気選別機の浮上物（試料A）、箱型空気選別機の浮上物（試料B）、および箱型空気選別の沈下物を2 mm幅のスリットでふるい分けたふるい下産物（試料C）に対してパラジウムの賦存状況を調査した。

## 3. 試料採取および分析

各ASR産物からの試料採取状況をそれぞれ**写真3**から**写真5**に示す。採取された試料は2 mmおよび1 mmでふるい分けを行い、-2+1 mm産物および-1 mm産物を調整した。各試料の粒度分布を**表8**に示す。-1 mm産物については高周波誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES：Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy）により定量分析を行った。分析は、試料を500 °Cで1時間熱処理した後に酸で溶解し、溶解液をICP-AESで分析した。

## 4. 結果および考察

各試料の-1 mm産物における貴金属の含有割合を**表9**に示す。金（Au）は各試料に5~10 ppm含まれており、ASR産物の違いによる含有割合の変化はあまり見られなかった。銀（Ag）は試料Aに27 ppm、試料Bに43 ppm、試料Cに102 ppm含まれていた。パラジウムについては各試料中にはほとんど含まれていなかった。パラジウムは**表7**にあるように銅（Cu）やニッケル（Ni）を母材としメッキまたは複合化されている場合がある。そこで、金属片が多く見られる試料Cの+2 mm産物から32個の金属片を任意に抽出し、EPMA（Electron Probe Micro Analyzer：走査電子顕微鏡）による同定分析を行った。その結果、金を含む金属片が8個（**写真6**）、銀およびパラジウムを含む金属片がそれぞれ1個および2個（**写真7**）確認された。さらに**写真6**のサンプル①、**写真7**のサンプル⑨およびサンプル⑩についてはEPMAの印加電圧を変化させて表面の状態を調べた。その結果、サンプル①ではニッケル、銅、亜鉛の合金の上に金の層があり、サンプル⑨ではサンプル①よりもさらに厚い銀の層があることが分かった。また、サンプル⑩ではニッケルと銅の合金の上にパラジウムと金の合金の層があることが分かった。

## 結論

本研究では北九州市にある九州メタル産業株式会社のASR処理プラントで発生しているASRに含まれるパラジウムの調査を行った。具体的には、ASR処理プラントのジグザグ空気選別機の浮上物、箱型空気選別機の浮上物、および箱型空気選別の沈下物を2 mm幅のスリットでふるい分けしたふるい下産物に対してパラジウムの賦存状況を調査した。ICP-AESによる定量分析の結果、各産物の-1 mm産物にパラジウムはほとんど含まれていなかったが、箱型空気選別の沈下産物の+2mm産物をEPMAで分析した結果、パラジウムを含む金属片が存在することが分かった。これらのことから、ASRからパラジウムを回収には空気選別等の比重選別とふるい分け等の分級を組み合わせることが有効であると考えられる。

## 謝 辞

本研究にご協力頂いた九州メタル産業株式会社 権藤正信氏、北九州市立大学国際環境工学部 大矢仁史氏、DOWAエコシステム株式会社 渡邊亮栄氏に感謝の意を表します。

## 引用文献

- 1) (社) 日本自動車工業会：日本の自動車工業2011, p. 12-13, 2011
- 2) 同上, p. 8-9, 2011
- 3) 飯田修司：日本自動車工業会における自動車シュレッダーダストのバッチ式乾留ガス化技術の開発, 自動車研究, Vol. 20, No. 12, p. 50, 1998
- 4) 古山隆：環境資源工学会シンポジウム「リサイクル設計と分離精製技術」第18回：ASRリサイクルのための高効率化のための分離精製技術資料集, p. 9-12, 2009
- 5) 桜井弘：元素111の新知识 第2版, 豊国出版株式会社, p.218-219, 2009
- 6) 冨田堅二：工業原料鉍物選鉍便覧, 共立出版株式会社, p. 314, 1966
- 7) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉍物資源機構金属企画調査部：鉍物資源マテリアルフロー2010「22白金族 (PGM)」, p. 244-253, 2011
- 8) 山口潤一郎：図解入門よくわかる最新元素の基本と仕組み, 株式会社秀和システム, p. 165-167, 2007
- 9) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉍物資源機構金属企画調査部：鉍物資源マテリアルフロー2010「22白金族 (PGM)」, p. 257-259, 2011
- 10) 山本博信：貴金属のはなし, 技報堂出版株式会社, p. 157-163, 1992



写真1 ASRの写真



(a)



(b)

写真2 ジグザグ空気選別機の回収産物 (a : 浮上物、b : 沈下物)



写真3 ジグザグ空気選別機浮上産物の採取状況



写真 4 箱型空気選別機浮上産物の採取状況



写真 5 箱型空気選別機沈下物の-2mm産物の採取状況

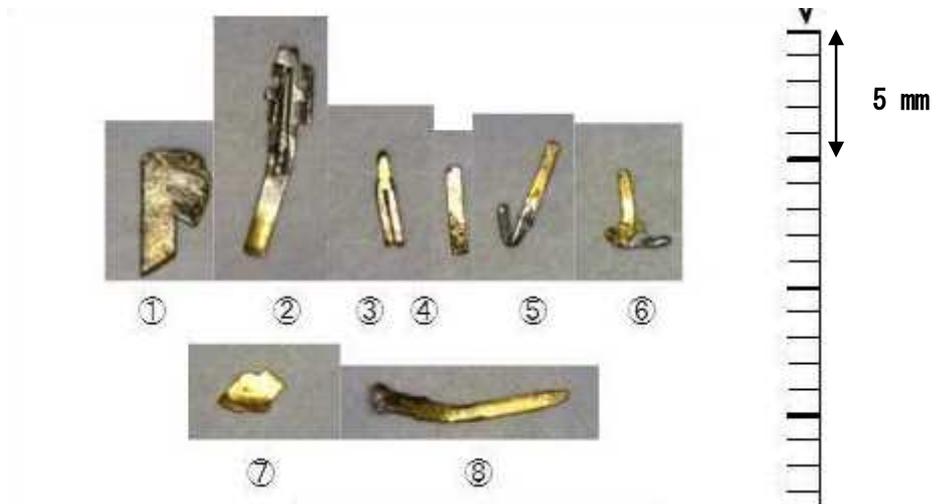


写真6 EPMAで判明した金含有金属片

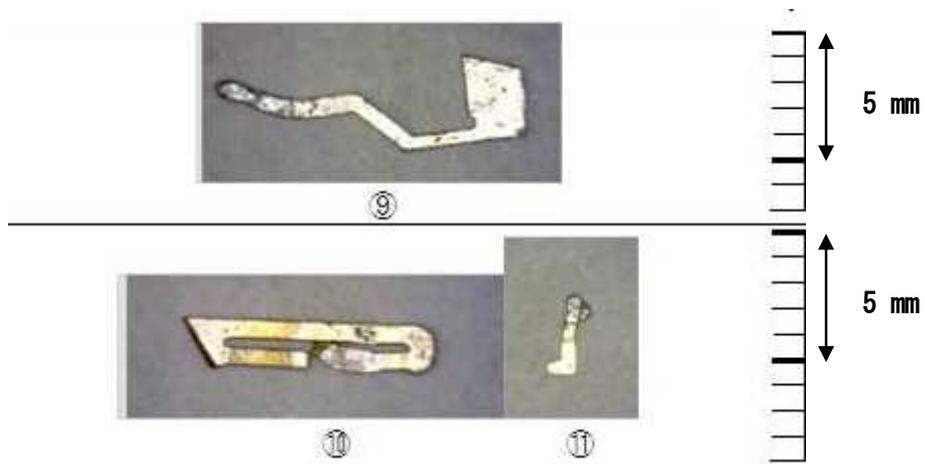


写真7 EPMAで判明した銀（上）およびパラジウム（下）含有金属片

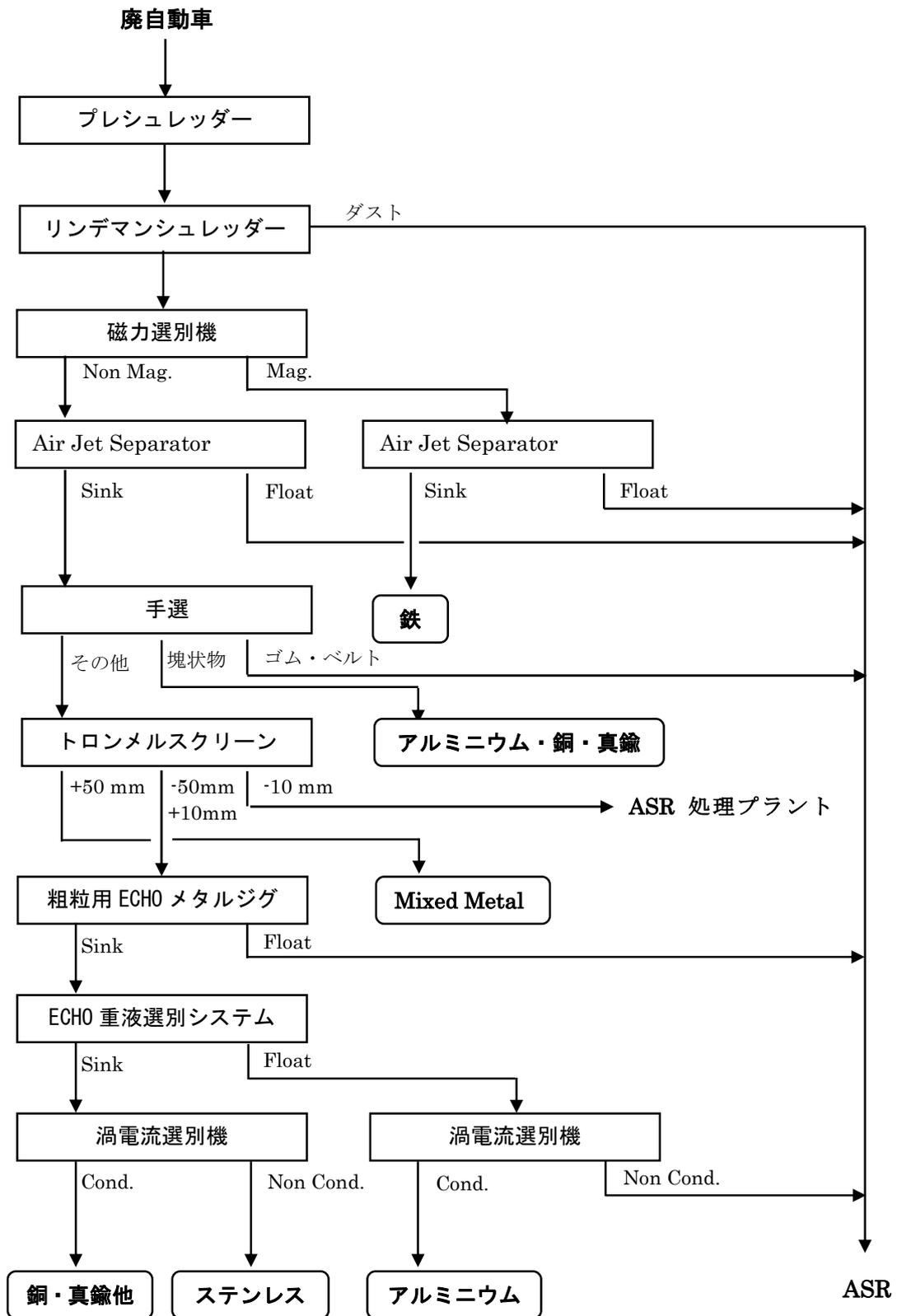


図1 九州メタル産業株式会社の有価金属回収工程

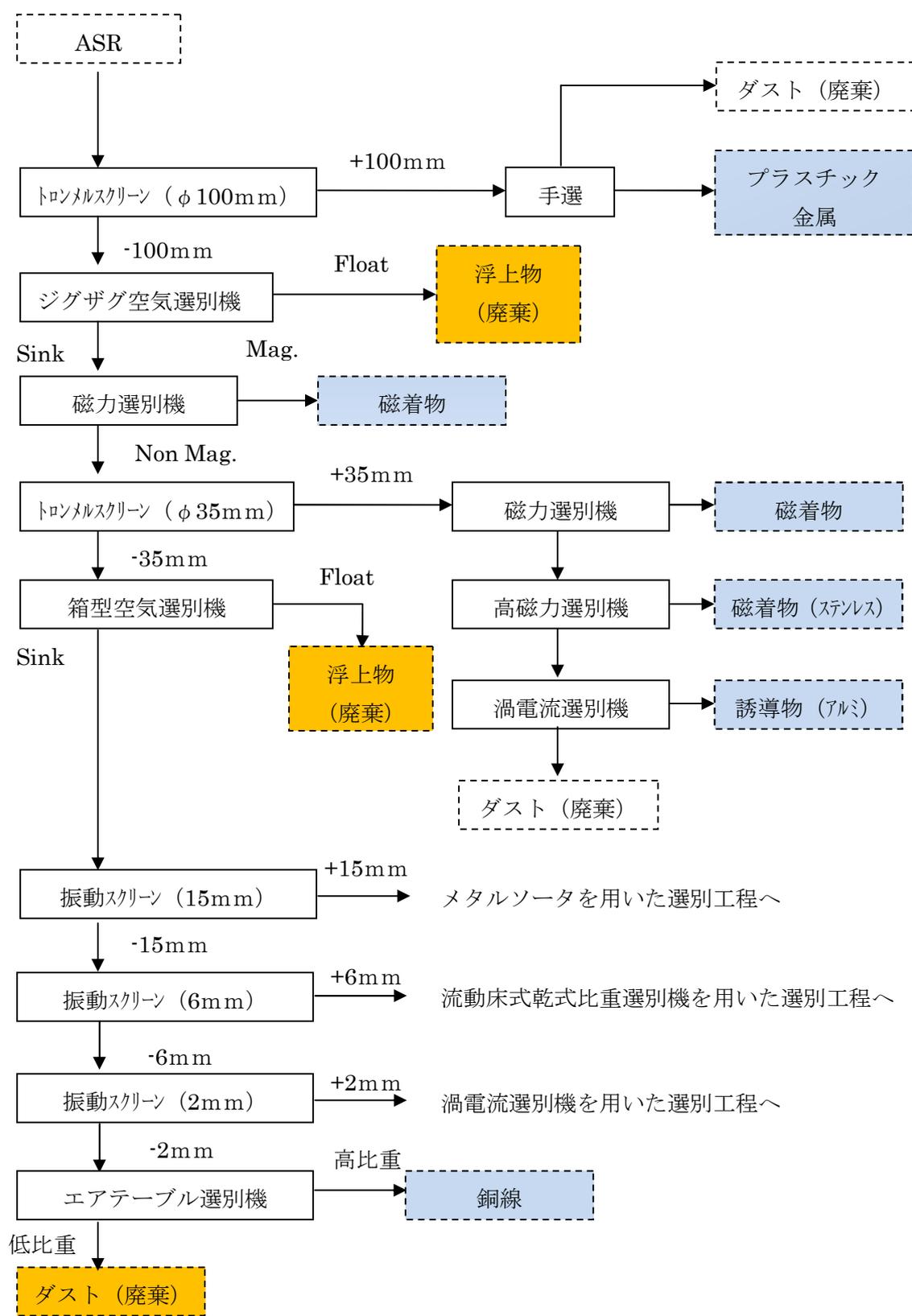


図2 九州メタル産業(株)ASR処理プラントの工程

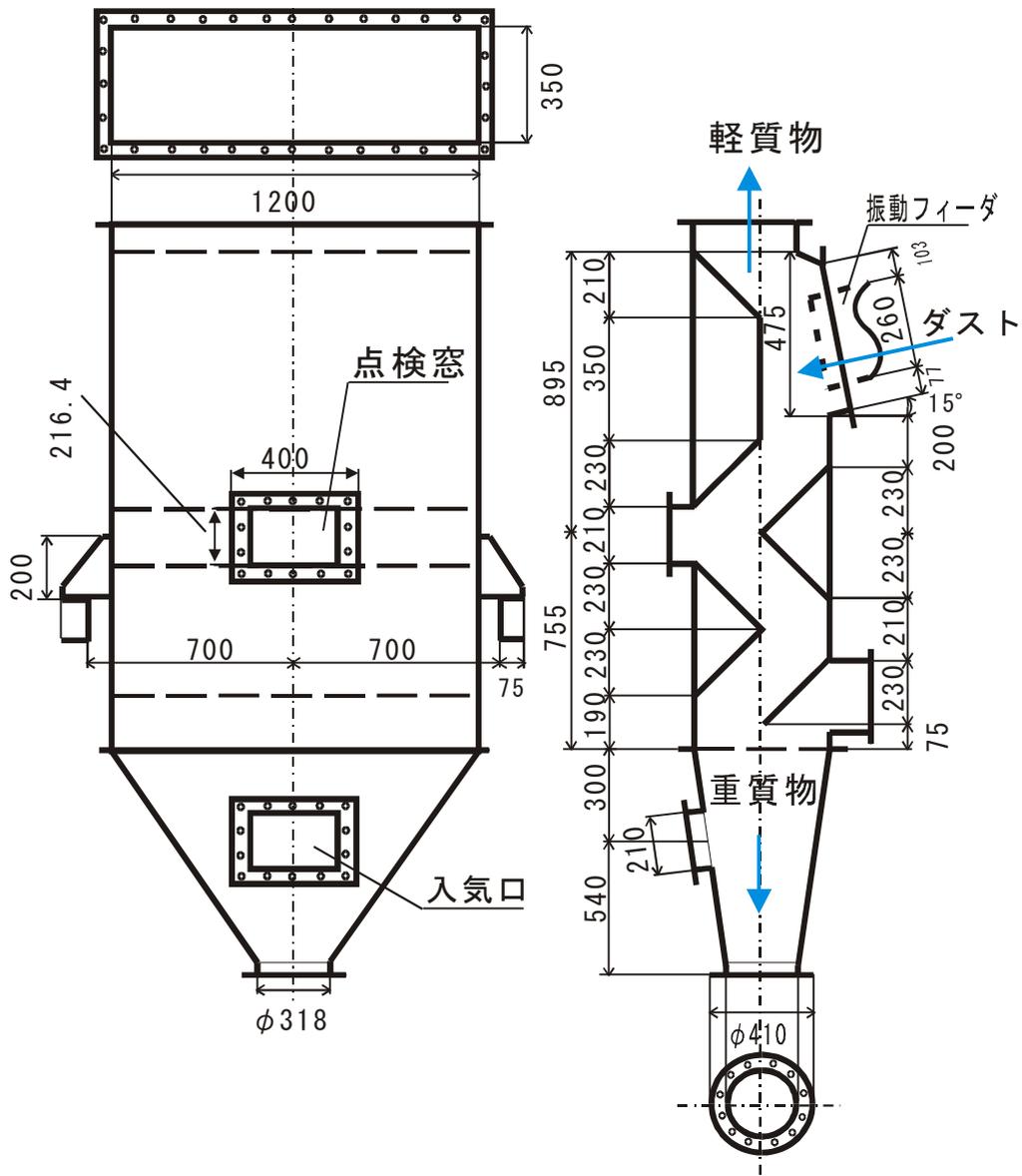


図3 立型ジグザグ空気選別機の模式図

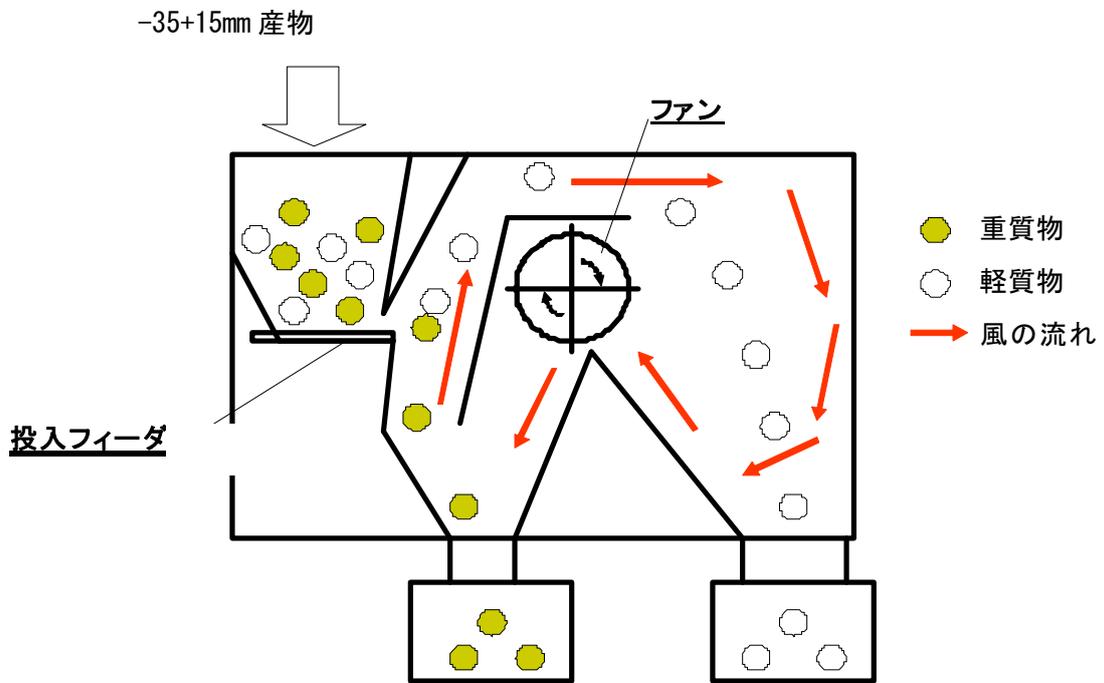


図4 箱型空気選別機の模式図

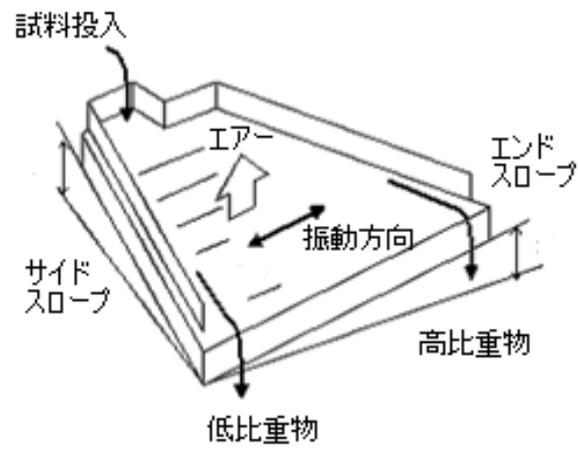
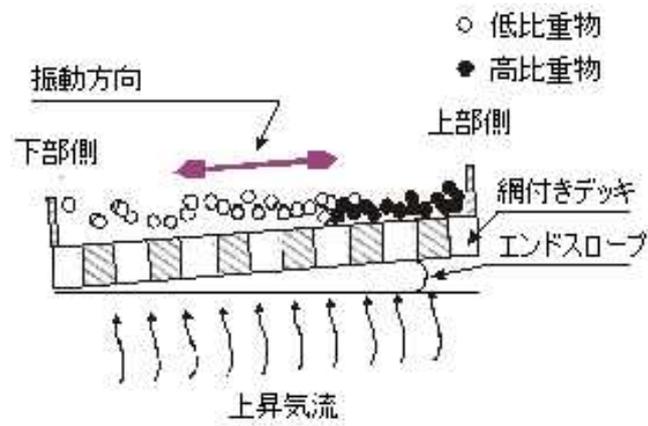


図5 エアテーブル選別機の選別原理

表1 ASRの構成物および元素の割合

構成物	割合 (%)	元素	割合 (%)
樹脂	33	有機物	60
ウレタン	16	Fe	6
繊維	15	Cu	3
ゴム	7	Al	1
木材	3	Si	7
紙	2	Ca	5
鉄	8	Na	2
非鉄金属	4	Cl	4
ワイヤーハーネス	5	その他 (無機物)	12
ガラス	7		
合計	100	合計	100

出典：日本自動車工業会における自動車シュレッダーダストのバッチ式乾留ガス化技術の開発（飯田修司），p. 50（1998）を元に作成

表2 日本におけるASRリサイクルの実績（単位：トン）

年度	2005	2006	2007	2008	2009	2010
ASR引取重量	480,463	597,974	643,322	644,175	694,567	681,485
ASRリサイクル施設への投入量	289,519	394,353	457,545	511,356	573,651	588,150
ASRリサイクル施設からの廃棄物量	40,585	47,964	43,573	57,618	54,631	51,776
全部利用施設への投入量	50,825	71,949	59,018	47,952	45,417	37,906
全部利用施設からの廃棄物量	928	3,650	745	685	2,289	3,469
埋立処分量	181,632	183,286	171,077	143,170	132,419	110,673

出典：ARTおよびTHチームがホームページで掲載しているASR再資源化等の実施状況を元に作成

表3 パラジウムの特性

名称, 記号, 番号	パラジウム, Pd, 46
原子量	106.42
電子配置	[Kr] 4d10
密度 (室温付近)	12.023 g·cm <sup>-3</sup>
融点	1552 °C
沸点	3140 °C
地殻濃度 (クラーク数)	0.0006 ppm

出典：元素111の新知識第2版（桜井弘），p218（2009）を元に作成

表4 パラジウムを含む鉱物の名称と組成 (%)

鉱物名	元素						
	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	その他
Iridosmine	7 ~ 15	0~6	0~2	29 ~ 39	43 ~ 55	0~4	Ee~7
Ruthenosmiridium	21	0~1	0~1	37 ~ 39	38 ~ 39	0~2	
Palladium-Platinum			51			49	
Platinum	4	6	0.4	23	17	49	
Cooperite, PtS			0~4			80 ~ 85.9	S 14.1
Stibiopalladium, Pd <sub>3</sub> Sb			~70				Sb~28
Braggite, (Pt <sub>2</sub> , Pd, Ni)S <sub>4</sub>			18 ~ 20			59~60	Ni ~ 2.8

出典：工業原料鉱物選鉱便覧（富田堅二），p.314（1966）を元に作成

表5 パラジウムの需給の推移（単位：純分 t）

年		2005	2006	2007	2008	2009
供給	南アフリカ	81	86	86	76	74
	ロシア	144	122	141	114	113
	北米	28	31	31	28	23
	その他	8	8	9	10	11
	合計	262	247	267	227	221
	触媒回収	31	38	48	50	45
	再計	281	285	315	278	265
需要	欧州	45	44	53	56	60
	日本	51	49	49	51	41
	北米	77	67	71	60	52
	中国	55	47	46	45	49
	その他	31	38	42	47	41
	合計	246	245	261	258	242

出典：鉱物資源マテリアルフロー2010「22白金族（PGM）」（独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構金属企画調査部）， p. 247（2011）を元に作成

表6 代表的な貴金属メッキ薬品と用途

種 類	薬 品 名 (塩)	用 途
金 め っ き	シアン化金カリウム	装飾品, 電気・電子部品
	塩化金酸	酸性金めっき, 化学めっき, 陶器, ガラス
銀 め っ き	シアン化銀カリウム	装飾品, 食器, 電気・電子部品
	硝酸銀	鏡
ロジウムめっき	硫酸ロジウム	装飾品, 電気・電子部品
	塩化ロジウム	陶器, ガラス
	リン酸ロジウム	装飾品, 反射鏡
白 金 め っ き	ジニトリトアンミノ白金	装飾品, 電気・電子部品, 電極
	亜硝酸白金カリ	
	塩化白金酸ナトリウム	
パラジウムめっき	ジアンミノ塩化パラジウム	装飾品, 電気・電子部品
	ジアンミノ亜硝酸パラジウム	
	塩化パラジウムナトリウム	
ルテニウムめっき	塩化ルテニウム	電気部品

出典：貴金属のはなし（山本博信）， p.160（1992）

表7 クラッド接点材料の形状と組合せ

名 称	断 面 形 状	材 質
インレイ		<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Au, Au-Ag, Au-Pd, Ag-Pd</li> <li>▨ Ag, Ag-Ni, Ag-Pd, Ag-Cd</li> <li>Ag-CdO, Au-Pt-Pd-Me</li> <li>□ Cu, PBS, BS, MSS</li> </ul>
オーバーレイ		<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Au, Au-Ag, Au-Pt-Pd-Me</li> <li>▨ Ag, Ag-Ni, Ag-CdO, Ag-</li> <li>Cu, Pt-Ir, Ru-Pd, Ag-Pd</li> <li>□ Ag-Pd, Ag, Pu-Pd, Agロウ</li> <li>Cu, Cu-Ni, BS, PBS, SUS</li> </ul>
スルーレイ エッジレイ		<ul style="list-style-type: none"> <li>▨ Ag, Ag-CdO, Ag-Ni</li> <li>□ Cu, BS, PBS, Cu-Ni</li> </ul>
トップレイ		<ul style="list-style-type: none"> <li>▨ Ag, Ag-Ni, Ag-CdO</li> <li>□ PBS, NSS, Cu-Ni</li> </ul>
ワイヤー クラッド 丸型		<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Au, Au-Ag, Au-Pd,</li> <li>Au-Pt-Pd-Me, Au-Cu-Ni</li> <li>▨ Ag, Ag-Ni, Ag-Pd, Ag-CdO</li> <li>□ Cu, Cu-Ni, BS, NSS</li> </ul>
角型		<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Au, Au-Ag</li> <li>▨ Ag, Ag-Ni, Ag-Pd, Ag-</li> <li>CdO</li> <li>□ Cu, Cu-Ni, NSS</li> </ul>
シーム溶接材		<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Au, Au-Ag, Ag-Pd</li> <li>▨ Ag, Ag-Pd, Ag-Cd, Ag-Ni</li> <li>□ Cu-Ni, NSS</li> </ul>
クラッド リベット接点		<ul style="list-style-type: none"> <li>▨ Ag, Ag-Ni, Au-Ag, PGS</li> <li>□ Cu, Cu-Ni</li> </ul>

出典：貴金属のはなし（山本博信）， p.162（1992）

表8 採取された試料の粒度分布

試料名	重量 (%)			
	+2mm	-2+1mm	-1mm	Total
試料A	68.5	5.6	25.9	100.0
試料B	89.3	6.2	4.5	100.0
試料C	36.3	47.2	16.6	100.0

表9 各試料の-1 mm産物における貴金属の含有量 (ppm)

試料名	Au	Ag	Pd
試料A	10	27	<1
試料B	5	43	<1
試料C	7	102	<1

表10 EPMAの印加電圧を変化させた場合の各種元素の割合 (Atom %)

サンプル① (Au)				
元素	電圧 (kV)			
	10	15	20	25
Fe				
Ni		69.1	83.1	71.0
Cu		5.1	2.2	2.6
Zn			0.9	1.0
Pd				
Ag				
Au	35.3	5.9	1.3	2.5
サンプル⑨ (Ag)				
元素	電圧 (kV)			
	10	15	20	25
Fe		0.6	1.8	0.4
Ni				0.4
Cu		1.3	1.9	1.1
Zn				0.7
Pd				
Ag	46.9	38.1	19.8	45.9
Au				
サンプル⑩ (Pd)				
元素	電圧 (kV)			
	10	15	20	25
Fe				
Ni		43.4	62.4	62.8
Cu		2.8	2.4	3
Zn				
Pd	21.3	5.3	3.6	3.0
Ag				
Au	1.8	0.4	0.3	0.2

## 研究成果

## 1. 論文発表

大村友希, 河合秀将, 村山憲弘, 芝田隼次: パソコン用リチウムイオン電池の組成の解析, 日本金属学会誌, Journal of The Japan Institute of Metals, Vol. 74, No. 10, p. 677-681 (2010)

芝田隼次, 村山憲弘: リチウムイオン二次電池のリサイクル技術, 工業調査会, 化学装置, 第52巻, 第8号, p. 25-31 (2010)

芝田隼次: レアメタルリサイクルの動向, 科学と工業, 84 (8), p. 309-318 (2010)

新苗正和, 鈴木祐麻, 中村友紀, 芝田隼次: 溶媒抽出法による塩化物系および硫酸塩系溶液からのコバルトおよびリチウムの分離, 環境資源工学, 第57巻, 第4号, p. 141-145 (2010)

芝田隼次: 日米レアアースラウンドテーブルについて, マテリアルステージ, 2011, Feb. p. 5-7 (2011)

Yuki OMURA, Hidemasa KAWAI, Kenichi HORAI, Norihiro MURAYAMA and Junji SHIBATA: Analysis of composition of cylindrical lithium ion battery by crushing and classification, Science and Technology Reports of Kansai University, No. 53, p. 83-90 (2011)

芝田隼次, 村山憲弘, 新苗正和, 古山隆: 超硬工具材料粉体からのタングステンとコバルトの環境調和型分離回収に関する研究, 日本金属学会誌, 75, (11), 613-619 (2011)

古屋仲茂樹, 蓬萊賢一, 河合秀将, 加藤彰悟, 芝田隼次, 村山憲弘, 大木達也, 増田康次: 使用済みリチウムイオン電池焼成物の選択破碎・物理選別特性に関する実験的検討, Journal of MMIJ, 掲載決定 (2012)

小関亨, 村山憲弘, 芝田隼次: 石油脱硫廃触媒からのレアメタルの環境調和型分離回収プロセスの開発, 化学工学論文集, 投稿中 (2012)

## 2. 学会発表

Takuya KUMAGAI, Hiroaki FUKUSAKI, Norihiro MURAYAMA, Junji SHIBATA, Kohei KAWAKITA, Yukinori ABE and Ryoji ICHIMURA, Recovery of rare metals from waste in production process of tungsten carbide tool, The 7th Japan/Korea international symposium on materials science and resources recycling, Kyoto, p.73 (2009)

熊谷拓也, 福崎博昭, 村山憲弘, 芝田隼次, 川北晃平, 阿部幸紀, 市村良二 : 超硬工具廃棄物からのタングステンおよびコバルトの分離・回収に関する研究, 環境資源工学会, 第123回例会ポスター発表 (2009)

熊谷拓也, 福崎博昭, 村山憲弘, 芝田隼次, 川北晃平, 阿部幸紀, 市村良二 : 超硬工具加工工程で生じる廃棄物からのWおよびCoコバルトの分離・回収に関する研究, 日本鉄鋼協会関西支部・日本金属学会関西支部, 平成21年度材料化学研究会、鉄鋼プロセス研究会合同研究会, 10 (2009)

熊谷拓也, 福崎博昭, 村山憲弘, 芝田隼次, 川北晃平, 阿部幸紀, 市村良二 : 溶媒抽出法および晶析剥離法による超硬工具廃棄物からのレアメタルの分離・回収, 資源・素材学会, 関西支部・平成21年度若手研究者のための研究発表会, p.32-33 (2009)

熊谷拓也, 福崎博昭, 村山憲弘, 芝田隼次, 川北晃平, 阿部幸紀, 市村良二 : 超硬工具廃棄物に含まれるレアメタルの浸出および抽出分離, 資源・素材学会, 平成22年度春季大会一般発表, 春季大会講演集 (II) , p.89-90 (2010)

Takuya KUMAGAI, Norihiro MURAYAMA, Junji SHIBATA, Yukinori ABE and Ryoji ICHIMURA, Leaching and separation of rare metals from tungsten carbide tool waste, The 8th Korea/Japan international symposium on materials science and resources recycling, Seoul, p.78 (2010)

Yuki OMURA, Hidemasa KAWAI, Norihiro MURAYAMA and Junji SHIBATA : Analysis of composition of spent lithium ion battery and separation of rare metals with hydrometallurgical method, The 8th Korea/Japan international symposium on materials science and resources recycling, Seoul, p.80 (2010)

熊谷拓也, 村山憲弘, 芝田隼次, 川北晃平, 阿部幸紀, 市村良二 : 超硬工具廃

棄物に含まれるレアメタルの浸出について，化学工学会，第 42 回秋季大会講演要旨集，D114 (2010)

河合秀将，村山憲弘，芝田隼次：使用済みリチウムイオン電池の組成解析と粉碎・分級によるレアメタルの分離，化学工学会，第 42 回秋季大会講演要旨集，D116 (2010)

大村友希，村山憲弘，芝田隼次，上原子征治，辻寛之，古屋仲茂樹，蓬莱賢一，山田圭一：焼成廃リチウムイオン電池粉碎物の粒度分布とレアメタルの組成，資源・素材学会，資源・素材 2010，一般発表，p.219-220 (2010)

小関亨，穴場奈緒，村山憲弘，芝田隼次：石油脱硫廃触媒からのレアメタルの溶解特性，資源・素材学会，関西支部・平成 22 年度若手研究者のための研究発表会，p.25-26 (2010)

大村友希，三浦悠貴，蓬莱賢一，村山憲弘，芝田隼次，古屋仲茂樹：廃リチウムイオン電池に含まれる金属成分の分離について，日本鉄鋼協会関西支部・日本金属学会関西支部，平成 22 年度材料化学研究会，鉄鋼プロセス研究会合同研究会，PS17 (2010)

熊谷拓也，山本真人，村山憲弘，芝田隼次：メカノケミカル反応を利用した超硬工具廃棄物のリサイクル技術の開発，日本鉄鋼協会関西支部・日本金属学会関西支部，平成 22 年度材料化学研究会，鉄鋼プロセス研究会合同研究会，PS18 (2010)

小関亨，穴場奈緒，村山憲弘，芝田隼次：石油脱硫廃触媒からのレアメタルの浸出挙動について，日本鉄鋼協会関西支部・日本金属学会関西支部，平成 22 年度材料化学研究会，鉄鋼プロセス研究会合同研究会，PS19 (2010)

中村友紀，井上祐太，鈴木祐麻，新苗正和，芝田隼次：リチウムイオン二次電池からのレアメタルの抽出分離，環境資源工学会，第 125 回例会ポスター発表 (2010)

山本真人，熊谷拓也，村山憲弘，芝田隼次：超硬工具廃棄物からのタングステンとコバルトのリサイクル技術，化学工学会，第 13 回西日本地区化工学生発表会講演要旨集，p.123 (2011)

加藤彰悟，河合秀将，村山憲弘，芝田隼次，蓬莱賢一，古屋仲茂樹：リチウムイオン電池のリサイクル技術，化学工学会，第 13 回西日本地区化工学生発表会講演要旨集，p.122 (2011)

小関亨，中村あゆみ，村山憲弘，芝田隼次：石油脱硫廃触媒に含まれるレアメタルの浸出，環境資源工学会，第 126 回例会ポスター発表 (2011)

井上祐太，中村友紀，鈴木祐麻，新苗正和，芝田隼次：リチウムイオン二次電

池からのレアメタルの溶媒抽出分離プロセスの検討, 環境資源工学会, 第 126 回例会ポスター発表 (2011 年)

藤壱季子, 鈴木祐麻, 新苗正和, 芝田隼次: 溶媒抽出 – 晶析逆抽出法によるモリブデンとバナジウムの分離 –, 環境資源工学会, 第 126 回例会ポスター発表 (2011 年)

小関亨, 穴場奈緒, 村山憲弘, 芝田隼次: 石油脱硫廃触媒からのレアメタルの非加熱浸出, 化学工学会, 第 43 回秋季大会講演要旨集, T122 (2011)

古屋仲茂樹, 大木達也, 芝田隼次, 村山憲弘, 蓬萊賢一, 河合秀将, 加藤彰悟: 廃リチウムイオン電池焼成物の選択破碎, 物理選別特性に関する実験的検討, 資源・素材学会, 資源・素材 2011, 企画発表, p.61-62 (2011)

芝田隼次, 村山憲弘, 大村友希, 蓬萊賢一, 古屋仲茂樹: リチウムイオン電池の湿式処理技術 – リチウムの回収について –, 資源・素材学会, 資源・素材 2011, 企画発表, p.63-64 (2011)

加藤彰悟, 大村友希, 河合秀将, 蓬萊賢一, 村山憲弘, 芝田隼次, 古屋仲茂樹, 上原子征治, 辻寛之: 湿式処理法によるリチウムイオン電池からのレアメタルの分離, 資源・素材学会, 資源・素材 2011, 一般発表, p.213-214 (2011)

井上祐太, 中村友紀, 鈴木祐麻, 新苗正和, 芝田隼次: リチウムイオン二次電池浸出液からのレアメタルの分離プロセス, 資源・素材学会, 資源・素材 2011, 一般発表, (2011)

藤壱季子, 鈴木祐麻, 新苗正和, 芝田隼次: 晶析逆抽出法によるモリブデンとバナジウムの分離回収プロセス, 資源・素材学会, 資源・素材 2011, 一般発表, (2011)

J. Shibata, N. Murayama, M. Niinae, T. Furuyama : Development of advanced separation technology of rare metals using extraction and crystallization stripping, The 11th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, Proceedings of EARTH 2011, Kaohsiung, 522-525 (2011)

T. Koseki, A. Nakamura, N. Murayama, J. Shibata : Studies on recovery metals from oil desulfurization spent catalyst, The 11th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, Proceedings of EARTH 2011, Kaohsiung, 692-695 (2011)

S. Kato, Y. Omura, Y. Miura, K. Horai, N. Murayama, J. Shibata, S. Koyanaka : Separation and recovery of valuable materials from spent lithium-ion batteries with hydrometallurgical method, The 9th Japan/Korea international symposium on resources recycling and materials science, Osaka, P-15 (2011)

S. Kato, H. Kawai, K. Horai, N. Murayama, J. Shibata, S. Koyanaka : Separation and recovery of valuable materials from spent lithium-ion batteries with dry method, The 9th Japan/Korea international symposium on resources recycling and materials science, Osaka, P-14 (2011)

T. Suzuki, T. Nakamura, Y. Inoue, M. Niinae, J. Shibata: Solvent extraction process for the separation of metals from spent lithium-ion battery leach liquors, The 9th Japan/Korea international symposium on resources recycling and materials science, Osaka, OP-13 (2011)

田中智史, 東谷大輔, 村山憲弘, 芝田隼次 : 溶媒抽出法を用いた Li の分離におけるクエン酸のマスキング効果, 日本鉄鋼協会関西支部・日本金属学会関西支部, 平成 23 年度材料化学研究会, 鉄鋼プロセス研究会合同研究会, PS-3 (2011)

田中智史, 東谷大輔, 村山憲弘, 芝田隼次 : マスキング現象を適用した溶媒抽出による Li と Fe の分離, 資源・素材学会, 関西支部・平成 23 年度若手研究者のための研究発表会, 講演概要集, p.50-51 (2011)

加藤彰悟, 谷翔太, 松井悠樹, 蓬萊賢一, 村山憲弘, 芝田隼次 : 廃ニッケル水素電池に含まれる有価金属回収への乾式処理の適用, 資源・素材学会, 関西支部・平成 23 年度若手研究者のための研究発表会, 講演概要集, p.52-53 (2011)

藤本沙貴, 中田竜嘉, 村山憲弘, 芝田隼次 : リン酸石膏からのレアアースの浸出, 資源・素材学会, 関西支部・平成 23 年度若手研究者のための研究発表会, 講演概要集, p.54-55 (2011)

中田竜嘉，藤本沙貴，村山憲弘，芝田隼次：陽イオン交換樹脂を用いたレアアースの回収，化学工学会，第 14 回西日本地区化工学生発表会講演要旨集，p.8 (2012)

加藤彰悟，谷翔太，松井悠樹，蓬萊賢一，村山憲弘，芝田隼次：使用済みニッケル水素電池からの乾式処理法による有価金属の分離・回収，化学工学会，第 77 年会，第 77 年会講演要旨集，P217 (2012)

田中智史，東谷大輔，村山憲弘，芝田隼次：マスクング作用を用いた溶媒抽出による Li と遷移金属の分離，化学工学会，第 77 年会，第 77 年会講演要旨集，P216 (2012)

服部誓哉，村山憲弘，芝田隼次：廃蛍光体粉末からのレアアースの浸出，資源・素材学会，平成 24 年度春季大会一般発表，春季大会講演集 (II)，p.401-402 (2012)

藤本沙貴，中田竜嘉，村山憲弘，芝田隼次：陽イオン交換樹脂を用いたリン酸石膏浸出液からのレアアースの回収，資源・素材学会，平成 24 年度春季大会一般発表，春季大会講演集 (II)，p.399-400 (2012)

小関亨，村山憲弘，芝田隼次：溶媒抽出法および晶析剥離法を用いた石油脱硫廃触媒からのレアメタル回収プロセス，資源・素材学会，平成 24 年度春季大会一般発表，春季大会講演集 (II)，p.391-392 (2012)

蓬萊賢一，加藤彰悟，村山憲弘，芝田隼次，古屋仲茂樹：ニッケル水素電池のリサイクルは乾式処理でどこまで可能か？，資源・素材学会，平成 24 年度春季大会企画発表，春季大会講演集 (II)，p.165-168 (2012)

井上祐太，中村友紀，向井未紀，鈴木祐麻，新苗正和，芝田隼次：混合抽出剤による Mn, Co, Ni および Li の溶媒抽出，資源・素材学会，平成 24 年度春季大会企画発表，春季大会講演集 (II) (2012)

藤壺季子，松永菜々枝，鈴木祐麻，新苗正和，芝田隼次：脱硫廃触媒からのモリブデンとバナジウムの分離回収ー晶析法にるモリブデンの回収に関する検討ー，資源・素材学会，平成 24 年度春季大会企画発表，春季大会講演集 (II) (2012)

### 3. 知的所有権の取得状況

芝田隼次，村山憲弘：超硬合金粉体からタングステン又はコバルトを回収する  
回収方法，出願中