

平成 26 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

ネオジム磁石廃材からの  
非加熱式全元素回収プロセスの開発  
(3K123026)

平成 27 年 3 月

島根大学 笹井 亮

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成 24 年度～平成 26 年度）  
所管 環境省  
国庫補助金 60,547,000 円（複数年度の総計）  
研究課題名 ネオジム磁石廃材からの非加熱式全元素回収プロセスの開発  
研究期間 平成 24 年 6 月 8 日～平成 27 年 3 月 31 日  
研究代表者名 笹井 亮（島根大学）

# 目次

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要	5
1. 研究背景と目的	28
1. 1 研究背景	28
1. 2 目的	29
2. 研究方法	29
2. 1 処理対象試料	30
2. 2 脱磁処理	30
2. 3 解砕処理	31
2. 4 転動型ボールミル装置を用いた湿式メカノケミカル処理	31
2. 5 ビーズミル装置を用いた湿式メカノケミカル処理	32
2. 6 反応溶媒への浸漬処理による希土類回収	33
2. 7 処理により発生する酸性廃液の中和処理実験	33
2. 8 湿式メカノケミカル処理の消費電力評価	33
2. 9 湿式メカノケミカル法による希土類元素回収プロセスの実用化に向けた基礎実験	33
2. 9. 1 強酸を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理	33
2. 9. 2 大スケール転動型ボールミル装置による湿式メカノケミカル処理	34
3. 結果と考察	36
3. 1 転動型ボールミル装置を用いた湿式メカノケミカル処理	36
3. 1. 1 塩酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理の条件最適化	36
3. 1. 2 反応溶媒として用いる強酸の種類最適化	42
3. 1. 3 硫酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理の条件最適化	43
3. 1. 4 湿式メカノケミカル法による希土類元素回収に対する磁石組成の影響	45
3. 2 ミリング法の違いによる影響-ビーズミル処理	54
3. 3 処理後排水の中和処理実験	58
3. 4 連続処理に向けた取り組み-硫酸を反応溶媒として用いた湿式メカノケミカル処理	60
3. 5 実用化を視野に入れた処理装置の試作と試験	65
4. 結論	67
5. 参考文献 (章末に入れても可)	69
6. 研究発表	70
6. 2 学術論文等	70
6. 2. 1 学術論文・著書・総説	70
6. 2. 2 関連論文・著書・総説	70

6. 3	学会発表等.....	70
6. 3. 1	国内学会.....	70
6. 3. 2	国際学会等.....	71
6. 4	新聞報道.....	71
6. 5	その他.....	71
※	「国民との科学・技術対話」の実施.....	72
7.	知的財産権の取得状況.....	74
7. 1	特許.....	74
7. 2	実用新案.....	74
7. 3	その他.....	74
8.	研究概要図.....	75
9.	英文概要.....	76

## 環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

研究課題名：ネオジム磁石廃材からの非加熱式全元素回収プロセスの開発

研究番号：3K12306

国庫補助金清算所要額：60,547,000 円（複数年度の総計）

研究期間：平成24年6月8日～平成27年3月31日

研究代表者名：笹井 亮（島根大学）

} 3行空けてください。

### 研究目的

その強力な磁力を利用して白物家電・HDD・DVD・小型スピーカ・時計・携帯電話・情報家電・自動車（ハイブリッド・電気自動車を含む）など、様々な先端製品中に用いられているモーター中のネオジム磁石に必要な資源である希土類の供給リスク低減のためには、廃棄製品に含まれる希土類の回収が重要であるにもかかわらず、現在有効な工業プロセスは無く、そのリサイクル率はほぼ0%である。本提案ではリサイクル・再資源化率の向上を可能にする工業プロセスの構築を最終的な目標として、灰製品から取り出したネオジム磁石廃材に対して“湿式メカノケミカル資源回収技術”を適用し、ネオジム磁石廃材から希土類を非加熱で高効率かつ高純度で回収することを目的とする。

### 研究方法

本研究では、研究代表者が協力関係を築いている(株)アビジが行っている各種リサイクル部材や資源を回収する行程で回収されるネオジム磁石廃材を処理対象として用いた。この廃材試料を湿式メカノケミカル処理に供するために、次のような方法で脱磁・解砕した。脱磁は、空气中300℃で1時間加熱処理することにより行った。解砕については、ハンマーで粗粉碎した後、遊星ボールミル装置により乾式処理することにより行った。このようにして得られた脱磁・解砕物を処理試料として、湿式メカノケミカル処理による希土類回収実験を行った。この実験により、反応溶媒（酸の種類や濃度）、処理時間、試料粉体の粒径の影響、磁石の組成が与える影響、ミリング法（転動型ボールミル（装置は図1(a))およびビーズミル装置（装置は図1(b)および(c))）の最適条件を明らかにした。最適条件で希土類元素を回収した後に排出される酸性廃液の中和処理について、中和剤としてNaOH水溶液を用いた実験を実施した。

このようにして明らかになった最適処理条件での連続処理の実現に向けた実験として、溶解反応を進行させる溶媒である硫酸のみを用いた湿式メカノケミカル処理を行った。加えて、実証プラント実現に向けて、スケールアップ時の最適条件の決定および実験室スケールの実験との比較のため、

研究代表者が協力関係を築いている日曹エンジニアリング(株)と綿密な相談を行い、15 dm<sup>3</sup> スケールの転動型ボールミル装置(図2)を試作し、湿式メカノケミカル処理を実施した。

(a) 転動型ボールミル装置



(b) ビーズミル装置 (全体)

(c) ビーズミル装置 (容器)

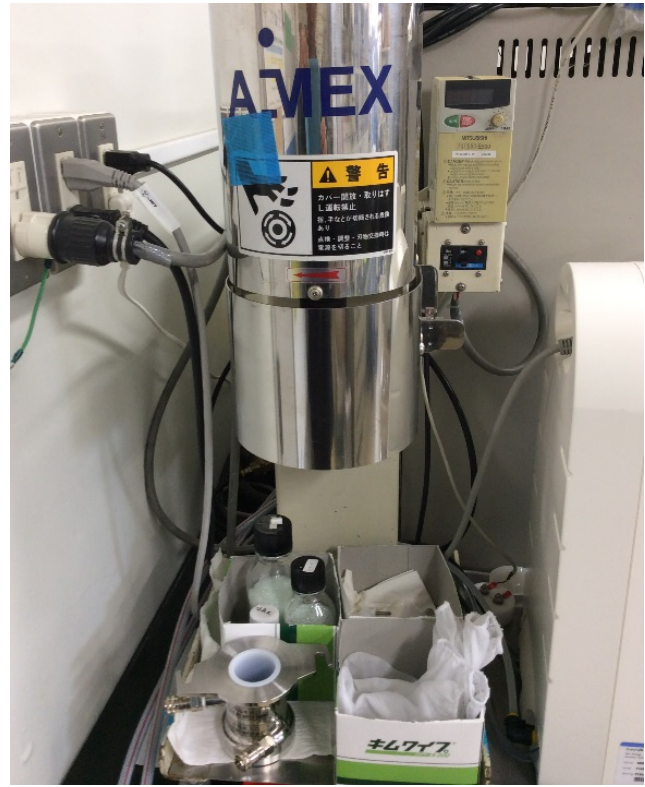
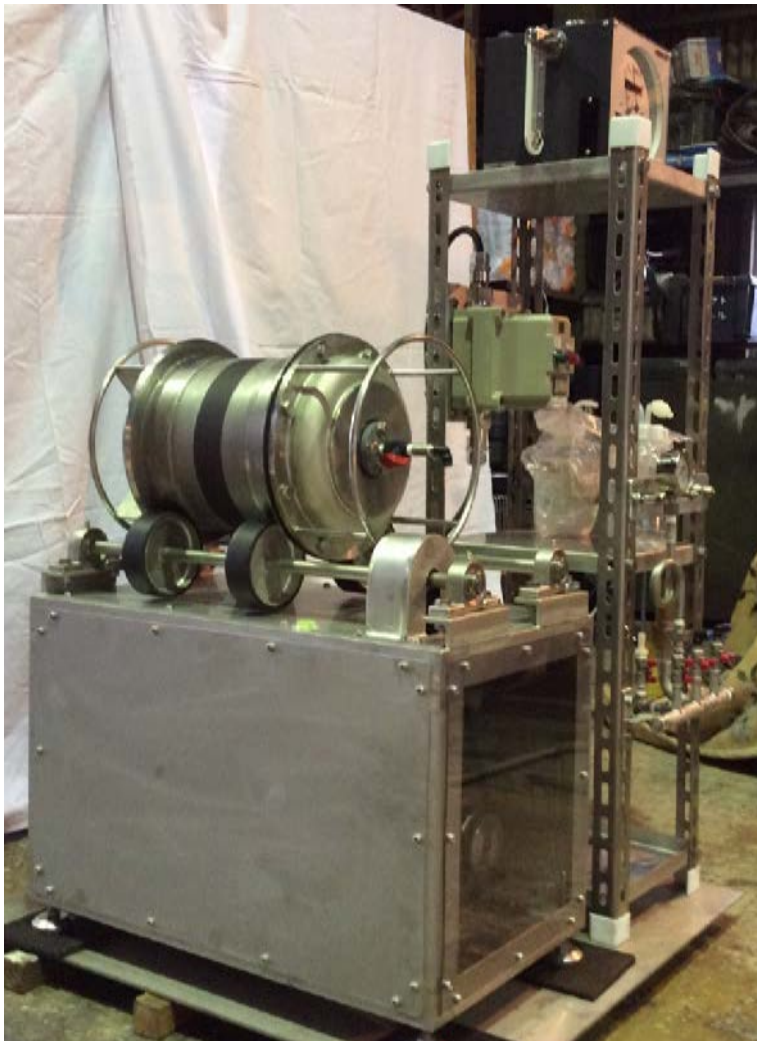


図1. 湿式メカノケミカル処理に用いた装置の外観写真





(a) 装置外観



(b) 粉碎容器（内容量：15 dm<sup>3</sup>）

図 2. 大型転動型ボールミル装置の外観写真

## 結果と考察

### ● 塩酸－シュウ酸混合水溶液を用いた湿式メカノケミカル処理

湿式メカノケミカル処理での希土類回収率および回収固体の希土類元素純度は、塩酸濃度には依存しなかったが、シュウ酸濃度に対しては図 3 に示すように回収率については十分な量のシュウ酸が存在すればおおよそ 100 mass%の回収率を達成できることがわかった。しかし回収固体の希土類元素純度に関しては図 4 に示すように、シュウ酸濃度が 0.2 mol/dm<sup>3</sup>で最も高い希土類元素純度を示し、それ以上のシュウ酸添加では純度の低下が観測された。これは含有される希土類元素量から考えられる希土類シュウ酸塩生成に必要なシュウ酸量を超えると、鉄シュウ酸塩の生成が始まるためと考えられる。また実際に回収した固体の色が、シュウ酸鉄由来の黄味がかかったものであったことから、純度低下の原因が鉄シュウ酸塩の析出によるものであることは支持される。さらに回収固体の XRD 測定からも鉄シュウ酸塩の存在は確認された。

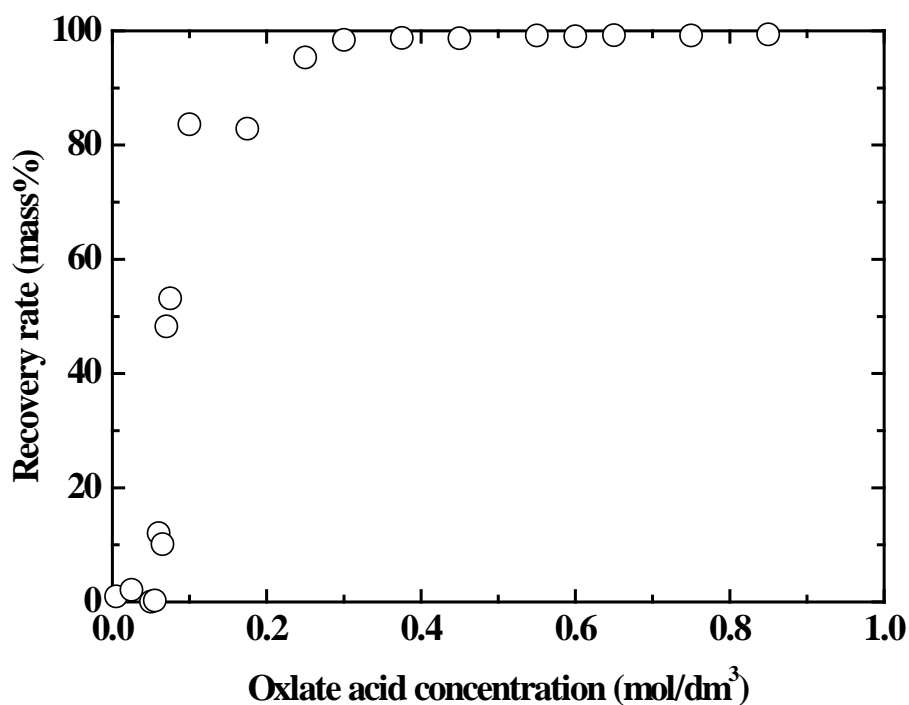


図 3. 希土類元素回収率のシュウ酸濃度依存性。塩酸濃度：0.2 mol/dm<sup>3</sup>。

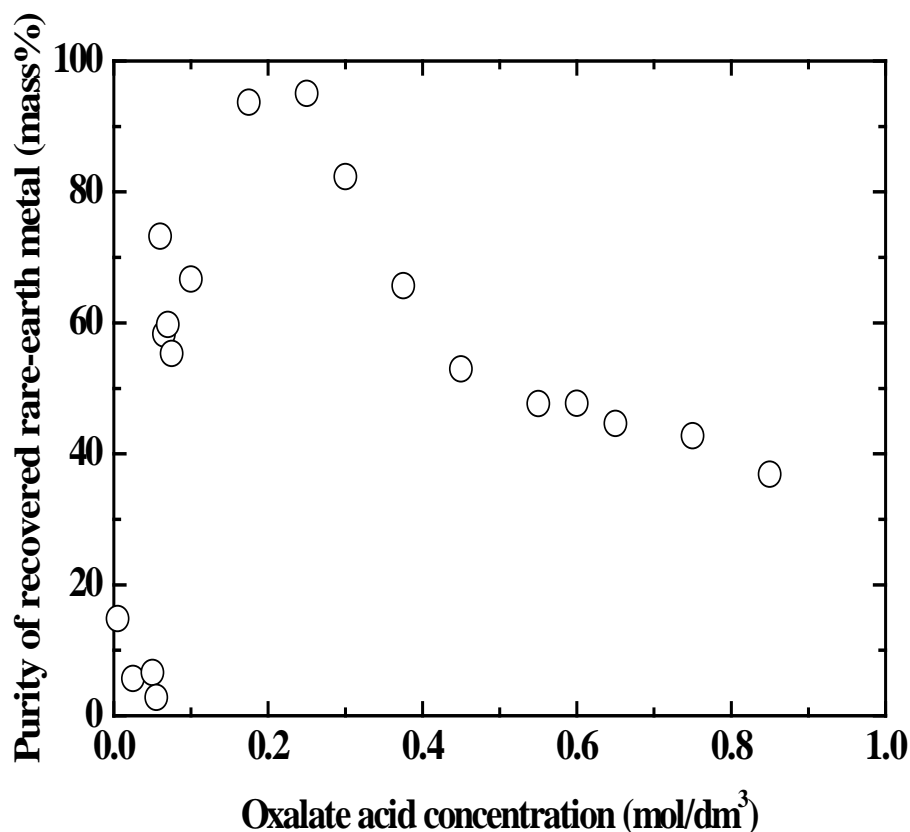


図 4. 回収固体の希土類元素純度のシュウ酸濃度依存性。塩酸濃度：0.2 mol/dm<sup>3</sup>。

以上の結果から、塩酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理をネオジム磁石廃材粗粉末の処理に適用することで、外部加熱を必要とせず室温下での処理で高回収率かつ高



純度の希土類元素回収が実現できることが明らかとなった。ここまでの結果で、ネオジム磁石廃材粗粉末 0.5 g から希土類元素を高回収率かつ高純度で回収するための湿式メカノケミカル法の最適処理条件は、塩酸濃度：0.2 mol/dm<sup>3</sup>、シュウ酸濃度：0.25 mol/dm<sup>3</sup>で、処理時間は24時間であることが明らかとなった。また、同反応溶媒条件で浸漬処理を行った結果、高純度の希土類元素を回収することはできなかったことから、湿式メカノケミカル処理が有効な処理法であることが明らかになった。

#### ●酸の種類最適化

塩酸－シュウ酸混合水溶液がネオジム磁石廃材粗粉末から希土類を高回収率かつ高純度で回収するための最適な反応溶媒であることは明らかとなったが、工業的に利用可能な強酸として知られる硝酸および硫酸の利用可能性について調査した。その結果、硝酸は金属の溶解力が高いため、生成した希土類シュウ酸塩の再溶解反応が進行し、高い回収率と高い希土類元素純度を同時に達成することが難しいことが明らかとなった。硫酸を用いた場合には図5に示すように、塩酸を用いた場合とほぼ同等の結果を示すことが明らかとなり、高い回収率で希土類元素を高純度のシュウ酸塩として回収できることが明らかとなった。ここで塩酸と硫酸を比較すると、硫酸は2価の強酸であるため同じ添加量であれば2倍のH<sup>+</sup>を発生させることができることから、同条件であれば添加する硫酸量は塩酸の半分となる。また水質防止汚濁法の観点から硫酸イオンはpHさえ基準内であれば特に処

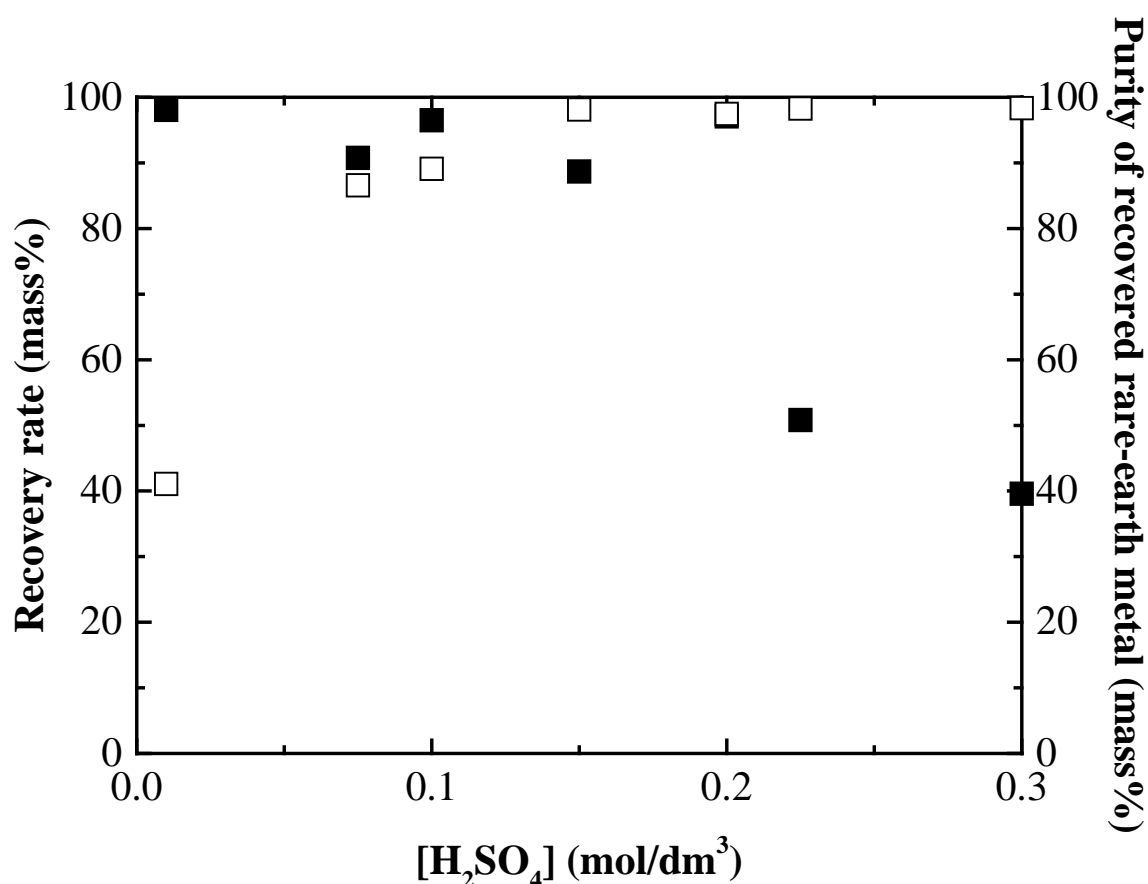


図5. 希土類元素の回収率（左軸：■）および回収固体の希土類元素純度（右軸：□）の硫酸濃度依存性。シュウ酸濃度：0.25 mol/dm<sup>3</sup>。

理が必要とならない。これらの点と工業用硫酸が安価であることを考慮すると、処理にかかる費用（処理費用および廃液処理費用など）は硫酸の方が低く抑えることが可能と考えられる。したがって、湿式メカノケミカル処理を用いてネオジウム磁石廃材粗粉末から希土類元素を回収するための反

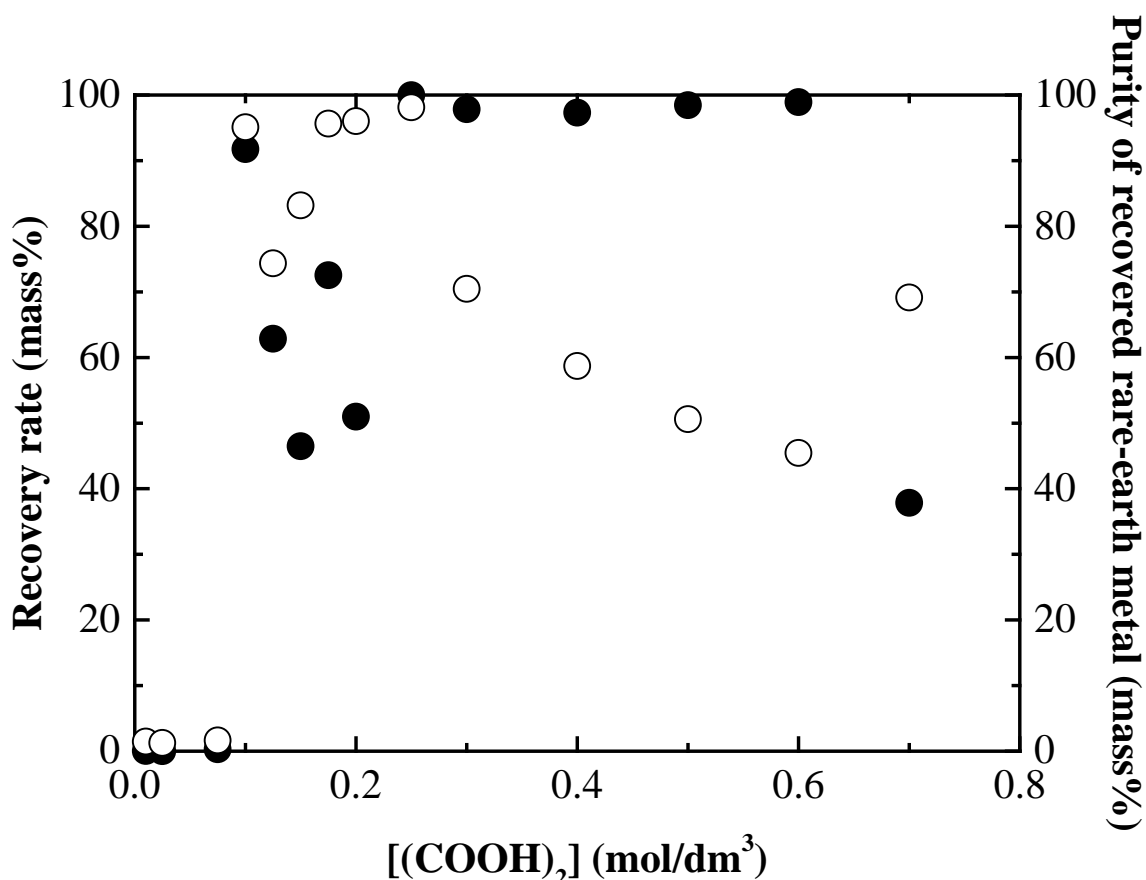


図6. 希土類元素の回収率（左軸：●）および回収固体の希土類元素純度（右軸：○）の硫酸濃度依存性。硫酸濃度：0.15 mol/dm<sup>3</sup>。

応溶媒につかう酸としては、硫酸が最適であると結論付けた。

●硫酸－シュウ酸混合水溶液を用いた湿式メカノケミカル処理

図5に示すように希土類元素の回収率および純度を最も高く保つことができる硫酸濃度は、0.15 mol/dm<sup>3</sup>であった。硫酸濃度を0.15 mol/dm<sup>3</sup>に固定し、シュウ酸濃度の最適化実験を実施した。その結果を図6に示す。図から明らかなように、硫酸－シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理を硫酸濃度は、0.15 mol/dm<sup>3</sup>で行った場合、希土類元素の回収率および純度を高く保つことのできるシュウ酸濃度は、0.25 mol/dm<sup>3</sup>であることが明らかとなった。一方で硫酸によるネオジウム磁石廃材粗粉末の溶解反応を促進させることで、高純度で希土類元素を回収できるシュウ酸濃度領域が広がることを期待できる。図7に硫酸濃度を0.3 mol/dm<sup>3</sup>に固定した場合の希土類元素の回収率および純度のシュウ酸濃度依存性を示す。図から明らかなとおり、硫酸濃度が高く酸による溶解反応が促進されているため、回収率向上のためにはより高い濃度のシュウ酸が必要となることが明らかとなった。一方で回収率は多少低くなる（歩留が低下する）が、シュウ酸濃度が0.15～0.5 mol/dm<sup>3</sup>と広いシュウ酸濃度範囲で希土類元素純度がおおよそ100 mass%の固体を回収できるこ

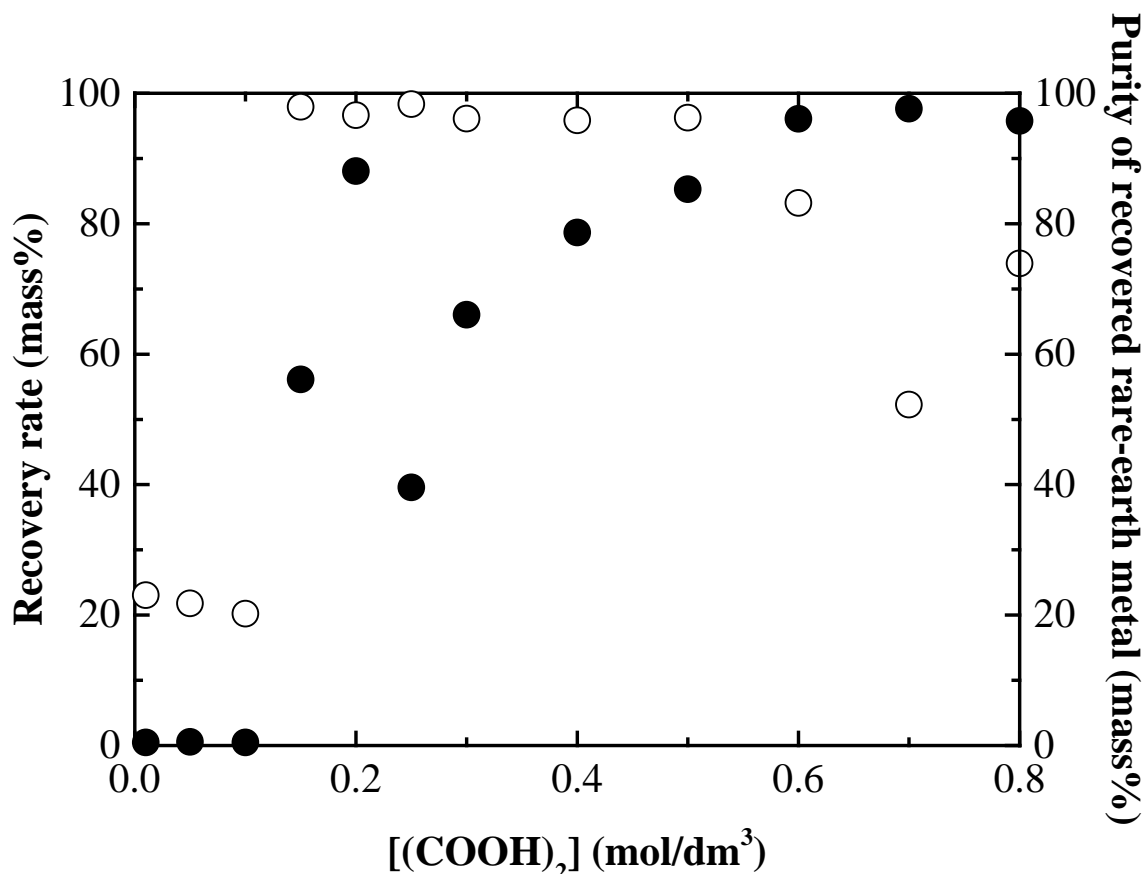


図7. 希土類元素の回収率（左軸：●）および回収固体の希土類元素純度（右軸：○）の硫酸濃度依存性。硫酸濃度：0.3 mol/dm<sup>3</sup>。

とが明らかとなった。理想的には回収率も、回収固体の希土類元素純度も両者とも高い水準を保つことが求められることから、硫酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理によるネオジム磁石廃材粗粉末からの希土類元素回収では、硫酸濃度：0.15 mol/dm<sup>3</sup>、シュウ酸濃度：0.25 mol/dm<sup>3</sup>が最適条件であると結論付けた。

●磁石組成の影響

表1. ネオジム磁石廃材の組成

	元素含有量 (mmol/g)					
	Nd	Fe	B	Dy	Ni	Cu
磁石 A	1.060	5.96	0.1280	0.261	0.210	0.0194
磁石 B	1.475	8.13	0.0979	0.344	0.315	0.0414
磁石 C	1.380	9.97	0.1160	0.271	0.000	0.0389

現在製品に使用されているネオジム磁石は、各メーカーが独自に改良を加えたものであり、Nd-Fe-B 基合金の組成や添加元素の種類や量、さらには耐酸化性向上のためのコーティング素材など、製品により元素組成が様々である。回収した組成の様々な磁石を組成ごとに分別し、その組成に応

じた処理を行うことは、現実的ではない。そこで組成や構成元素の異なるネオジム磁石が混ざった廃材に対しても分別せず適用できる資源回収技術が必要となる。そこで表 1 に示すような組成をもつ 3 種の磁石に対して硫酸－シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理を適用

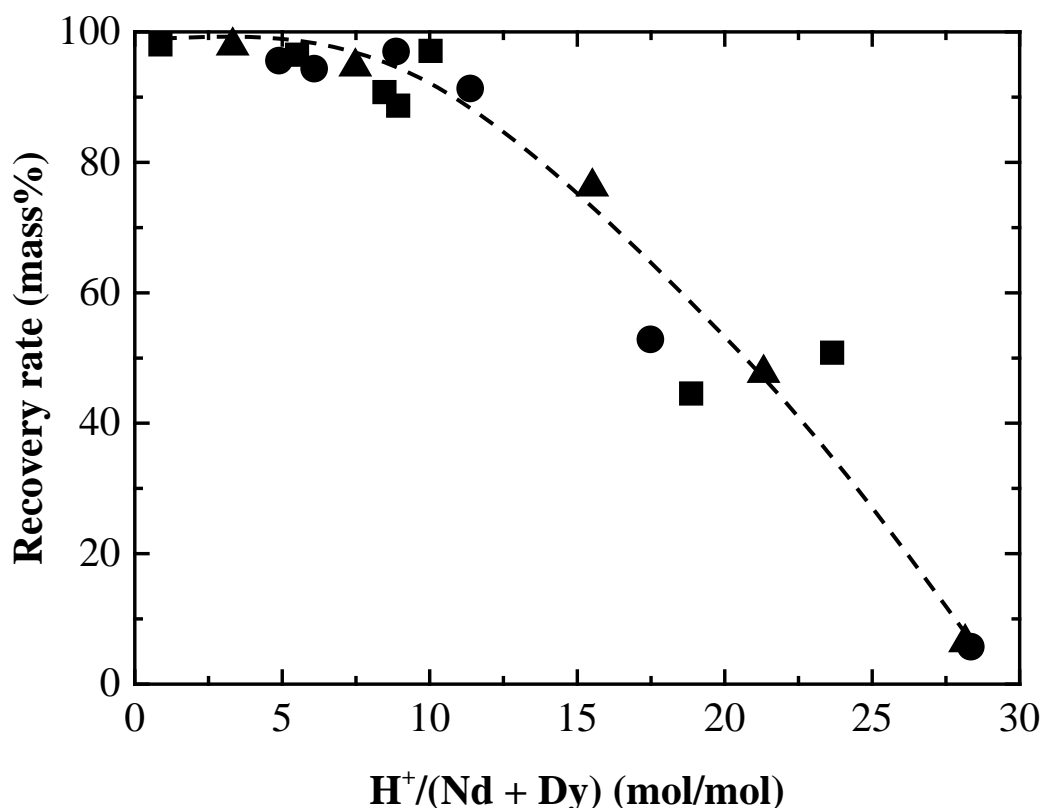


図 8. 希土類元素の回収率の  $H^+/(Nd+Dy)$  値依存性。シュウ酸濃度： $0.4 \text{ mol/dm}^3$ 。■：磁石 A、●：磁石 B および▲：磁石 C。

し、分別することなく混合廃材であっても本処理法を適用できる条件の精査を行った。シュウ酸濃度を  $0.4 \text{ mol/dm}^3$  に固定し、湿式メカノケミカル処理を行った場合の硫酸濃度の変化に対する希土類元素の回収率を図 8 に示す。ここで横軸は、組成の影響を排除するために定義した物理量で、添加した硫酸から計算される  $H^+$  の物質質量とネオジム磁石廃材粗粉末に含まれる希土類元素の総物質質量の比である。図から明らかなように、希土類元素の回収率の  $H^+/(Nd+Dy)$  比依存性は、磁石の種類によらないことが明らかとなった。この結果は、処理前に被処理物中の希土類元素量のおおよその値を調べておく必要があるが、それさえわかれば回収したい希土類元素の総物質質量に対して必要な硫酸量が決定でき、その場合に詳細な組成を知る必要はないことが明らかとなった。図 9 に示すシュウ酸濃度を  $0.4 \text{ mol/dm}^3$  に固定した場合の回収固体の希土類元素純度の  $H^+/(Nd+Dy)$  比依存性から、回収した固体の希土類元素純度も組成によらずおおよそ 100 mass% にできることが明らかとなった。これらの結果から、最適な  $H^+/(Nd+Dy)$  比は最大で 10 程度となり、この値になるように硫酸濃度を決定しておけば、高回収率かつ高純度の希土類元素をネオジム磁石廃材粗粉末から硫酸－シュウ酸混合水

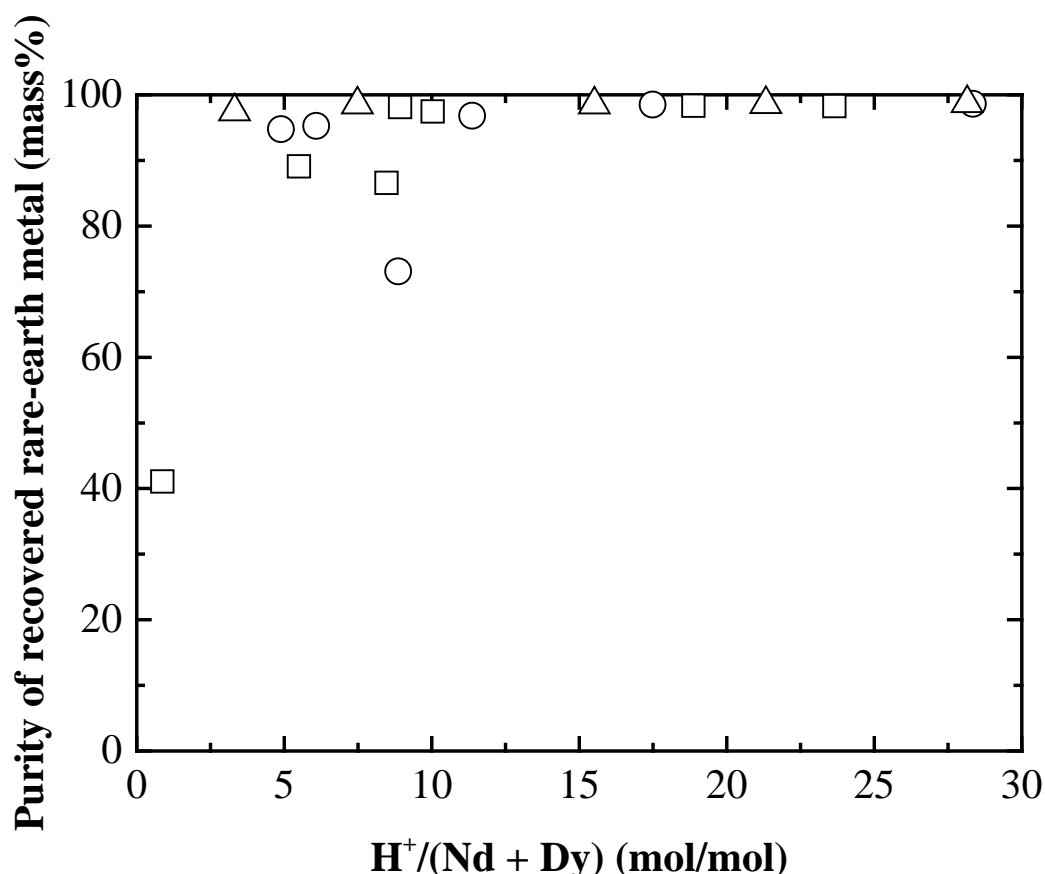


図 9. 回収固体の希土類元素純度の  $H^+/(Nd+Dy)$  値依存性。シュウ酸濃度：0.4 mol/dm<sup>3</sup>。  
□：磁石 A、○：磁石 B および△：磁石 C。

溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理により回収できる。これは本手法の汎用性が高いことを示す証左でもある。

シュウ酸濃度の影響を明らかにするために、硫酸濃度を 0.3 mol/dm<sup>3</sup> に固定して湿式メカノケミカル処理を実施した。ここで横軸は、硫酸濃度の影響解明のための実験の場合と同様の理由で、 $(COOH)_2/(Nd + Dy)$  の物質量の比とした。図 10 に回収率の  $(COOH)_2/(Nd + Dy)$  値依存性を示す。硫酸濃度に対する依存性と同様に、回収率は磁石の種類によらず  $(COOH)_2/(Nd + Dy)$  値依存性を示した。希土類元素回収率についても硫酸の場合と同様に磁石の種類の影響を受けず、 $(COOH)_2/(Nd + Dy)$  値が 10 以上であればおおよそ 100 mass% を達成できることが明らかとなった。回収固体の希土類元素純度についても同様に  $(COOH)_2/(Nd + Dy)$  値依存性を図 11 に示す。シュウ酸濃度を増加させることにより回収率の上昇とともに希土類元素純度も上昇し、この条件では  $(COOH)_2/(Nd+Dy)$  値が 5 以上でおおよそ 100 mass% の希土類元素純度の希土類シュウ酸塩固体を回収できることが明らかとなった。さらに  $(COOH)_2/(Nd+Dy)$  値が 10 程度までは、磁石の組成によらず同様の  $(COOH)_2/(Nd+Dy)$  値依存性を示した。回収率の  $(COOH)_2/(Nd+Dy)$  値依存性の結果を踏まえると、高希土類元素純度の固体を高回収率で回収するためには、 $(COOH)_2/(Nd+Dy)$  値を 5~10 程度に設定すればよいと考えられる。

しかし  $(COOH)_2/(Nd+Dy)$  値が 10 を超えると、希土類元素純度が磁石の組成による影響を受けた。磁石 A および B についてはシュウ酸濃度の増加に伴い、過剰なシュウ酸との反応により生成するシュ

ウ酸鉄などの不純物混入による希土類元素純度の低下が観測された。一方磁石 C についてはシュウ

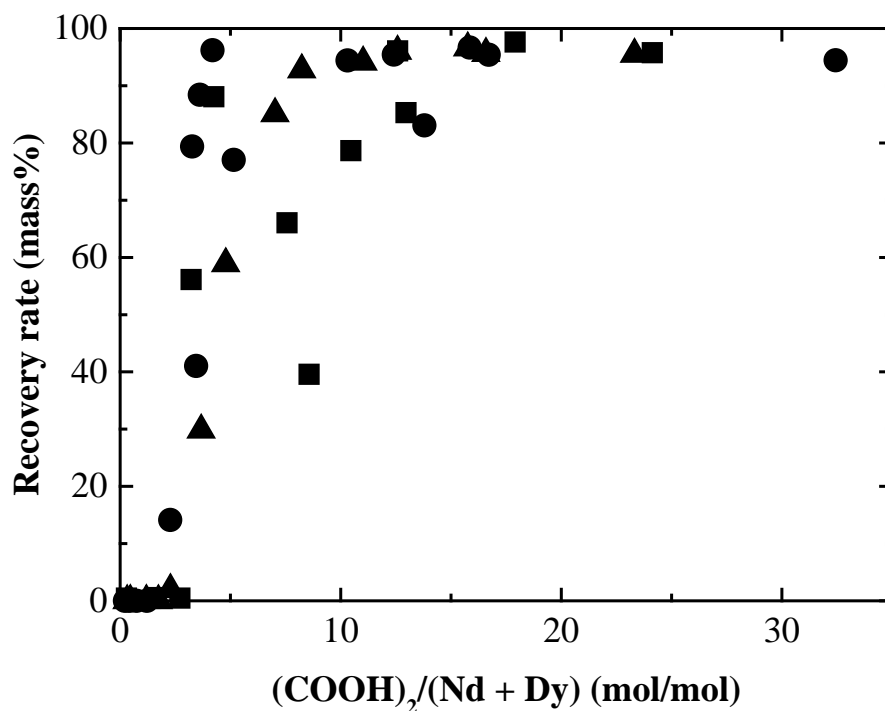


図 10. 希土類元素の回収率の  $(\text{COOH})_2/(\text{Nd} + \text{Dy})$  値依存性。硫酸濃度 :  $0.3 \text{ mol/dm}^3$ 。  
 ■ : 磁石 A、● : 磁石 B および ▲ : 磁石 C。

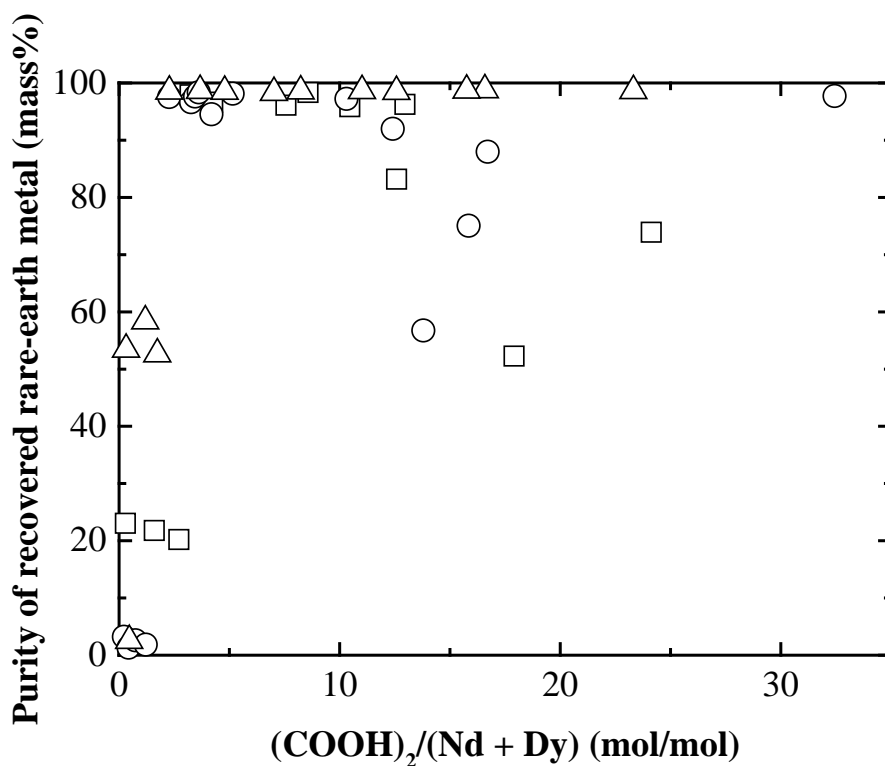


図 11. 希土類元素純度の  $(\text{COOH})_2/(\text{Nd} + \text{Dy})$  値依存性。硫酸濃度 :  $0.3 \text{ mol/dm}^3$ 。  
 □ : 磁石 A、○ : 磁石 B および △ : 磁石 C。



酸濃度を増加させてもおおよそ 100 mass%の希土類元素純度が維持された。この原因の一つとして、磁石 C 廃材中の鉄の状態が他の磁石 A および B とは異なることが考えられる。そこで湿式メカノケミカル処理の反応溶媒として用いた硫酸-シュウ酸混合水溶液による代表的な鉄酸化物 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) の処理を実施した。その結果、ネオジム磁石廃材粗粉末中で鉄が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  として存在していればシュウ酸添加状態でも鉄が析出しないことが明らかとなった。磁石 C から作製したネオジム磁石廃材粗粉末の XRD から結晶性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の存在は確認できなかったため、磁石 C の場合に鉄シュウ酸塩が析出しない理由はいまだ不明であるが、少なくともこの実験の結果からネオジム磁石廃材の加熱脱磁処理の一環として磁石廃材中の鉄を  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のような 2 価と 3 価の鉄の混合原子価化合物を生成することができれば、硫酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒として用いた湿式メカノケミカル処理により、より高純度の希土類シュウ酸塩を比較的緩やかな条件設定で回収できる可能性が高い。ネオジム磁石廃材からの資源回収プロセスを構築する場合、取り扱いを容易にするとともに安全性を確保するために、脱磁処理は必要不可欠であることも考慮すると、今後は単なる加熱脱磁処理ではなく、その後の資源回収処理をも見据えた条件最適化は検討すべき課題の一つと考えられる。

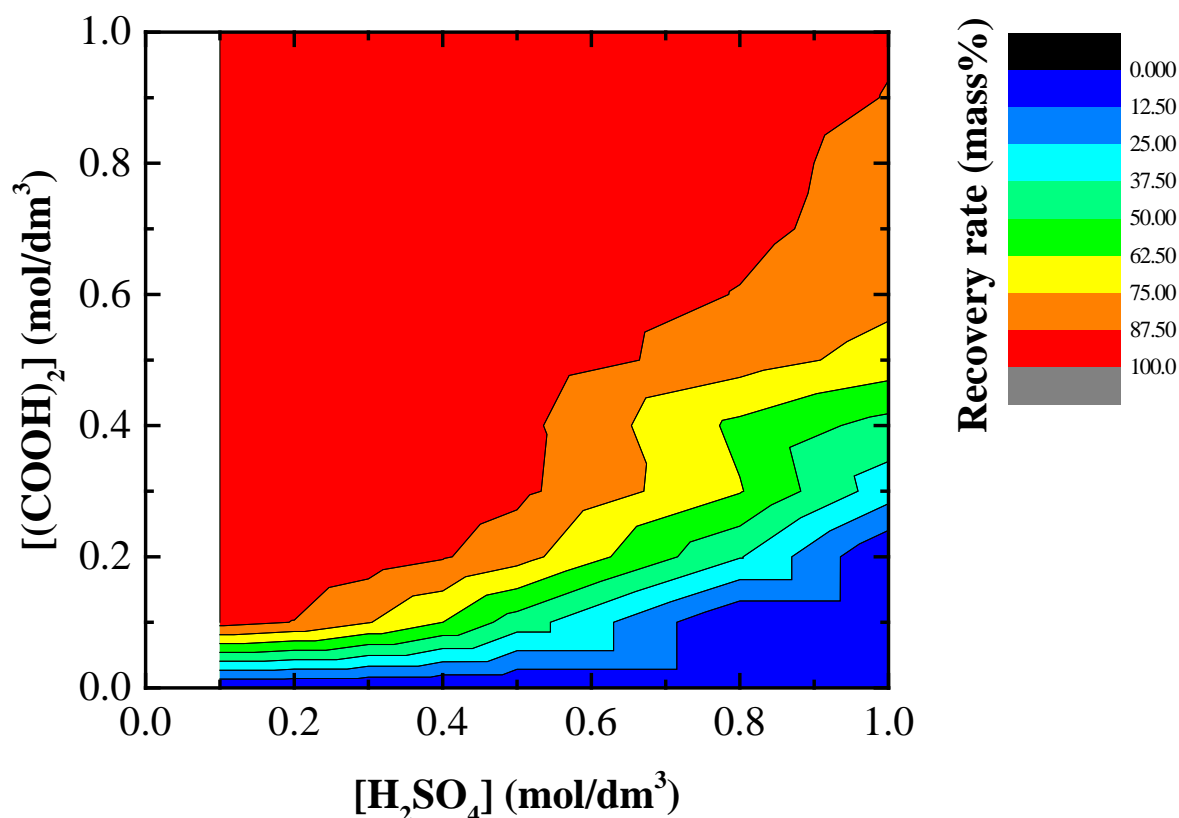


図 1 2. 磁石 A からの希土類元素回収率の硫酸およびシュウ酸濃度依存性。回転数：1000 rpm、ガラスビーズ粒径：1.0～1.4 mm、処理時間：1 時間。

●ビーズミル法による湿式メカノケミカル処理

転動型ボールミル法よりも粉砕効率の高いことが知られているビーズミル法による湿式メカノケミカル処理を検討することで、ミリング方法が資源回収処理に与える影響を明らかにした。転動型

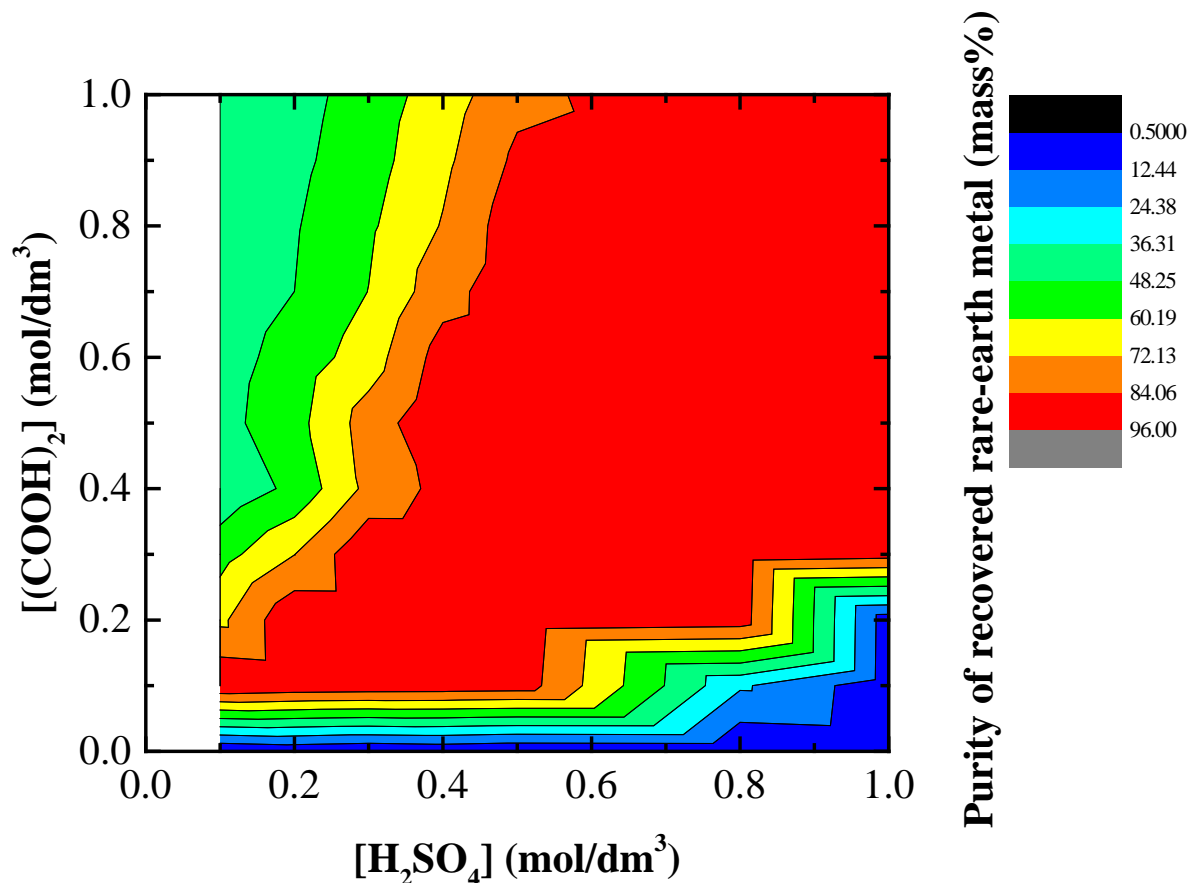


図 1 3. 磁石 A からの希土類元素純度の硫酸およびシュウ酸濃度依存性。回転数：1000 rpm、ガラスビーズ粒径：1.0～1.4 mm、処理時間：1 時間。

ボールミル法で得られた最適な反応溶媒の条件（硫酸濃度：0.3 mol/dm<sup>3</sup>、シュウ酸濃度：0.4 mol/dm<sup>3</sup>）を用いて回転数、粉砕媒体として用いたガラスビーズの粒径および処理時間の最適化を行ったところ、これらの最適条件は、回転数：1000 rpm、ガラスビーズの粒径：1.0～1.4 mm、処理時間：1 時間であることが明らかとなった。これらの条件を固定して、ビーズミル法を用いた場合の湿式メカノケミカル処理に用いる反応溶媒中の硫酸およびシュウ酸濃度の最適化実験を実施した。その結果として、希土類元素の回収率の硫酸およびシュウ酸濃度依存性を図 1 2 に示す。硫酸濃度を増加させると、ネオジウム磁石廃材粗粉末の溶解が進行した。一方でシュウ酸を添加すると、希土類シュウ酸塩が析出することで回収率が上昇した。高硫酸濃度域では生成した希土類シュウ酸塩の再溶解反応が進行するために回収率の低下が観測されたが、硫酸の濃度によらず十分な濃度のシュウ酸を添加しておけば、おおよそ 100 mass% の希土類元素を回収できることが明らかとなった。また、そのために必要なシュウ酸濃度は、硫酸濃度と少なくとも等量以上であると考えられる。

前述したように回収率に関しては、十分なシュウ酸濃度が添加されればよいことが明らかとなったが、図 1 3 に示すように回収固体中の希土類元素純度の硫酸およびシュウ酸濃度依存性の結果は、高純度を達成するためには硫酸量に応じた最適シュウ酸濃度が存在することを示した。この最適シュウ酸量の範囲は、硫酸濃度が高い方が広くなることが明らかになった。

これらの結果から、ビーズミル法で高い希土類元素回収率と回収固体中の希土類元素純度を実現するための硫酸とシュウ酸の最適濃度域は、二つのグラフ中の赤い部分の重なり部分となると考え

られる。この重ね合わせ部分は、硫酸濃度の増加とともに広がった。最終的な硫酸濃度とシュウ酸濃度の最適値を決定するためには、処理全体の採算性に対する硫酸やシュウ酸の原価が与える影響を考慮すべきではあるが、できるだけ低い濃度での処理が求められると考えると、硫酸濃度：0.6 mol/dm<sup>3</sup>、シュウ酸濃度：0.6 mol/dm<sup>3</sup>と結論付けることができる。この値は、転動型ボールミル法の最適値よりも高いことから、より安価で安全な処理を実現するためには、転動型ボールミル法の方がよいと考えられる。

●酸性廃液の中和実験

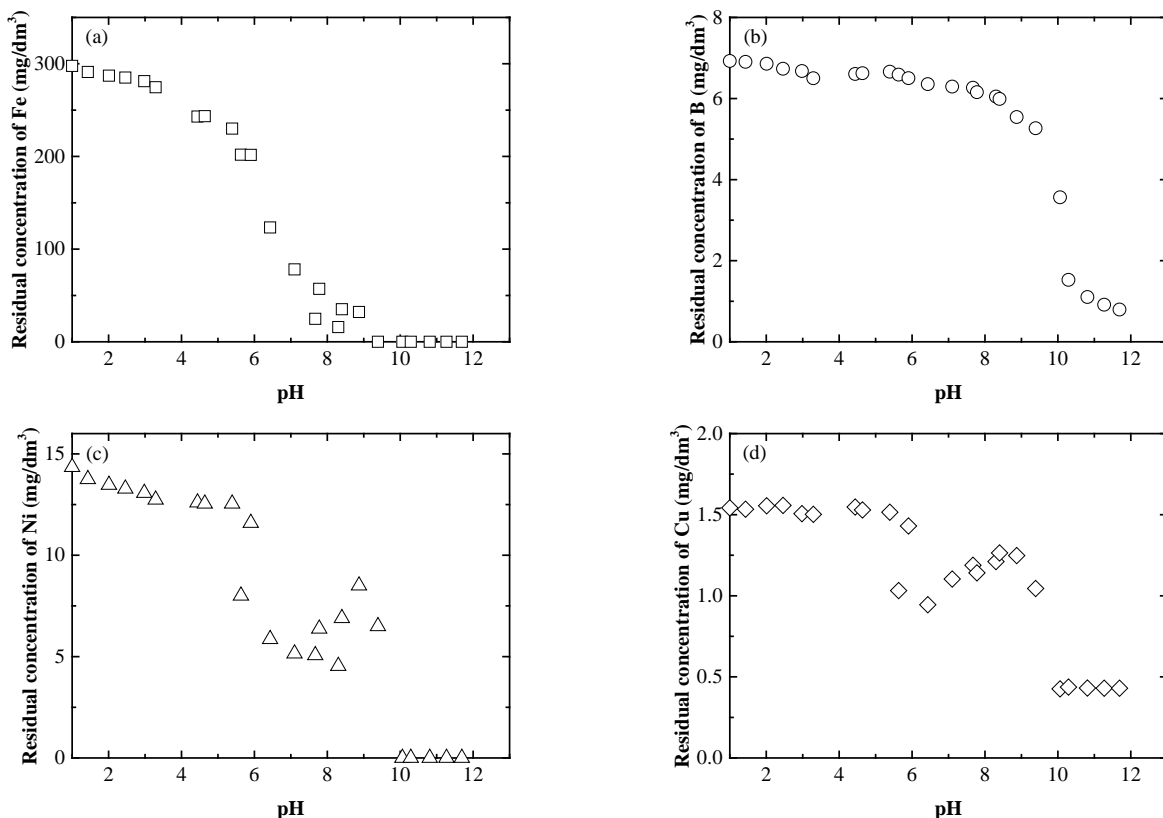


図 1.4. 硫酸－シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理により排出された酸性排水中に含まれる各元素 ((a)Fe、(b)B、(c)Ni、(d)Cu) の中和処理時の pH 依存性。

湿式メカノケミカル処理後に発生する酸性廃液中には、ネオジム磁石の主要成分元素である鉄やホウ素に加え、酸化防止膜に含まれるニッケルおよび銅がイオンとして溶解している。廃液処理に関する法令である水質汚濁防止法によれば、排水の pH は 5.8～8.6（海域への排出では 5.0～9.0）以内に、この排水中に含まれる元素のうち鉄濃度は 10 mg/dm<sup>3</sup>以下に、ホウ素濃度は 10 mg/dm<sup>3</sup>以下に（海域への排出では 230 mg/dm<sup>3</sup>）および銅濃度は 3 mg/dm<sup>3</sup>以下に低減する必要があるため、中和処理とともに基準を有する元素については基準以下に低減する必要がある。NaOH 水溶液を用いた中和処理実験を実施した。実験には塩酸および硫酸を反応溶媒に含む両方の場合に対して行い、おおむね同様な傾向を示したため、ここでは硫酸－シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理後に排出される酸性廃液に対する結果を図 1.4 に示す。この結果から、Fe と Ni について

は pH 10 程度以上で残留濃度がほぼ 0 となった。一方で B や Cu については、pH 9 程度から濃度は低減するものの、pH をそれ以上上昇させても残留濃度は 0 にはならなかった。しかしこの結果および水質汚濁防止法の観点から、硫酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理により排出された酸性排水を NaOH により中和する場合には、pH を 8 程度に上昇させれば各元素を除去でき、おおよそ無害化が可能であることがわかった。

しかしホウ素については、pH 8 ではほとんど低減されることはなかったことから、現時点での処理では水質汚濁防止法の基準を下回っておりすぐに除去処理を施す必要性は無いが、場合によってはさらなる廃水処理が必要となる。このホウ素の処理に関しては、研究代表者は以前の研究でホウ素含有塩基性排水からホウ素を鉱物として回収できる手法として、地球の地殻中での鉱物生成機構の一つである熱水鉱化機構を模倣した“水熱鉱化排水処理法”を提案し、実験室レベルではあるが連続処理が可能な装置の試作及びその有用性を明らかにしている。したがって、ホウ素含有排水については、その処理法を適用すればよい。

#### ●硫酸を反応溶媒として用いた湿式メカノケミカル処理

硫酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理では溶解反応と析出反応が同時に進行するために、処理中は希土類シュウ酸塩固体とそれ以外の元素が溶解した酸溶液、さらに場合によっては溶解されていないネオジウム磁石廃材粗粉末が、系中に共存することとなる。したがって、この処理の連続化は、ネオジウム磁石廃材粗粉末の連続的な投入システムもさることながら、生成した希土類シュウ酸塩固体のみを連続的に高純度で固液分離するシステムの実現が不可欠である。しかし、連続投入に伴う未溶解ネオジウム磁石廃材粗粉末の混入を防ぐことは難しいことなどから、このままでの連続処理システム化は非常に困難であることが予想される。そこで連続処理を実現し、不純物混入の少ない高純度な希土類シュウ酸塩を高い歩留まりで回収するためには、硫酸による溶解反応とシュウ酸による析出反応を別々の工程とする方が良いとの結論に達した。このときに湿式メカノケミカル処理の効果が最も高いと考えられる硫酸による溶解反応処理の手法として湿式メカノケミカル法を適用した場合の効果について明らかにするための実験を実施した。

図 1 5 に異なる濃度の硫酸を溶媒として湿式メカノケミカル処理および振盪処理を実施した場合のネオジウム磁石廃材粗粉末の溶解率の処理時間依存性を示す。この結果からネオジウム磁石廃材粗粉末を硫酸により完全溶解することを目的とした場合には、硫酸  $0.3 \text{ mol/dm}^3$  とした湿式メカノケミカル処理が最適な処理法であると結論付けることができる。しかし一方で、ネオジウム磁石廃材粗粉末の完全溶解が達成できていなくても、ネオジウム磁石廃材粗粉末に含まれる希土類元素のすべてが硫酸中に溶解できるのであれば、希土類元素回収という観点からは十分と考えられる。

図 1 6 に示すように処理の安全性や試薬コストおよび廃水処理費の低減できる  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  が溶解反応における硫酸濃度の最適値であり、湿式メカノケミカル処理を採用することで、6 時間程度の処理により、ネオジウム磁石廃材粗粉末に含まれる希土類元素のほとんどすべて硫酸にイオンとして溶解させることができることが明らかとなった。

図 1 7 から本処理で得られる水溶液中に含まれる鉄の量は予想される値よりもかなり小さい値となった。さらに最適硫酸濃度である  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  を用いた 6 時間以上の処理では、約  $1 \text{ mmol/g}$  とほとんどの鉄は硫酸に溶けておらず、固相として回収されていることが明らかとなった。さらにこの鉄の硫酸への溶解量の低減効果は湿式メカノケミカル処理の方が高いことも明らかとなった。なお、

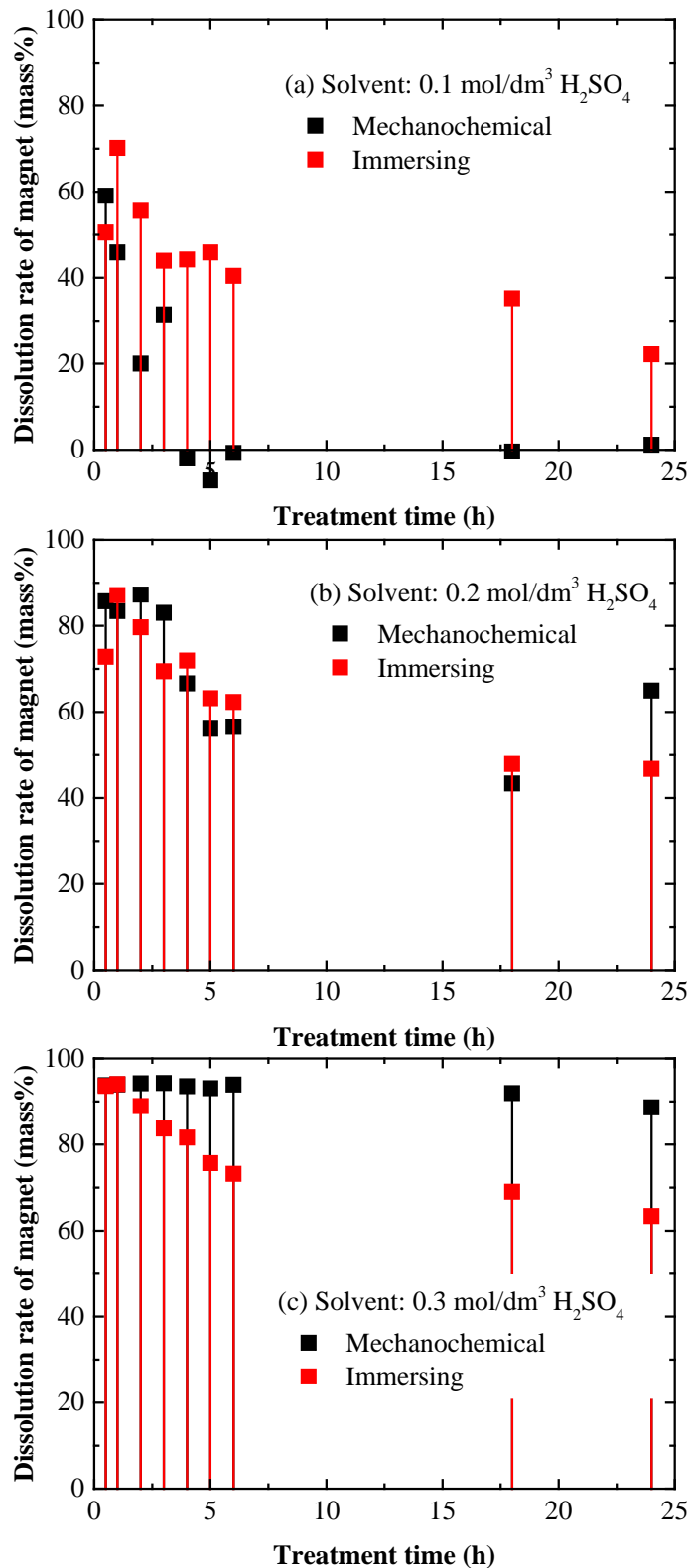


図 15. ネオジム磁石廃材粗粉末の硫酸による溶解率の処理時間依存性。硫酸濃度：0.1(a)、0.2(b)および 0.3 mol/dm<sup>3</sup>(c)。

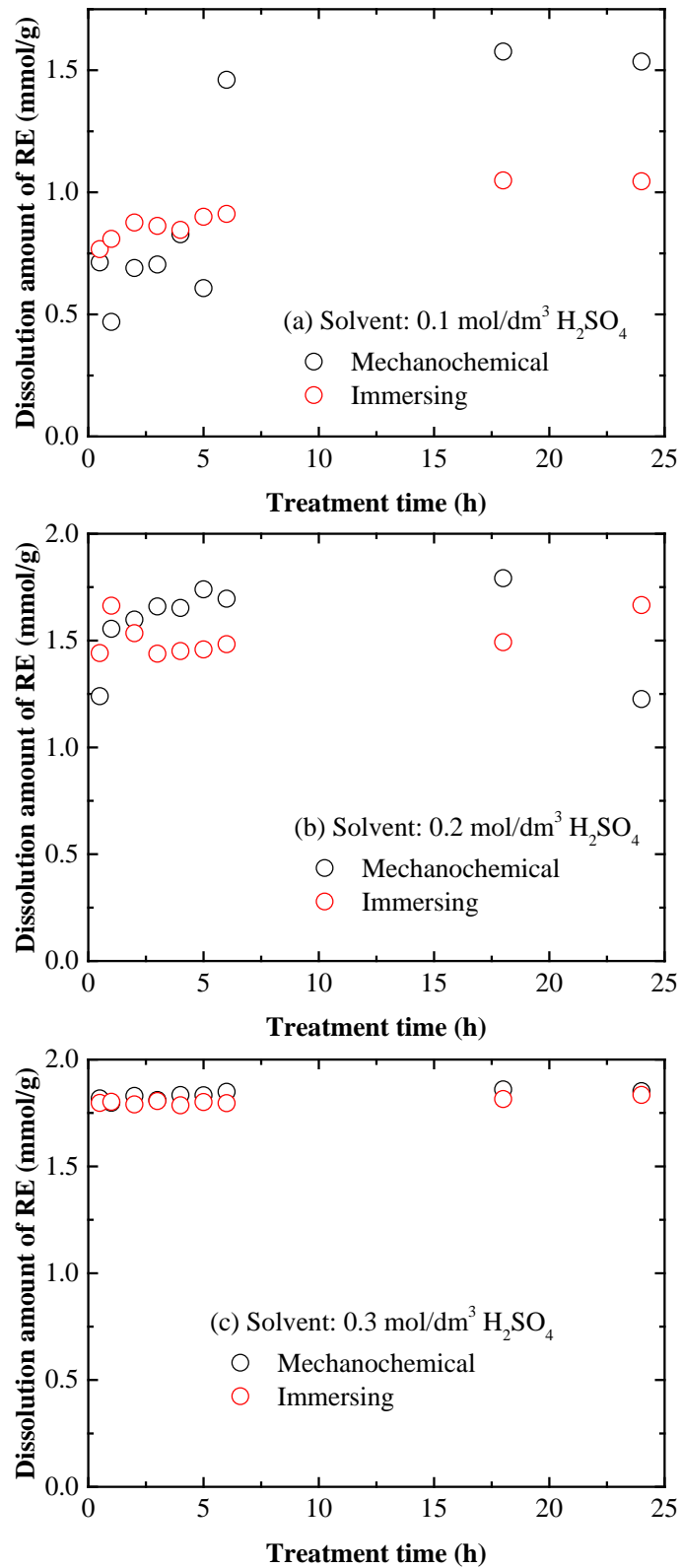


図 16. ネオジム磁石廃材粗粉末から硫酸による希土類の溶解率の処理時間依存性。硫酸濃度：0.1(a)、0.2(b)および  $0.3 \text{ mol/dm}^3$  (c)。



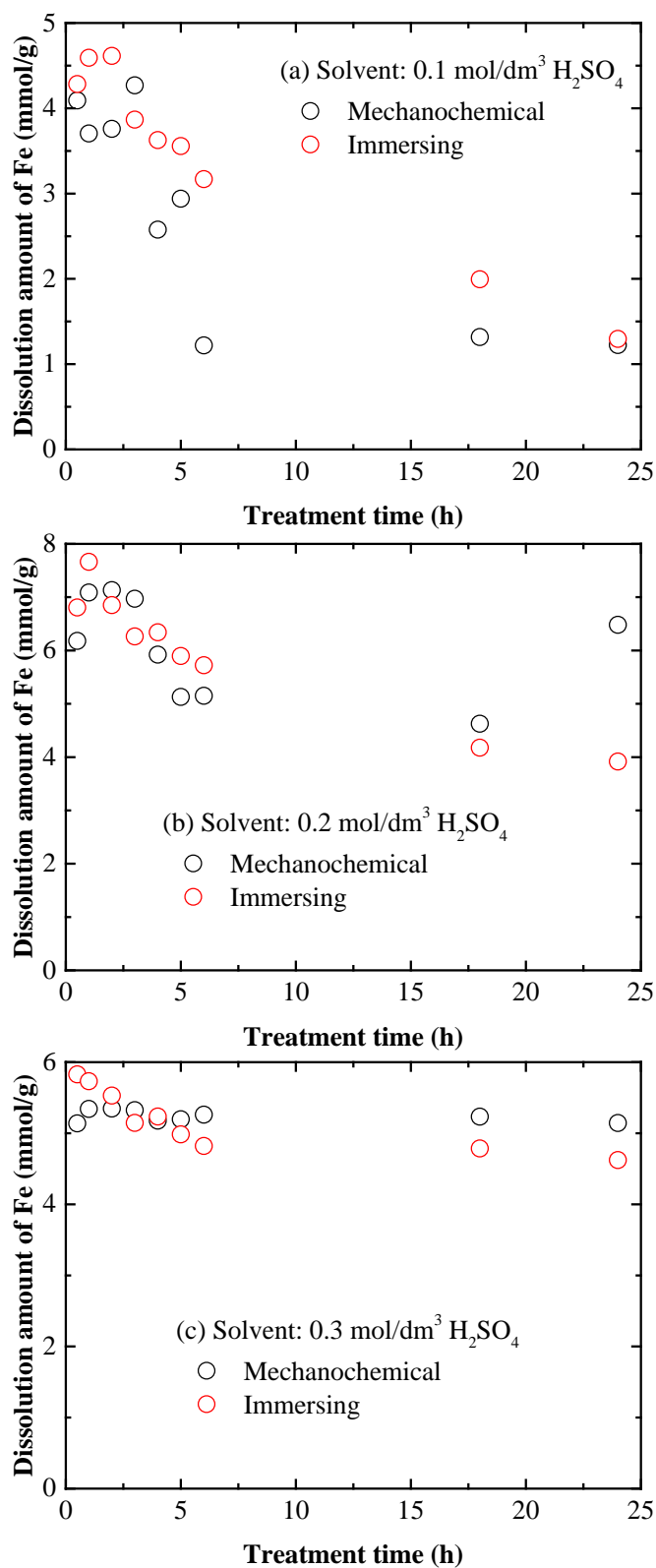


図 17. ネオジウム磁石廃材粗粉末から硫酸による Fe の溶解率の処理時間依存性。硫酸濃度：0.1(a)、0.2(b)および  $0.3 \text{ mol/dm}^3$  (c)。

ネオジム磁石廃材粗粉末に含まれる主要元素の一つであるホウ素については、量論的な溶解反応が進行していることが示唆された。

ここまでの結果から、湿式メカノケミカル法が低濃度の硫酸を用いたネオジム磁石廃材粗粉末の溶解に有効な方法であるとともに、希土類シュウ酸塩を析出反応により回収する際に混入する不純物となる鉄を希土類溶解の時点で固相側に移動させることができることが明らかとなった。

#### ●大容量転動型ボールミル装置の試作と試験

本研究で開発を進めている湿式メカノケミカル法によるネオジム磁石廃材粗粉末からの希土類元素の高効率かつ高純度での回収を実用化技術として有用であることを示すためには、スケールアップが必要となる。そこで 15 dm<sup>3</sup> スケールの試料粉碎容器を最高 100 rpm で転動させることができるとともに、硫酸による金属溶解反応に伴い発生する水素ガスを発生体積により定量可能な転動型ボールミル装置 (図 2) を試作・購入した。この装置を用いて、脱磁処理を施したネオジム磁石 100.2 g を、ジルコニアボール (18.5 kg) および硫酸-シュウ酸混合水溶液 (体積: 4.0 dm<sup>3</sup>、硫酸濃度: 0.3 mol/dm<sup>3</sup>、シュウ酸濃度: 0.2 mol/dm<sup>3</sup>) とともに封入し、湿式メカノケミカル処理を実施した。処理時間については、硫酸と金属との反応に伴い発生する水素の発生を停止を確認した時間とした。その結果、反応の進行とともに反応が完了するまで定量的な水素ガス発生が観測された。反応後回収した固体の XRD から明らかとなった主成分は、実験室スケールで得られた回収固体と同様に希土類シュウ酸塩であった。しかし今回の条件では不純物として、シュウ酸鉄の混入も観測された。回収した固体を硝酸で溶解し、希土類元素の純度を見積もった結果、56 mass%であった。この結果は、XRD パターンの結果を支持するものである。このように実験スケールでの最適条件が適用できなかった理由として考えられることは、(1) 試料として粗粉碎を行っていない脱磁ネオジム磁石廃材をそのまま使った点、(2) 回転数が低い (130 rpm → 60 rpm) などが考えられる。今後、この大容量転動型ボールミル装置を用いた処理条件の最適化のための実験を進めることで、実証プラントの設計用のデータを集積していく予定である。

## 環境政策への貢献

本研究の遂行によりこれまでに（１）湿式メカノケミカル資源回収技術が、室温でネオジム磁石廃材粗粉末から希土類元素を高回収率かつ高純度で回収できる技術であり、その（１－１）最適処理条件（酸の種類、酸・シュウ酸の最適量、被処理粉末の粒径、ミリング方法、磁石の組成が与える影響）、（１－２）回収される化合物の工業的価値、（１－３）消費電力量、（２）排出される酸性廃液量の処理条件の最適化、（３）湿式メカノケミカル資源回収技術を基盤としたネオジム磁石廃材からの希土類元素回収プロセスの実現に向けた調査研究の一環として、（３－１）硫酸のみを反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理および（３－２）大容量転動型ボールミル装置による最適条件での処理に関する成果を得ることができた。

（１－１）および（１－２）から室温での高回収率かつ高純度でのネオジム磁石廃材からの希土類元素回収が湿式メカノケミカル処理により達成するという本研究の第一の目的を達成できた。特に反応溶媒として必要不可欠な強酸として工業的に利用が容易で低コストかつ処理も容易な硫酸の有効性が明らかになったことは、本技術が実際の工業プロセスとして将来的に操業できる可能性を高めるものである。さらにその時に回収される固体は希土類シュウ酸塩であり、この化合物は希土類元素の精錬工程で金属インゴット化が容易な化合物であることが知られている。

しかし一方で、回収固体である希土類シュウ酸塩が実際に工業原料として利用できるかどうかについては、取り扱う企業個々の基準によるところが大きくそれに準拠するしかないが、少なくとも本技術では処理条件を最適化すれば、コストの面での採算性を考慮する必要はあるものの、99.5 mass%以上の回収は実現可能である。回収固体として得られる希土類シュウ酸塩の市場価値を標準化することは一筋縄ではいかないが、まず実際に処理により得られた回収固体を様々な企業で評価してもらい、そのうえで決まることとなる。そのためには政府のサポートの下、各企業が独自のプロセスに投入できる固体であるかどうかを無償で受け入れるシステム作りが必要であろう。

（１－３）については、最適処理条件時の消費エネルギーが約 0.2 kWh と比較的低いことを明らかにできた。この事実も本技術が省エネ型処理技術であり、経済的にも実用技術としての可能性があることを示すものである。

湿式メカノケミカル資源回収技術により希土類を回収した後は、遷移金属元素（Fe、Cu、Ni など）とホウ素を含む酸性廃液が発生する。水質汚濁防止法に従うとこの廃液の pH を約 5～約 9 となるように中和処理を施す必要がある。（２）の成果として湿式メカノケミカル資源回収技術により発生する酸性廃液中の遷移金属元素をすべて取り除くためには、廃液の pH を 8 程度にすればよいことが明らかとなったが、一方でホウ素に関しては pH の変化に依存しないため、さらなる処理が必要となることが予想された。これについて研究代表者は以前に“水熱鉍化廃水処理法”により残留ホウ素を鉍物化することで水中から除去するとともに資源として回収できることを示している。また、この手法は pH が 10 以上であれば連続処理も実現可能であることを示してきた。したがって、より高い pH（pH = 10 以上）まで中和処理を行うことで、実機スケールで問題となる可能性のあるホウ素含有排水の処理も含めたプロセスの構築が可能であり、これは再資源化・資源リサイクルを促進する成果といえる。

（３－１）については、連続処理システム化のために硫酸によるネオジム磁石廃材の溶解反応に対する湿式メカノケミカル処理の有効性を示すことができた。この場合、ネオジム磁石廃材の完全

溶解については実現できないが、その一方で硫酸を用いた湿式メカノケミカル処理により、最終的に分離すべき鉄の多くを、特に第3成分の添加なしに達成できることを明らかにするとともに、それを単純な濾過法で除去できるため、のちに続くシュウ酸塩析出工程により希土類純度の高い処理溶液を提供できる可能性がある。今後連続溶解処理用の湿式メカノケミカル処理装置の開発は必要になるが、連続処理システムの実現可能性を示すものであり、これまでになかった新しい希土類回収システムとして、技術選択の一つの候補となると考えられる。

(3-2)については研究代表者がこれまでに協力関係を築いてきた化学プラント製造メーカーとの技術的な議論の結果として、将来の実機製造を見据えた時に必要となる設計データ取得用の大容量転動型ボールミル装置の試作に至った。完成が研究期間の終盤となったため、研究期間内にデータ取得が十分になされていないが、少なくとも実験室スケールで得られた最適化条件がそのままスケールアップした場合に適用できない可能性が示唆できた。今後、さらなるデータ取得を進めることで実機製造に対するスケールデータを集積し、実用プロセス化に実現に向けた研究・開発を加速化する。さらに、この実証データ集積に加え、実際のプラント化の可能性については企業側の主観的（経済的）視点での評価に頼らざるを得ない点が否めないが、その中でも利益相反のない第三者機関による評価の可能性を今後探る必要性を感じる。これは本研究の技術に限らず、資源回収技術全般に関する課題と認識している。

最後に、本研究を推進することにより得られた成果に加え、研究代表者らの湿式メカノケミカル処理による資源回収に関する成果<sup>[1]-[6]</sup>を踏まると、本研究で開発できる“湿式メカノケミカル資源回収技術”は、反応溶液の精査は必要であるが、ネオジム磁石のような合金材料をはじめ、セラミックス部材やさらには高分子材料などの廃材中に含まれる有価金属回収のための低消費エネルギー型技術の一つとして発展させることが可能なことは予想に難くない。したがって本技術、“湿式メカノケミカル資源回収技術”は、冶金的資源回収技術（金属精錬技術を基盤とした技術）および化学的資源回収技術（分析化学における定性分析を基盤とした技術）と並ぶ、重要な技術となるものと考えられる。

## 研究成果の実現可能性

本研究課題を3年間にわたって推進し、溶解反応のための溶媒である硫酸と、溶解した希土類元素イオンを選択的に析出させる溶媒であるシュウ酸を混合した、硫酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理により加熱脱磁したネオジム磁石粗粉末に適用することで、冶金技術を応用した金属回収技術のような強加熱を必要せず、一方化学処理で発生する廃液量を低減しながら、室温で高回収率かつ高純度の希土類元素を回収できることが明らかとなった。また、処理に供する粉末の粒径を1mmという比較的容易に実現可能な粒径としておけば、回収に必要な処理時間は3時間程度と短く、それに伴い消費電力量も低減できた（実験室スケール： $< 0.2$  kWh）。さらにこの湿式メカノケミカル希土類資源回収技術は、取り扱う廃材試料中の総希土類元素量に対して10倍量程度の $H^+$ および $(COOH)_2$ を水溶液として加えればよく、取り扱う廃材のその他の組成などの影響は受けないため、資源回収プロセスを構築する場合に回収後のネオジム磁石廃材をその組成ごとに分別する必要がないことを明らかにした。この結果は、本手法により構築できるプロセスがより簡便なものとなることを示唆するものである。

ここまで示したように本研究課題で開発した技術がネオジム磁石から希土類元素をシュウ酸塩として回収するために有効なものであることが実験室スケールで実証された。この技術の実用化に向けて必要となる解決すべき課題を抽出するために、化学プラント製造企業である日曹エンジニアリング(株)に技術の詳細を説明し、その協力の下、スケールアップが最適処理条件に与える影響を明らかにすることの出来る大容量転動型ボールミル装置を設計・試作した。現在この装置を用いて、実験室スケールの実験で得られた最適条件での処理を中心に処理量が増えた場合の影響の解明を進めている。また、前処理工程の一つである加熱脱磁後の粗粉碎工程を省いた試料を被処理物とした。暫定的な結果ではあるが、大容量転動型ボールミル装置での処理では、実験室スケールでは必要となった粗粉碎工程が必ずしも必要でないことが明らかになってきた。また、操業時の処理の連続化を実現するための基礎検討として、硫酸による溶解反応とシュウ酸による析出反応をそれぞれ別途、評価中である。その一部の成果として、硫酸による溶解反応時に湿式メカノケミカル処理を適用することで、単なら振盪処理よりも効果的に溶解反応が進むことをも明らかにしている。

本技術による処理に伴い発生する廃液については、磁石組成によらず $pH = 8\sim 10$ 程度まで中和することで含有純金属についてはほぼ水質防止汚濁法の基準以下に低減できた。しかしホウ素に関しては、実験室スケールでは基準を満たしているものの、効率的に低減することは難しい。このホウ素の処理に関しては、研究代表者がこれまでに開発している“水熱鉍化廃水処理技術”により連続的に鉍物化することで処理できる。これを組み合わせることで、廃液処理をも含めた希土類回収プロセスを構築できる。

現在、大容量転動型ボールミル装置を用いたネオジム磁石の硫酸による溶解処理の条件の最適化を進めると共に、溶解液からの希土類シュウ酸塩の選択回収のための処理条件の最適化を進めている。これと共に、自社工場内のリサイクル工程で付随的に回収しているネオジム磁石廃材を本研究課題に遂行のために提供してくれている株式会社アビツとの間で、ネオジム磁石廃材を含む様々な固体廃棄物からの有価資源回収技術の研究開発ならびに実用化に向けて秘密保持契約ならびに共同研究契約を交わし、2030年頃の操業開始を目指して共同研究を展開している。

## 結論

本研究課題の遂行により研究期間の3年間で以下のような成果を得た。

(1) 強酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒として用いた湿式メカノケミカル処理により、加熱脱磁し得られたネオジム磁石廃材粗粉末中に含まれる希土類元素（ネオジムおよびディスプロシウム）をシュウ酸塩として回収できることが明らかとなった。

(2) 反応溶媒に添加する強酸としては、塩酸もしくは硫酸が利用可能であることが明らかとなった。本研究課題では、より低濃度の強酸による処理が可能、工業的に安価ならびに廃水処理時の制限が低い硫酸を最適溶媒として採用した。

(3) 実験室スケールでは、回収率および純度を当初の目標値である 99 mass%を達成することができた。

(4) 数種のネオジム磁石廃材に対して湿式メカノケミカル処理を実施した結果、硫酸およびシュウ酸添加量を廃材に含まれる希土類元素量の 10 倍程度とすることで、磁石の組成によらず高い回収率と純度で希土類元素を回収できることが明らかとなった。これは、回収時の分別を必要としないことを意味する。

(5) 湿式メカノケミカル処理に供する加熱脱磁処理後の粗粉末の粒径は、1 mm 以下であれば短時間（3 時間以下）で高回収率かつ高純度の希土類元素を回収できることを明らかにした。

(6) ミリング方法については、経済性を考慮するとより低濃度の硫酸とシュウ酸を用いた処理が可能な転動型ボールミルが、ビーズミルよりも最適であることを明らかにした。

(7) 湿式メカノケミカル処理で希土類元素を回収した後に排出される酸性廃液の中和処理については、NaOH などの中和剤により pH = 10 以上で重金属類を除去が可能であることを示した。同時に pH 変化のみでは除去できなかったホウ素については、研究代表者が以前に研究・開発した“水熱鉱化廃水処理法”による連続処理により対応可能であることが明らかとなった。

(8) 硫酸を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理を試みた結果、ネオジム磁石廃材粗粉末の溶解反応の促進だけでなく、鉄成分の沈降除去にも効果的であることを明らかにした。また、湿式メカノケミカル処理であれば、振盪処理よりも低濃度で実現可能であることが明らかである。これらの結果は、ネオジム磁石廃材粗粉末の溶解反応を湿式メカノケミカル処理により行い、シュウ酸による希土類元素析出処理を別途行うことで、連続化が可能であることを示唆した。

(9) 実証プラント設計用データ取得のための大容量転動型ボールミル装置の試作と、それを用いた湿式メカノケミカル処理を行い、実験室スケールの装置と同様に希土類シュウ酸塩を回収できるものの、回収率および純度を向上させるためには、条件の最適化が必要であることを明らかにした。

ここまで示した成果から、本研究で研究開発を進めてきた湿式メカノケミカル処理が、ネオジム磁石廃材から含まれる希土類元素を、外部加熱を必要とせずに、高純度かつ高い回収率で回収できる今後有望な技術であることを示すことができた。さらに加えて、連続処理システムが構築できる可能性についても示すことができ、それに基づき研究代表者は今後、実用化を目指した研究を展開する予定である。そのためにまず、硫酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした場合および硫酸を反応溶媒としたネオジム磁石廃材の湿式メカノケミカル資源回収処理を大容量転動型ボールミル装置により実施し、条件の最適化を含む連続処理システムの構築に向けたデータ取得を進めていると



ころである。また、同時に大容量転動型ボールミル装置により得られる数百グラムオーダーの回収固体を、希土類元素の製造販売を手掛ける各企業に対して提供し、資源として利用できるかどうかの可否と、資源として利用するための条件に関する情報共有を進める予定である。

これらの成果を得るにあたり、ネオジム磁石廃材を提供してくれた(株)アビツや装置開発に協力いただいた日曹エンジニアリング(株)と研究期間当初よりもより強固な研究協力関係を築くことができ、特に(株)アビツとはネオジム磁石廃材を含む様々な廃材からの資源回収に関する技術開発を目指した共同研究を進めることとなっている。このような共同開発を通して、湿式メカノケミカル資源回収処理技術の汎用性を明らかにしていきたい。

## 1. 研究背景と目的

### 1. 1 研究背景

ネオジム磁石は佐川らが世界に先駆けて発見した強磁性金属間化合物  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  を基材として焼結した永久磁石である。この化合物の保磁力は、強磁性化合物中最強であることから、HDD や DVD 用小型モータ、小型スピーカ、時計、携帯電話、自動車(ハイブリッドおよび電気自動車を含む)、白物家電などに広く利用されている重要な部材の一つである。特に製品の小型化や省スペース化、高性能化に対する要望に応えるために、ネオジム磁石の需要は今後ますます増えると予想される。このような需要拡大が予想される現状を踏まえると、ネオジム磁石製造に必要な不可欠なレアアース資源の確保は我が国にとっては重要な国策の一つと位置づけられる。しかし我が国は、ほとんどの資源を国外からの輸入に頼っており、世界の経済情勢、産出国の政情や我が国と産出国との外交関係の状況によっては資源の安定供給に窮する場合もある。本研究で回収を目指すネオジムなどの希土類資源は現在、世界の生産量の90%以上を中国が担っており、近年の日中間の短期的な悪化で見られたように、日中間の国交状況や外交関係の変化が我が国での希土類元素の安定供給に多大な影響を及ぼすことは明白である。現在わが国では、中国以外の産出国での資源の確保のための開発援助や我が国の領土内で見つかった高濃度希土類鉱脈の確保・採掘・開発を進めることで、将来的な資源確保と国内産業への安定供給のための整備を進めているが、一方で喫緊の課題として希土類資源の高騰による経済的ダメージ回避の方策も必要となっている。

希土類を含む工業的に重要な金属資源の確保と安定供給を実現する一つの方策として、我々消費者が廃棄する様々な製品に含まれる各種部材から、様々な金属資源を分離回収する技術およびそれをういた工業プロセスの構築が挙げられる。特に先に述べたように今後開発される先端製品に必要な不可欠となるネオジム磁石を含む製品の廃棄量も爆発的に増えることが予想される。したがって、これら各種製品からネオジム磁石を分離し、希土類元素等の金属資源を分離回収する技術ならびにそれをういたプロセスを早期に構築することが、希土類元素確保に関する喫緊の課題に対する一つの解となることは容易に想像できる。このような状況の下、多くの検討がなされている。岡部らは、ネオジム磁石中の希土類元素を熔融塩中に塩化物として抽出後、真空蒸留により希土類塩化物を回収できることを報告している。なお、回収した希土類塩化物に対して溶媒抽出法などを適用することで希土類を種類ごとに分離できることも報告している<sup>[6]</sup>。福本は、熔融塩中にネオジム磁石を溶解させ電解により希土類元素を選択的に析出・回収できることを報告している<sup>[7]</sup>。田中らは、HDD から回収したネオジム磁石粉を加熱して含まれる鉄を酸化鉄とした後、希土類元素を選択的に酸溶解させた溶液に抽出剤を含む有機溶媒相と接触させることにより希土類を種類ごとに有機相に抽出できることを明らかにした。また、有機相に抽出した希土類元素は、酸を用いた逆抽出により回収可能であることを示した<sup>[8]</sup>。研究代表者らは塩酸-シュウ酸混合水溶液を用いた水熱処理により脱磁することなく、高効率かつ選択的に希土類シュウ酸塩を低温で分離回収できることを報告した<sup>[9], [10]</sup>。このように冶金的および化学的な技術が提案されているが、実用技術となっているものではなく現在においても希土類元素のリサイクル率はほぼ0%で、最終的に分離回収されることなく廃棄されているのが現状である。このように実用化が進んでいない理由としては、(1)強加熱が必要であるため消費エネルギーが高い、(2)塩化物による炉損傷など高いメンテナンスコスト、(3)抽出処理に伴う大量の有害有機廃液の発生、(4)大量の酸性廃液の発生や(5)煩雑な多段プロセスなどが挙げられる。したがって、国内の各種製造業に希土類元素を含む材料を安定的かつ継続的に供給し、将来的な需要増加や希土類資源価格の高騰に対応するためには、廃製品に含まれる希土類元素を低消費エネルギー、低

コストおよび高効率で簡単・迅速に利用可能な化学形態で分離回収できる基盤技術の研究開発が求められている。

これらの課題を解決するために研究代表者は、室温で粒子表面を活性化できる手法として知られるボールミル処理に注目した。廃材などに含まれる化合物中の元素を分離回収するためには、化学結合の解離を促すためのエネルギー印加が必要となる。ボールミル処理では、この化学結合の解離に必要なエネルギーを粒子と硬質ボールおよび容器の壁との間の衝突や摩擦に伴う力学的エネルギーとして印加できるため、室温での処理が可能となると予想できる。実際にボールミル処理により発生するエネルギーは存外高く、結晶性化合物の非晶質化や合金化（メカニカルアロイング）が起こることが知られており、材料科学分野ではものづくりの手法の一つとして利用されている。しかし廃材から選択的に目的とする元素を分離回収するためには、乾式で化学結合を解離させるだけでは難しい。そのため資源回収にボールミル処理を適用する場合には、解離した元素を選択的に抽出するための溶媒を共存させた湿式が最適と考えられる。このようなコンセプトの下研究代表者は、これまでに鉛含有廃材（チタン酸ジルコン酸鉛<sup>[1], [3]</sup>、ジルコン酸鉛<sup>[4]</sup>やチタン酸ジルコン酸ランタン鉛<sup>[2]</sup>、鉛ガラス<sup>[5]</sup>）に湿式ボールミル法を適用することで、有害元素である鉛を高収率かつ高純度で分離回収できることを明らかにした。さらにこれらの成果から、ボールミル処理が単なる固体廃材の解砕のみではなく、反応溶液と活性化された廃材表面との化学反応も効果的に進行することが明らかとなり、高収率かつ高純度の回収がそれらの相乗効果により実現できることが明らかになった。また同時に、この技術を中心とした環境低負荷型資源回収システムの提案を行ってきた。この現象を踏まえ、今後このような処理を“湿式メカノケミカル処理”と呼ぶ。

## 1. 2 目的

本提案で研究代表者は、ネオジム磁石廃材から希土類元素（Nd および Dy）を高収率かつ高純度で分離回収できる低環境負荷型処理技術の実現を目指し、ネオジム磁石廃材に対して湿式メカノケミカル処理の適用を試み、ネオジム磁石廃材から工業的に利用可能な化学形態で Nd を回収するための湿式メカノケミカル処理の条件の最適化を進めると共に、この処理を実用技術として採算性を確保した状態で実現できるかどうかについても明らかにすることを目的とした。また、処理に伴い発生する廃液の適正処理についても実験を進めた。さらに将来、本技術を実用化するためのアウトリーチ活動も精力的に進めることも目的とした。

## 2. 研究方法

本提案では前記した目的を達成するために、以下のような技術およびアウトリーチ的な項目について研究を進めた。

- [1]..... 塩酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶液とした湿式メカノケミカル処理の条件最適化
- [2]..... 反応溶媒として用いる強酸の種類最適化
- [3]..... 硫酸-シュウ酸混合溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理の条件最適化（硫酸濃度、シュウ酸濃度、被処理粉末の粒径、処理時間）
- [4]..... 湿

式メカノケミカル法による希土類元素回収に対する磁石組成の影響

- [5]..... ミ  
リング法の違いによる影響ービーズミル処理
- [6]..... 連  
続処理に向けた取り組みー硫酸を反応溶媒として用いた湿式メカノケミカル処理
- [7]..... 実  
用化を視野に入れた処理装置の試作と試験
- [8]..... 処  
理後排水の中和処理実験

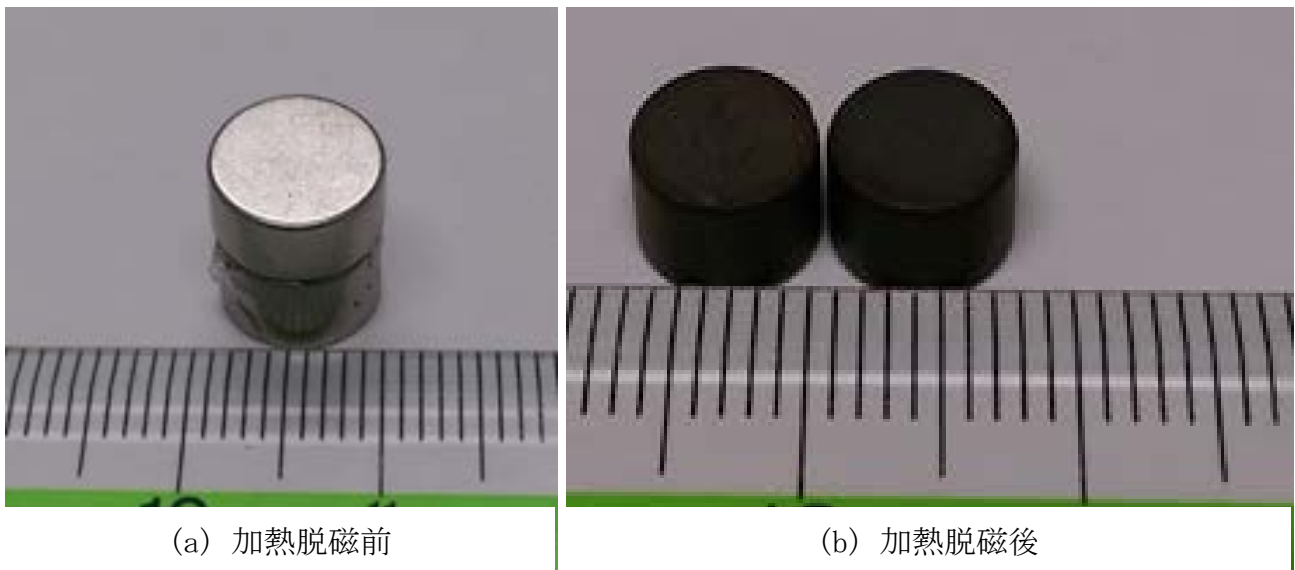


図 1 8. 処理対象試料の外観

## 2. 1 処理対象試料

本研究で使用したネオジム磁石廃材はすべて協力企業である(株)アビツ(各種リサイクル業、本社：愛知県名古屋市港区)から提供された実際の廃材である。すべて(株)アビツが操業する部材リサイクルおよび資源回収工程で分別・排出されるネオジム磁石廃材を試料として用いた。外観を図 1 8 に示す。外観写真から明らかなように今回試料として用いたネオジム磁石廃材 ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  焼結体磁石) の表面には酸化防止用金属めっき (Ni もしくは Cu) が施されている。このことは資源回収処理、特に加熱による冶金的な資源回収処理では大きな障害となることが予想される。また本研究のような湿式処理の場合には不純物として回収物に混入し、回収物の純度を低下させる可能性を有する。

## 2. 2 脱磁処理

ネオジム磁石廃材からの資源回収処理が進まない原因の一つとして、その強力な磁力が挙げられる。すなわち、工業機械の多くは鉄を基材とした素材で構成されているため、回収工程においてネオジム磁石廃材はいたるところに引っ付き、はがれなくなるためである。そのため、ネオジム磁石廃材からの資源回収における前処理として、必ず脱磁工程が必要となる。最も一般的かつ工業プロセスとしやすい工程として、加熱脱磁ネオジム磁石のキュリー点が約  $300^\circ\text{C}$  であることを考慮し、電気炉内を  $300^\circ\text{C}$  に設定し、磁石を静置することで、試料の加熱脱磁を行った。図 1 8 の (b) に示すように脱磁後の試料は表面の金属めっきの酸化による

変化観測される。さらに脱磁の確認はガウスメータにより行い、処理時間は磁力がほぼ 0 となるまでとした。

### 2. 3 解砕処理

加熱脱磁後のネオジム磁石廃材の処理をより効率よく進めるために、湿式メカノケミカル処理前の処理として、粗粉末への解砕処理を施した。解砕処理は、まず加熱脱磁下ネオジム磁石廃材をプラスチックハンマーで砕いた後、遊星ボールミル装置（研究室既設：実験用遊星型ボールミル装置 P-5/2：フリッチュ社製。図 19 に外観を示す）により粗粉末を得た。図 19 中の乳白色の硬質アルミナポットにアルミナボールと共にハンマーで砕いた加熱脱磁ネオジム磁石廃材を封入し、回転数を 300 rpm とし途中で回転方向を逆転させながら粉碎処理を 24 時間、乾式条件で行った。得られた粗粉末を湿式メカノケミカル処理用の試料とした。また、原料の粒経が処理に与える影響を明らかにするための実験の場合には、解砕処理により得られた粗粉末を、金属ふるいを用いた振盪ふるい機にかけ、粒度の異なる粗粉末（20  $\mu\text{m}$  以下、20-53  $\mu\text{m}$ 、53-100  $\mu\text{m}$ 、100-500  $\mu\text{m}$  および 1 mm 以上）を得、それを湿式メカノケミカル処理の試料として用いた。



図 19. 実験用遊星型ボールミル装置の外観写真

### 2. 4 転動型ボールミル装置を用いた湿式メカノケミカル処理

2. 3 で作製した試料粗粉末の湿式メカノケミカル処理を、図 20 に示す転動式ボールミル装置（Universal Ball Mill, Model 013-32）を用いて行った。粉碎容器には体積 100  $\text{cm}^3$  の Polypropylene (PP) 製容器を用いた。この PP 製容器にネオジム磁石廃材粗粉末 0.5 g、粒経 5 mm の硬質ジルコニアボール 130 g、所定の反応溶媒 20  $\text{cm}^3$  を封入した。その後、転動式ボールミル装置にて、室温下 120 rpm で所定時間転動させることで、ネオジム磁石廃材粉末試料の湿式メカノケミカル処理を施した。所定時間経過後、減圧濾過法により固液分離



を行い、固相と液相を分離回収した。得られた固相を X 線回折 (XRD: X 線回折装置 MiniFlex, RIGAKU) 法で分析し、回収した固相中の主要構成化合物を同定した。得られた液相については定容後、誘導プラズマ原子発光分光法 (ICP-AES: 誘導プラズマ原子発光分光装置 Optima2000, Perkin Elmer) により、含有元素量を定量した。また得られた固体の一部を硝酸に完全溶解することにより得られる溶液を ICP-AES 法で分析し、回収固体中に含まれる各元素量を定量した。各元素の回収率 (mass%) については

$$\text{回収率} = \frac{(\text{固相中の目的元素重量})}{(\text{固相中の目的元素重量}) + (\text{液相中の目的元素重量})} \times 100 \quad (\text{mass}\%)$$

と、回収固体の希土類純度 (mass%) に関しては、

$$\text{純度} = \frac{(\text{固相中の希土類元素の総重量})}{(\text{固相中の全元素の総重量})} \times 100 \quad (\text{mass}\%)$$

と定義し、それぞれ実験値から算出し、これらの値に対する様々な処理条件が与える影響を評価した。



図 2.1. ビーズミル装置の外観写真 ((a)全体, (b)容器部分)

## 2. 5 ビーズミル装置を用いた湿式メカノケミカル処理

2. 3 で作製した試料粗粉末の湿式メカノケミカル処理を、図 2.1 に示すビーズミル装置 (レディーミル RMB-08, アイメックス社製 (試験機としてレンタルした)) を用いて行った。テフロン内張りの試料容器 (図 2.1 (b)) に、ネオジウム磁石廃材粗粉末 0.75 g、粒径 1.0~1.4 mm もしくは 1.4~2.0 mm のガラスビーズ 30 cm<sup>3</sup> と所定の反応溶媒 30 cm<sup>3</sup> を入れ、所定の回転数 (~2000 rpm) で処理を行った。所定の処理時間経過後、2. 4 の場合と同様に減圧濾

過法により固液分離を行い、固相と液相を分離回収した。得られた固相を XRD 法で分析し、回収した固相中の主要構成化合物を同定した。得られた液相については定容後、ICP-AES で含有元素量を定量した。また得られた固体の一部を硝酸に完全溶解することにより得られる溶液を ICP-AES 法で分析し、回収固体中に含まれる各元素量を定量した。実験結果から見積もられた回収率や純度に対する様々な処理条件が与える影響を評価した。

## 2. 6 反応溶媒への浸漬処理による希土類回収

本研究で開発を目指す湿式メカノケミカルによる希土類回収処理技術の有意性を示すために、2. 4 の実験で明らかになった塩酸-シュウ酸混合反応溶媒を用いた場合の最適濃度条件で浸漬処理を行った。ネオジム磁石廃材粗粉末 0.5 g を最適濃度の塩酸-シュウ酸混合反応溶媒 20 cm<sup>3</sup> に浸漬した。所定時間経過後、2. 4 の場合と同様に減圧濾過法により固液分離を行い、固相と液相を分離回収した。得られた固相を XRD 法で分析し、回収した固相中の主要構成化合物を同定した。得られた液相については定容後、ICP-AES で含有元素量を定量した。また得られた固体の一部を硝酸に完全溶解することにより得られる溶液を ICP-AES 法で分析し、回収固体中に含まれる各元素量を定量した。

## 2. 7 処理により発生する酸性廃液の中和処理実験

本研究で開発を進める湿式メカノケミカル処理では希土類元素を回収後に Fe を中心とした第一遷移系列元素（酸化防止被膜由来の Ni や Cu）を含む強酸性廃液が発生することとなる。水質汚濁防止法の観点から、pH の調整ならびに含有する遷移元素の分離除去が必要となる。この目的を達成するために、工業的にも利用されている塩基の一つである水酸化ナトリウム水溶液を用いた中和実験を行った。中和実験は、2. 4 の実験で明らかとなった最適条件での湿式メカノケミカル処理で発生した酸性廃液に所定量の所定濃度の水酸化ナトリウム水溶液を滴下しながら、廃液の pH を随時測定した。また、中和処理により沈殿が発生した場合には、減圧濾過法により固液分離を行い、固相と液相を分離回収した。得られた固相については XRD 法で分析し、回収した固相中の主要遷移化合物を同定した。また、得られた液相については定容後、ICP-AES で含有元素量を定量することで、廃液処理条件（中和条件）の最適化を行う。

## 2. 8 湿式メカノケミカル処理の消費電力評価

本研究で提案する湿式メカノケミカル法を用いた希土類資源回収技術を実用技術とすることができるかどうかの判断基準の一つとして、処理に伴う消費電力量が挙げられる。この消費電力量の低減は、経済性の評価一つの指標ともなる。したがって、転動型ボールミル装置に電力計を設置し、処理に伴う消費電力を測定した。

## 2. 9 湿式メカノケミカル法による希土類元素回収プロセスの実用化に向けた基礎実験

### 2. 9. 1 強酸を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理

湿式メカノケミカル法による希土類資源回収技術を基盤としたプロセスを実用化技術とするためには、処理の連続化は必要不可欠となる。強酸-シュウ酸混合反応溶媒を用いた場合、一段階の処理で工業原料として利用可能な希土類シュウ酸化物を高収率かつ高純度で回収できるが、連続的な処理の実現を考慮した場合には湿式メカノケミカル処理と同時に固液分離を実現する必要がある。簡便な工業システムとはならない可能性が高い。そこで本技術を用いた連続化の手段として、強酸が担うネオジム磁石廃材粗粉末の溶解反応と、シュウ酸が担う溶解した希土類元素イオンをシュウ酸塩として析出させる反応とを別工程とした二段階の処理とすることが考えられる。そこで強酸である硫酸のみを反応溶媒として用い、湿式メカノケミカル法によりネオジム磁石廃材粗粉末の溶解のみを高効率に促進する実験を実施した。実験は、ネオジム磁石廃材粗粉末 0.5 g と 20 cm<sup>3</sup> の所定濃度の硫酸およびジル

コニアボール 130 g と共に PP 製の粉碎容器に図 20 に示した転動型ボールミル装置を用いて、所定時間転動ボールミル処理を行った。所定の処理時間経過後、2.4 の場合と同様に減圧濾過法により固液分離を行い、固相と液相を分離回収した。得られた固相を XRD 法で分析し、回収した固相中の主要構成化合物を同定した。得られた液相については定容後、ICP-AES で含有元素量を定量した。実験結果から見積もられた回収率や純度に対する様々な処理条件が与える影響を評価した。

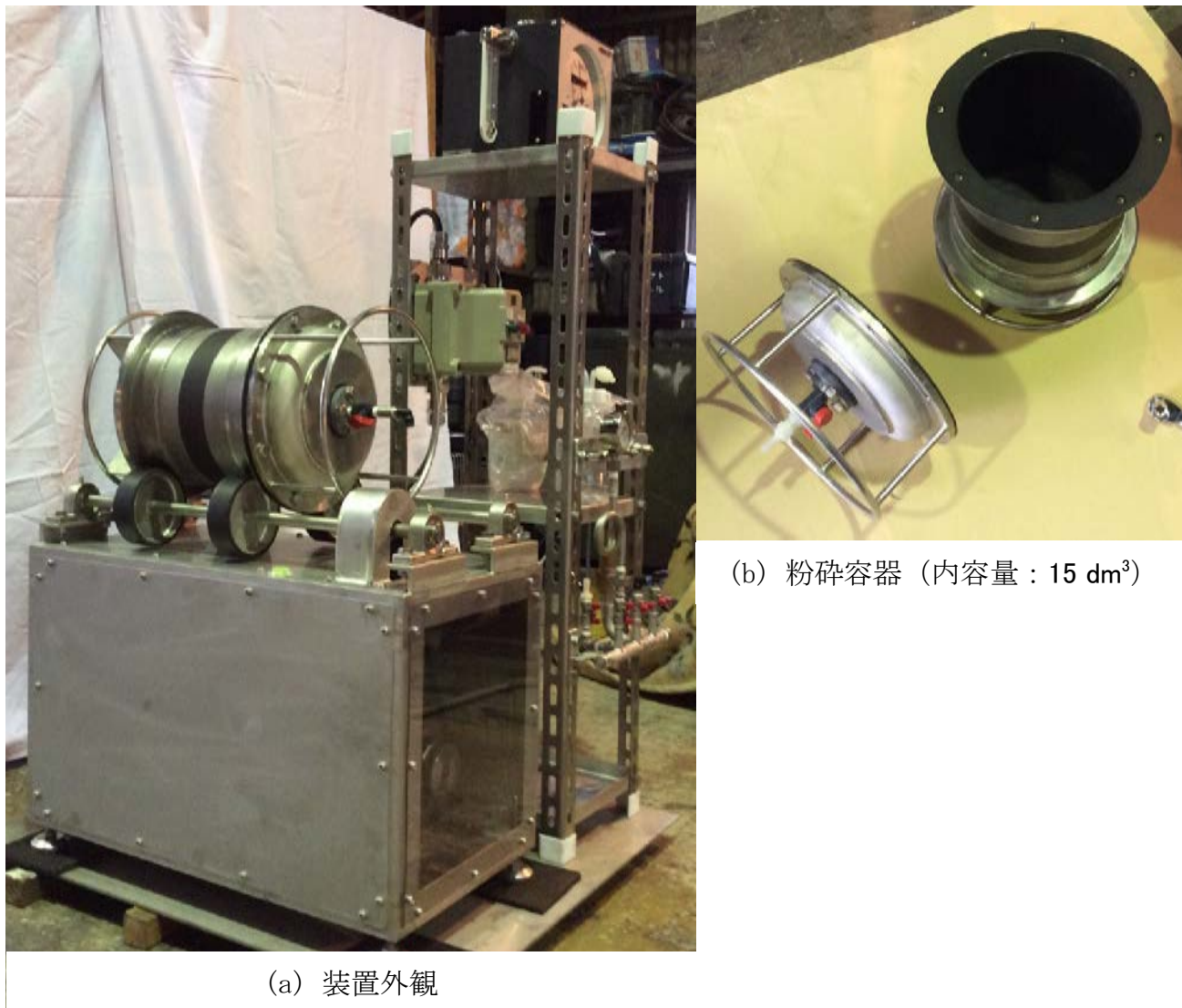


図 22. 大型転動型ボールミル装置の外観写真

### 2. 9. 2 大スケール転動型ボールミル装置による湿式メカノケミカル処理

湿式メカノケミカル法による希土類資源回収技術を基盤としたプロセスを実用化技術とするためには、処理容量をスケールアップした場合の処理条件に与える影響を明らかにすることが必要不可欠となる。研究代表者と協力関係にある化学プラント製造企業である日曹エンジニアリング(株)と、小スケールでの実験結果に基づいた最適処理条件で 2.4 の実験の 150 倍の内容量 (15 dm<sup>3</sup>) の粉碎容器を用いた湿式メカノケミカル処理が可能な大スケール転動型ボールミル装置の設計・製作を依頼し、図 22 に外観を示すような装置を試作した。この装置で用いる粉碎容器としては、工業的に実用した場合にも利用可能な容器として、内



部をゴムライニングしたステンレス製とした。また、希土類資源回収処理中に発生する水素ガスを定量できるシステムを装備しており、反応の進行を随時確認できる仕様となっている。この装置を用いて、2.4に示す小スケール実験で得られた最適処理条件を中心に処理実験を行い、2.4と同様の処理・分析を行うことで、希土類回収率および回収固体の希土類純度に対するスケールアップ化の影響を明らかにした。また、様々な処理条件の最適化を進め、小スケールと大スケールの最適処理条件の比較を行うことで、実用装置の設計時のスケールアップ因子の確定を目指した。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 転動型ボールミル装置を用いた湿式メカノケミカル処理

##### 3. 1. 1 塩酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理の条件最適化

図 2 3 にシュウ酸濃度を  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  に固定して塩酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理を行った場合の各元素の回収率の塩酸濃度依存性を示す。図よりすべての元素の回収率が塩酸濃度によらずほぼ一定であった。一方で、 $0.0125 \text{ mol/dm}^3$  以下ではネオジム磁石廃材粗粉末の溶解残りが観測されたことを踏まえると、ネオジム磁石廃材粗粉末  $0.5 \text{ g}$  を完全に溶解させるためには、最低で  $0.0125 \text{ mol/dm}^3$  の塩酸が必要であることが明らかとなった。鉄、ニッケル、ホウ素に関しては回収率が  $20 \text{ mass\%}$  程度以下と低かったが、銅については  $40 \text{ mass\%}$  程度と高い値を示した。このことは回収物中に銅が多く混入し、純度低下につながることを示す。しかし塩酸濃度を  $0.175 \text{ mol/dm}^3$  以上に増加すると、鉄、ニッケル、ホウ素と同等に銅の回収率も  $20 \text{ mass\%}$  以下に低下した。これらの結果から、シュウ酸濃度が  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  の場合に希土類元素を高収率で回収するためには、少

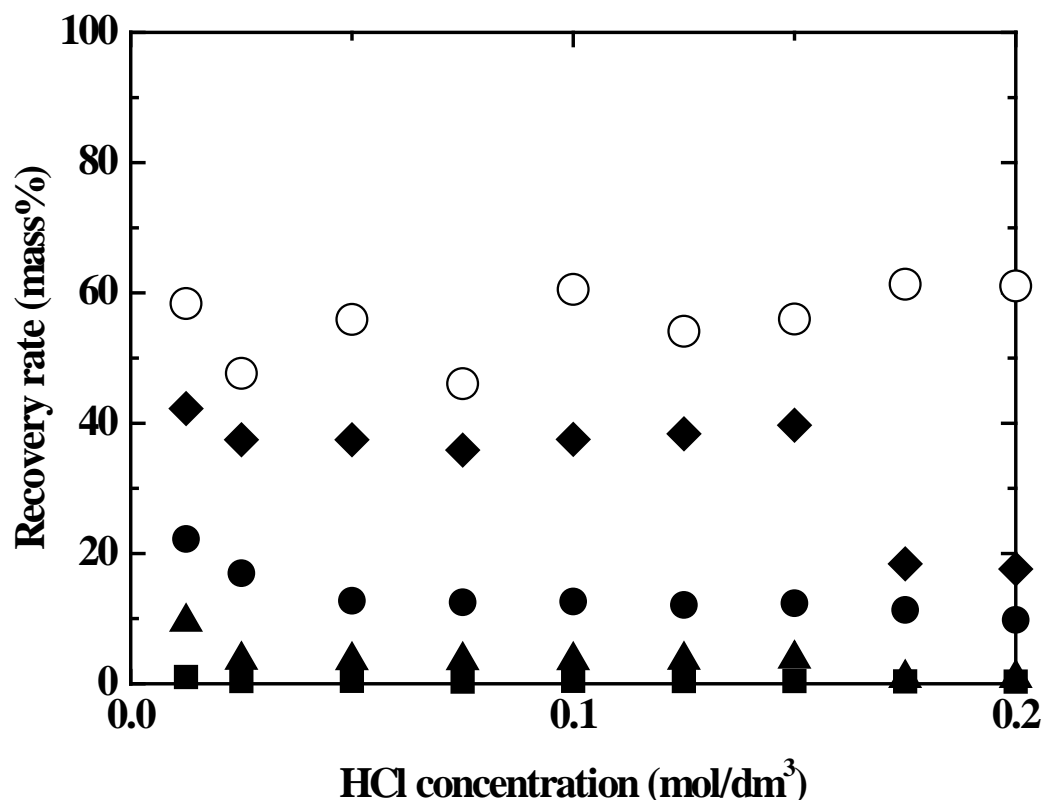


図 2 3. 各元素の回収率の塩酸濃度依存性。シュウ酸濃度： $0.1 \text{ mol/dm}^3$ 。○：希土類、■：鉄、●：ホウ素、▲：ニッケル、◆：銅。

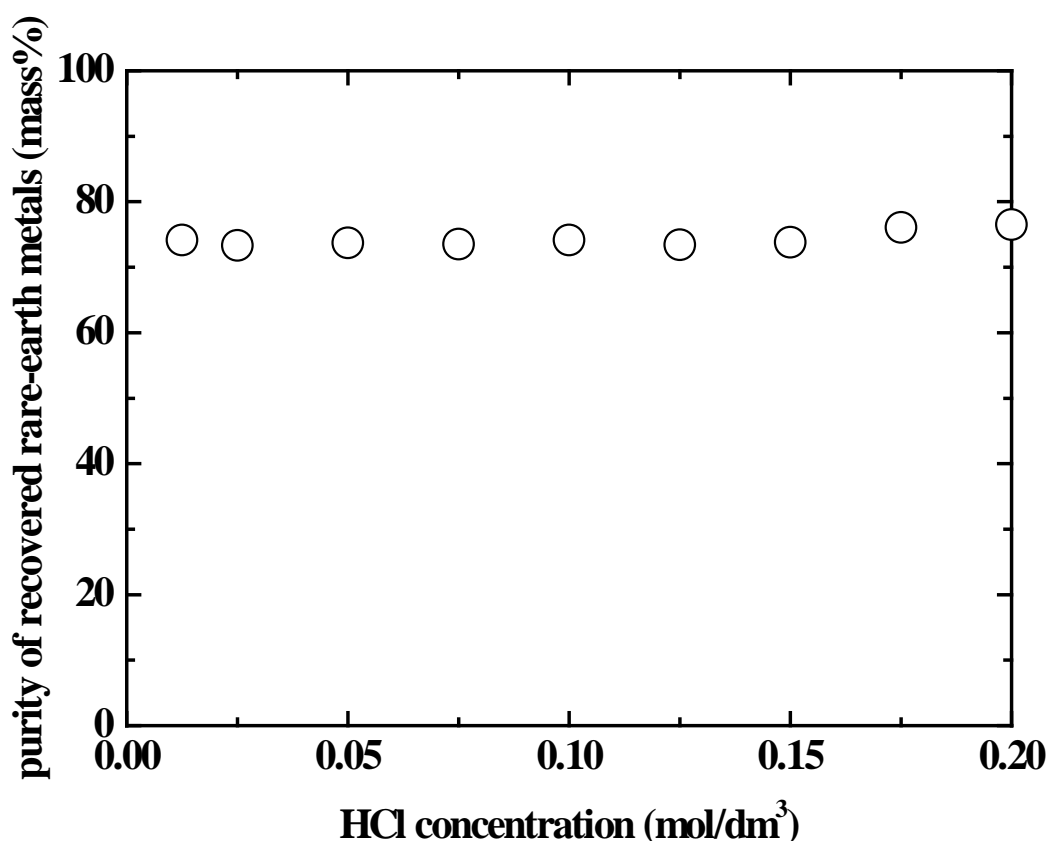


図 2 4. 回収した固体中の希土類元素純度の塩酸濃度依存性。シュウ酸濃度：0.1 mol/dm<sup>3</sup>。

なくとも 0.175 mol/dm<sup>3</sup>以上の塩酸が必要となることが明らかとなった。ここで示した各元素の回収率に加えて、回収した固体の希土類元素の純度が重要な因子となる。図 2 4 に回収した固体中の希土類元素純度の塩酸濃度依存性を示す。図より希土類元素純度も回収率と同様に塩酸濃度に依存しなかった。ここまでの結果から、シュウ酸濃度を 0.1 mol/dm<sup>3</sup>に固定した場合には、回収率が 60 mass%、希土類元素純度が 75 mass%程度と、本提案で目標とする数値（回収率：95 mass%以上、希土類元素純度：95 mass%以上）には遠く及んでいない。これまでの結果から回収率および希土類元素純度が塩酸濃度に依存しないことから、固体中への希土類元素以外の含有量をもっとも低減できた 0.2 mol/dm<sup>3</sup>に固定し、シュウ酸濃度が希土類元素の回収率および純度に与える影響を調査した。図 2 5 に塩酸濃度を 0.2 mol/dm<sup>3</sup>に固定して塩酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理を行った場合の各元素の回収率のシュウ酸濃度依存性を示す。図から明らかなようにすべての元素の回収率はシュウ酸濃度に大きく依存することが明らかになった。希土類元素の回収率は、生成する希土類シュウ酸塩量が溶解度が下回るため 0.05 mol/dm<sup>3</sup>まではほぼ 0 となり、溶解度を上回ること希土類シュウ酸塩が析出し始めたと考えられる。その後、シュウ酸濃度の増加に伴い、希土類元素回収率が急激に上昇し、シュウ酸濃度が 0.3 mol/dm<sup>3</sup>を超えたところで、0.5 g のネオジム磁石廃材粗粉末中に含まれる希土類元素の回収率がほぼ 100 mass%に達した。この希土類元素の回収率は、シュウ酸濃度がこれ以上上昇しても回収率は低下し

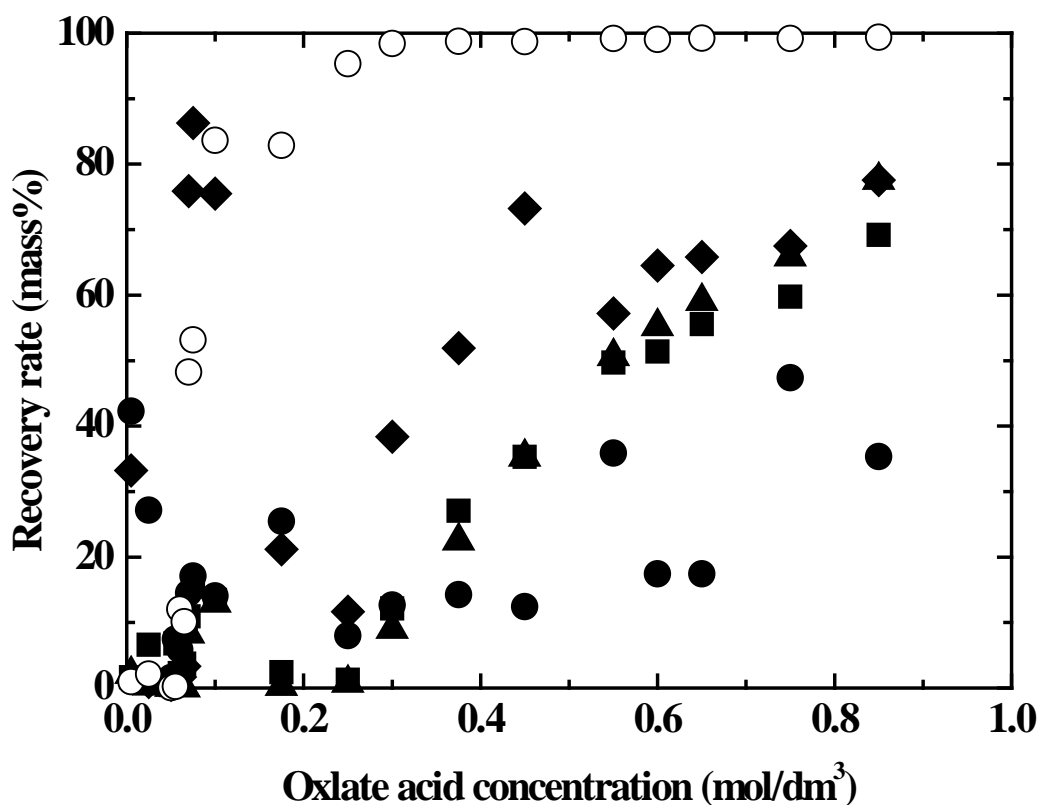


図 25. 各元素の回収率のシュウ酸濃度依存性。塩酸濃度：0.2 mol/dm<sup>3</sup>。○：希土類、■：鉄、●：ホウ素、▲：ニッケル、◆：銅。

なかった。この結果から、希土類元素の回収率はシュウ酸濃度を 0.3 mol/dm<sup>3</sup> 以上にする必要があることが明らかとなった。一方、他の元素の回収率のシュウ酸濃度の増加に対する挙動を見ると、鉄とニッケルは同様の挙動を示した。すなわち 0.2 mol/dm<sup>3</sup> 以下では生成化合物の溶解度と析出量との関係から回収率は 0 となり、それを超えると析出が観測されるようになった。同様にホウ素の回収率もシュウ酸濃度の増加に伴う鉄やニッケルの回収率の増加に伴い増加した。ホウ素は水溶液中で pH に応じた安定なイオンとして存在し沈殿を生成しないことを考慮すると、これはシュウ酸添加により生成する沈殿物がホウ素を巻き込むためと考えられる。図 26 に回収固体の XRD パターンを示す。希土類資源の回収率が 0 であったシュウ酸濃度が 0.05 mol/dm<sup>3</sup> 以下で回収された固体は非晶質化合物であった。一方でシュウ酸濃度が 0.05 mol/dm<sup>3</sup> 以上になると、希土類シュウ酸塩由来の回折線が観測された。したがって本処理で回収された固体は工業的にも資源として利用が可能な希土類シュウ酸塩であることが明らかになった。さらにシュウ酸濃度が増加し 0.3 mol/dm<sup>3</sup> 超えると不純物として、鉄シュウ酸塩が観測されるようになった。このことは鉄やニッケルの回収率の増大が、シュウ酸塩の析出によるものであることを示すものである。以上これらの結果から、シュウ酸濃度を最適化することで、ネオジム磁石廃材粗粉末中に含まれる希土類元素のほとんどすべてをほぼ単相で回収できる可能性があることを示唆するものである。

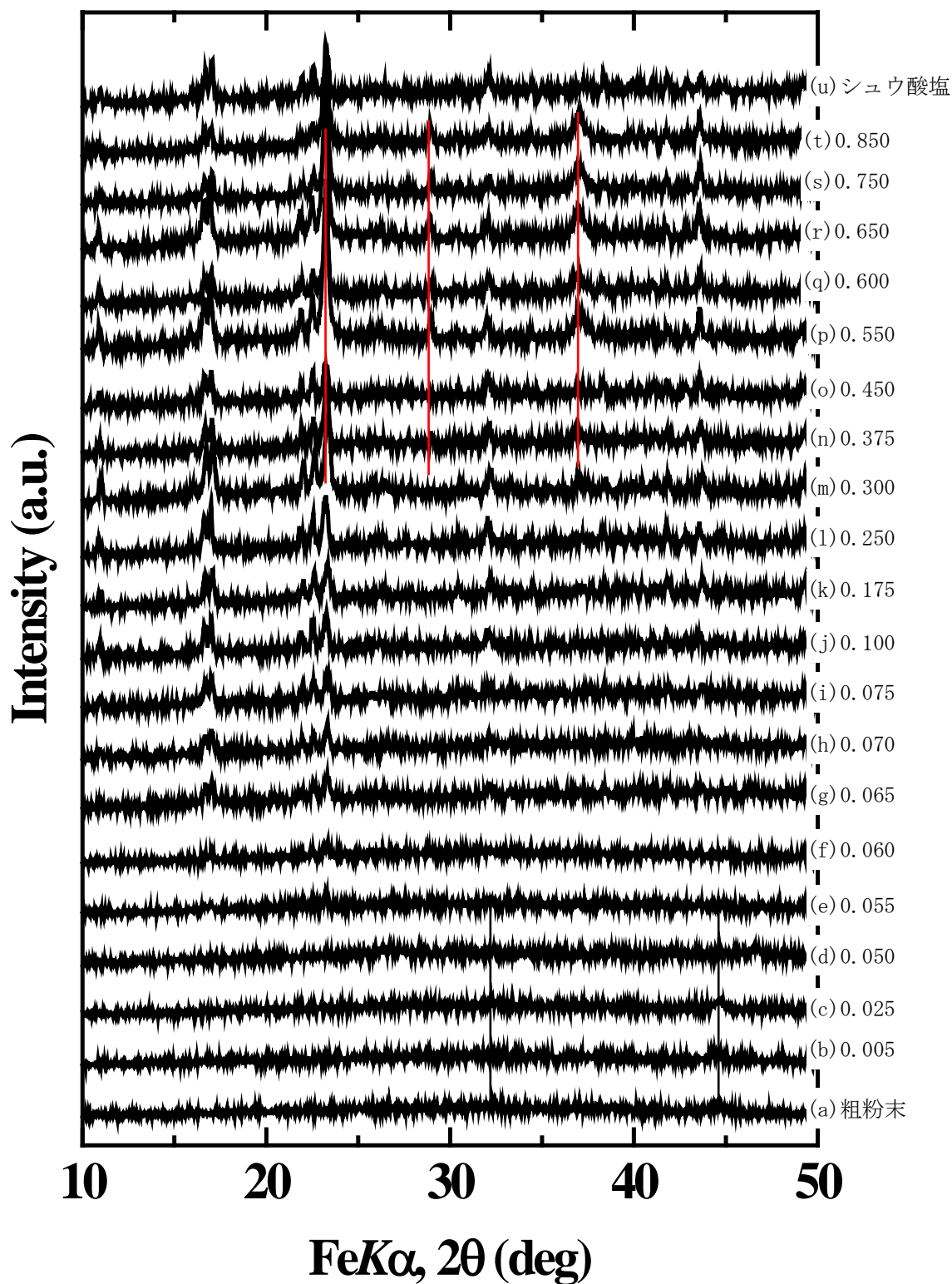


図 2 6. 様々なシュウ酸濃度で得られる回収固体の XRD パターン。塩酸濃度：0.2 mol/dm<sup>3</sup>。黒線：ネオジム磁石廃材粗粉末、赤線：シュウ酸鉄

図 2 6 に回収固体中の希土類元素純度のシュウ酸濃度依存性を示す。回収率がほぼ 0 であったシュウ酸濃度が 0.05 mol/dm<sup>3</sup> 以下の領域では希土類元素純度も低かった。シュウ酸濃

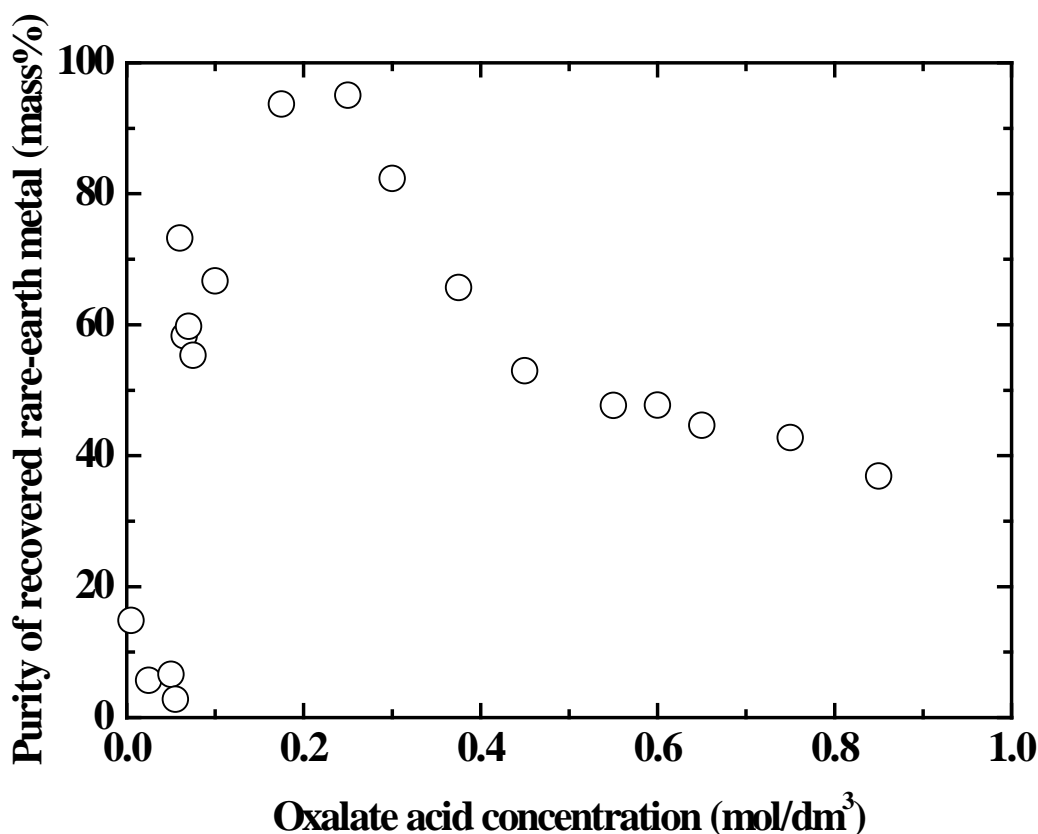
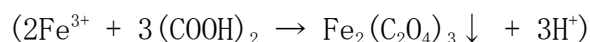
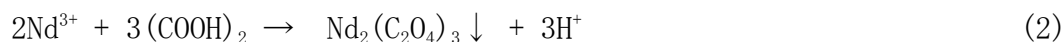
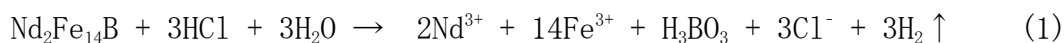


図 27. 回収した固体中の希土類元素純度のシュウ酸濃度依存性。塩酸濃度：0.2 mol/dm<sup>3</sup>。

度が 0.05 mol/dm<sup>3</sup> 超えると希土類元素純度は急激に増加し、0.25 mol/dm<sup>3</sup> で最大値、95 mass% を示した。さらにシュウ酸濃度を増加させると、希土類元素純度は徐々に低下した。これは不純物として鉄やニッケルのシュウ酸塩の析出量が増加するためと考えられる。この考察は回収物の XRD パターンからも明らかである。

以上の結果から、塩酸－シュウ酸混合溶媒を用いた湿式メカノケミカル処理によりネオジム磁石廃材粗粉末から希土類元素を選択的に回収できることが明らかとなった。また種々の条件最適化実験の結果、ネオジム磁石廃材粗粉末か 0.5 g から希土類元素を高効率かつ高純度で回収するためには、塩酸濃度 0.2 mol/dm<sup>3</sup>、シュウ酸濃度 0.25 mol/dm<sup>3</sup> の混合溶媒が最適であり、この時に処理時間 24 時間で、希土類元素の回収率おおよそ 100 mass%、回収固体の希土類元素純度が 95 mass%程度となり、当初の目標を達成できることが明らかとなった。

ここまでの結果から塩酸－シュウ酸混合溶媒を用いた湿式メカノケミカル処理では以下のような二つの反応が共役して進行することで、目的とする希土類シュウ酸塩が固体として回収できたと考えられる。



この一つ目の溶解反応が進行していることは、湿式メカノケミカル処理中にガスが発生し、そのガスが水素ガスであることを確認したことにより、明らかである。また、生成物が希土類シュウ酸塩であることから、二つ目の反応の進行も明らかである。また、この反応が進行しているために、十分な塩酸濃度であれば回収率および純度に対して塩酸濃度依存性が観測されない点が説明できる。一方で析出反応が進行することにより酸が発生し、溶解反応もさらに進行することが容易に理解できる。さらに過剰なシュウ酸の添加は、( ) 内に示すシュウ酸鉄の生成反応の進行を促進するため、高シュウ酸濃度条件では希土類元素純度が低下したものと考えられる。

ここで湿式メカノケミカル処理の有効性を確かめるために、先に明らかになった最適処理条件の下で浸漬処理による希土類源の回収実験を行った。図 28 に得られた回収固体の希土類元素純度の処理時間依存性を示す。その結果、希土類元素の回収率については湿式メカノケミカル処理と浸漬処理で大きな差は観測されなかったが、図 28 に示すように浸漬処理で得られた回収固体の希土類元素純度は 25~30 mass%と、湿式メカノケミカル処理の場合よりも低くなった。この結果は、湿式メカノケミカル処理が単にネオジム磁石廃材粗粉末の溶解反応を促進するのではなく、ネオジム磁石廃材粗粉末に印加される衝突や摩擦などの力学的エネルギーがシュウ酸による希土類元素の析出挙動の選択性へも大きな影響を与えてい

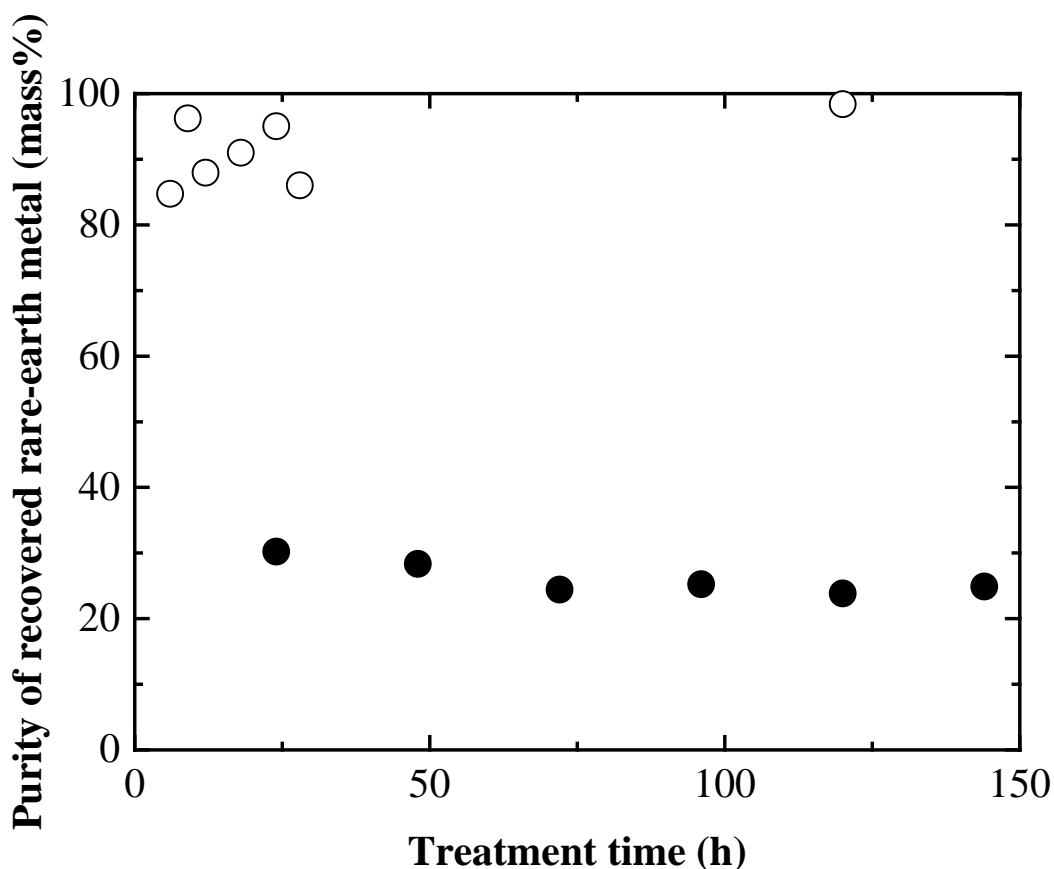


図 28. 回収した固体中の希土類元素純度の処理時間依存性。塩酸濃度：0.2 mol/dm<sup>3</sup>。シュウ酸濃度：0.25 mol/dm<sup>3</sup>。○：湿式メカノケミカル処理、●：浸漬処理。

ることを示唆するものである。したがって、湿式メカノケミカル処理がネオジム磁石廃材粗粉末から室温下、非加熱で目的とする希土類元素（Nd と Dy）の高収率かつ高選択的・高純度回収を達成できる新規かつ有効な手段であることが明らかとなった。

### 3. 1. 2 反応溶媒として用いる強酸の種類最適化

3. 1. 1 で示したように塩酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル法でネオジム磁石廃材粗粉末を処理することにより、(1)に示す反応が進行し、ネオジム磁石廃材粗粉末の溶解反応が進行するとともに、(2)のシュウ酸塩析出反応が進行し、希土類シュウ酸塩が固体として回収できる。この反応機構を考慮すると反応溶媒に用いる酸は必

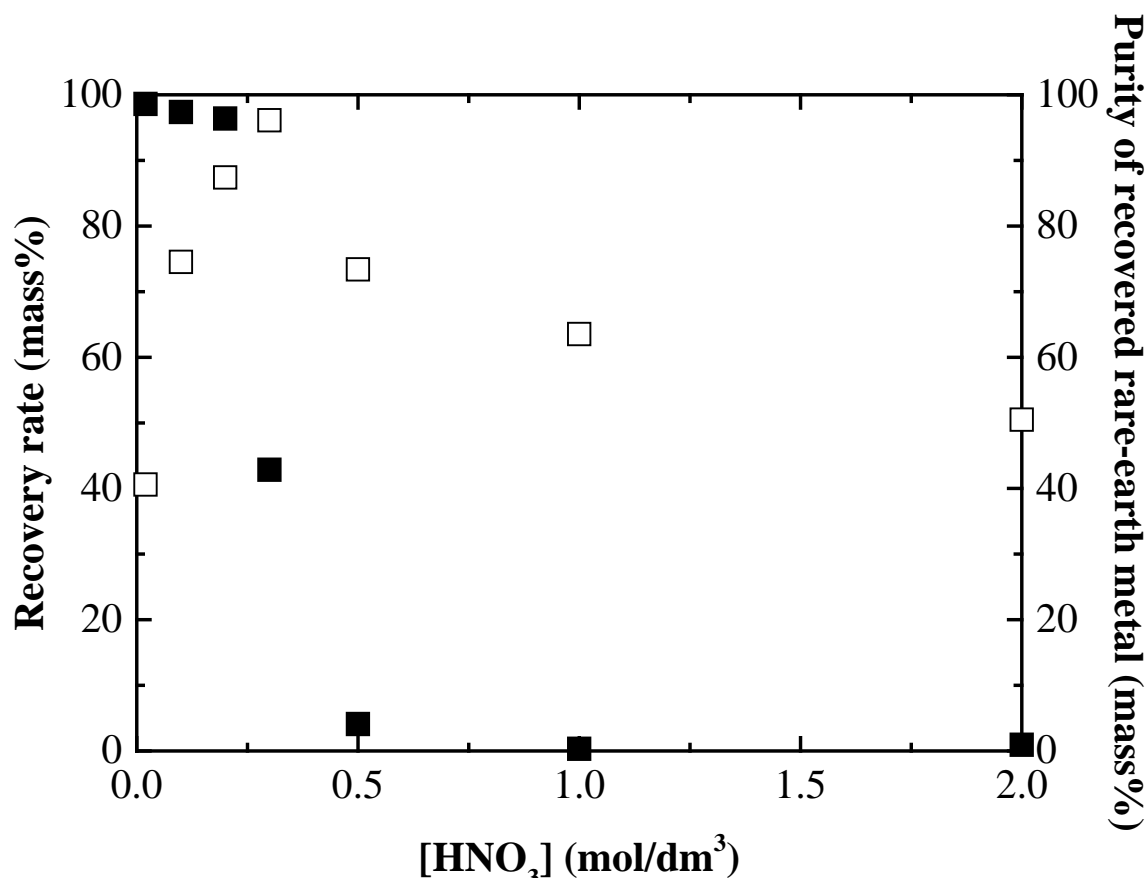


図 29. 希土類元素の回収率（左軸：■）および回収固体の希土類元素純度（右軸：□）の硝酸濃度依存性。シュウ酸濃度：0.25 mol/dm<sup>3</sup>。

ずしも塩酸である必要はない。そこで代表的な強酸で工業的な利用も比較的安全に可能な硝酸および硫酸を用いた湿式メカノケミカル処理を実施した。

図 29 に希土類元素の回収率および回収固体の希土類元素純度の硝酸濃度依存性を示す。硝酸濃度が 0.3 mol/dm<sup>3</sup> の場合に 96 mass% の希土類元素純度の固体を回収できたが、その時の希土類回収率は約 40 mass% と低くなった。この回収率の低さは、生成する希土類シュウ酸塩の硝酸による再溶解が原因と考えられる。この結果、硝酸を用いた場合には高い回収率と高い希土類元素純度を同時に実現することができないことが明らかとなった。したがって、硝酸は反応溶媒としては最適ではない。



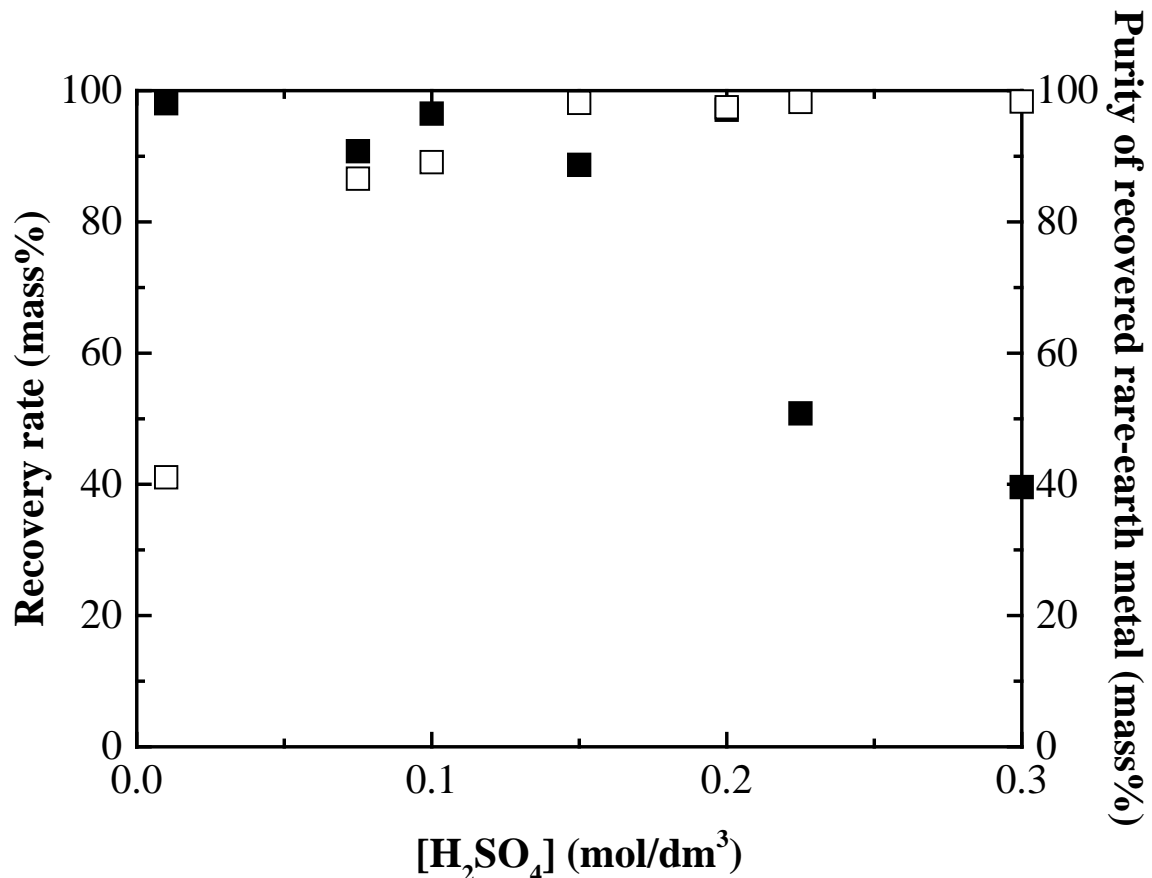


図 30. 希土類元素の回収率（左軸：■）および回収固体の希土類元素純度（右軸：□）の硫酸濃度依存性。シュウ酸濃度：0.25 mol/dm<sup>3</sup>。

図 30 に希土類元素の回収率および回収固体の希土類元素純度の硫酸濃度依存性を示す。し硫酸を用いた場合は硝酸の場合とは異なり、希土類元素を高回収率（90 mass%以上）と高純度（98 mass%程度）を同時に実現できることが明らかとなった。したがって、硫酸は反応溶媒として利用可能であることが明らかとなった。さらにこの硫酸の結果と 3. 1. 1 で行った塩酸の結果と比較すると、回収率はほとんど同等、希土類元素純度は硫酸のほうがわずかに高くなった。加えて、塩酸を用いた場合より硫酸を用いた方が、高回収率と高希土類元素純度を低添加濃度で実現できることが明らかとなった。この低添加濃度はより安全な処理を実現するために重要な観点である。さらにコストや廃液処理の容易さを考慮すると、湿式メカノケミカル法によるネオジム磁石廃材粗粉末からの希土類元素の回収のための反応溶媒としては、硫酸-シュウ酸混合水溶液が最適であると結論できる。

### 3. 1. 3 硫酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理の条件最適化

3. 1. 2 に示した図 30 から硫酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒として用いた場合には、硫酸濃度 0.15 mol/dm<sup>3</sup> のときに回収率と希土類元素純度の両方を高く保つことが可能であることが分かった。そこで硫酸濃度を 0.15 mol/dm<sup>3</sup> に固定して湿式メカノケミカル処理を行い、希土類元素の回収率と回収固体の希土類元素純度のシュウ酸濃度依存性を明らか

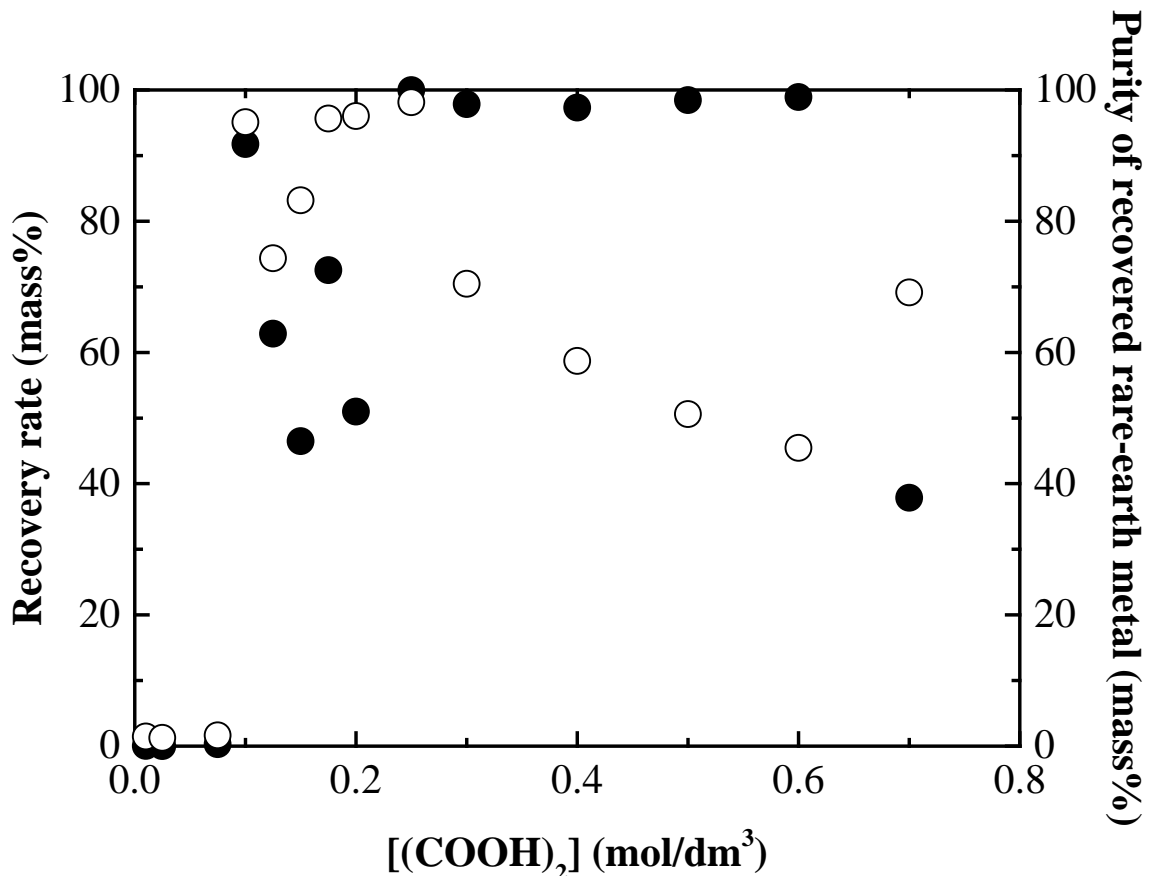


図 3 1. 希土類元素の回収率（左軸：●）および回収固体の希土類元素純度（右軸：○）のシュウ酸濃度依存性。硫酸濃度：0.15 mol/dm<sup>3</sup>。

にした。その結果を、図 3 1 に示す。塩酸の場合と同様に低シュウ酸濃度では生成した希土類シュウ酸塩が再溶解するために回収率はほぼ 0 となり、それに応じて純度も 0 となった。0.1 mol/dm<sup>3</sup> を超えると回収率、純度共に増加した。回収率については、シュウ酸濃度 0.25 mol/dm<sup>3</sup> でほぼ 100 mass% に達し、0.6 mol/dm<sup>3</sup> まで保たれたが、それ以上になると再び再溶解が信仰するため、回収率が低下した。一方で純度については 0.1~0.25 mol/dm<sup>3</sup> の間で高い希土類元素純度が実現できることが明らかとなった。それ以上のシュウ酸濃度になると、希土類以外の元素のシュウ酸塩、例えばシュウ酸鉄などが生成するために、純度が徐々に低下することが明らかとなった。3.2.1 で示した反応をより高効率で進行させるためには、硫酸の濃度を増加させ(1)の反応を促進させることが必要となる。硫酸濃度を 0.3 mol/dm<sup>3</sup> に固定した場合の回収率及び希土類元素純度のシュウ酸濃度依存性を図 3 2 に示す。回収物中の希土類元素純度は、硫酸濃度によらず低シュウ酸濃度では再溶解のため回収率および純度共に低かった。回収率については 0.15 mol/dm<sup>3</sup> の場合とは異なり、徐々に上昇しシュウ酸濃度が 0.6 mol/dm<sup>3</sup> でほぼ 100 mass% に達した。一方で、回収固体中の希土類元素純度に関しては、0.15~0.5 mol/dm<sup>3</sup> の範囲でほぼ 100 mass% と高い純度の固体となることが明らかとなった。しかし、硫酸濃度が 0.3 mol/dm<sup>3</sup> と高い場合には、回収率と純度の両者を高くすることは難しいと考えられる。これは硫酸濃度が高いために、生成した希土類シュウ酸塩

等の再溶解反応が低シュウ酸濃度から生じるためと考えられる。これらの結果を総合すると、硫酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒として用いた湿式メカノケミカル処理により、ネオジ

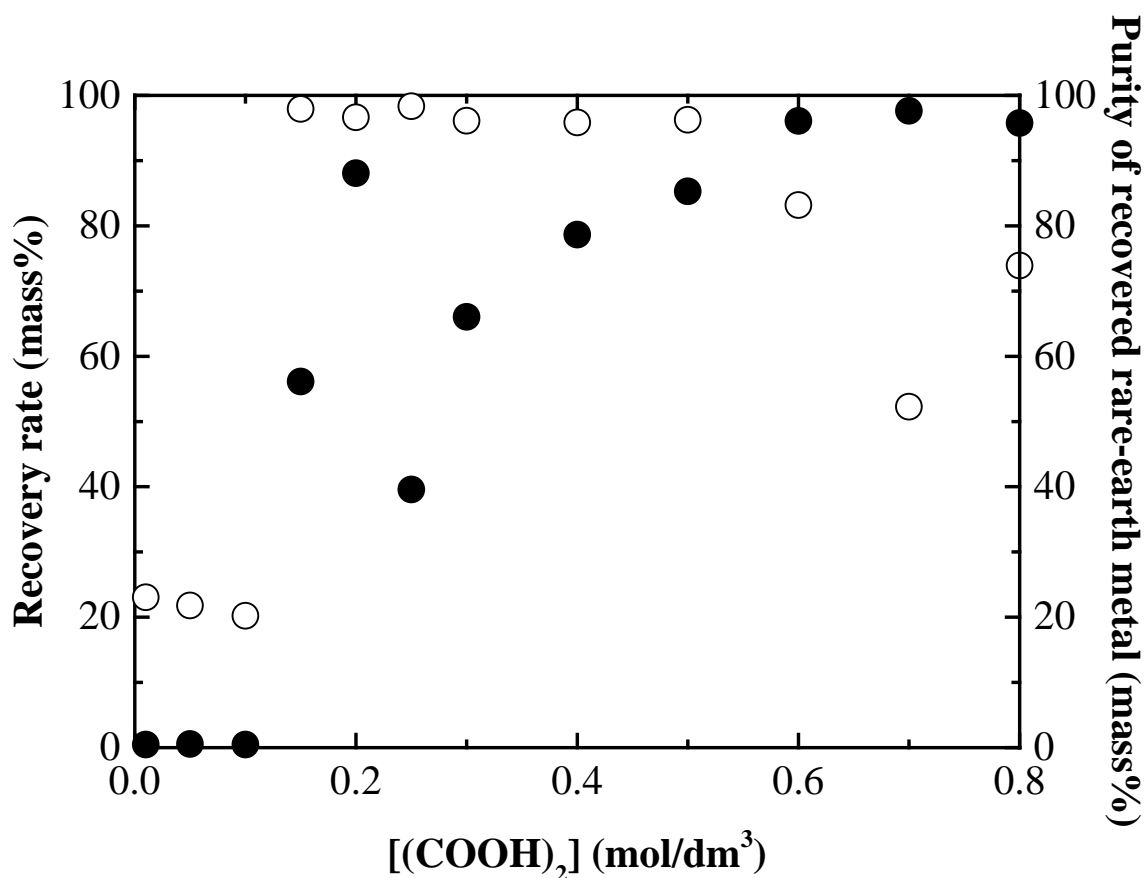


図 3 2. 希土類元素の回収率（左軸：●）および回収固体の希土類元素純度（右軸：○）のシュウ酸濃度依存性。硫酸濃度：0.3 mol/dm<sup>3</sup>。

ム磁石廃材粗粉末から希土類元素を高回収率かつ希土類元素純度の高い固体を回収するためには、硫酸濃度を 0.15 mol/dm<sup>3</sup> 程度、シュウ酸濃度を 0.25 mol/dm<sup>3</sup> 程度とした混合水溶液を反応溶媒と用いる条件が最適であることが明らかとなった。

### 3. 1. 4 湿式メカノケミカル法による希土類元素回収に対する磁石組成の影響

現在市井に出回っているネオジウム磁石は、各メーカーがそれぞれ独自に開発したものであり、強力な磁力の下となる Nd-Fe-B 基化合物の組成や、特性向上のための微量添加元素さら

表 2. ネオジウム磁石廃材の組成

	元素含有量 (mmol/g)					
	Nd	Fe	B	Dy	Ni	Cu
磁石 A	1.060	5.96	0.1280	0.261	0.210	0.0194
磁石 B	1.475	8.13	0.0979	0.344	0.315	0.0414
磁石 C	1.380	9.97	0.1160	0.271	0.000	0.0389

には、耐酸化性などのために施されている皮膜の素材などが異なっている。この組成や含有元素の異なるネオジム磁石を市井から回収する場合に、種類ごとに分別し、それに応じた反応溶媒を用いた随時処理を行うことは、事実上不可能である。そこで求められるのが、少々の組成や構成元素の違いによる影響を受けず、目的とする希土類元素を選択的に回収できる技術や条件であり、その場合にどのような変数を決定する必要があるのかを知ることは重要である。そのために協力企業であるアビツ(株)を通して入手できる3種のネオジム磁石(表2に各磁石の組成を示す)を用いて、硫酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理による資源回収実験を行った。ここで組成の違いによる影響をなくすために、硫酸から計算される  $H^+$  の物質質量と各ネオジム磁石廃材粗粉末に含まれる希土類元素 (Nd と Dy) の物質質量の比、 $H^+/(Nd+Dy)$  を定義し、この  $H^+/(Nd+Dy)$  に対する希土類回収率と回収固体

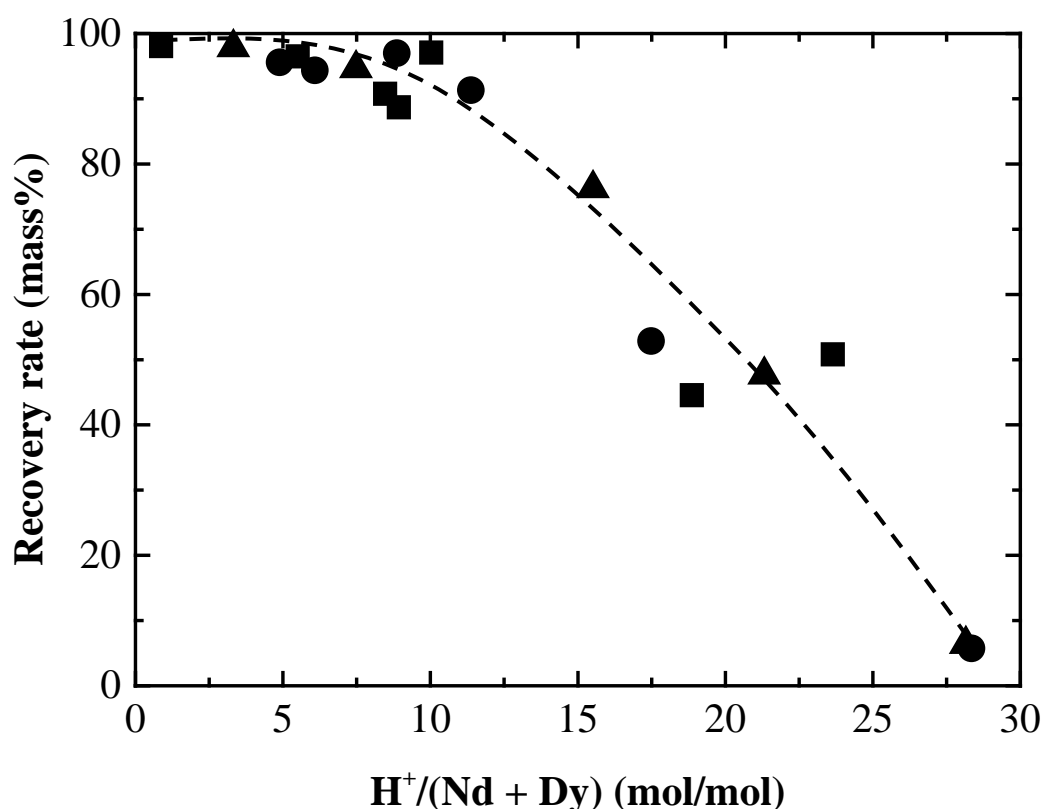


図3.3. 希土類元素の回収率の  $H^+/(Nd+Dy)$  値依存性。シュウ酸濃度： $0.4 \text{ mol/dm}^3$ 。■：磁石 A、●：磁石 B および▲：磁石 C。

の希土類元素純度を実験により見積もった。図3.3にシュウ酸濃度を  $0.4 \text{ mol/dm}^3$  に固定して硫酸-シュウ酸混合水溶液を溶媒として行った湿式メカノケミカル処理により得られた各ネオジム磁石廃材粗粉末からの希土類の回収率の  $H^+/(Nd+Dy)$  値依存性を示す。この結果、希土類元素の回収率は  $H^+/(Nd+Dy)$  値に応じて硫酸濃度を定めることで被処理物の磁石組成の影響は受けないことが明らかとなった。この結果は、被処理物中に含まれる希土類元素量を事前にある程度測定しておく必要はあるものの、本研究で開発を進めた硫酸-シュウ酸混合

水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理によるネオジム磁石廃材粗粉末からの希土類回収では、処理に際して組成ごとの分別を特段必要としないことを示唆するものである。図34に図33の場合に回収された固体の希土類元素純度の  $H^+/(Nd+Dy)$  値依存性を示す。図から明らかのように、希土類元素純度も磁石の種類によらず同様の  $H^+/(Nd+Dy)$  値を示し、 $H^+/(Nd+Dy)$  値が5以上でおおよそ100 mass%の希土類元素純度が達成できた。これら二つの

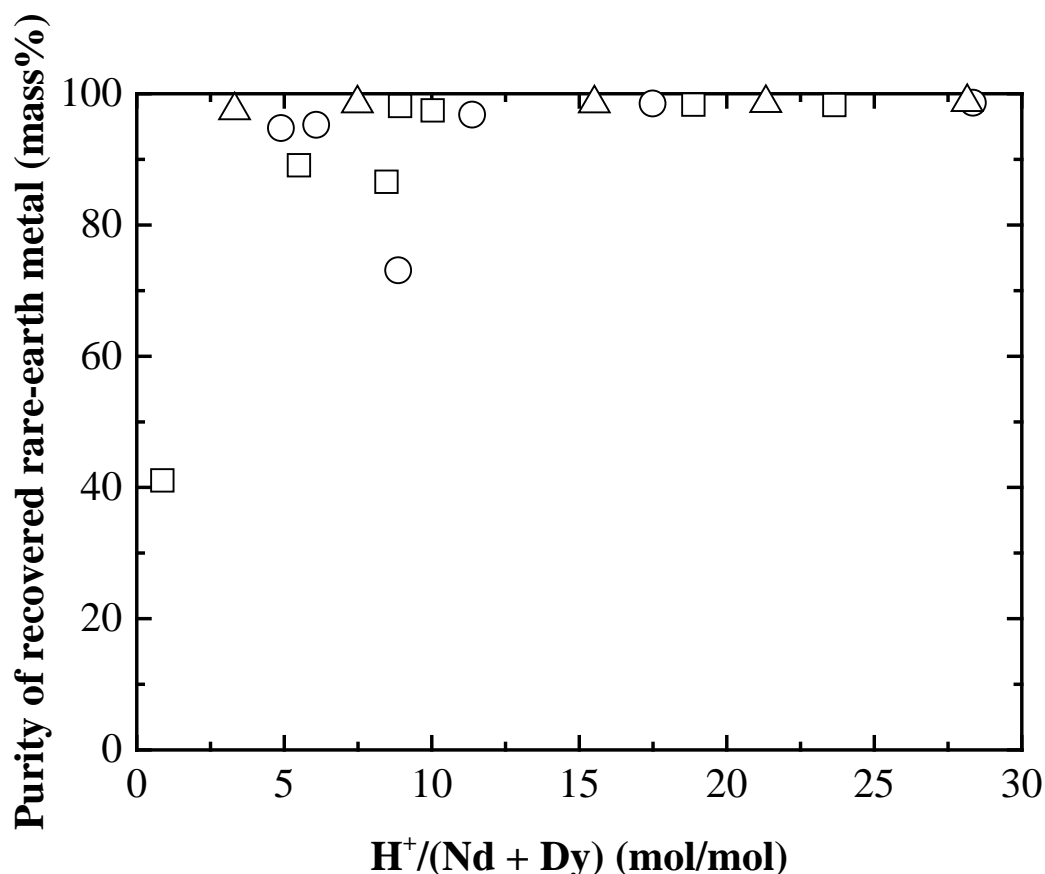


図34. 回収固体の希土類元素純度の  $H^+/(Nd+Dy)$  値依存性。シュウ酸濃度:  $0.4 \text{ mol/dm}^3$ 。  
□: 磁石 A、○: 磁石 B および △: 磁石 C。

結果を踏まえると、硫酸濃度については、被処理ネオジム磁石廃材粗粉末中の希土類元素の物質質量に対して、 $H^+$ の物質質量が5倍~10倍量になるように硫酸を加えればよいことが明らかとなった。

反応溶媒中に存在するシュウ酸の添加量に対する磁石組成の影響を明らかにするために、硫酸濃度を  $0.3 \text{ mol/dm}^3$  に固定し、硫酸-シュウ酸混合水溶液を溶媒とした湿式メカノケミカル処理を各ネオジム磁石廃材粗粉末に対して実施した。ここでも硫酸濃度の場合と同様に、組成の違いによる影響をなくすために、シュウ酸の物質質量と各ネオジム磁石廃材粗粉末に含まれる希土類元素 (Nd と Dy) の物質質量の比、 $(COOH)_2/(Nd+Dy)$  を定義する。図35に希土類回収率の  $(COOH)_2/(Nd+Dy)$  値依存性を示す。希土類回収率に関しては、硫酸の場合と同様に磁石の種類の影響を受けないことが明らかとなった。回収率については、 $(COOH)_2/(Nd+Dy)$

値が 10 以上であれば、磁石の組成によらずおおよそ 100 mass%を達成することができることが明らかとなった。シュウ酸の濃度についても被処理物であるネオジム磁石廃材粗粉末中

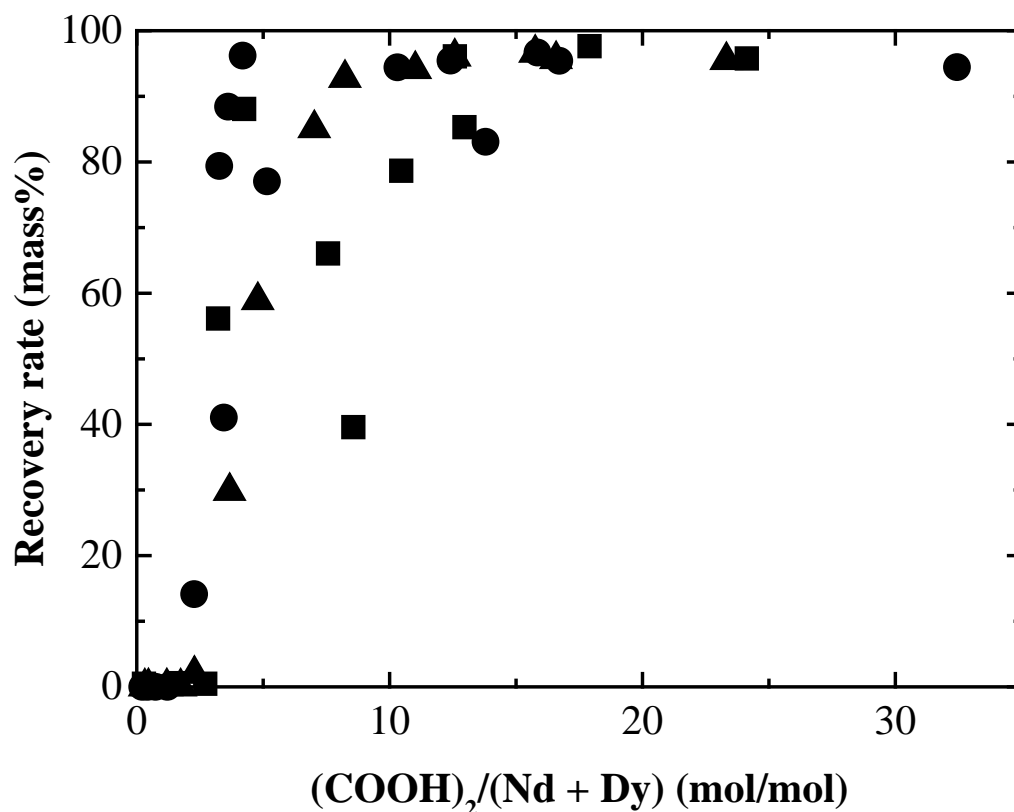


図 3 5. 希土類元素の回収率の  $(\text{COOH})_2/(\text{Nd} + \text{Dy})$  値依存性。硫酸濃度： $0.3 \text{ mol/dm}^3$ 。■：磁石 A、●：磁石 B および▲：磁石 C。

の希土類元素の物質質量をおおよそ把握しておけば、組成の異なるネオジム磁石の混合廃材であっても最適なシュウ酸濃度を容易に決定でき、それにより湿式メカノケミカル処理により高回収率を実現できることが明らかとなった。

回収固体中の希土類元素純度の  $(\text{COOH})_2/(\text{Nd} + \text{Dy})$  依存性を図 3 6 に示す。低  $(\text{COOH})_2/(\text{Nd} + \text{Dy})$  値では、シュウ酸の物質質量が少なく希土類シュウ酸塩の生成量が希土類シュウ酸塩の硫酸への溶解度以上にならず、希土類元素自体が回収できないため希土類元素純度もほぼ 0 である。シュウ酸濃度を増加させることにより回収率の上昇とともに希土類元素純度も上昇し、この条件では  $(\text{COOH})_2/(\text{Nd} + \text{Dy})$  値が 5 以上でおおよそ 100 mass%の希土類元素純度の希土類シュウ酸塩固体を撈取できることが明らかとなった。さらに  $(\text{COOH})_2/(\text{Nd} + \text{Dy})$  値が 10 程度までは、磁石の組成によらず同様の  $(\text{COOH})_2/(\text{Nd} + \text{Dy})$  値依存性を示した。回収率の  $(\text{COOH})_2/(\text{Nd} + \text{Dy})$  値依存性の結果を踏まえると、高希土類元素純度の固体を高回収率で回収するためには、 $(\text{COOH})_2/(\text{Nd} + \text{Dy})$  値をおおよそ 10 に設定すればよいと考えられる。しかしここで、回収固体の希土類元素純度に関しては、 $(\text{COOH})_2/(\text{Nd} + \text{Dy})$  値を 10 以

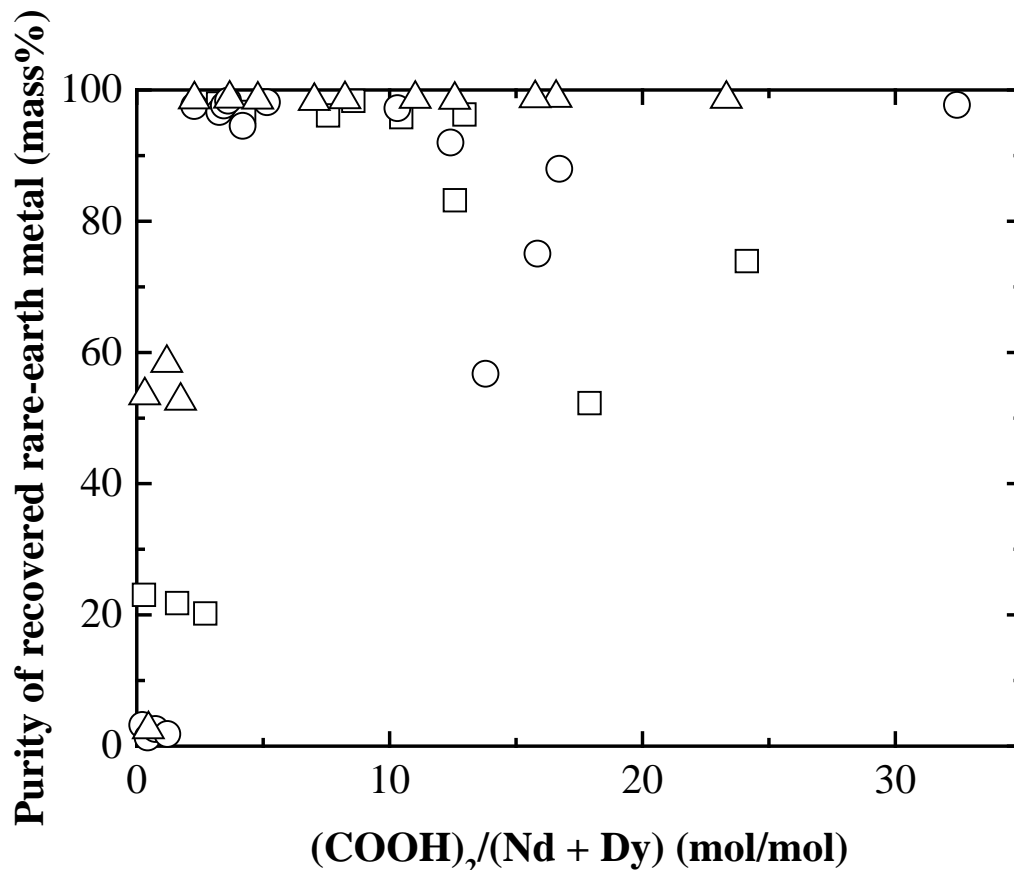


図 3 6. 回収固体の希土類元素純度の  $(\text{COOH})_2/(\text{Nd} + \text{Dy})$  値依存性。硫酸濃度:  $0.3 \text{ mol/dm}^3$ 。  
 □: 磁石 A、○: 磁石 B および △: 磁石 C。

上にすると磁石の種類によって希土類元素純度の  $(\text{COOH})_2/(\text{Nd} + \text{Dy})$  依存性に違いが観測された。磁石 A および B についてはシュウ酸濃度の増加に伴い、塩酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理の結果同様 (3. 2. 1)、過剰なシュウ酸との反応により生成するシュウ酸鉄などの不純物の混入による希土類元素純度の低下が観測された。しかし、磁石 C についてはシュウ酸濃度を増加させてもおよそ 100 mass% の希土類元素純度が維持されることが明らかとなった。通常であれば、他の場合と同様に不純物として鉄のシュウ酸塩などが析出することが考えられるが、磁石 C については鉄が存在しているにもかかわらずシュウ酸塩の沈殿生成が観測されなかった。この原因の一つとして、磁石 C 廃材中の鉄の状態が他の磁石 A および B とは異なることが考えられる。表 3 に示す組成を比較すると、磁石 C のみ酸化防止被膜と考えられる Ni が含まれていないことがわかる。このため磁石 C については、空气中  $300^\circ\text{C}$  で加熱脱磁した場合に鉄の酸化状態が磁石 A および B と異なっていたことが予想される。そこで湿式メカノケミカル処理の反応溶媒として用いた硫酸-シュウ酸混合水溶液による代表的な鉄酸化物 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) の処理を実施した。その結果を図 3 7 に示す。図から明らかのように、ネオジム磁石廃材粗粉末中で鉄が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  として存在していればシュウ酸添加状態でも鉄が析出しないことが明らかとなった。磁石 C から作製したネオジム磁石廃材粗粉末の XRD から結晶性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の存在は確認できなかったため、磁石 C の場合に鉄シュウ酸塩が析出しない理由はいまだ不明であるが、少なくともこの実験

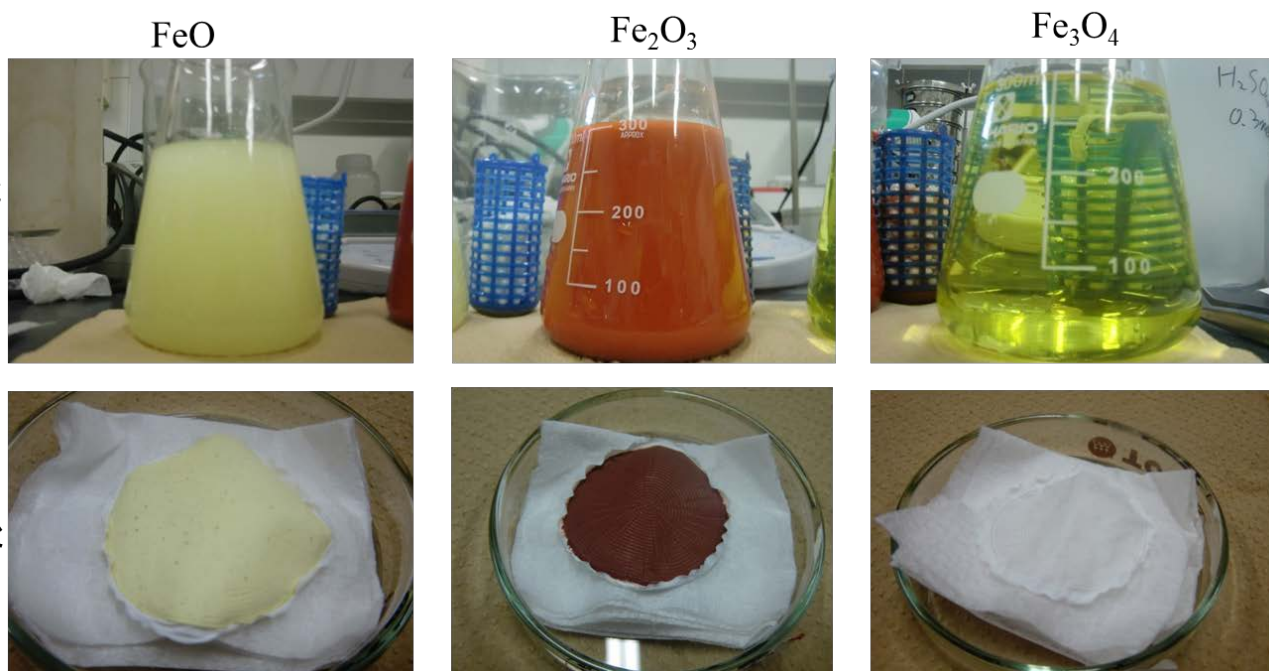


図 3 7. 処理後の懸濁液（上）およびろ過後のろ紙（下）。

の結果からネオジム磁石廃材の加熱脱磁処理の一環として磁石廃材中の鉄を  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のような 2 価と 3 価の鉄の混合原子価化合物を生成することができれば、硫酸－シュウ酸混合水溶液を反応溶媒として用いた湿式メカノケミカル処理により、より高純度の希土類シュウ酸塩を比較的緩やかな条件設定で回収できる可能性が高い。ネオジム磁石廃材からの資源回収プロセスを構築する場合、取り扱いを容易にするとともに安全性を確保するために、脱磁処理は必要不可欠であることも考慮すると、今後は単なる加熱脱磁処理ではなく、その後の資源回収処理をも見据えた条件最適化は検討すべき課題の一つと考えられる。

ここまでの湿式メカノケミカル処理は、反応を十分に進行させるために処理時間を 24 時間に固定してきた。本手法が実用技術として実際に稼働するプロセスと採用されるためには、経済性を考慮することは必須である。しかし湿式メカノケミカル処理では、処理のために装置は常にフルスペックで稼働することになり、加熱処理のように温度平衡の状態ではほとんど投入電力が必要ないようなプロセスとは異なり、処理時間の増加は直接的に消費電力の増加につながる。ここまで実施してきた 24 時間の湿式メカノケミカル処理では、室温での処理にもかかわらず、8.11 kWh と、例えば研究代表者以前実施し、その有効性を示した塩酸－シュウ酸混合水溶液を用いた水熱処理を  $110^\circ\text{C}$  で 6 時間行った場合の消費電力、0.83 kWh の約 10 倍の電力が消費され、室温処理であるにもかかわらず必ずしも省エネ技術とは言えない。湿式メカノケミカル処理技術で消費エネルギーを低下させるためには、単純に処理にかかる時間を短縮すればよい。湿式メカノケミカル処理によるネオジム磁石廃材粗粉末からの希土類元素回収は、3. 2. 1 に示したような反応が粉末粒子表面から進行すると考えられるため、処理時間の短縮はネオジム磁石廃材粗粉末の粒径を一定のサイズ以下にすることで達成できると考えられる。そこで、ネオジム磁石廃材粗粉末をふるいにより分画し、粒度



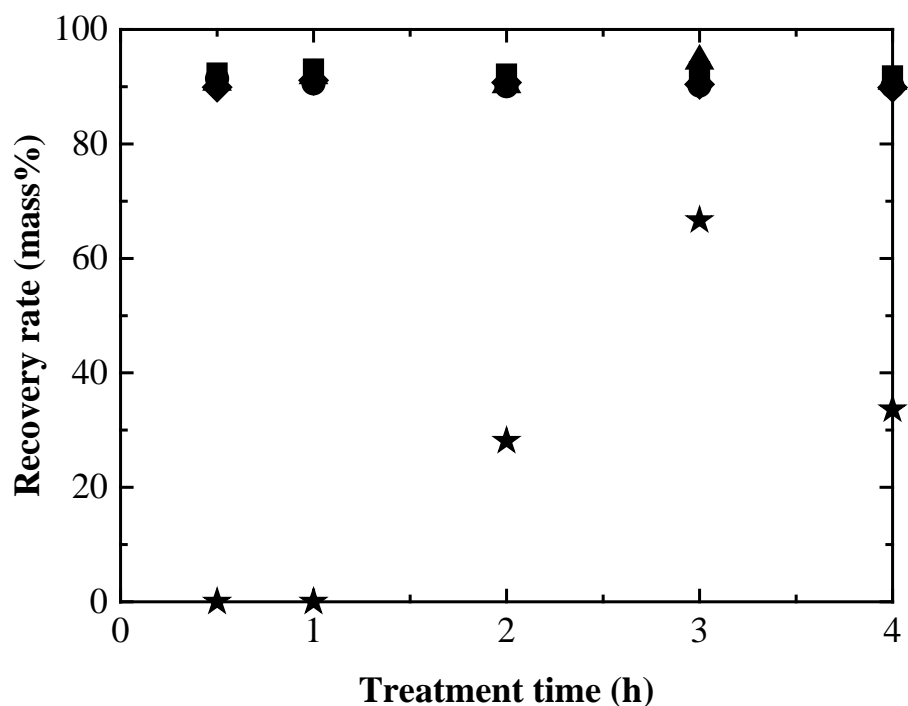


図 3 8. 磁石 A からの希土類回収率の処理時間依存性。硫酸濃度 : 0.3 mol/dm<sup>3</sup>、シュウ酸濃度 : 0.4 mol/dm<sup>3</sup>。■ : 20 μm 以下、● : 20~53 μm、▲ : 53~100 μm、◆ : 100~500 μm および★ : 1 mm 以上。

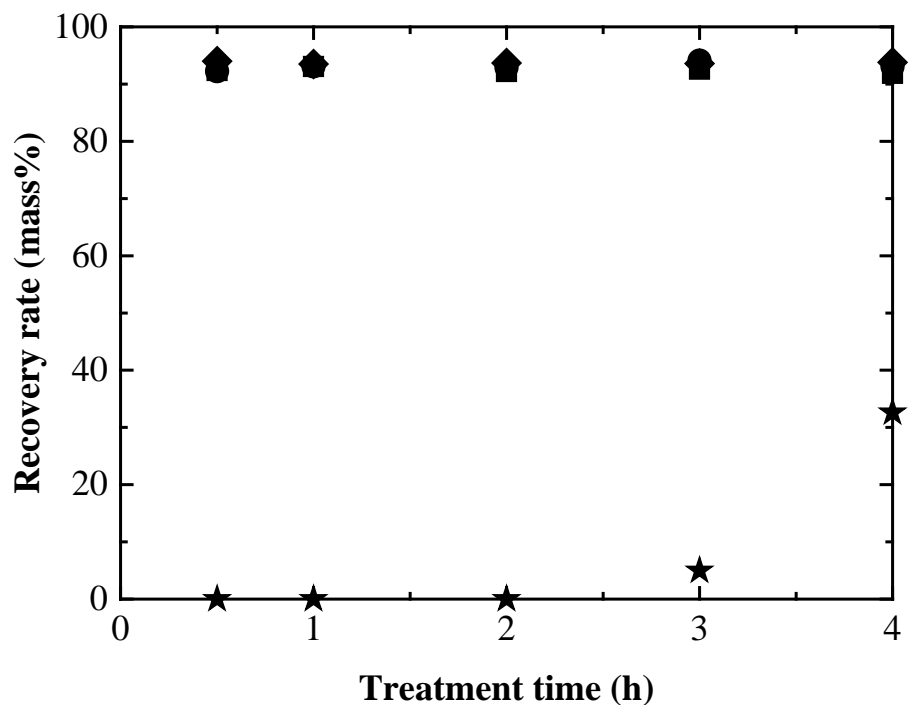


図 3 9. 磁石 B からの希土類回収率の処理時間依存性。硫酸濃度 : 0.3 mol/dm<sup>3</sup>、シュウ酸濃度 : 0.4 mol/dm<sup>3</sup>。■ : 20 μm 以下、● : 20~53 μm、◆ : 100~500 μm および★ : 1 mm 以上。

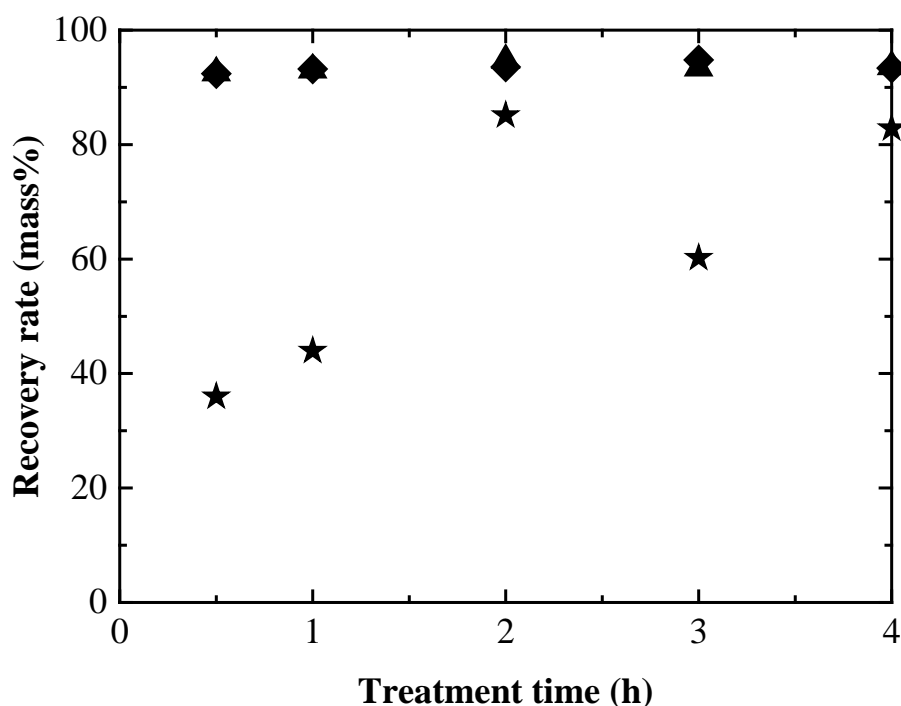


図 4 0. 磁石 C からの希土類回収率の処理時間依存性。硫酸濃度：0.3 mol/dm<sup>3</sup>、シュウ酸濃度：0.4 mol/dm<sup>3</sup>。▲：53~100 μm、◆：100~500 μm および★：1 mm 以上。

分布の異なるネオジウム磁石廃材粗粉末を作製し、硫酸濃度：0.3 mol/dm<sup>3</sup>、シュウ酸濃度：0.4 mol/dm<sup>3</sup>の硫酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒として湿式メカノケミカル処理を実施し、希土類元素の回収率の処理時間依存性を評価した。図 3 8～図 4 0 にその結果を示す。図に示す通り磁石の種類によらず、被処理物であるネオジウム磁石廃材粗粉末の粒度が 1 mm 以上の場合のみ回収率が処理時間に依存したが、1 mm 以下の粒度分布の場合には回収率は 30 分の処理ですすでにおおよそ 100%の回収率を実現できることが明らかとなった。この結果から、短時間処理で高効率回収を実現するためには、加熱脱磁処理後のネオジウム磁石廃材を 1 mm 以下に粗粉碎しておけばよいことが明らかとなった。

図 4 1～図 4 3 に回収固体中の希土類元素純度処理時間依存性を示す。図に示す通り磁石の種類によらず、被処理物であるネオジウム磁石廃材粗粉末の粒度が 1 mm 以上の場合、希土類元素純度は処理時間依存性は、ほとんど同様な傾向を示し、1 時間以上の処理で純度はほぼ飽和することが明らかとなり、その時の値はいずれの磁石の場合でも 95 mass%以上となった。一方で 1 mm 以上の粒径をもつネオジウム磁石廃材粗粉末の場合、95 mass%以上の純度を達成するためには、4 時間以上の処理時間が必要となることが明らかになった。

これらの結果から、硫酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理により短時間でネオジウム磁石廃材粗粉末から希土類元素を高い回収率で高純度の希土類を固体として回収するためには、ネオジウム磁石廃材粗粉末を前処理で少なくとも 1 mm 以下に解砕する必要があることがわかった。また 1 mm 以下のネオジウム磁石廃材粗粉末を用いた場

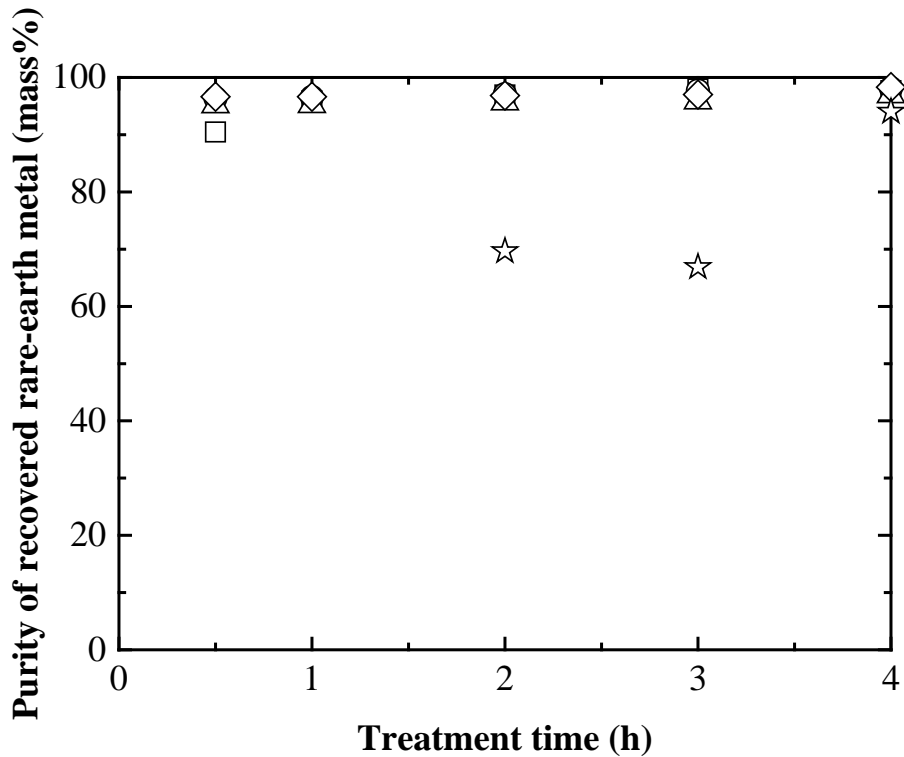


図4 1. 磁石 A からの希土類元素純度の処理時間依存性。硫酸濃度：0.3 mol/dm<sup>3</sup>、シユウ酸濃度：0.4 mol/dm<sup>3</sup>。□：20 μm 以下、○：20~53 μm、△：53~100 μm、◇：100~500 μm および☆：1 mm 以上。

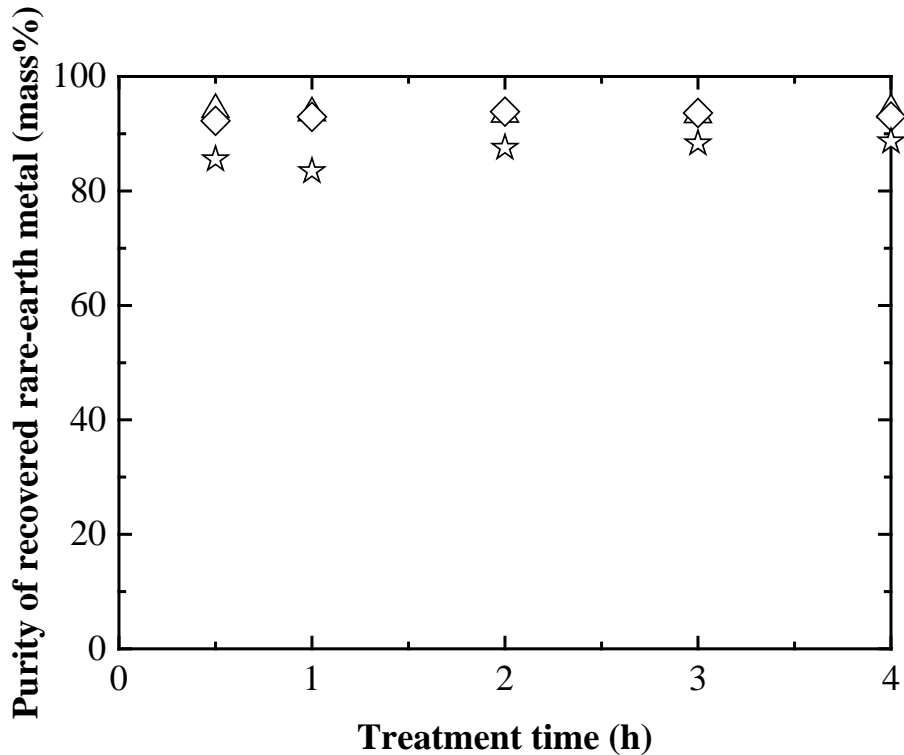


図4 2. 磁石 B からの希土類元素純度の処理時間依存性。硫酸濃度：0.3 mol/dm<sup>3</sup>、シユウ酸濃度：0.4 mol/dm<sup>3</sup>。□：20 μm 以下、○：20~53 μm、△：53~100 μm、◇：100~500 μm および☆：1 mm 以上。

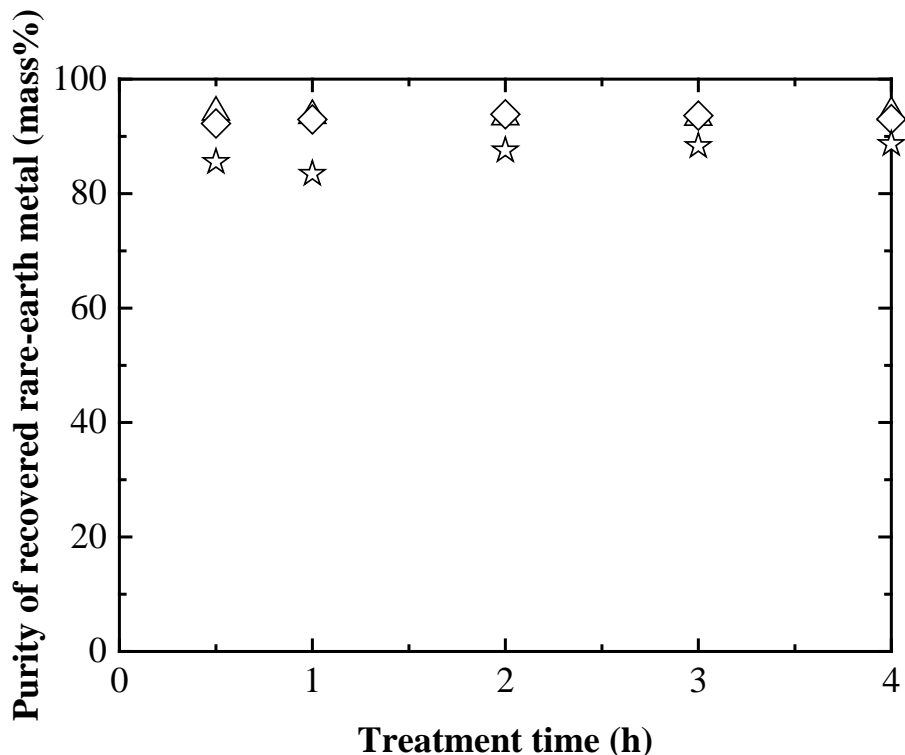


図 4 3. 磁石 C からの希土類回収率の処理時間依存性。硫酸濃度 : 0.3 mol/dm<sup>3</sup>、シュウ酸濃度 : 0.4 mol/dm<sup>3</sup>。▲ : 53~100 μm、◆ : 100~500 μm および★ : 1 mm 以上。

合には、1 時間以上の処理で十分であると考えられる。一方で 1 mm 以上の粒径のネオジム磁石廃材粗粉末の粒子を用いた場合でも、処理時間を長くすることにより回収率ならび希土類元素純度も増加した。したがって、長時間処理によりネオジム磁石廃材粗粉末の粒径が大きい場合であっても、高い回収および希土類元素純度を達成できることが示唆された。

最後に、硫酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理により 1 mm 以下のネオジム磁石廃材粗粉末からの希土類回収について、その消費電力を電力メータにより測定した結果、3 時間程度の処理の場合には 24 時間処理の 8.11 kWh から約 0.2 kWh と、約 1/40 に低減でき、この値は塩酸-シュウ酸混合水溶液を用いた水熱処理を 110°C で 6 時間行った場合の消費電力、0.83 kWh よりも低くなった。したがって、湿式メカノケミカル処理は十分に省エネ型資源回収技術である。

### 3. 2 ミリング法の違いによる影響-ビーズミル処理

湿式メカノケミカル処理では粒子への力学的エネルギーの印加による粒子表面の活性化に伴う溶解および析出反応が促進されることにより、高効率な希土類資源回収が実現できる。そのため湿式メカノケミカル処理の効率を決める因子の一つに、ミリング方法の影響がある。エネルギー印加効果の高いミリング方法として知られ、近年では微小粉体製造方法としても注目されている“ビーズミル”による湿式メカノケミカル処理を試みた。

処理時の回転数の最適化を行うために、転動型ボールミルの最適条件の一つである硫酸濃度 : 0.3 mol/dm<sup>3</sup>、シュウ酸濃度 : 0.4 mol/dm<sup>3</sup> の硫酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶液とし

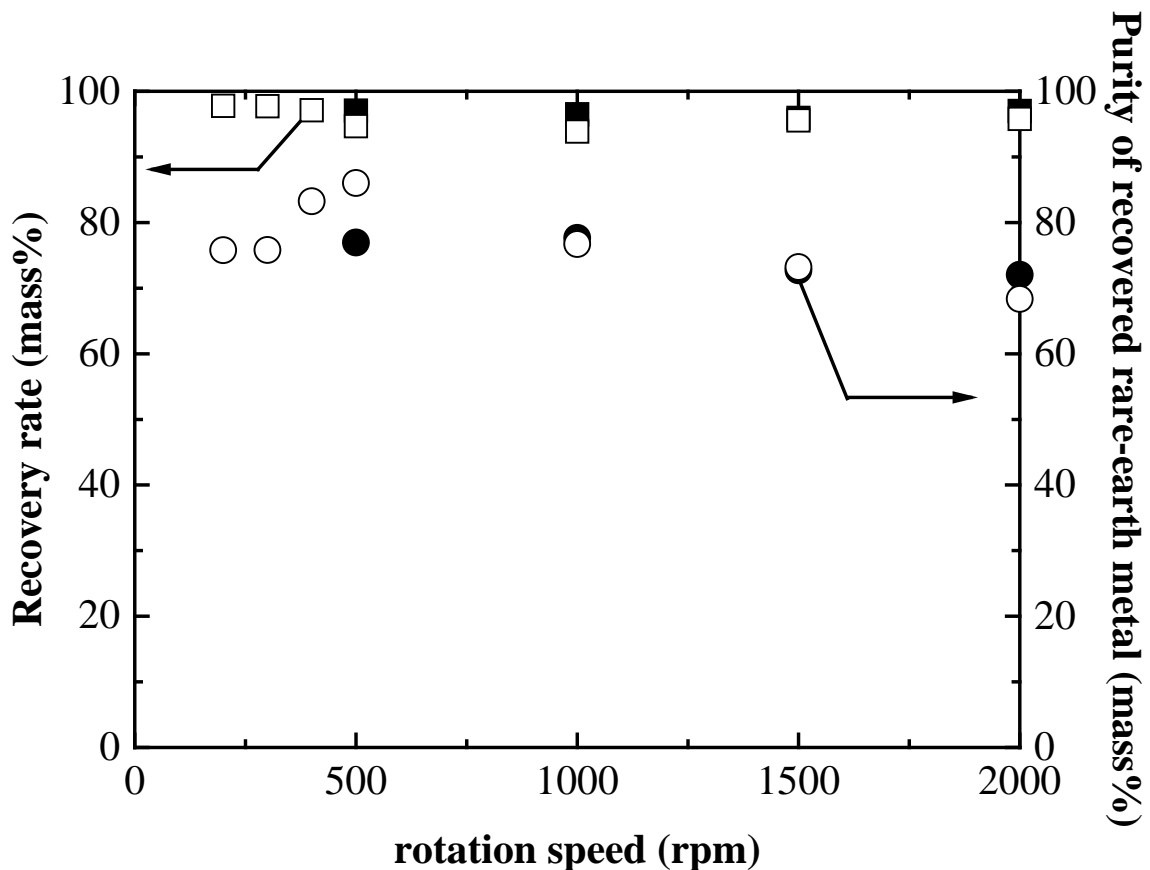


図 4 4. ビーズミル処理による希土類元素の回収率および純度の回転数依存性。硫酸濃度：0.3 mol/dm<sup>3</sup>。シュウ酸濃度：0.4 mol/dm<sup>3</sup>。ガラスビーズ粒径：1.0～1.4 mm（回収率：□、純度：○）、ガラスビーズ粒径：1.4～2.0 mm（回収率：■、純度：●）。

て、ネオジム磁石廃材粗粉末に対して異なる回転数での処理を実施した。その結果を図 4 4 に示す。図から 500 rpm 以下では一見、高効率かつ高純度が実現できているように見えるが、処理後にネオジム磁石廃材粗粉末の一部がそのまま残っていた。これは回転数が不十分であったためと考えられる。1000 rpm 以上と比較すると、回収率は回転数にほとんど依存しなかったが、希土類元素純度は回転数の増加に伴い徐々に低下した。したがって、最適回転数は 1000 rpm とした。さらに処理に用いたガラスビーズの粒径の影響はほとんど観測できなかったことから、より粉砕により粒径を低減できるガラスビーズ粒径が 1.0～1.4 mm のものを最適とした。

ここで決定した最適粒径のガラスビーズを用い、硫酸濃度：0.3 mol/dm<sup>3</sup>、シュウ酸濃度：0.4 mol/dm<sup>3</sup> の硫酸－シュウ酸混合水溶液を反応溶液として、ネオジム磁石廃材粗粉末に対して最適回転数 1000 rpm で処理時間を変えながら処理を実施した。その結果を図 4 5 に示す。図から明らかのように、希土類の回収率は処理時間 1 時間以降、おおよそ 100 mass% で一定となった。一方で、回収固体中の希土類元素純度は、2 時間で最大の純度を示し、さらに処理時間を増加させると、純度は低下した。これは鉄などのシュウ酸塩が長時間の処理に

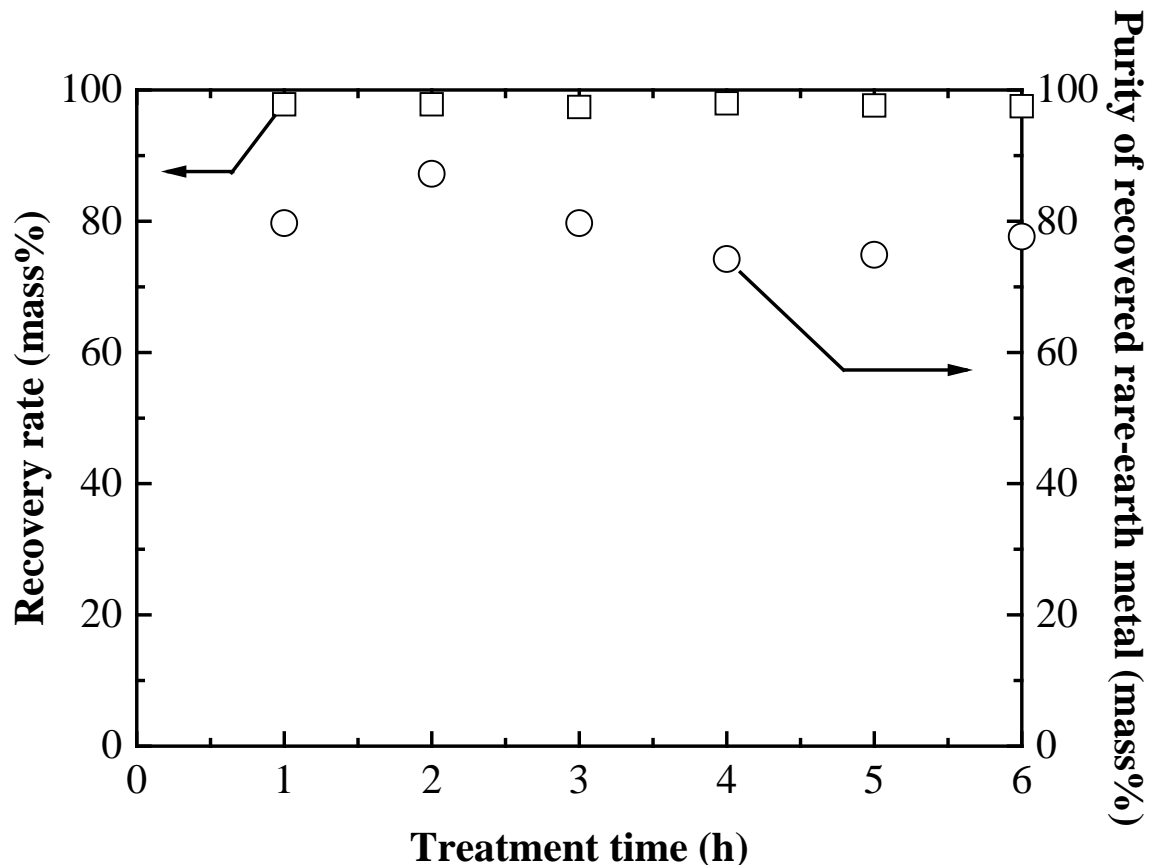


図 4 5. ビーズミル処理による希土類元素の回収率および純度の処理時間依存性。硫酸濃度：0.3 mol/dm<sup>3</sup>。シュウ酸濃度：0.4 mol/dm<sup>3</sup>。ガラスビーズ粒径：1.0～1.4 mm（回収率：□、純度：○）。

より析出し始めることを示唆するものである。これらの結果と低消費エネルギーの実現を考慮して、最適処理時間を 1 時間と設定した。

ここまでの結果から決定した最適処理条件下（回転数：1000 rpm、ガラスビーズ粒径：1.0～1.4 mm、処理時間：1 時間）で、希土類元素の回収率と回収した固体中の希土類元素純度に対する硫酸濃度とシュウ酸濃度の影響を明らかにするための実験を実施した。希土類元素の回収率を硫酸濃度とシュウ酸濃度に対してプロットしたものを図 4 6 に示す。硫酸濃度を増加させると、ネオジウム磁石廃材粗粉末の溶解が進行した。一方でシュウ酸を添加すると、希土類シュウ酸塩が析出することで回収率が上昇した。高硫酸濃度域では生成した希土類シュウ酸塩の再溶解反応が進行するために回収率の低下が観測されたが、硫酸の濃度によらず十分な濃度のシュウ酸を添加しておけば、おおよそ 100 mass%の希土類元素を回収できることが明らかとなった。また、そのために必要なシュウ酸濃度は、硫酸濃度と少なくとも等量以上であると考えられる。

前述したように回収率に関しては、十分なシュウ酸濃度が添加されればよいことが明らかとなったが、図 4 7 に示すように回収固体中の希土類元素純度は、高純度を達成するためには、硫酸量に応じた最適シュウ酸濃度が存在することがわかった。この最適シュウ酸量の範囲は、硫酸濃度が高い方が広くなることが明らかになった。

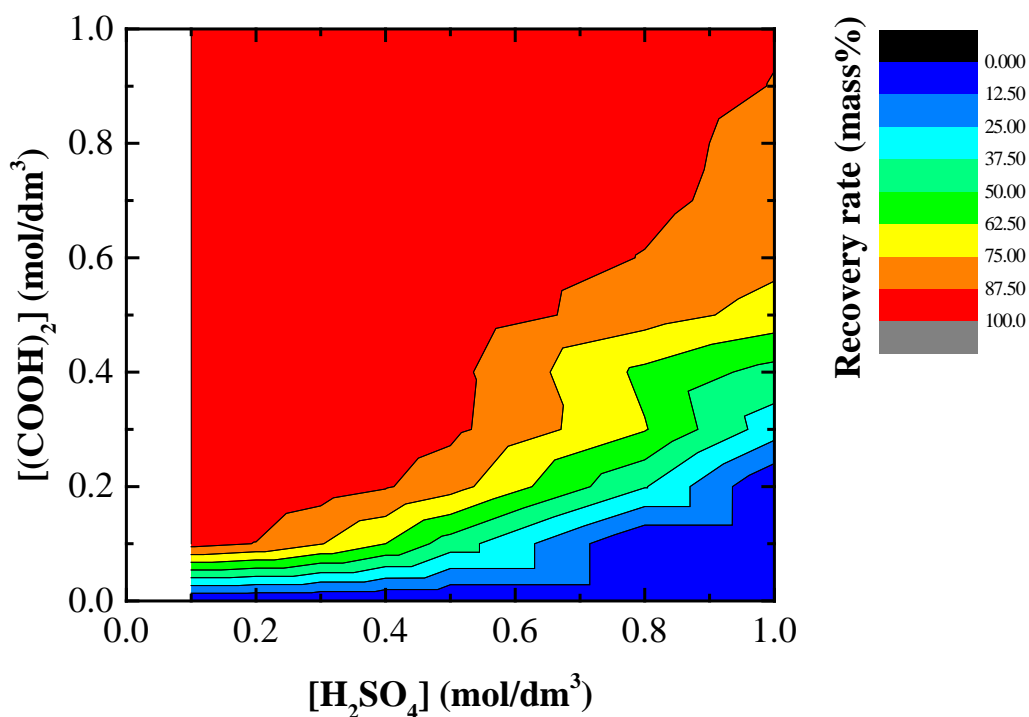


図 4 6 . 磁石 A からの希土類元素回収率の硫酸およびシュウ酸濃度依存性。回転数 : 1000 rpm、ガラスビーズ粒径 : 1.0~1.4 mm、処理時間 : 1 時間。

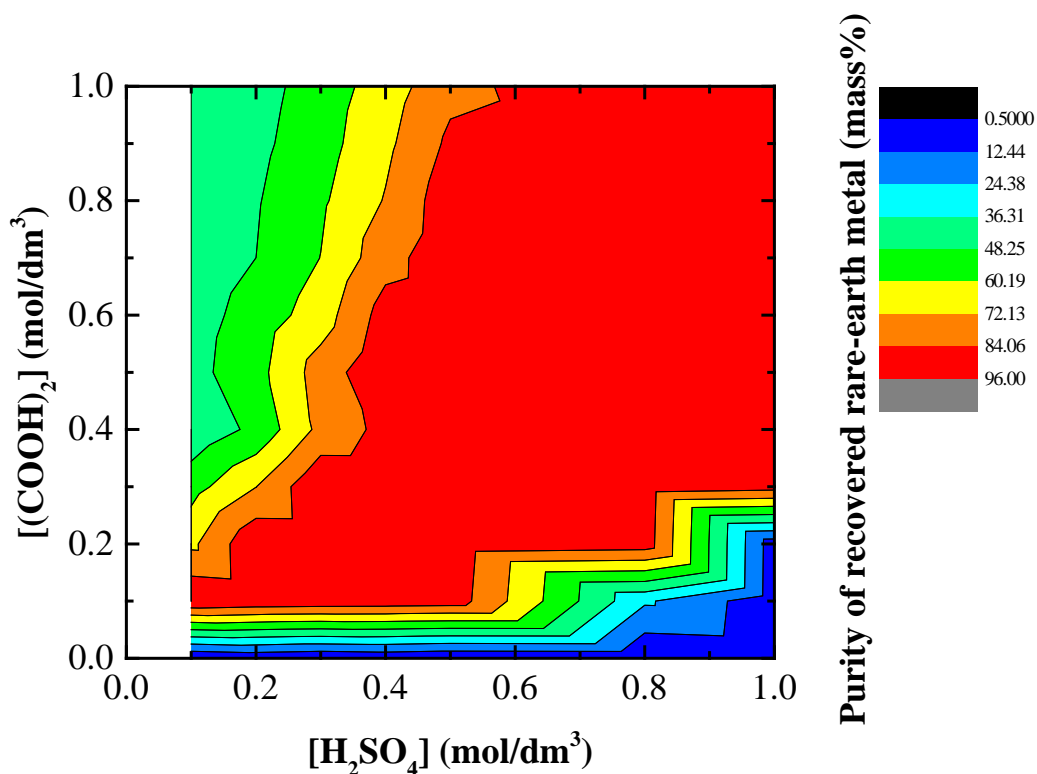


図 4 7 . 磁石 A からの希土類元素純度の硫酸およびシュウ酸濃度依存性。回転数 : 1000 rpm、ガラスビーズ粒径 : 1.0~1.4 mm、処理時間 : 1 時間。

高い希土類元素回収率と回収固体中の希土類元素純度を実現するための硫酸とシュウ酸の最適濃度域は、二つのグラフ中の赤い部分の重なり部分となると考えられる。この重ね合わせ部分は、硫酸濃度の増加とともに広がった。最終的な硫酸濃度とシュウ酸濃度の最適値を決定するためには、処理全体の採算性に対する硫酸やシュウ酸の原価が与える影響を考慮すべきではあるが、できるだけ低い濃度での処理が求められると考えると、硫酸濃度：0.6 mol/dm<sup>3</sup>、シュウ酸濃度：0.6 mol/dm<sup>3</sup>と結論付けることができる。この値は、転動型ボールミル法の最適値よりも高いことから、より安価で安全な処理を実現するためには、転動型ボールミル法の方がよいと考えられる。

### 3. 3 処理後排水の中和処理実験

3. 1で転動型ボールミルを用いた湿式メカノケミカル処理により、3. 2でビーズミルを用いた湿式メカノケミカル処理によりネオジム磁石廃材粗粉末から希土類元素を回収した後に、Fe、B、Ni および Cu を含む酸性排水が排出される。水質汚濁防止法には排水の pH は 5.8~8.6（海域への排出では 5.0~9.0）以内に、この排水中に含まれる元素のうち鉄濃度は 10 mg/dm<sup>3</sup>以下に、ホウ素濃度は 10 mg/dm<sup>3</sup>以下に（海域への排出では 230 mg/dm<sup>3</sup>）および銅濃度は 3 mg/dm<sup>3</sup>以下に低減する必要があるため、中和処理とともに基準を有する元素については基準以下に低減する必要がある。図 4 8 に塩酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶

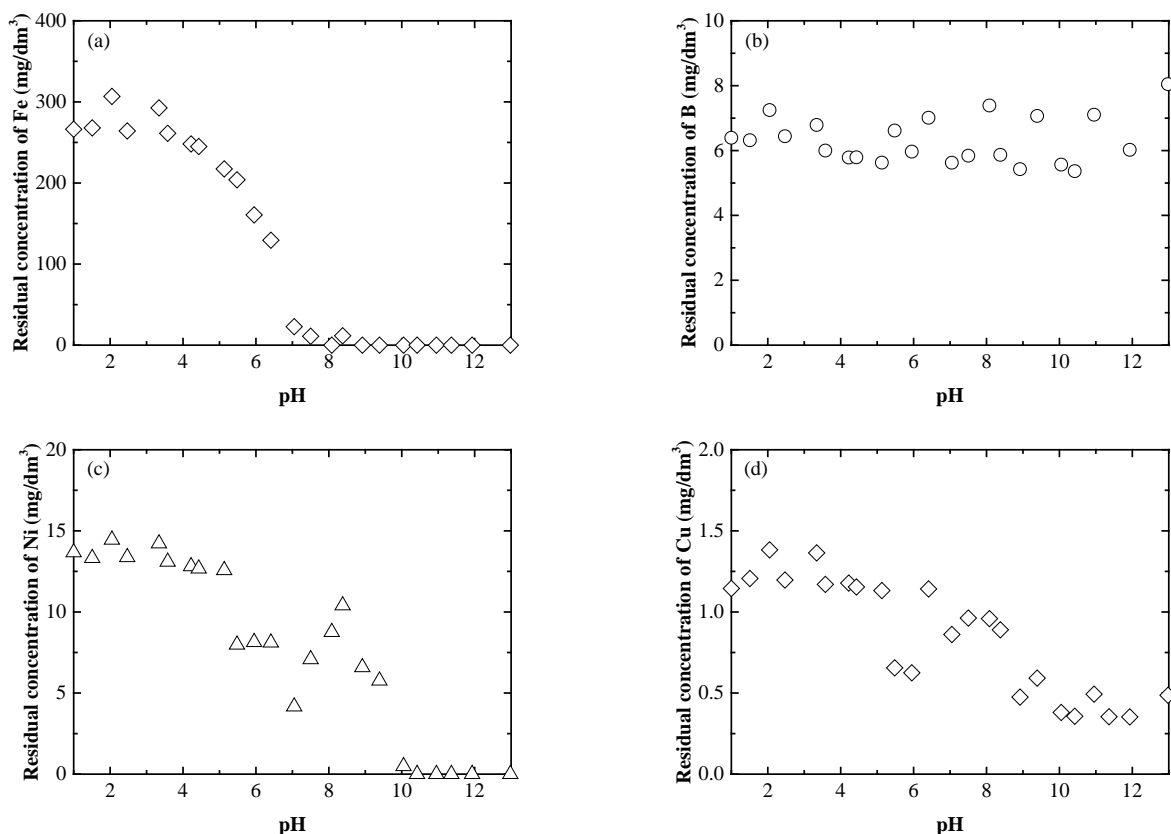


図 4 8. 塩酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理により排出された酸性排水中に含まれる各元素 ((a)Fe、(b)B、(c)Ni、(d)Cu) の中和処理時の pH 依存性。



媒とした湿式メカノケミカル処理により発生した酸性廃液に含まれる各元素濃度の pH 依存性を示す。この結果から、Fe は pH 8 以上、Ni は pH 10 以上で残留濃度をほぼ 0 に低減できた。一方で Cu は pH 10 以上で約 0.5 mg/dm<sup>3</sup> 程度まで残留濃度を低減できたが、ホウ素に至

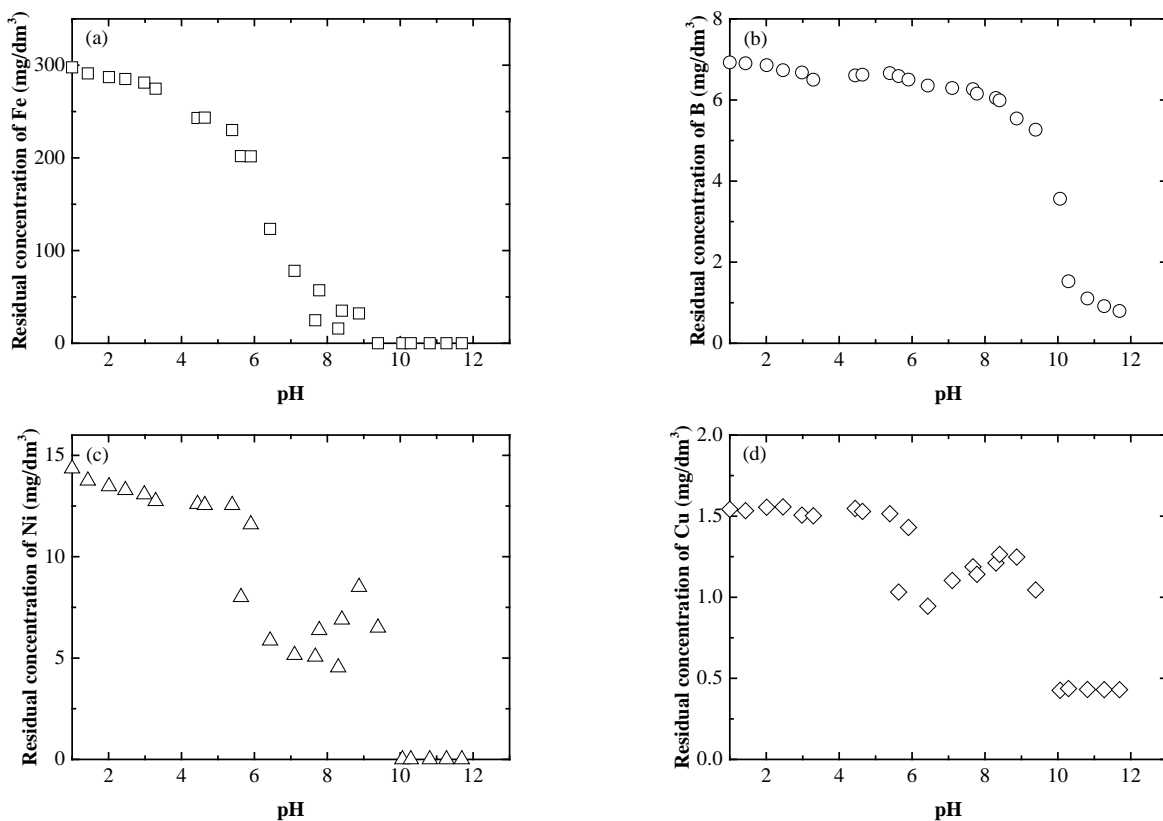


図 4.9. 硫酸－シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理により排出された酸性排水に含まれる各元素 ((a)Fe、(b)B、(c)Ni、(d)Cu) の中和処理時の pH 依存性。

っては pH 依存性を示さなかった。これらの結果を踏まえると、塩酸－シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理により排出された酸性排水を NaOH により中和し pH を約 8 程度にまで上昇させることで、水質汚濁防止法に準拠した排水として排出可能な水溶液とすることができることが明らかとなった。

硫酸－シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理により発生した酸性排水を NaOH により中和した場合の各元素 (Fe、B、Ni、Cu) の残留濃度の pH 依存性を図 4.9 に示す。この結果から、Fe と Ni については pH 10 程度以上で残留濃度がほぼ 0 となった。一方で B や Cu については、pH 9 程度から濃度は低減するものの、pH をそれ以上上昇させても残留濃度は 0 にはならなかった。しかしこの結果および水質汚濁防止法の観点から、硫酸－シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理により排出された酸性排水を NaOH により中和する場合には、pH を 8 程度に上昇させれば各元素を除去でき、おおよぼ無害化が可能であることがわかった。

塩酸－シュウ酸混合水溶液、硫酸－シュウ酸混合水溶液のどちらを反応溶媒として用いた場合でも湿式メカノケミカル処理後に排出される酸性排水の処理は、NaOH を用いて pH 値を 8 程度に調整すればよいことが明らかになった。しかしホウ素については、pH 8 ではほとんど低減されることはなかったことから、現時点での処理では水質汚濁防止法の基準を下回っておりすぐに除去処理を施す必要性は無いが、場合によってはさらなる廃水処理が必要となる。このホウ素の処理に関しては、研究代表者は以前の研究でホウ素含有塩基性排水からホウ素を鉱物として回収できる手法として、地球の地殻中での鉱物生成機構の一つである熱水鉱化機構を模倣した“水熱鉱化排水処理法<sup>[11]-[13]</sup>”を提案し、実験室レベルではあるが連続処理が可能な装置の試作及びその有用性を明らかにしている。したがって、ホウ素含有排水については、その処理法を適用すればよい。

### 3.4 連続処理に向けた取り組み－硫酸を反応溶媒として用いた湿式メカノケミカル処理

3.1 および 3.2 の検討の結果、消費電力をより抑えた状況で希土類元素をネオジム磁石廃材粗粉末から高回収率かつ高純度で回収可能な手法は、転動型ボールミル装置を用いた湿式メカノケミカル処理であることが明らかとなった。前述したとおり、この手法での資源回収は、硫酸によるネオジム磁石廃材粗粉末の溶解反応と溶出した希土類元素イオンとシュウ酸との析出反応がボールミルにより印加される力学的エネルギーにより促進されることによる。ここで溶解反応と析出反応が同時に進行するために、処理中は希土類シュウ酸塩固体とそれ以外の元素が溶解した酸溶液、さらに場合によっては溶解されていないネオジム磁石廃材粗粉末が、系中に共存することとなる。したがって、この処理の連続化は、ネオジム磁石廃材粗粉末の連続的な投入システムもさることながら、生成した希土類シュウ酸塩固体のみを連続的に高純度で固液分離するシステムの実現が不可欠である。しかし、連続投入に伴う未溶解ネオジム磁石廃材粗粉末の混入を防ぐことは難しいことなどから、このままでの連続処理システム化は非常に困難であることが予想される。そこで研究代表者は、研究協力者の一つである日曹エンジニアリング(株) (化学プラント製造業者) にこの件を相談し、連続処理装置に関する議論を重ねてきた。その結果、連続処理を実現し、不純物混入の少ない高純度な希土類シュウ酸塩を高い歩留まりで回収するためには、硫酸による溶解反応とシュウ酸による析出反応を別々の工程とする方が良いとの結論に達した。このときに湿式メカノケミカル処理の効果が最も高いと考えられる硫酸による溶解反応処理の手法として湿式メカノケミカル法を適用した場合の効果について明らかにするための実験を実施した。

図 50 に異なる濃度の硫酸を溶媒として湿式メカノケミカル処理および振盪処理を実施した場合のネオジム磁石廃材粗粉末の溶解率の処理時間依存性を示す。硫酸濃度が  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  の場合、処理方法によらず処理時間の増加に伴い、溶解率は減少した。さらに湿式メカノケミカル処理では、6 時間程度で溶解率はおおよそ 0 となった。硫酸濃度が  $0.2 \text{ mol/dm}^3$  の場合にも、処理方法によらず処理時間の増加に伴い、溶解率は減少した。しかし、 $0.1 \text{ mol/dm}^3$  の場合とはことなり、処理方法によらずおおよそ同様の挙動を示した。さらに硫酸濃度を  $0.3 \text{ mol/dm}^3$  に増加させた場合には、 $0.1$  および  $0.2 \text{ mol/dm}^3$  の場合とは異なり、

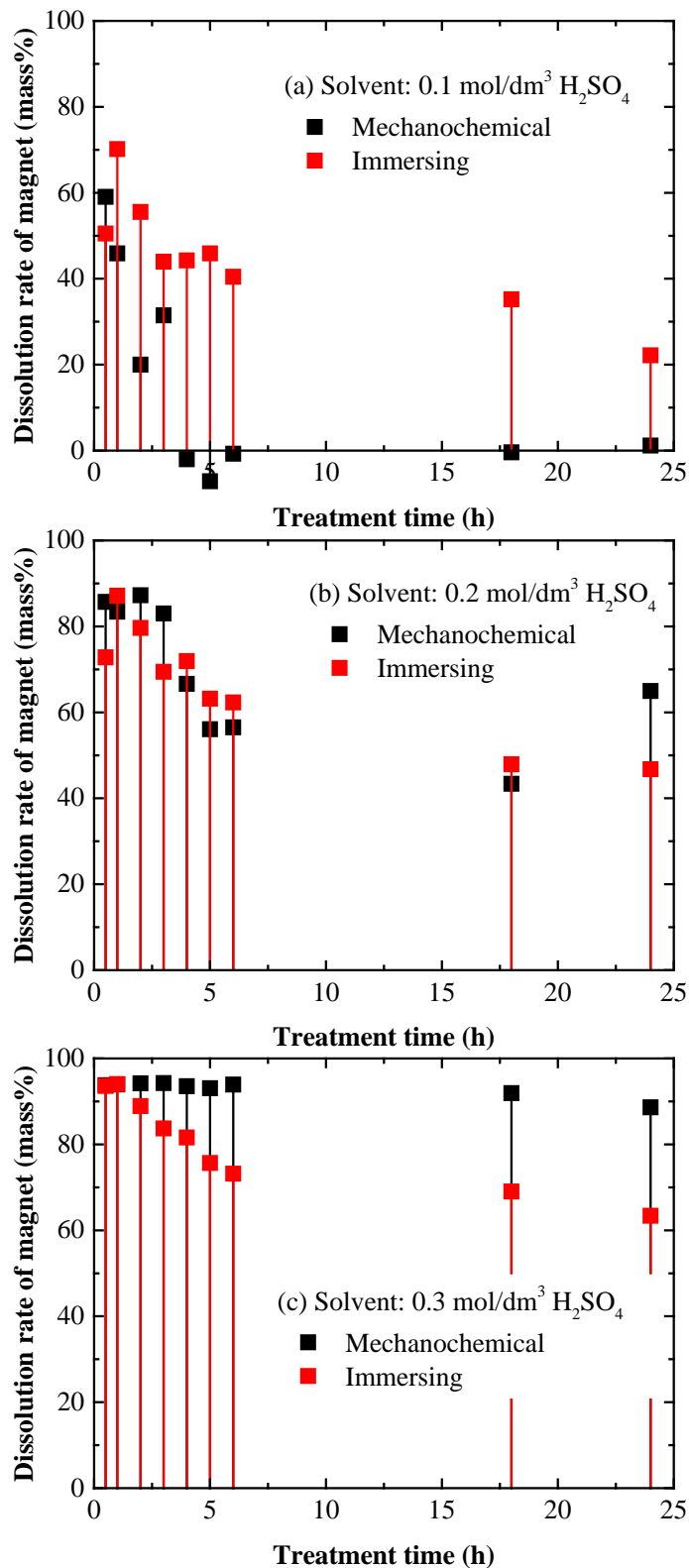


図 5 0. ネオジム磁石廃材粗粉末の硫酸による溶解率の処理時間依存性。硫酸濃度：0.1(a)、0.2(b)および0.3 mol/dm<sup>3</sup>(c)。

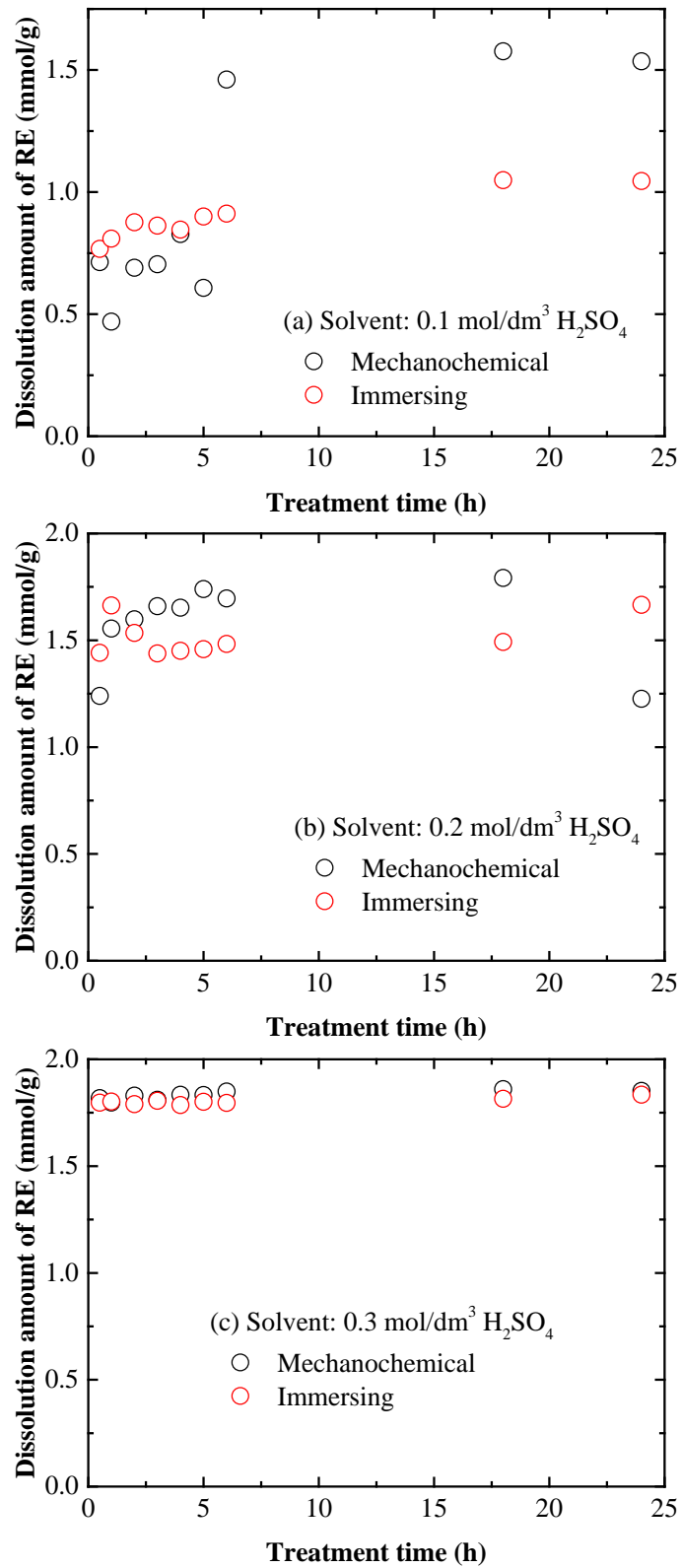


図 5 1. ネオジム磁石廃材粗粉末から硫酸による希土類の溶解率の処理時間依存性。硫酸濃度：0.1(a)、0.2(b)および 0.3 mol/dm<sup>3</sup>(c)。

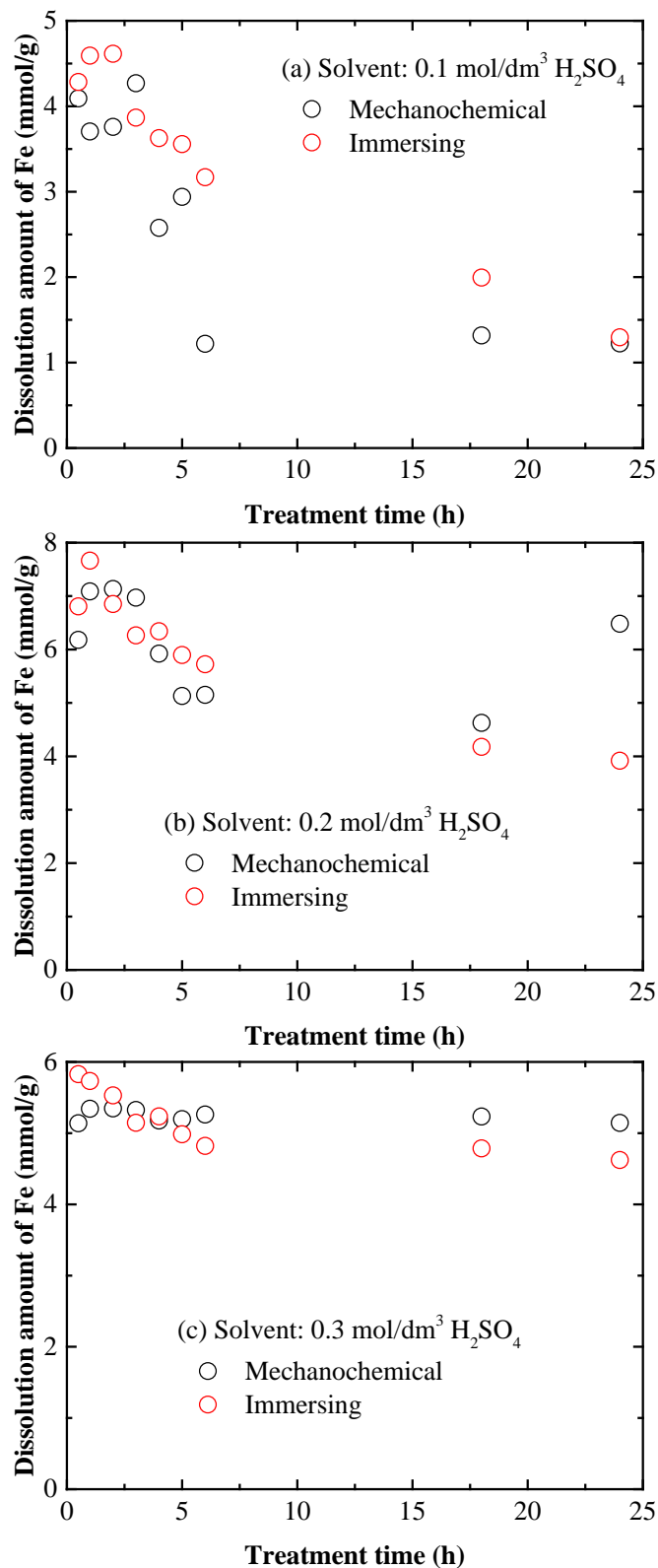


図 5 2. ネオジム磁石廃材粗粉末から硫酸による Fe の溶解率の処理時間依存性。硫酸濃度：0.1(a)、0.2(b)および 0.3 mol/dm<sup>3</sup>(c)。

湿式メカノケミカル処理の場合には処理時間によらず溶解率はほぼ一定であった。一方で振盪処理の場合には、処理時間の増加に伴い溶解率の低下が観測された。これらの結果は、硫酸を用いた溶解処理に関しては、硫酸濃度に応じて湿式メカノケミカル処理および振盪処理の効果が大きく異なることが明らかとなった。ネオジム磁石廃材粗粉末を硫酸により完全溶解することを目的とした場合には、硫酸  $0.3 \text{ mol/dm}^3$  とした湿式メカノケミカル処理が最適な処理法であると結論付けることができる。しかし一方で、ネオジム磁石廃材粗粉末の完全溶解が達成できていなくても、ネオジム磁石廃材粗粉末に含まれる希土類元素のすべてが硫酸中に溶解できるのであれば、希土類元素回収という観点からは十分と考えられる。

図 5 1 に示すように希土類の溶解量は、硫酸濃度  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  の場合には湿式メカノケミカル処理法が有効に働くことが明らかであるが、 $0.2 \text{ mol/dm}^3$  以上では手法による違いは明確でない。さらに希土類の溶解率については、硫酸濃度によらずほぼ一定だった。これらの結果は、処理の安全性や試薬コストおよび廃水処理費の低減できる  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  が溶解反応における硫酸濃度の最適値であり、湿式メカノケミカル処理を採用することで、6 時間程度の処理により、ネオジム磁石廃材粗粉末に含まれる希土類元素のほとんどすべてが硫酸にイオンとして溶解させることができることが明らかとなった。

他の元素、特に次段のシュウ酸による希土類シュウ酸塩の生成と回収時に不純物として混入する可能性が高い鉄の溶解挙動を図 5 2 に示す。ネオジム磁石廃材粗粉末を構成するネオジム鉄ホウ素合金の組成 ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) から考えると、処理後の硫酸に含まれる希土類元素と鉄との物質質量比はおおよそ 7 となる。図 5 1 から本処理で得られる水溶液中の希土類元素はおおよそ  $1.6 \text{ mmol/g}$  であることから、ネオジム磁石廃材粗粉末が完全溶解している場合の Fe の濃度は、 $12 \text{ mmol/g}$  程度となることが予想される。しかし図 5 2 から明らかのように、鉄の量は最大で  $8 \text{ mmol/g}$  程度と予想される値よりもかなり小さい値となった。さらに最適硫酸濃度である  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  を用いた 6 時間以上の処理では、約  $1 \text{ mmol/g}$  とほとんどの鉄は硫酸に溶けておらず、固相として回収されていることが明らかとなった。さらにこの鉄の硫酸への溶解量の低減効果は湿式メカノケミカル処理の方が高いことも明らかとなった。なお、ネオジム磁石廃材粗粉末に含まれる主要元素の一つであるホウ素については、硫酸濃度  $:0.1 \text{ mol/dm}^3$  での湿式メカノケミカル処理により希土類元素の溶解量の約半分となる  $0.7 \text{ mmol/g}$  程度と、量論的な溶解反応が進行していることが示唆された。

ここまでの結果から、湿式メカノケミカル法が低濃度の硫酸を用いたネオジム磁石廃材粗粉末の溶解に有効な方法であるとともに、希土類シュウ酸塩を析出反応により回収する際に混入する不純物となる鉄を希土類溶解の時点で固相側に移動させることができることが明



図 5 3. 固液分離により回収できた固相。左：振盪処理、右：湿式メカノケミカル処理。

らかとなった。振盪処理よりも鉄に対する効果が顕著であった点については、図5-3に示す固液分離により回収できた固相の色から、振盪処理では硫酸鉄と希土類硫酸塩の生成反応が進行し、溶解量が低くなったものと考えられる。一方、湿式メカノケミカル処理の場合には、力学的なエネルギーが粒子に加わるため、振盪処理とはことなり黒色の固体が得られた。この固相の化合物は、XRD測定で回折線を示さなかったため同定は難しいが、固相の色から非晶質の2価鉄を含む化合物である可能性が高い。詳細な機構は不明であるが、力学的エネルギーの印加とこの化合物の生成・存在により希土類硫酸塩の生成が阻害されたことが、湿式メカノケミカル処理により高効率で希土類元素を液相に溶解できた理由であると考えられる。

### 3. 5 実用化を視野に入れた処理装置の試作と試験

本研究で開発を進めている湿式メカノケミカル法によるネオジム磁石廃材粗粉末からの希土類元素の高効率かつ高純度での回収を実用化技術として有用であることを示すためには、3. 4までに行ってきたような実験室スケール（100 cm<sup>3</sup>スケール）での実験ではなく、スケールアップが必要となる。そこで研究代表者は、研究協力関係にある日曹エンジニアリング(株)（化学プラント製造業者）にこの件を相談し、15 dm<sup>3</sup>スケールの試料粉碎容器をを最高100 rpmで回転させることができるとともに、硫酸による金属溶解反応に伴い発生する水素ガスを発生体積により定量可能な転動型ボールミル装置（図2-2）を試作・購入した。

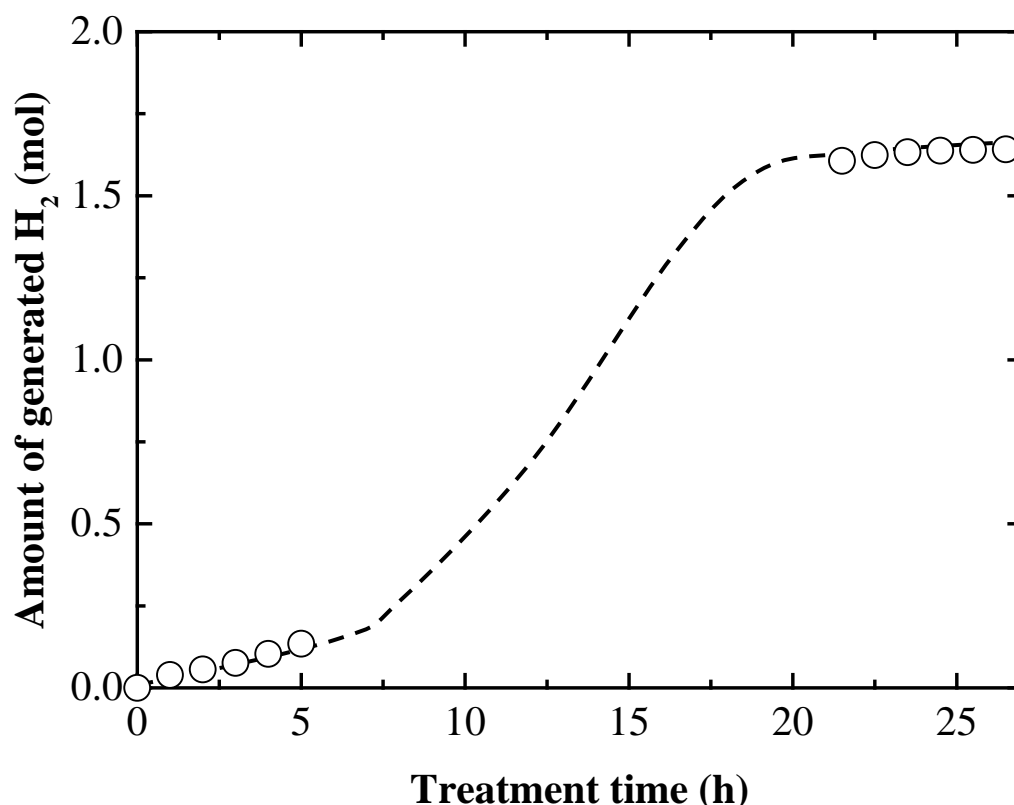


図5-4. 大容量転動型ボールミルによる処理に伴い発生する水素量の処理時間依存性。

この装置を用いて、脱磁処理を施したネオジム磁石（図 1 8 (b) に示すもので粗粉碎処理を施していないもの）100.2 g を、ジルコニアボール（18.5 kg）および硫酸-シュウ酸混合水溶液（体積：4.0 dm<sup>3</sup>、硫酸濃度：0.3 mol/dm<sup>3</sup>、シュウ酸濃度：0.2 mol/dm<sup>3</sup>）とともに封

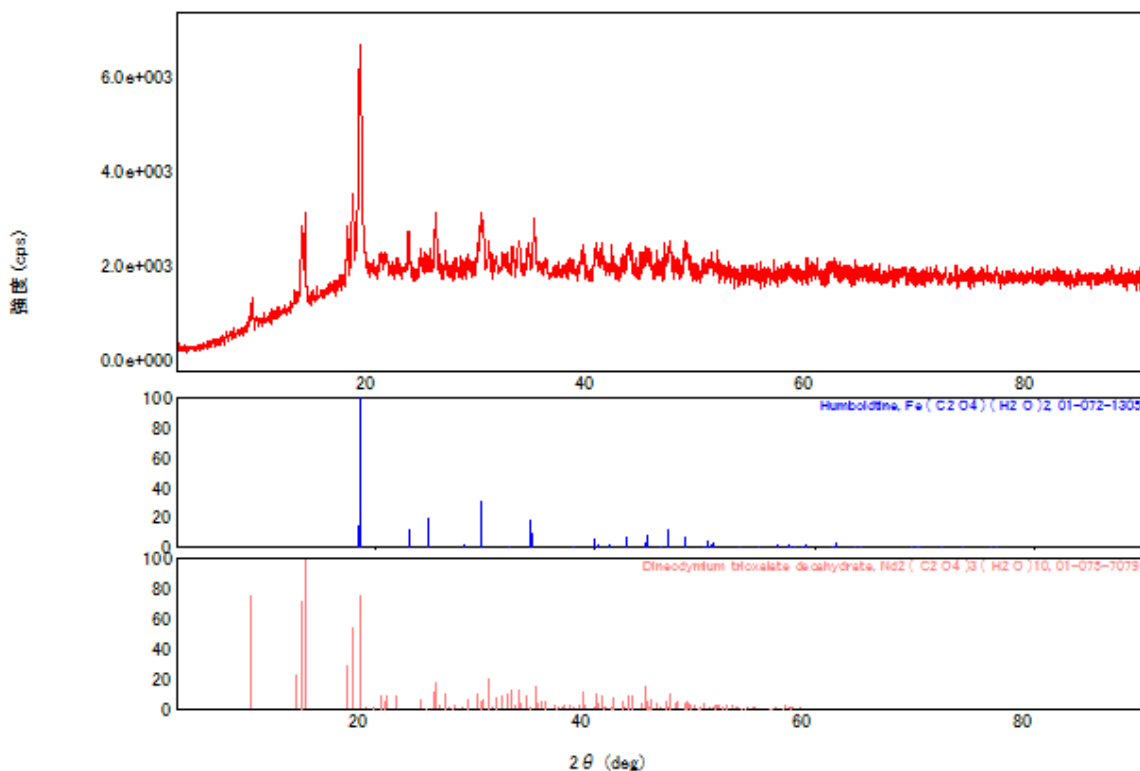


図 5 5. 回収粉末の XRD パターン。

入し、湿式メカノケミカル処理を実施した。処理時間については、硫酸と金属との反応に伴い発生する水素の発生を停止を確認した時間とした。図 5 4 に水素発生量の処理時間依存性を示す。水素の発生は、処理の初期には少なく処理時間の増加とともに発生量も増加し、処理時間が 20 時間程度でほぼ発生が停止した。この S 字型の発生曲線の原因は、今回用いたネオジム磁石廃材には粗粉碎処理を施していないために、反応初期では溶解反応よりも粉碎効果が優先になったためと考えられる。この結果は、反応式 (1) が湿式メカノケミカル処理中に起こっていることを示唆するものである。処理後に回収した固体の XRD パターンを図 5 5 に示す。得られた回折パターンからは、希土類シュウ酸塩に加えて、シュウ酸鉄由来の回折線が観測された。この結果は、実験室スケールでの実験の最適条件がそのままスケールアップ後に適用できない可能性が高いことを示すものである。回収した固体を硝酸で溶解し、希土類元素の純度を見積もった結果、56 mass%であった。この結果は、XRD パターンの結果を支持するものである。このように実験スケールでの最適条件が適用できなかった理由として考えられることは、(1) 試料として粗粉碎を行っていない脱磁ネオジム磁石廃材をそのまま使った点、(2) 回転数が低い (130 rpm → 60 rpm) などが考えられる。今後、この大容量転動型ボールミル装置を用いた処理条件の最適化のための実験を進めることで、実証プラントの設計用のデータを集積していく予定である。



## 4. 結論

本研究課題の遂行により研究期間の3年間で以下のような成果を得た。

- (1) 強酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒として用いた湿式メカノケミカル処理により、加熱脱磁し得られたネオジム磁石廃材粗粉末中に含まれる希土類元素（ネオジムおよびディスプロシウム）をシュウ酸塩として回収できることが明らかとなった。
- (2) 反応溶媒に添加する強酸としては、塩酸もしくは硫酸が利用可能であることが明らかとなった。本研究課題では、より低濃度の強酸による処理が可能、工業的に安価ならびに廃水処理時の制限が低い硫酸を最適溶媒として採用した。
- (3) 実験室スケールでは、回収率および純度を当初の目標値である 99 mass%を達成することができた。
- (4) 数種のネオジム磁石廃材に対して湿式メカノケミカル処理を実施した結果、硫酸およびシュウ酸添加量を廃材に含まれる希土類元素量の 10 倍程度とすることで、磁石の組成によらず高い回収率と純度で希土類元素を回収できることが明らかとなった。これは、回収時の分別を必要としないことを意味する。
- (5) 湿式メカノケミカル処理に供する加熱脱磁処理後の粗粉末の粒径は、1 mm 以下であれば短時間（3 時間以下）で高回収率かつ高純度の希土類元素を回収できることを明らかにした。
- (6) ミリング方法については、経済性を考慮するとより低濃度の硫酸とシュウ酸を用いた処理が可能な転動型ボールミルが、ビーズミルよりも最適であることを明らかにした。
- (7) 湿式メカノケミカル処理で希土類元素を回収した後に排出される酸性廃液の中和処理については、NaOH などの中和剤により pH = 10 以上で重金属類を除去が可能であることを示した。同時に pH 変化のみでは除去できなかったホウ素については、研究代表者が以前に研究・開発した“水熱鉍化廃水処理法”による連続処理により対応可能であることが明らかとなった。
- (8) 硫酸を反応溶媒とした湿式メカノケミカル処理を試みた結果、ネオジム磁石廃材粗粉末の溶解反応の促進だけでなく、鉄成分の沈降除去にも効果的であることを明らかにした。また、湿式メカノケミカル処理であれば、振盪処理よりも低濃度で実現可能であることが明らかである。これらの結果は、ネオジム磁石廃材粗粉末の溶解反応を湿式メカノケミカル処理により行い、シュウ酸による希土類元素析出処理を別途行うことで、連続化が可能であることを示唆した。
- (9) 実証プラント設計用データ取得のための大容量転動型ボールミル装置の試作と、それをを用いた湿式メカノケミカル処理を行い、実験室スケールの装置と同様に希土類シュウ酸塩を回収できるものの、回収率および純度を向上させるためには、条件の最適化が必要であることを明らかにした。

ここまで示した成果から、本研究で研究開発を進めてきた湿式メカノケミカル処理が、ネオジム磁石廃材から含まれる希土類元素を、外部加熱を必要とせずに、高純度かつ高い回収率で回収できる今後有望な技術であることを示すことができた。さらに加えて、連続処理システムが構築できる可能性についても示すことができ、それに基づき研究代表者は今後、実用化を目指した研究を展開する予定である。そのためにまず、硫酸-シュウ酸混合水溶液を反応溶媒とした場合および硫酸を反応溶媒としたネオジム磁石廃材の湿式メカノケミカル

資源回収処理を大容量転動型ボールミル装置により実施し、条件の最適化を含む連続処理システムの構築に向けたデータ取得を進めているところである。また、同時に大容量転動型ボールミル装置により得られる数百グラムオーダーの回収固体を、希土類元素の製造販売を手掛ける各企業に対して提供し、資源として利用できるかどうかの可否と、資源として利用するための条件に関する情報共有を進める予定である。

これらの成果を得るにあたり、ネオジム磁石廃材を提供してくれた(株)アビツや装置開発に協力いただいた日曹エンジニアリング(株)と研究期間当初よりもより強固な研究協力関係を築くことができ、特に(株)アビツとはネオジム磁石廃材を含む様々な廃材からの資源回収に関する技術開発を目指した共同研究を進めることとなっている。このような共同開発を通して、湿式メカノケミカル資源回収処理技術の汎用性を明らかにしていきたい。

## 5. 参考文献（章末に入れても可）

- [1] Kamiya, M.; Sasai, R.; Itoh, H. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2003**, *111*, 806-810.
- [2] Kamiya, M.; Sasai, R.; Itoh, H. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2003**, *111*, 897-901.
- [3] Kamiya, M.; Sasai, R.; Itoh, H. *Waste Manag. Jpn.*, **2004**, 31-40.
- [4] Kamiya, M.; Sasai, R.; Itoh, H. *J. Hazard. Mater.*, **2006**, *134*, 67-73.
- [5] Sasai, R.; Kubo, H.; Kamiya, M.; Itoh, H. *Environ. Sci. Tech.*, **2008**, *42*, 4159-4164.
- [6] 岡部ら, 資源・素材学会平成20年度春季大会, 講演番号: 1603.
- [7] 福本, セラミックス, **2011**, *46*, 433.
- [8] 田中ら, 産総研 TODAY, **2012**, *10*, 8.
- [9] Itakura, T.; Sasai, R.; Itoh, H. *Waste Manag. Jpn.*, **2004**, 41-50.
- [10] Itakura, T.; Sasai, R.; Itoh, H. *J. Alloys Compd.*, **2006**, *408*, 1382-1385.
- [11] Itakura, T.; Sasai, R.; Itoh, H. *Water Res.*, **2005**, *39*, 2543-2548.
- [12] Itakura, T.; Sasai, R.; Itoh, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, *80*, 2014-2018.
- [13] Sasai, R.; Matsumoto, Y.; Itakura, T. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2011**, *119*, 277-281.

## 6. 研究発表

### 6. 2 学術論文等

#### 6. 2. 1 学術論文・著書・総説

- [1] 笹井亮, 「常温常圧で資源回収を可能にする技術の研究開発」, *科学と工業*, **2014**, *88*, 423-428.
- [2] 笹井亮, 「廃材からの非加熱式元素回収プロセスの開発」, *月刊ケミカルエンジニアリング*, **2014**, *59*, 14-19.
- [3] 笹井亮, 「固体廃材から有価資源を高効率回収できる技術の開発」, *耐火物*, **2014**, *66*, 62-66.
- [4] 笹井亮, 「ネオジム磁石中のレアメタルを選択的に回収できる非加熱処理技術の開発」, *機能材料*, **2014**, *34*, 40-45.

#### 6. 2. 2 関連論文・著書・総説

- [1] Sasai, R.; Hirata, K. “Selective Crystallization of W by Hydrothermal Treatment of Wastewater Containing W and Mo,” *Chem. Lett.*, **2013**, *13*, 3074-3078.
- [2] 「5 篇 近未来技術の開発と可能性 金属系の個別リサイクル 2 9 産業排水の資源回収を目指した適切処理技術：水熱鉍化排水処理 (pp. 526-527)」, 笹井亮, *リサイクル・廃棄物辞典*, 「リサイクル・廃棄物辞典」編集委員会編, 産業調査会 (2012).
- [3] 「5 篇 近未来技術の開発と可能性 無機系の個別リサイクル 1 3 湿式ボールミル法による鉛ガラスの非加熱脱鉛処理 (pp. 570-571)」, 笹井亮, *リサイクル・廃棄物辞典*, 「リサイクル・廃棄物辞典」編集委員会編, 産業調査会 (2012).

### 6. 3 学会発表等

#### 6. 3. 1 国内学会

##### 【招待講演】

- [1] 笹井亮, 「廃材からの省エネ型資源回収技術の開発」, *平成 26 年度耐火物技術協会中国四国支部定時総会/日本セラミックス協会中国四国支部 支部大会ならびに関連行事：特別講演会*, 2014. 04. 21. (岡山セラミックスセンター).
- [2] 笹井亮・青山理美, 「ビーズミル法による使用済ネオジム磁石からの希土類回収」, *日本セラミックス協会 2014 年年会サテライトプログラム：第 1 回資源・環境関連セラミックス材料・技術講演会*, 2014. 03. 17. (慶應義塾大学日吉キャンパス).
- [3] 笹井亮, 「セラミックス協会における資源・環境・エネルギー研究会の今と将来」, *日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム*, 2013. 09. 04-06. (信州大学).
- [4] 笹井亮, 「ネオジム磁石廃材からのネオジムの選択的に回収できる非加熱回収技術の開発」, *山陰 (鳥取・島根) 発新技術説明会*, 2013. 07. 12. (グランキューブ大阪).

##### 【一般講演】

- [1] 笹井亮, 島村尚明, 「ネオジム廃磁石からの非加熱型希土類回収技術の開発 (ポスター)」, *日本化学会第 94 年会*, 2014. 03. 27. -30. (名古屋大学東山キャンパス).

- [2] 島村尚明, 笹井亮, 「湿式ボールミル処理によるネオジム磁石から選択的ネオジム回収における磁石内の Fe の存在状態の影響(ポスター)」, *日本セラミックス協会中国四国支部第 20 回ヤングセラミストミーティング in 中四国*, 2013. 12. 21. (岡山大学).
- [3] 島村尚明, 笹井亮, 「ネオジム磁石からの湿式ボールミルによるネオジム回収に与える磁石組成の影響と酸・析出溶媒の最適化(口頭)」, *日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム*, 2013. 09. 04-06. (信州大学).
- [4] 島村尚明, 笹井 亮, 「湿式ボールミル処理によるネオジム磁石からの Nd 回収における処理溶液の影響(口頭)」, *日本セラミックス協会 2013 年年会*, 2013. 03. 17. -19. (東京工業大学).
- [5] 島村尚明, 笹井 亮, 「湿式ボールミル処理によるネオジム磁石からのネオジム回収(ポスター)」, *ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国*, 2012. 11. 17. (徳島大学).
- [6] 島村尚明, 笹井 亮, 「湿式ボールミル法によるネオジム磁石からの Nd 回収(ポスター)」, *日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム*, 2011. 09. 19. -21. (名古屋大学東山キャンパス).
- [7] 笹井 亮, 平田浩一郎, 「VI族金属元素を含んだ水溶液からの資源の分離回収(ポスター)」, *第 1 回 JACI/GSC シンポジウム*, 2012. 06. 12. -13. (ベルサール神田)

### 6. 3. 2 国際学会等

- [1] 国際協力シンポジウム「眠れる鉱山 レアメタルーリサイクルが拓く資源大国への道」, 2012. 10. 01. -02. @京都テルサ, 島村尚明, 笹井亮, 「ネオジム廃磁石からの非加熱全元素回収システムの実現に向けた取り組み」

### 6. 4 新聞報道

- [1] 「ネオジム回収に新手法 セラ材料を利用 室温で選択的に析出」, *化学工業日報*, 2013. 04. 03.
- [2] 「島根大、ネオジム磁石廃材からネオジムの常温常圧回収するシステム開発」, *日刊工業新聞*, 2014. 04. 22.

### 6. 5 その他

- [1] 日本セラミックス協会 2013 年年会のトピックス発表として 6. 3. 1 国内学会【一般講演】 [6] が取り上げられた (トピックス発表については、URL: <http://www.ceramic.or.jp/ig-nenkai/2013/submit.html#press> を参照)

## ※「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 一般公開研究講演会「資源回収技術セミナー～レアメタル回収・再資源化技術の最前線～」(主催:平成24年度環境研究総合推進費補助金【K123026】プロジェクト,2012年12月07日,島根大学総合理工学部1号館2階第3会議室,参加者約30名)を開催し、研究代表者自身も講演し、プロジェクト紹介および成果紹介を行った。
- 2) 一般公開講演会「第1回 Ryo's Laboratory Open Seminar 2014」(主催:平成24年度環境研究総合推進費補助金【K123026】プロジェクト,2014年01月21日,島根大学総合理工学部1号館2階第3会議室,参加者約30名)を開催。
- 3) 一般公開講演会「第1回 Ryo's Laboratory Open Seminar 2015」(主催:平成24年度環境研究総合推進費補助金【K123026】プロジェクト,2015年01月21日,島根大学総合理工学部1号館2階第3会議室,参加者約30名)を開催。

※1件当たり年間3千万円以上の競争的資金の配分を受ける研究者等に対しては「国民との科学・技術対話」に積極的に取り組むよう求めているので、課題単位の年間予算が3千万円以上の課題で、「国民との科学・技術対話」を実施した場合は、下に想定例として挙げた①～⑤、またはその他の内容にあたる行事を、実施順に古いものから新しいものへ番号1)、2)、…をつけて、必ず記載してください。該当研究課題は実施の有無を評価対象としています。

※実施しなかった場合は、「特に記載すべき事項はない。」等記載してください。

※想定する「国民との科学・技術対話」の例

以下に掲げる活動は例示であり、これ以外であっても顔の見える双方向コミュニケーション活動を推進する本方針の趣旨に合致する活動に積極的に取り組むこと。

①小・中・高等学校の理科授業での特別授業

児童生徒の発達段階を考慮し、児童生徒が広く研究に興味関心を持つように、研究目的、研究内容、実生活との関連を説明する。

② 地域の科学講座・市民講座での研究成果の講演

博物館、科学館、市町村、非営利団体（NPO）が開催する地域の科学講座・市民講座で、研究目的、研究内容、研究成果の講演や参加者との対話を行う。

③ 大学・研究機関の一般公開での研究成果の講演

大学や研究機関において実施する一般公開の機会に、研究目的、研究内容、研究成果の講演や参加者との対話を行う。

④ 一般市民を対象としたシンポジウム、博覧会、展示場での研究成果の講演・説明

各種団体や研究会が開催する一般市民を対象としたシンポジウム、博覧会、展示場で、研究目的、研究内容、研究成果の講演・説明や研究の意義・課題についての対話を行う。

⑤ インターネット上での研究成果の継続的な発信

掲示板、ブログ・ミニブログ、メールマガジンを用いた双方向性のあるインターネット上での情報発信により、研究目的、研究内容、研究成果の発信を行う。なお、当面この活動は、研究活動の状況によりやむを得ず実施できない場合を想定している。

「国民との科学・技術対話」の推進について（基本的取組方針）より抜粋

<http://www8.cao.go.jp/cstp/output/20100619taiwa.pdf>

## 7. 知的財産権の取得状況

### 7. 1 特許

- [1] 特許出願 2012-193017, 特許公開 2014-46295, 「ネオジム回収方法」, 発明者: 笹井亮,  
特許出願人: 国立大学法人島根大学

### 7. 2 実用新案

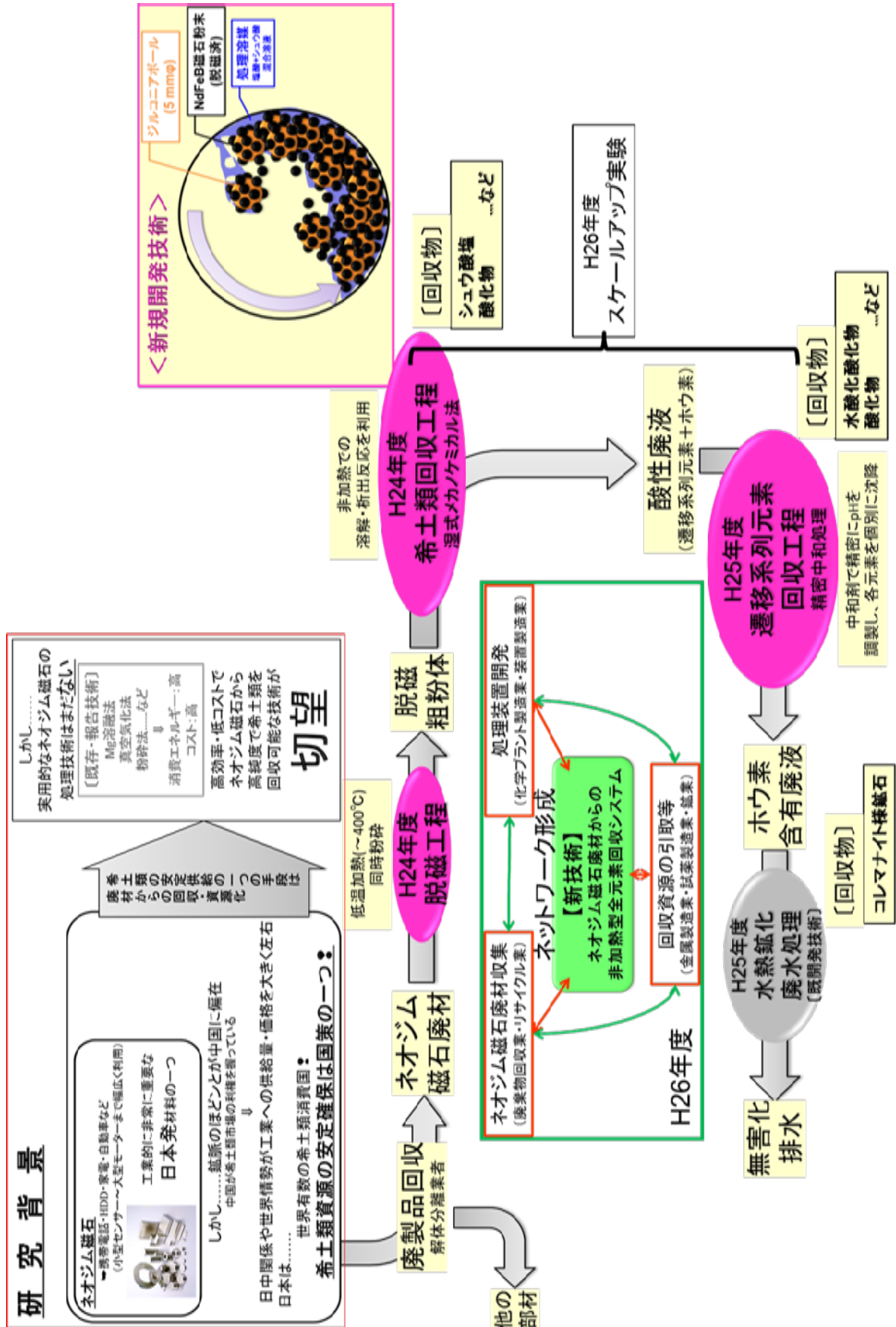
特になし

### 7. 3 その他

特になし



8. 研究概要図



## 9. 英文概要

Project Title: Researches and Development of Non-Heating Resource Recovery Process from Spent Nd-Fe-B Magnets

### Introduction

Nd-Fe-B permanent magnet, which is one of rare-earth magnets, is used as important parts of compact motor for white goods, HDD, DVD, compact loud speaker, watch, mobile phone, home information appliances, automobile (hybrid and electric automobiles), and so on. Rare-earth metals is essential resource to manufacture Nd-Fe-B permanent magnet. Thus, it is very important to be secured to rare-earth resources for avoiding a risk for supply of rare-earth resources. Resource recovery of rare-earth metals from solid wastes is well known as effective method for being able to ensure rare-earth resource as industrial raw materials. However, there are no effectively industrial process for recovering rare-earth metals from spent Nd-Fe-B permanent magnet, and thus, recycling rate is almost zero, today. I aimed at the researches and developments of effectively industrial process for recovering rare-earth elements from spent Nd-Fe-B magnet. In this study, I investigated the following subjects:

- (1) Determination of optimal conditions such as species of strong acid, concentration of acid and oxalic acid, for resource recovery of rare-earth elements from spent Nd-Fe-B magnets by wet mechano-chemical method with strong acid-oxalic acid mixed aqueous solution.
- (2) Wet mechano-chemical treatment of spent Nd-Fe-B magnets by bead milling method.
- (3) Neutralization of acid wastewater produced after wet mechano-chemical treatment.
- (4) Wet mechano-chemical treatment with sulfuric acid of spent Nd-Fe-B magnets.

(5) Wet mechano-chemical treatment with sulfuric acid-oxalic acid mixed aqueous solution by large-volumetric milling apparatus.

### Experimental

As pretreatment, spent Nd-Fe-B magnet was treated by calcination at 300°C in air, and then, was pulverized, coarsely. Moreover, the pulverized powder was carried out sieve classification less than 1 mm of diameter. Wet mechano-chemical method with strong acid-oxalic acid mixed aqueous solution of this pretreated magnet was carried out for recovering rare-earth metal included in magnet. In this study, wet mechano-chemical resource recovery treatments were performed by both rolling ball milling and bead milling apparatus (cf. Figure 1). Neutralization experiment of acidic wastewater discharged after wet mechano-chemical treatment was carried out by adding NaOH aqueous solution to acidic wastewater.

Wet mechano-chemical treatment with sulfuric acid was performed for realizing industrial and practical continuous rare-earth metal recovery processing. For constructing practical demonstration plant for rare-earth metal recovery processing by wet mechano-chemical method, large-volumetric rolling ball-milling apparatus (cf. Figure 1(c)) was manufactured, and then, recovery experiments of rare-earth metal from magnet was performed by this large-volumetric apparatus.

### Results and Discussion

Wet mechano-chemical treatment with strong acid-oxalic acid mixed aqueous solution. As results from wet mechano-chemical treatment with hydrochloric, nitric, or sulfuric acids as strong acid, it was found that sulfuric acid was optimal strong acid. Its reasons is the following: (1) optimal concentration of sulfuric acid is lower than that of other acid. (2) Industrial sulfuric acid is relatively cheap. (3) Wastewater treatment is relatively easy. From both recovery rate and purity of rare-earth metals

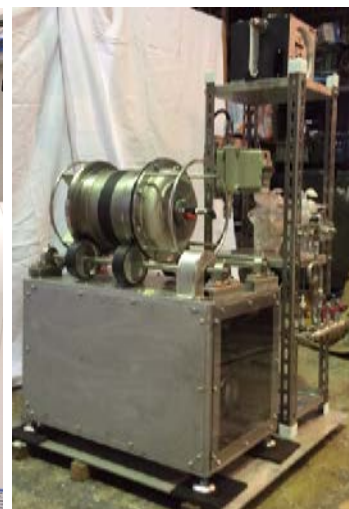
(a) Rolling ball-milling apparatus



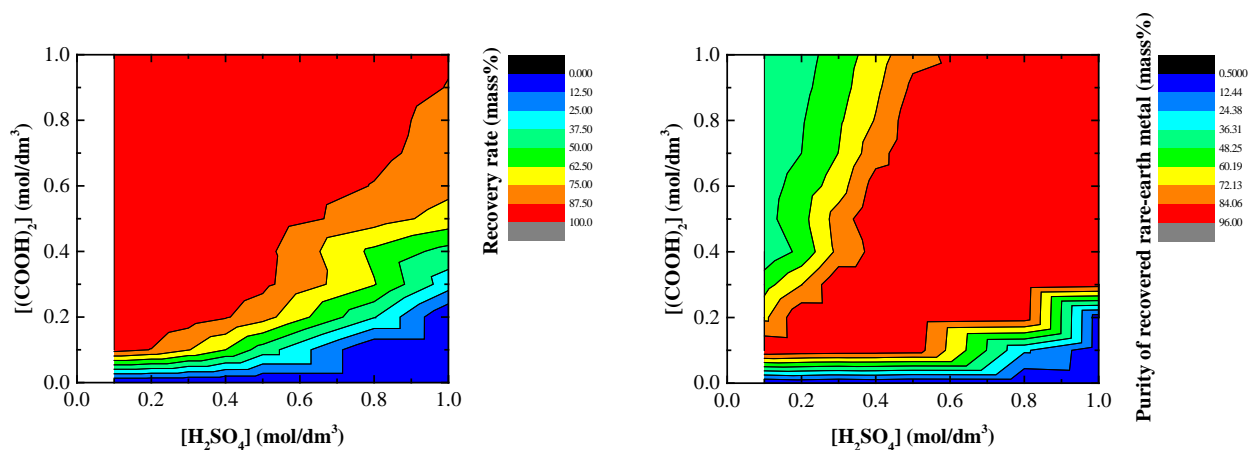
(b) Bead-milling apparatus



(c) Large-scale rolling ball-milling



**Figure 1.** Appearance photographs of apparatuses for wet mechano-chemical treatment.



**Figure 2.** Contour map of recovery rate (left figure) and (b) purity (right figure) against concentration of both sulfuric acid and oxalic acid. Rotation speed: 1000 rpm, diameter of glass beads: 1.0 - 1.4 mm, and treatment time: 1 h.

on the concentration of both sulfuric acid and oxalic acid, optimal concentrations of sulfuric acid and oxalic acid were decided as 0.15 and 0.25 mol/dm<sup>3</sup>, respectively. Then, recovery rate and purity of rare-earth metal was mostly 100 mass%, respectively.

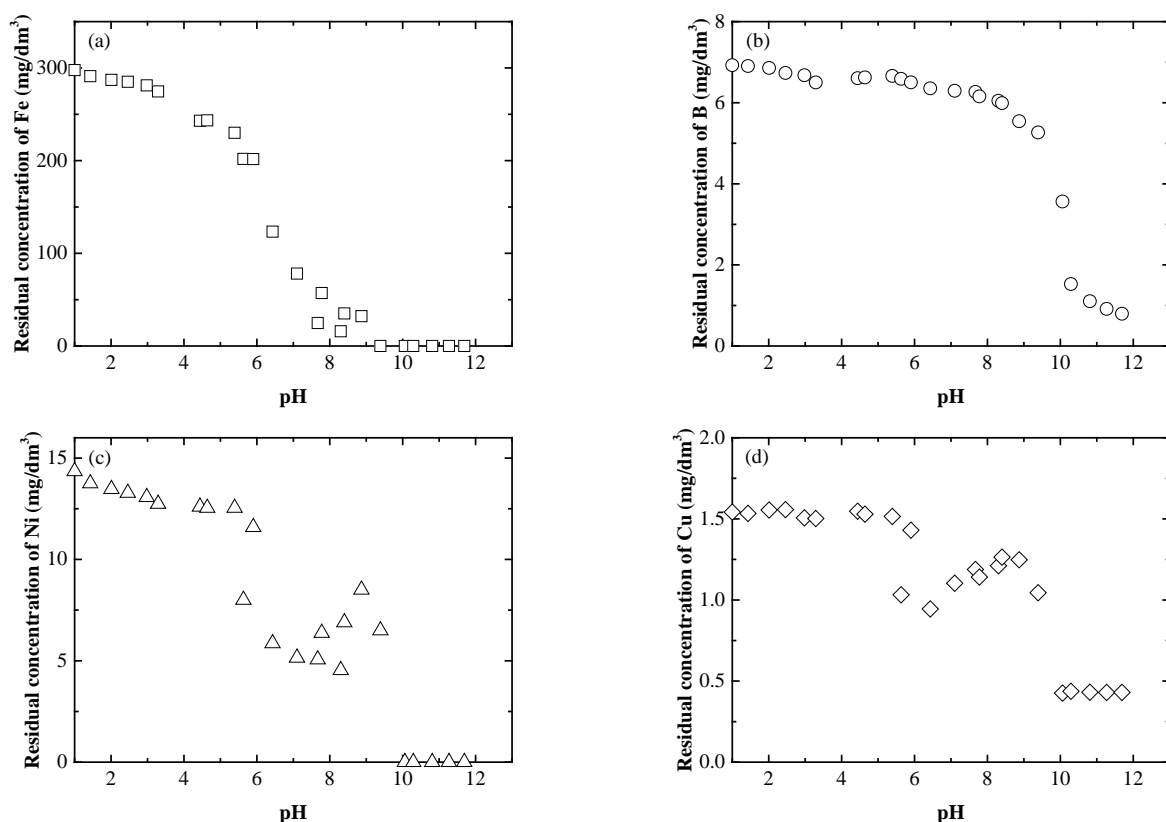
To clarify the effect of metal composition of magnet on both recovery rate and purity of rare-earth metal, the wet mechano-chemical treatment with sulfuric acid-oxalic acid mixed aqueous solution under optimal conditions was carried out. As results, both recovery rate and purity were not affected by difference of metal composition of magnet, if molar ratio between proton or oxalic acid and rare-earth metals including in magnet can be set as about 10.

In consequence of these experiments, it could be found that the wet mechano-chemical treatment with sulfuric acid-oxalic acid mixed aqueous solution was very effective method for recovering rare-earth metals as oxalic salt with high purity from spent Nd-Fe-B magnet without excess heating.

Wet mechano-chemical treatment by using bead-milling apparatus. In Figure 2, contour curve of recovery rate and purity of rare-earth metal against both sulfuric acid and oxalic acid were shown. From these results, it was found that rare-earth metal including in magnet could be recovered as oxalic salt by bead-milling method as well as rolling ball-milling method. However, optimal concentration of sulfuric acid and oxalic acid in the case of bead-milling method was higher than that in the case of rolling ball-milling method. Thus, considering operating cost, it was found that rolling ball-milling method is better than bead-milling method as technique for wet mechano-chemical rare-earth recovery process.

Neutralization experiments of acidic wastewater discharged after wet mechano-chemical rare-earth recovery treatment. Residual concentration of Fe, B, Ni, and Cu was plotted against pH value adjusted by adding NaOH aqueous solution to acidic wastewater in Figure 3. From this results, Fe and Ni could be fully removed by adjusting pH value of wastewater more than 10. Residual concentration of B and Cu could decrease by adjusting pH value of wastewater, but was not 0. Residual concentration of all elements at pH = 10 was lower than the wastewater quality standard set in legislation for wastewater treatment. However, pH regulation of wastewater was from 5.8 to 8.6, and thus, B in wastewater will have to remove by some wastewater method. We already reported the new technique for effectively removing B from wastewater.

Wet mechano-chemical treatment with sulfuric acid. Dissolution amount of rare-earth metal from Nd-Fe-B magnet powder by wet mechano-chemical treatment with sulfuric acid was larger than that by immersing treatment with sulfuric acid. This result indicates that wet mechano-chemical treatment is very effective for dissolution reaction of Nd-Fe-B magnet. Moreover, it was found that wet mechano-chemical treatment can selectively precipitate Fe in Nd-Fe-B magnet, although immersing treatment can dissolve all elements including in Nd-Fe-B magnet. Thus, these results indicate that oxalic salt of rare-earth metal can recover by using continuous resource recovery process based on wet mechano-chemical technique, because residual concentration of Fe in acidic solution obtained by wet mechano-chemical dissolution processing with



**Figure 3.** pH dependence of residual concentration of each element ((a) Fe, (b) B, (c) Ni, and (d) Cu) in acidic wastewater.

sulfuric acid is very low.

Wet mechano-chemical treatment by large-volumetric apparatus. Optical conditions for wet mechano-chemical rare-earth recovery treatment by using laboratory-scale rolling ball-milling apparatus could be determined in this study. Then, we designed and manufactured prototype of large-volumetric rolling ball-milling apparatus for getting various parameters and treatment conditions required for achieving the practical rare-earth metal recovery processing based on wet mechano-chemical method (cf. Figure 1(c)).

Wet mechano-chemical treatment was carried out by the large-volumetric rolling ball-milling apparatus according to the following procedures: (1) 100.2 g of degaussed and spent Nd-Fe-B magnets, 18.5 kg of zirconia hard balls, and sulfuric acid-oxalic acid mixed aqueous solution (volume: 4.0 dm<sup>3</sup>, concentration of sulfuric acid: 0.3 mol/dm<sup>3</sup>, and concentration of oxalic acid: 0.2 mol/dm<sup>3</sup>) were sealed in reaction vessel (total volume: 15 dm<sup>3</sup>). (2) Wet mechano-chemical treatment was carried out (rotation speed: 60 rpm, reaction time: 24 h, and temperature: room temperature). (3) During wet mechano-chemical treatment, amount of H<sub>2</sub> gas generated by reaction between metal and acid was monitored. (4) After treatment, precipitate was collected by filtration under reduced pressure.

As results, precipitate could be collected as well as laboratory-scale rolling ball-milling apparatus. However, XRD patterns of collected precipitate exhibited the existence of not only rare-earth oxalate, but also iron oxalate. This result indicates that purity of rare-earth metal in collected precipitate (about 56 mass%) will be lower than precipitate collected by laboratory-scale rolling ball-milling apparatus. Moreover, from this result, it is found that scale factor is very important for achieving practical rare-earth recovery process based on wet mechano-chemical technique.