

研究課題番号

3K143008

研究課題名

廃ネオジム磁石からのレアアースのリサイクル
システムの開発

研究実施期間

平成26年～平成28年

累積予算額

36,098千円

代表研究者

北九州市立大学 国際環境工学部 吉塚 和治

研究分担者

北九州市立大学 国際環境工学部 西浜 章平



The University of Kitakyushu

北九州市立大学

研究背景

ネオジム磁石

- ▶ 永久磁石の一つであり、非常に強い磁力を有する
- ▶ ハイブリット車のモーター部などに大量に使用

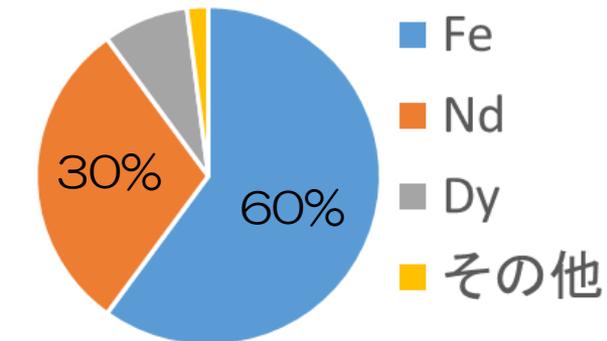


近い将来、大量のネオジム磁石が廃棄されると予測

ネオジム磁石に多く含まれているDyとNdに着目

ジスプロシウム (Dy)

- ▶ ネオジム磁石の保持力を高めるための添加物
- ▶ レアアースの一つであり我が国ではほぼ全てを輸入
 - ➡ 輸出国（中国）の情勢によって供給不足に陥る可能性
- ▶ Dyフリーのネオジム磁石（大同特殊鋼）の開発と実用化
 - ➡ 廃棄されるモーター類からレアアースの資源確保



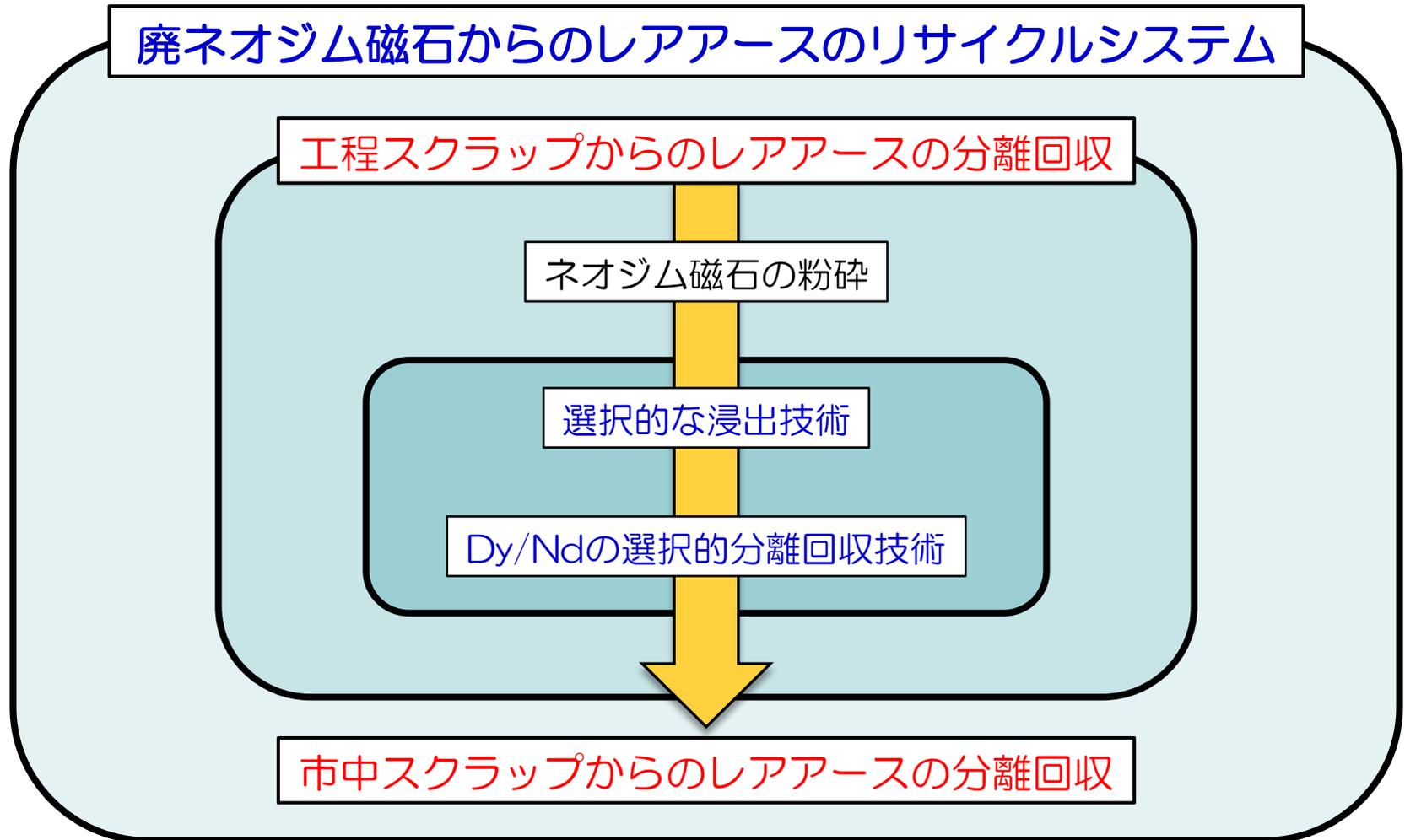
一般的なネオジム磁石の組成

美濃輪 武久、希土類磁石から見たレアメタルと磁石応用の今後 (2010)



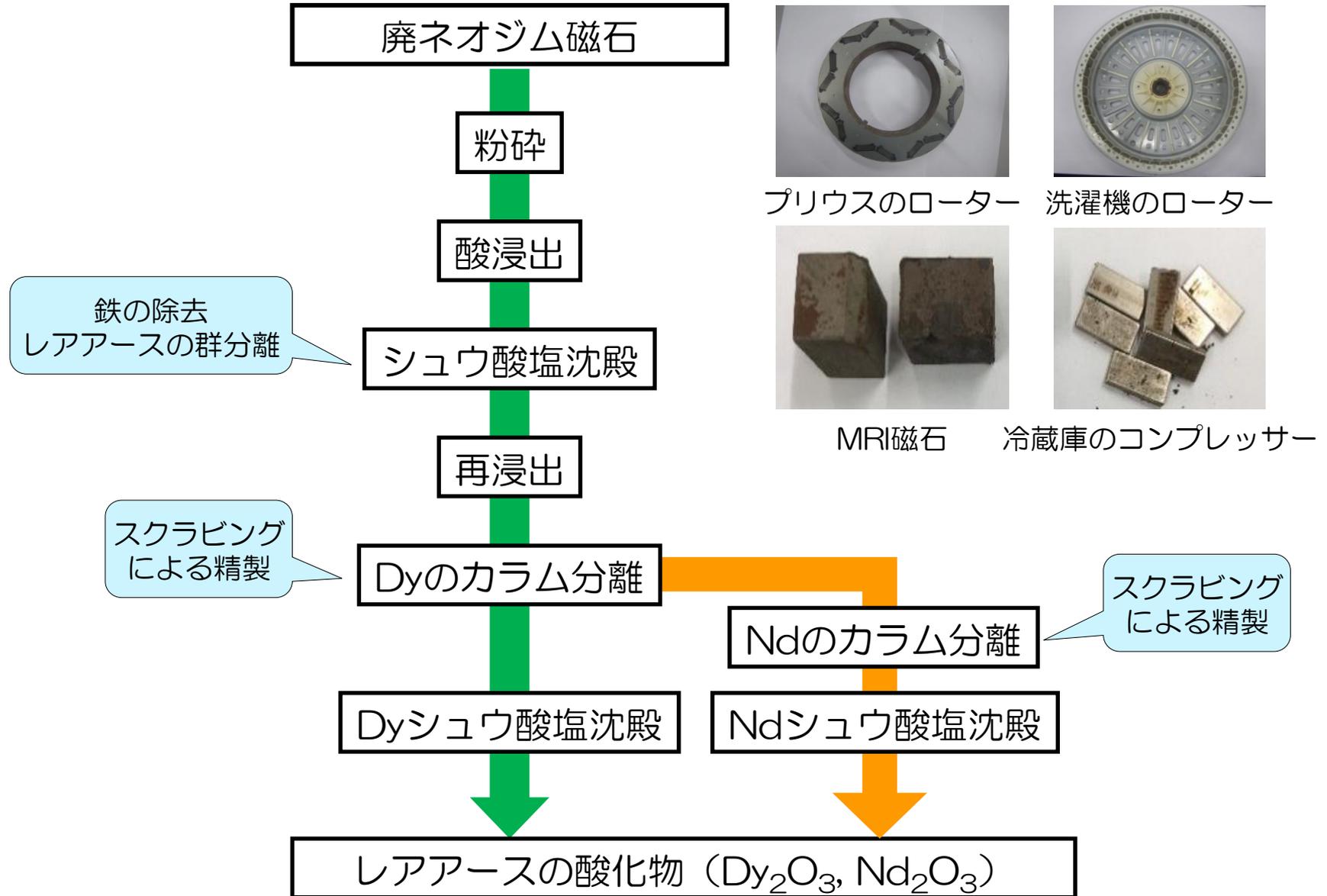
廃ネオジム磁石からのレアアースの回収プロセスの開発によるリサイクルの推進

研究開発の対象と目標



ローカルリサイクルのための分離回収プロセスの開発

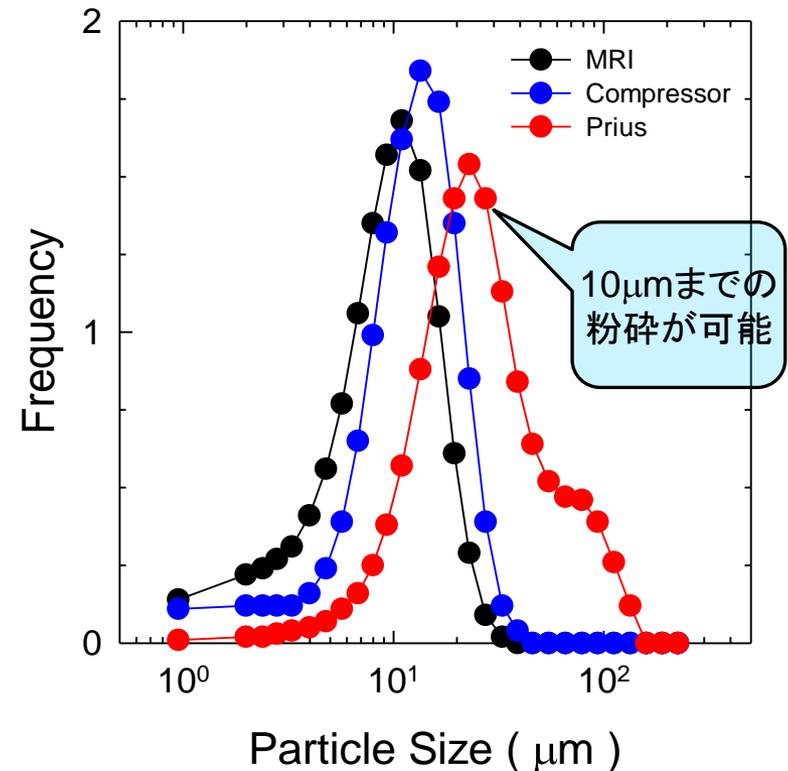
提案する廃ネオジウム磁石からのレアアースの回収プロセス



廃ネオジム磁石の粉砕

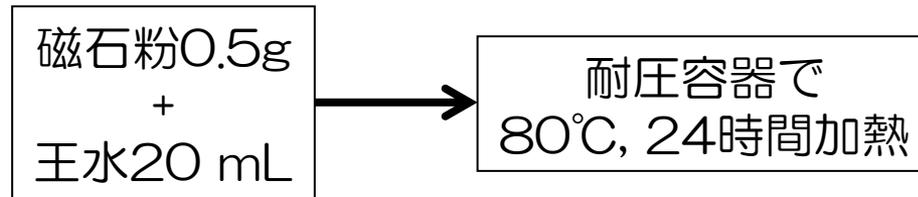
(1) 粉砕（市中スクラップのネオジム磁石3種類）

- ① ハンマー・打撃棒による打撃粉砕により粒子径5 mm以下まで粉砕
- ② 全容積3 Lのアルミナ製ポットに粉砕した磁石粉750 g, 水750 g, シルコニアボール4 kgを入れ、15時間粉砕
- ③ 再度ハンマーで打撃粉砕し、粒子径3 mm以下まで粉砕
- ④ 粒子径3 mmの磁石粉を再度ポットミルへ入れ、5時間粉砕



廃ネオジム磁石粉末の全浸出(王水)

(2) 様々な工程スクラップ・市中スクラップからのレアアースの全浸出



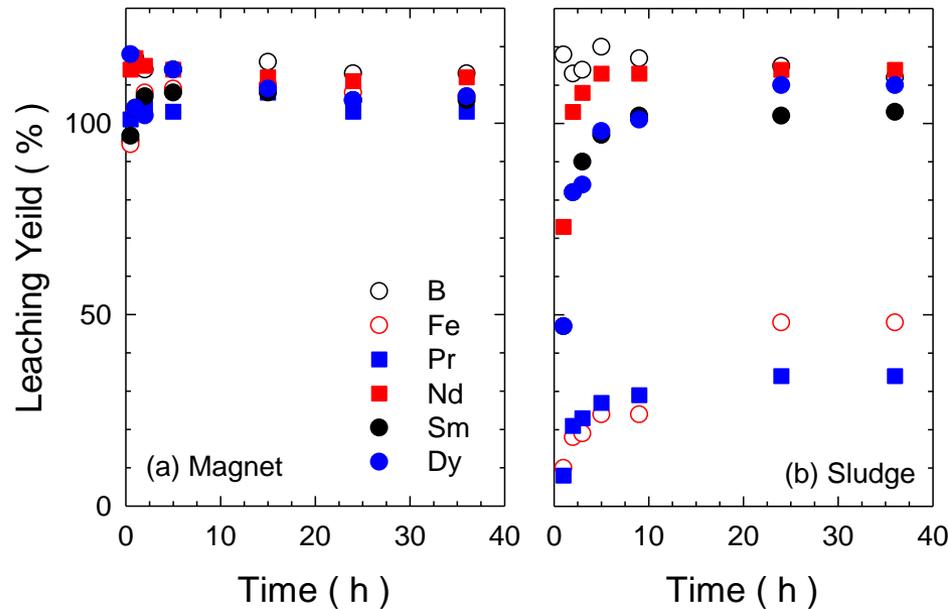
	B	Fe	Pr	Nd	Sm	Dy	Ni
MRI (mg/g)	10	620	69	190	7.7	11	4.7
コンプレッサー (mg/g)	8.2	630	62	140	6.0	89	27
プリウス (mg/g)	9.8	670	65	200	7.8	53	7.3
A社磁石粉 (mg/g)	9.4	720	49	250	6.8	4.9	-
A社スラッジ (mg/g)	6.8	510	2.0	200	6.3	42	-

- 磁石粉の半分程度が鉄
- レアアースの中でもNdとDyが大量に存在
- プリウスとコンプレッサーの磁石中のDyの含量が高い
- Niは磁石表面のメッキ由来

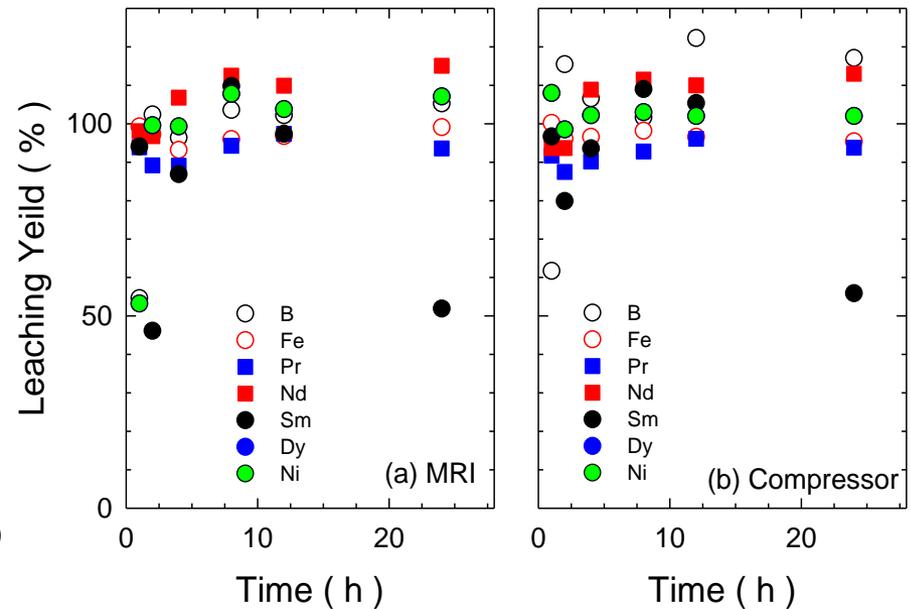
廃ネオジム磁石粉末の硫酸浸出

(3) 工程および市中スクラップ微粉末の硫酸による浸出（濃度・時間）

工程スクラップの微粉末



市中スクラップの微粉末

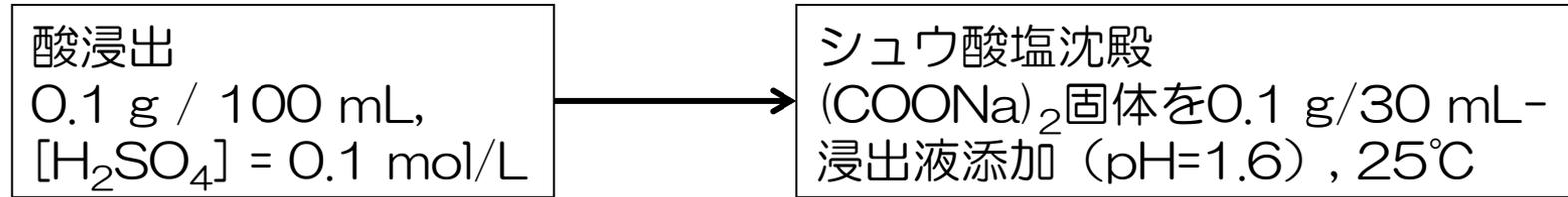


浸出条件：0.1 g / 100 mL, $[H_2SO_4] = 0.1 \text{ mol/L}$

- 浸出液が硫酸の場合、低濃度の方が浸出率が高い
- 0.1 g/100 mL-0.1 mol/L硫酸-1時間の条件で、ほぼ全浸出できる。

浸出液からの沈殿法によるレアアースの粗分離

(2) 市中スクラップ（コンプレッサー・プリウス）浸出液からの沈殿分離



		B	Fe	Pr	Nd	Sm	Dy	Ni
冷蔵庫コンプレッサー	浸出率 [%]	100	98	87	112	76	100	90
	沈殿率 [%]	0	3.8	91	122	74	102	32
	回収率 [%]	0	3.7	105	109	98	102	29
プリウス ローター	浸出率 [%]	89	91	98	100	67	99	99
	沈殿率 [%]	14	2.5	106	111	71	102	52
	回収率 [%]	12	2.3	103	111	106	103	52

- シュウ酸塩沈殿では、pH=1.6でRE/Feの沈殿選択性は最大
- 鉄の4%以下を達成
- レアアースのシュウ酸塩沈殿は、**定量的回収**を達成

吸着剤含浸樹脂

コーティング型抽出剤含浸樹脂によるDy/Ndの吸着分離

一般的な分離回収方法

▶ 溶媒抽出法

- 高い選択性
- 大量操作、連続操作が容易
- × 大量の有機溶媒を使用 → 高い環境負荷
- × 低濃度金属の回収効率が低い

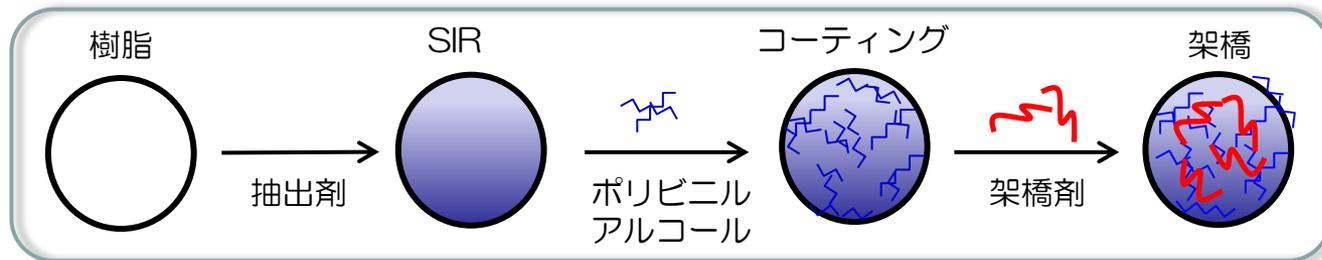
▶ イオン交換法

- 環境負荷が小さい
- 低濃度金属の回収効率が低い
- × 選択性が低い

2つの分離回収方法の組み合わせ

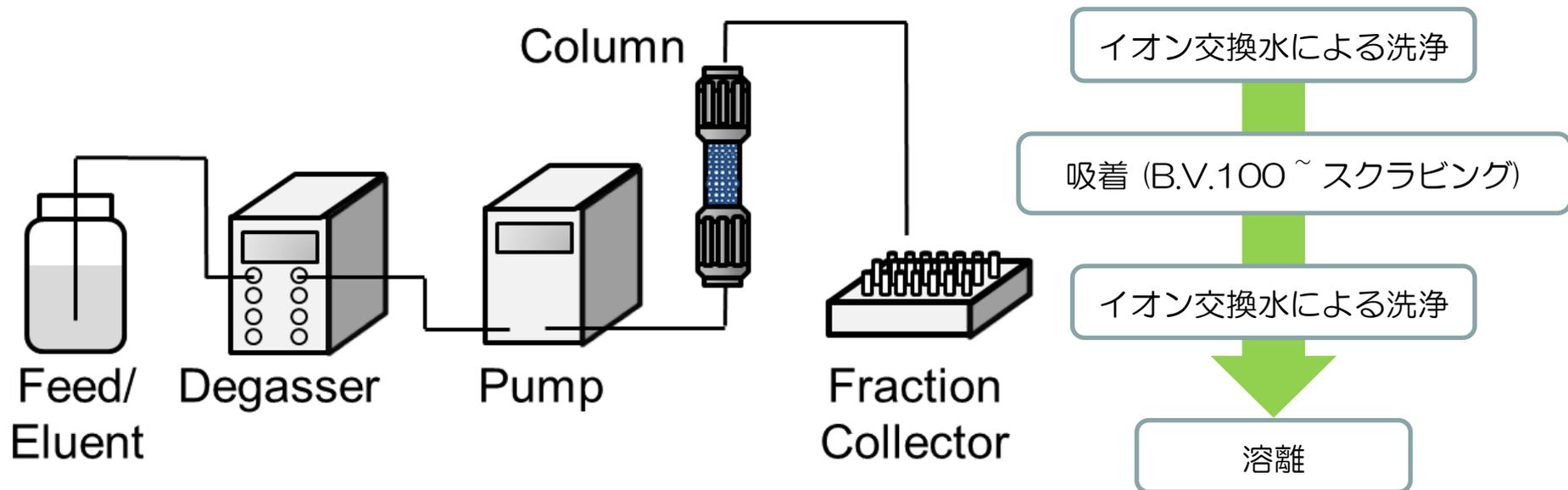
▶ コーティング型抽出剤含浸樹脂 (Coated SIR)

- 操作が容易
- 操作中に有機溶媒を必要としない
- コーティングによって抽出剤の漏出を抑制可能
- × 低い吸着量



吸着法によるレアアースの分離回収

コーティング型抽出剤含浸樹脂によるDy/Ndの吸着分離



吸着剤 : 1 g (0.8 mL)

供給液 : [Nd] = 5.0 mmol/L, [Dy] = 1.0 mmol/L, pH = 2.0~1.5

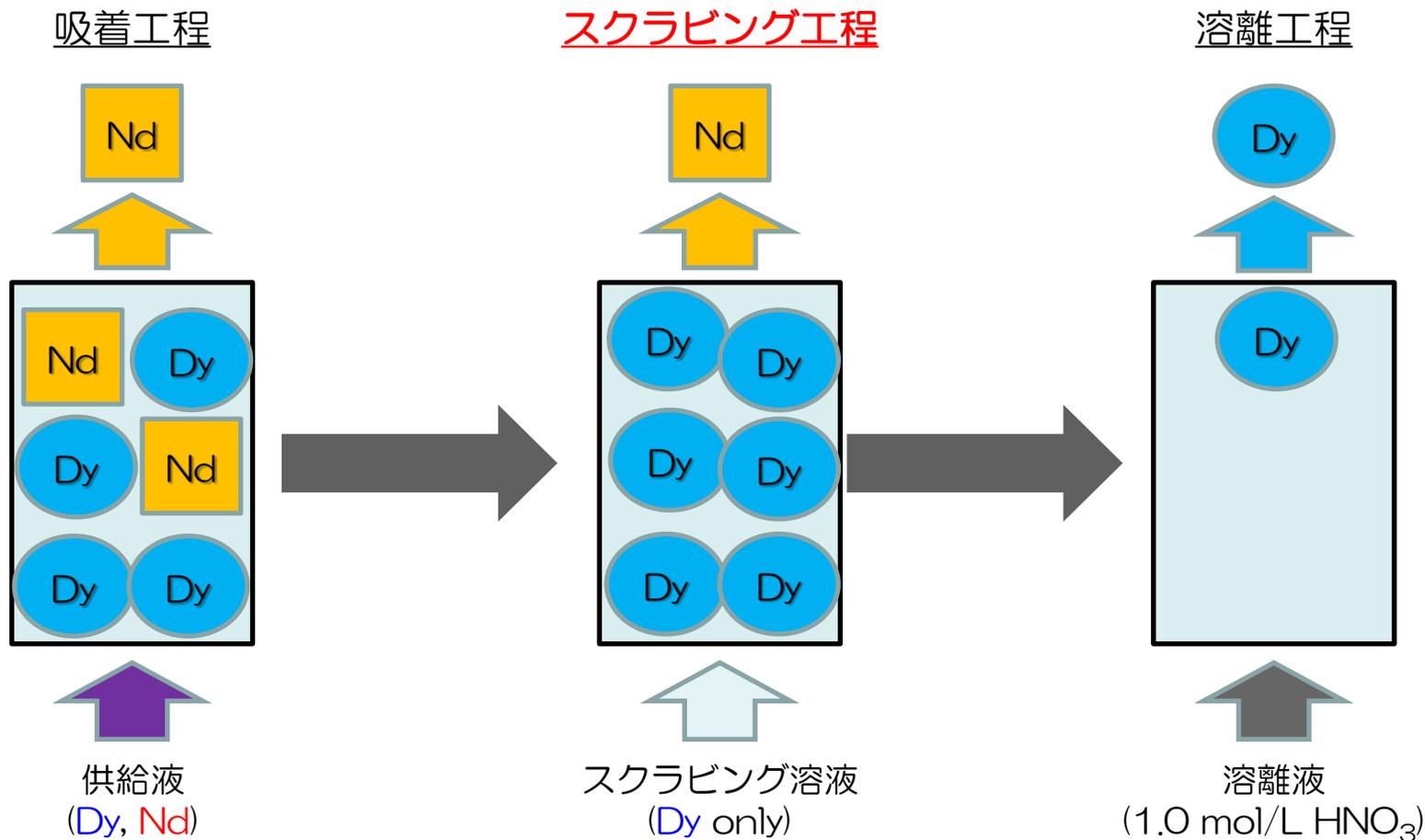
スクラブ液: [Dy] = 0.5~1.0 mmol/L, [Nd] = 0, pH = 1.5, BV = 100~

溶離液 : 1 mol/L HNO₃

流速 : 0.1 mL/min (SV = 7.5 BV/h)

吸着法によるレアアースの分離回収

Dy/Ndのカラム吸着分離—スクラビングによる純度向上



➤ 吸着工程で吸着したNdをスクラビング工程によってDyと置換

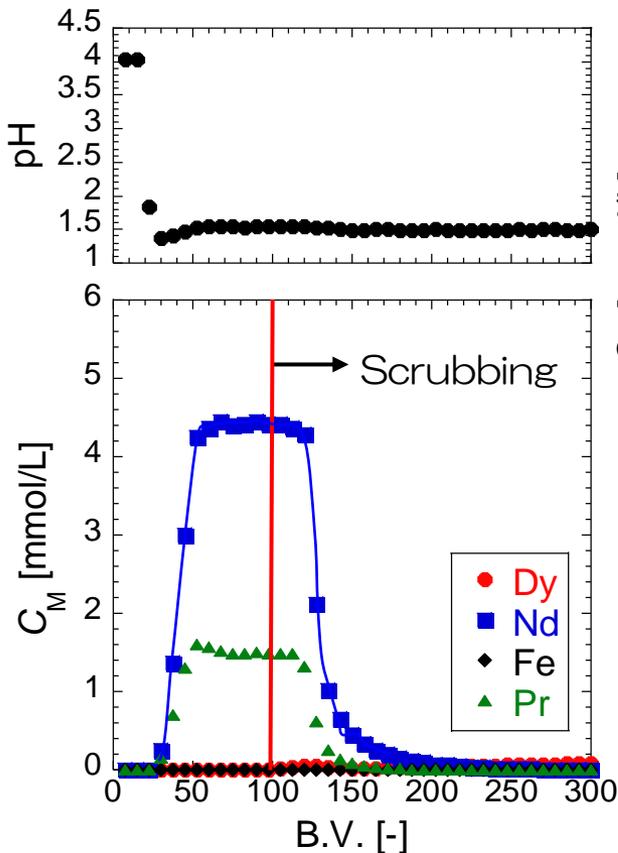
➤ 飽和吸着に達する前にスクラビング溶液を供給することによってスクラビング溶液中のDyも回収可能

実溶離液からの吸着法によるレアアースの分離回収

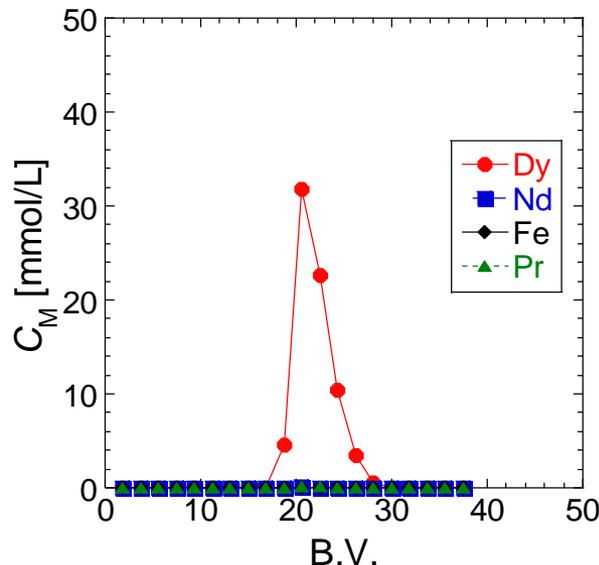
Dy/Ndのカラム吸着分離—スクラビングによる純度向上

$$\text{pH}_{\text{feed}} = 1.5, [\text{Dy}]_{\text{scrub}} = 0.25 \text{ mmol/L}, \text{BV}_{\text{scrub}} = 100 \sim$$

破過曲線



溶離曲線



金属	溶離量 [mmol]	Dy純度 [%]
Dy	0.111	99.2
Nd	0.000423	
Fe	N.D.	
Pr	0.000467	

Dy 回収量 [mmol]	Dy 供給量 [mmol]	回収率 [%]
0.111	0.0763 (~ B.V.100)	95.6
	0.0394 (B.V.100 ~)	

- スクラビング溶液中のDy濃度を低くした場合においても目標純度(99%)を達成
- Dy供給量の低減により、回収率も95.6%まで向上

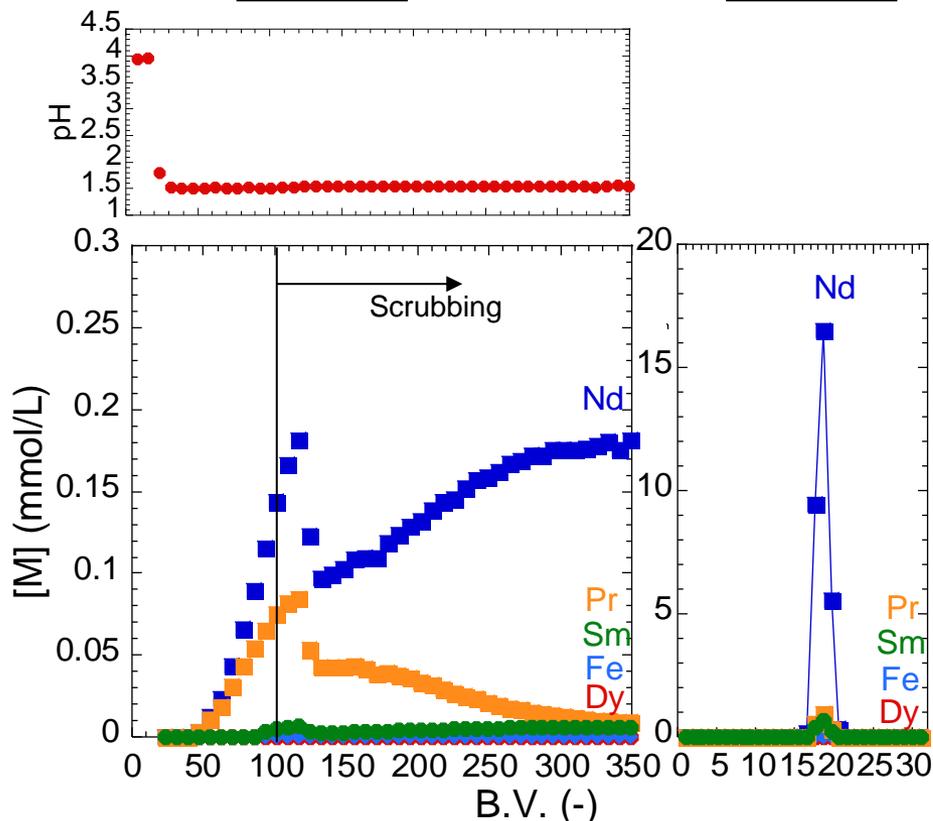
実溶離液からの吸着法によるレアアースの分離回収

Nd/Prのカラム吸着分離—スクラビングによる純度向上

$\text{pH}_{\text{feed}} = 1.5$, $[\text{Nd}]_{\text{scrub}} = 0.20 \text{ mmol/L}$, $\text{BV}_{\text{scrub}} = 100 \sim$

破過曲線

溶離曲線



金属	溶離量 [mmol]	Nd純度 [%]	Nd回収率 [%]
Dy	N.D.	91.0	45.2
Nd	0.0281		
Fe	N.D.		
Pr	0.00676		
Sm	0.00115		

- スクラビング操作によりNd純度の91% を達成
- 回収率は45%に留まる。

溶離液・排出液からのDyとNdのシュウ酸塩沈殿と焼成

溶離液 30 mL

	濃度 (mmol/L)					
	Dy	Nd	Pr	Sm	Fe	P
溶離液 (Dy)	8.91	0	0	0	0.011	0
排出液 (Nd)	0.144	73.5	22.7	2.54	0	1.12

← 25% アンモニア水

pH: 2.0

← シュウ酸 0.11 g
[3 モル当量]

遠心分離・水洗および乾燥

シュウ酸塩沈殿

焼成 900°C, 5 h

生成物

純度測定・XRD測定

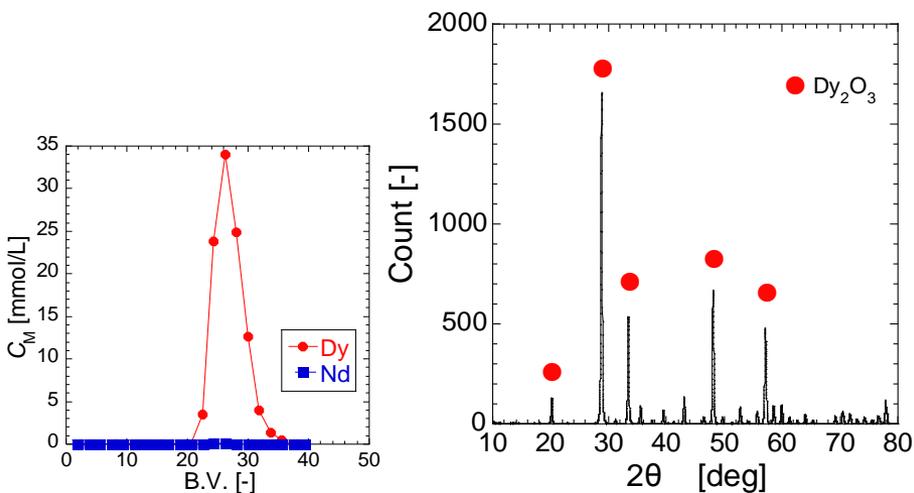
$$\text{純度 [\%]} = \frac{C_{\text{Dy}} [\text{mmol/L}]}{C_{\text{Dy}} [\text{mmol/L}] + C_{\text{Nd}} [\text{mmol/L}]} \times 100$$

溶離液・排出液からのDyとNdのシュウ酸塩沈殿と焼成

溶離液からのDy₂O₃の回収

溶離液組成

	Initial amount (mmol/L)					
	Dy	Nd	Pr	Sm	Fe	P
溶離液	8.91	0	0	0	0.011	0



溶離曲線

XRDパターン

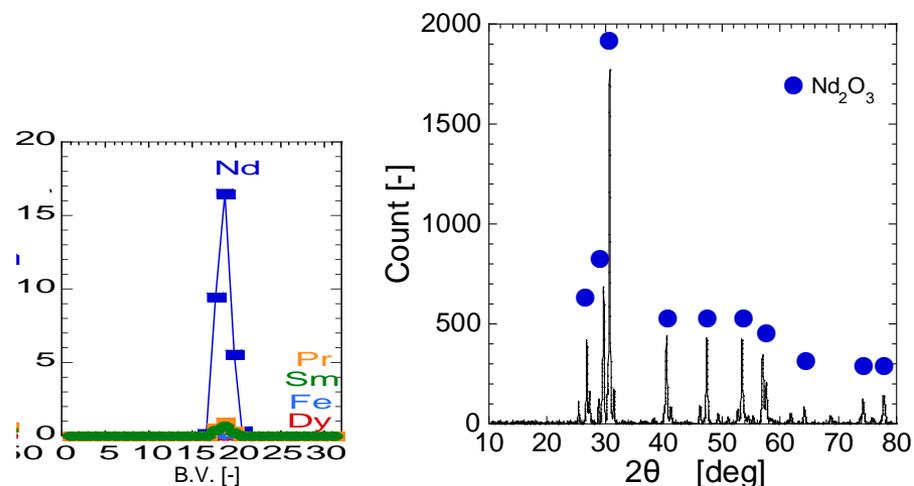
Dy₂O₃の純度と回収率

サンプル	純度 [%]	回収率 [%]
Dy ₂ O ₃	98.5	96.4

溶離液からのNd₂O₃の回収

溶離液組成

	Initial amount (mmol/L)					
	Dy	Nd	Pr	Sm	Fe	P
溶離液	0	0.352	0.016	0.010	0	0



溶離曲線

XRDパターン

Nd₂O₃の純度の回収率

サンプル	純度 [%]	回収率 [%]
Nd ₂ O ₃	91.6	45.2

➤ Dy₂O₃とNd₂O₃は、高純度なレアアース酸化物であることを確認

得られた主な成果と今後の展望

結論

スクラップからレアアースの選択的浸出

- 磁石を10 μm 程度までに微粉碎すると、0.1 mol/L硫酸、固液比 0.1 g/100 mL、1時間の条件で、全浸出が可能
- 浸出液をシュウ酸塩として沈殿させると、レアアースを選択的に沈殿させることが可能（95%の鉄の除去を達成）

Dyの分離回収

- Dy溶液によるスクラビング操作を併用することによって目標純度(99%)を達成し、回収率も95.2%まで向上
- シュウ酸塩として沈殿させた後に、焼成することによって高純度で高回収率の Dy_2O_3 を生成

Ndの分離回収

- カラム実験においてスクラビング操作を併用することによって純度(91%)を達成したが、回収率は45%に留まる。

今後の展望

- スケールアップと実用プロセスの設計
- 回収コスト試算

研究成果を用いた、日本国民との科学・科学技術対話の活動(研究開始～プレゼン前日まで)

③大学・研究機関の一般公開での研究成果の講演

実施日	主催者名	講座名	開催地	参加者数	講演した「研究成果」、「参加者との対話の結果」等
2016.10.20	北九州産業学術推進機構 (FAIS)	第16回産学連携フェア「メタルリサイクルーほどく技術・つなぐ技術ー」	福岡県	54名	<ul style="list-style-type: none"> ・「廃ネオジムからのレアアースのリサイクル」という成果につき講演。 ・参加者から実用化に向けてどのような企業との提携あるいは連携について質問があった。
2016.12.15	日本環境衛生センター	平成28年度循環型社会形成推進研究発表会「レアメタル等の有用金属資源の再資源化」	大阪府	46名	<ul style="list-style-type: none"> ・「廃ネオジム磁石からのレアアースのリサイクルシステムの開発」という成果につき講演。 ・参加者から実用化に向けてどの単位操作がコスト高あるいは技術的ハードルが高い箇所およびその解決への道筋について質問があった。

マスコミ発表(プレスリリース、新聞掲載、TV出演、報道機関への情報提供等)

種類	年月	概要	その他特記事項(あれば)
プレスリリース (日本経済新聞)	2015.5	車用磁石からレアアースー北九州市立大 低コストで回収ー	

以上は全て「環境省」・「環境研究総合推進費」・「課題番号」の掲載を情報提供先に依頼。

国内外における口頭発表(学会等)

学会等名称	年月	発表タイトル	その他特記事項(あれば)
3rd International Conference of Methods and Materials for Separation Processes	2015.9	Selective Recovery of Dy From Waste Nd Magnet Using Coated Solvent Impregnated Resin	
第35回溶媒抽出討論会	2016.11	コーティング型抽出剤含浸樹脂を用いた廃ネオジム磁石からの希土類金属の分離回収	
The 29th International Symposium on Chemical Engineering	2016.12	Separation and Recovery of Rare Earths from Waste Nd Magnet Using Coated Solvent Impregnated Resin	

以上は全て「環境省」・「環境研究総合推進費」・「課題番号」を明示。

行政ニーズに即した 今後の環境政策への貢献「見込み」

概要(簡潔に)	その他特記事項(あれば)
成果の一つである浸出および沈殿分離による夾雑物と対象物の粗分離を行う手法は分離プロセスの簡素化に貢献できる可能性がある。	
成果の一つであるコーティング型抽出剤含浸樹脂を用いたカラム分離法は様々なレアメタルの高度分離プロセスの設計に貢献できる可能性がある。	

研究概要のポンチ絵

廃ネオジム磁石からのレアアースのリサイクルシステム

磁石スクラップからのレアアースの分離回収

