

第2章 希土類元素抽出媒体の選択

本研究では、ネオジム磁石スクラップ中の Nd および Dy のリサイクルプロセスを開発するため、これらの元素を抽出する媒体として塩化物やヨウ化物などの熔融塩を用い、希土類元素の分離・回収を試みた。本章では、熱力学的見地から、希土類元素を抽出する媒体の選定を行った。

2.1 希土類元素抽出媒体に要求される性質

本研究では、リサイクルの対象となるネオジム磁石のスクラップとして、酸素や炭素による汚染の著しい工程屑ではなく、電気自動車の駆動用モータなどから回収される、比較的汚染の少ない、大型のスクラップを想定した。使用済みの工業製品から磁石をリサイクルする場合、酸素による汚染が少ないという利点がある一方、Al や Cu などの他の金属元素が多く混入している可能性がある。このような磁石スクラップから希土類元素のみを分離・回収する媒体としては、化学的に活性な希土類元素と容易に反応し、スクラップに混入する金属や Fe とは反応しない物質が要求される。さらに、環境調和型のプロセスを構築するためには、抽出媒体が再生利用でき、利用の際のエネルギー消費などの環境負荷が小さいことが望ましい。

前述の理由から、本研究では希土類元素の抽出媒体として塩化物およびヨウ化物の熔融塩を選択した。熔融塩は、各種金属の製錬における中間原料や反応媒体として重要な役割を果たしている^[1]。熔融塩を反応媒体として利用する際の利点は多くあるが、熱伝導率が大きく、イオン性の融体であるため高い反応速度を実現でき、さらに多くの物質を高い溶解度で溶解させるといった点で、高い反応密度で均一に抽出反応を行うための媒体として適していると考えられる。

ハライド塩は、ハライドの-1 価のイオンを構成アニオンとする熔融塩であり、比較的低温で融体または気体として扱うことができる。希土類元素の製錬では、鉱石から希土類成分を酸によって溶出した後、相互分離を行い、各々の希土類元素を塩化物あるいは酸化物として回収して熔融塩電解法や

金属熱還元法により金属を得る。そのため、本研究では塩化物を抽出媒体として用いて、磁石スクラップ中の希土類元素を塩化物として回収することによって、既存の製錬技術を利用したリサイクルが可能であると考えられる。また、ヨウ化物については、ヨード法と呼ばれる金属ヨウ化物の不均化反応を利用した高純度金属の製錬プロセスが存在し、Nd や Dy を金属として単離できる可能性がある。希土類金属の精錬には、フッ化物浴に酸化物を溶解し、電解を行う製錬法も存在するが、フッ化物を利用する系では還元などの際に腐食性の高いフッ素を生じるため、安全性や環境適合性の観点からは抽出媒体として適していない。また、臭化物に関しては毒性が高いため、安全面から抽出媒体としての利用は困難であると判断した。

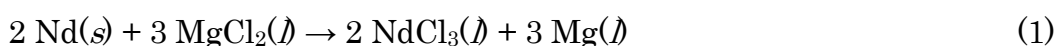
このような理由から、本研究では塩化物およびヨウ化物を希土類元素の抽出媒体として選択し、磁石スクラップからの希土類元素の選択的抽出を試みた。

2.2 希土類元素の選択的抽出に用いる溶融塩と反応温度の検討

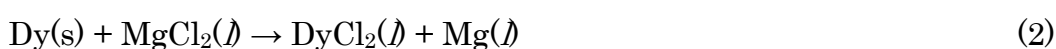
ネオジム磁石の製品スクラップから、希土類元素のみを選択的に化合物として抽出する場合、Fe、Al、Cu、Ni などの共存元素は金属相として残ることが望ましい。そのため、磁石スクラップから希土類元素のみを分離・回収する溶融塩としては、希土類元素と容易に反応し、スクラップに混入する金属や Fe とは反応しない必要がある。また、B も Fe 相内に残留させたほうが、有価な希土類元素と分離ができるので望ましい。これらの元素の挙動を予測するため、Fig. 2-1 に示す各種金属塩化物のエリングラム図から検討を行った^[2-4]。図中の×印ならびに△印はそれぞれの化合物の融点と昇華点を示している。グラフでも示されるとおり、希土類元素は極めて活性な元素であるため、NiCl₂、CuCl、FeCl₂、ZnCl₂、BCl₃、AlCl₃、MgCl₂ といった各種金属塩化物によって容易に塩化が可能であると予想される。また、Fe や B と反応しない塩化物としては、AlCl₃、MgCl₂、DyCl_x、NdCl₃、NaCl などが挙げられる。このため、磁石スクラップから希土類元素を選択的に抽出する媒

体としては、 AlCl_3 と MgCl_2 が適していると考えられる。中でも、比較的融点の高い MgCl_2 は、高温で Nd と Dy の抽出を行うことができるため、反応速度の観点から有利であると考えられる。そのため、本研究では塩化物溶融塩として MgCl_2 を選定した。また、 MgCl_2 は融点が 987 K であるため^[2]、本研究では十分な反応速度を得るために、1273 K を希土類抽出実験の温度とした。

希土類元素抽出の際に進行する反応を予測するために、Nd-Cl 系、Dy-Cl 系の 1273 K での等温ポテンシャル図の作成を行った(Fig. 2-2)^[2,4]。図中には、Mg-Cl 系ポテンシャル図が破線で示されている。 MgCl_2 が十分に存在し、希土類元素の抽出を行っている条件下では、系内の塩素ポテンシャルは、 $\text{MgCl}_2(l)/\text{Mg}(l)$ 平衡時の値をとると考えられる。このときの希土類元素の安定相は、図で示されている通り、 $\text{NdCl}_3(l)$ および $\text{DyCl}_2(l)$ であることから、磁石合金を溶融 MgCl_2 に浸漬すると反応(1)および(2)が進行して、希土類元素が塩化物として溶融 MgCl_2 中に抽出されると考えられる。

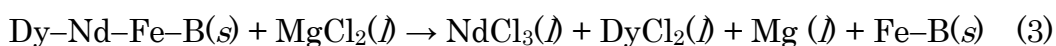


$$\Delta G^\circ = -151.7 \text{ kJ at } 1273 \text{ K}^{[2]}$$



$$\Delta G^\circ = -63.5 \text{ kJ at } 1273 \text{ K}^{[2-3]}$$

また、Fe や B は Fig. 2-1 から明らかなように、塩化されることなく、固相内に残留すると予想される。



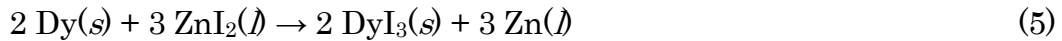
したがって、溶融 MgCl_2 中に Dy 含有ネオジム磁石合金を浸漬することで、液相に希土類元素を塩化物として抽出することができ、固相としては Fe-B が残ると予想される。

同様に、ヨウ化物系での挙動を予想するために、エリンガム図を用いた検討を行った(Fig. 2-3)^[2-3, 5]。ただし、DyI₃ に関しては報告により標準生成ギブスエネルギーの値が大きく異なるため、それらを両方とも記載した。図中の×印ならびに△印はそれぞれの化合物の融点と昇華点を示している。グラフで示される通り、希土類をヨウ化できるヨウ化物としては、NiI₂、BI₃、FeI₂、CuI、ZnI₂、AlI₃ がある。ここで、MgI₂ は希土類元素の抽出剤として利用可能であるかは、いずれの熱力学データを用いるかによって結果が異なるため、今回の実験では MgI₂ を抽出剤の対象から除外した。また、Fe や B と反応しないヨウ化物としては、CuI、ZnI₂、AlI₃、DyI_x、MgI₂、NdI₃ がある。このため、磁石スクラップから希土類を選択的に抽出する塩としては、CuI、ZnI₂、AlI₃ が適している。これらの中でも、ZnI₂ は、ZnI₂ とともに金属 Zn の蒸気圧が高いため、反応後の副生成物も容易に揮散させることができ、多様なプロセスが積算可能であるというメリットがある。そこで、本研究では、ヨウ化物溶融塩として ZnI₂ を選定し、融点が 719 K であることを考慮して、反応温度を 740 K と決定した。

次に、ZnI₂ を磁石スクラップとの反応を予測するために、740 K での等温ポテンシャル図を作成した(Fig. 2-4)。ZnI₂ が十分に存在し、希土類元素の抽出反応が行われている条件下では、系内の塩素ポテンシャルは、ZnI₂(*l*)/Zn(*l*) 平衡時の値をとると考えられる。このときの希土類元素の安定相は、NdI₃(*s*) および DyI₃(*s*) である。磁石合金を溶融 ZnI₂ に浸漬すると反応(4)および(5)が進行して、希土類元素が塩化物として溶融 MgCl₂ 中に抽出されると考えられる。



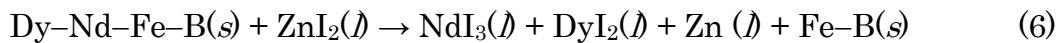
$$\Delta G^\circ = -472.0 \text{ kJ at } 740 \text{ K}^{[2]}$$



$$\Delta G^\circ = -334.41 \text{ kJ} \quad \text{at } 740 \text{ K}^{[2]}$$

$$\Delta G^\circ = -613.27 \text{ kJ} \quad \text{at } 740 \text{ K}^{[4]}$$

また、Fe や B は Fig. 2-3 から明らかなように、ヨウ化されることなく、固相内に残留すると予想される。



熔融 ZnI_2 中への希土類ヨウ化物の溶解度は筆者の知る限りでは報告はないが、一般にイオン融体中へのイオン性結晶の溶解度は高いため、上記の反応により生成した固体希土類ヨウ化物は熔融 ZnI_2 に溶解して磁石合金表面は液相と接触すると期待される。したがって、熔融 ZnI_2 中に Dy 含有ネオジム磁石合金を浸漬することで液相へ希土類元素がヨウ化物として抽出され、固相として Fe-B が残ると予想される。

2.3 混合塩から希土類化合物を分離する温度の検討

次に、希土類の抽出を行った後の熔融塩から、余剰の反応媒体と、反応副生成物を除去し、希土類化合物を回収する工程について考える。Fig. 2-5 および Fig. 2-6 に各種金属塩化物および金属ヨウ化物の蒸気圧曲線を示す。 MgCl_2 の 1273 K における蒸気圧は $3.2 \times 10^2 \text{ atm}$ と十分に高く、希土類の塩化物($p_{\text{NdCl}_3} = 7.9 \times 10^{-4}$, $p_{\text{DyCl}_2} = 1.6 \times 10^{-2}$.)と、真空蒸留により分離できると考えられる。 ZnI_2 を抽出媒体とした場合にも、 ZnI_2 の蒸気圧は 1073 K で 1 atm を超えているのに対して、希土類ヨウ化物の蒸気圧は NdI_3 が atm、 DyI_3 が atm と、こちらも蒸気圧差による分離・回収が可能であると考えられる。また、ヨウ化物については塩化物に比べて蒸気圧が高いため、より低温での処理が可能であると予想される。さらに、希土類化合物同士の蒸気圧差を利用すれば、Nd と Dy の化合物を相互に分離して回収することも可能である

と考えられる。

2.4 小括

本研究では MgCl_2 および ZnI_2 を希土類元素抽出媒体として選択し、熔融塩を利用した磁石スクラップ中の希土類元素の選択的抽出および、得られた混合塩からの希土類化合物の回収を行う。いずれの抽出媒体も蒸気圧が高いため、気相を介した供給が可能であるが、本論では基礎的研究として、熔融塩を利用した希土類元素の抽出段階と、得られた希土類化合物の回収段階からなるプロセスについて各々検証を行う。

参考文献

- [1] 伊藤靖彦 編, “熔融塩の応用 エネルギー・環境技術への展開”, アイピーシー, (2003).
- [2] I. Barin, “Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd ed.”, VCH Verlagsgesellschaft mbH, (1995).
- [3] Thermochemical surface “HSC Chemistry ver 6.0[®]”, Outokumpu Research Oy, Pori, Finland (2006).
- [4] T. Uda, T.H. Okabe, Y. Waseda, K.T. Jacob, “Phase Equilibria and Thermodynamics of the System Dy–Mg–Cl at 1073 K”, J. Alloys Compd., Vol. 284, (1999), pp. 282-288.
- [5] Robert F. Rolsten, “Iodide Metals and Metals Iodides”, John Wiley & Sons, Inc. New York · London Sponsored by the Electrochemical Society, Inc. New York, N. Y.

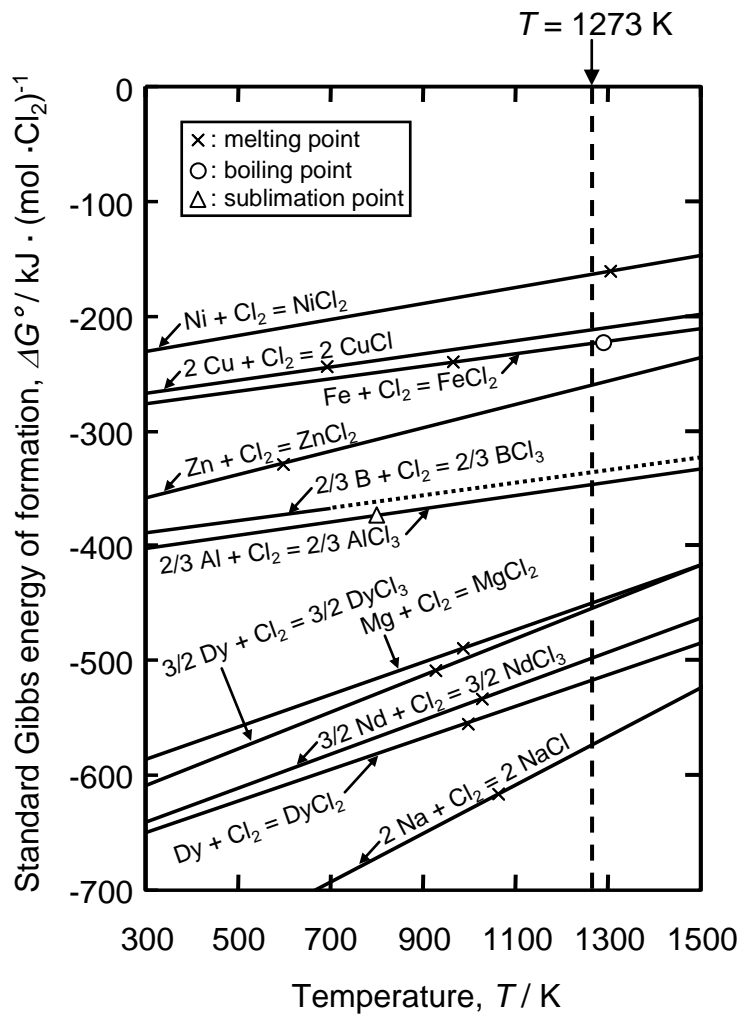


Fig. 2-1 Standard Gibbs energy of formation for several chlorides^[2-3].

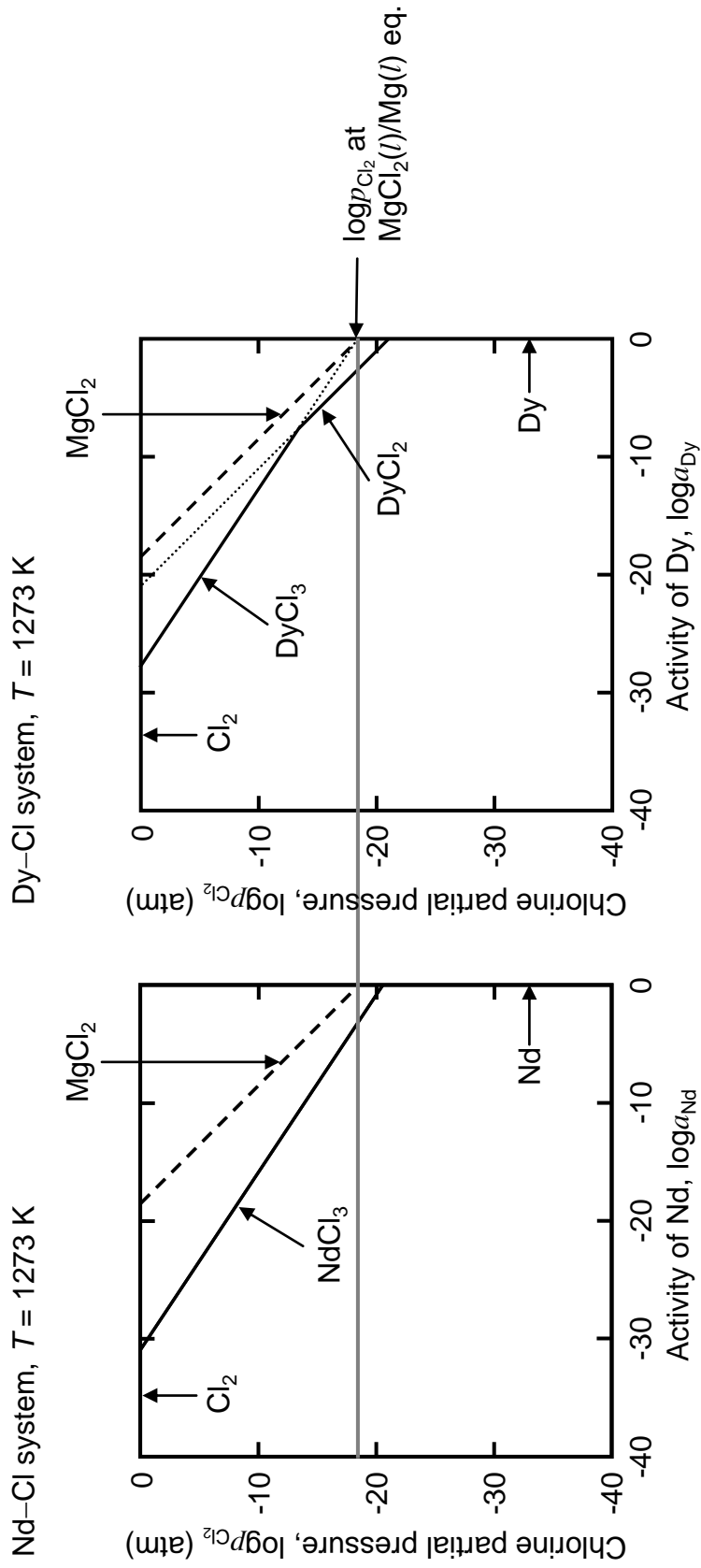


Fig. 2-2 Chemical potential diagram for the Nd-Cl and the Dy-Cl system at 1273 K^[2-3].

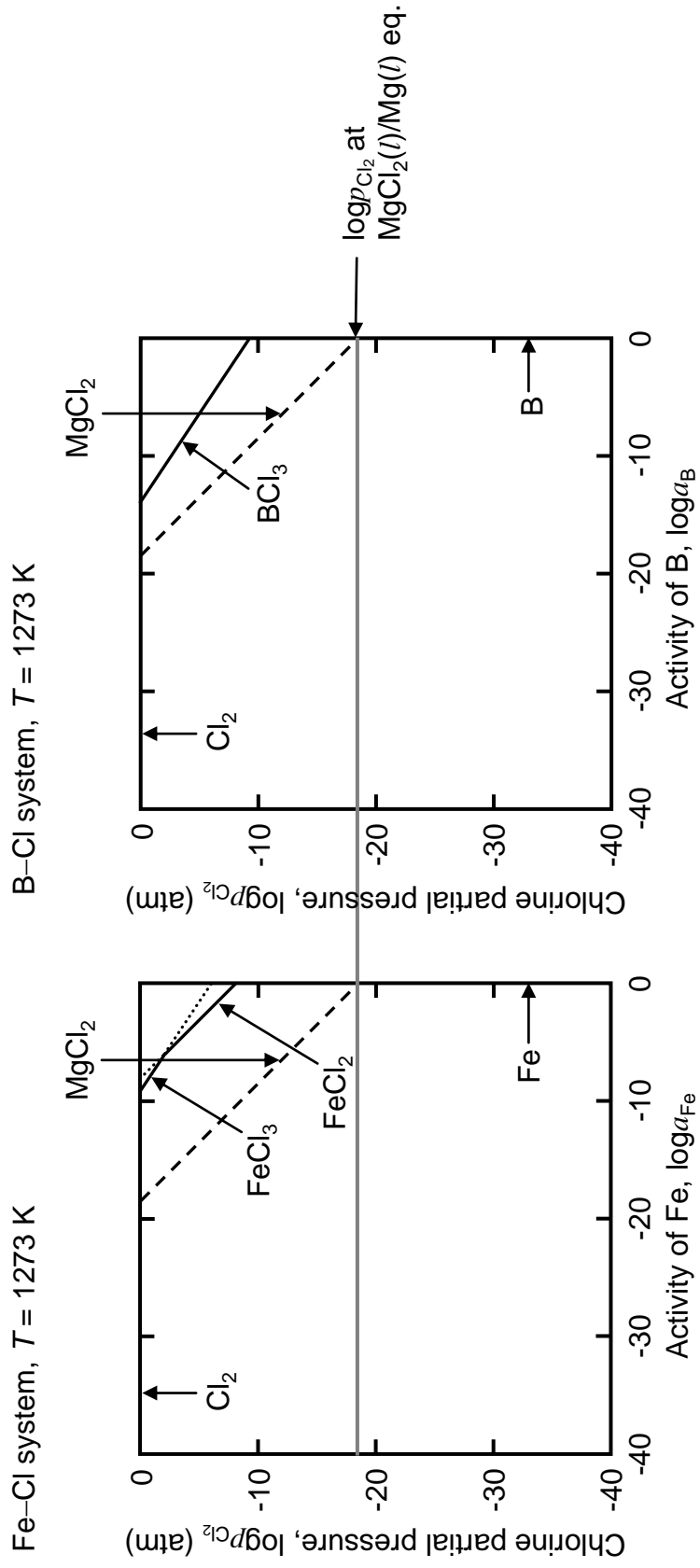


Fig. 2-3 Chemical potential diagram for the Fe-Cl and the B-Cl system at 1273 K^[2-3].

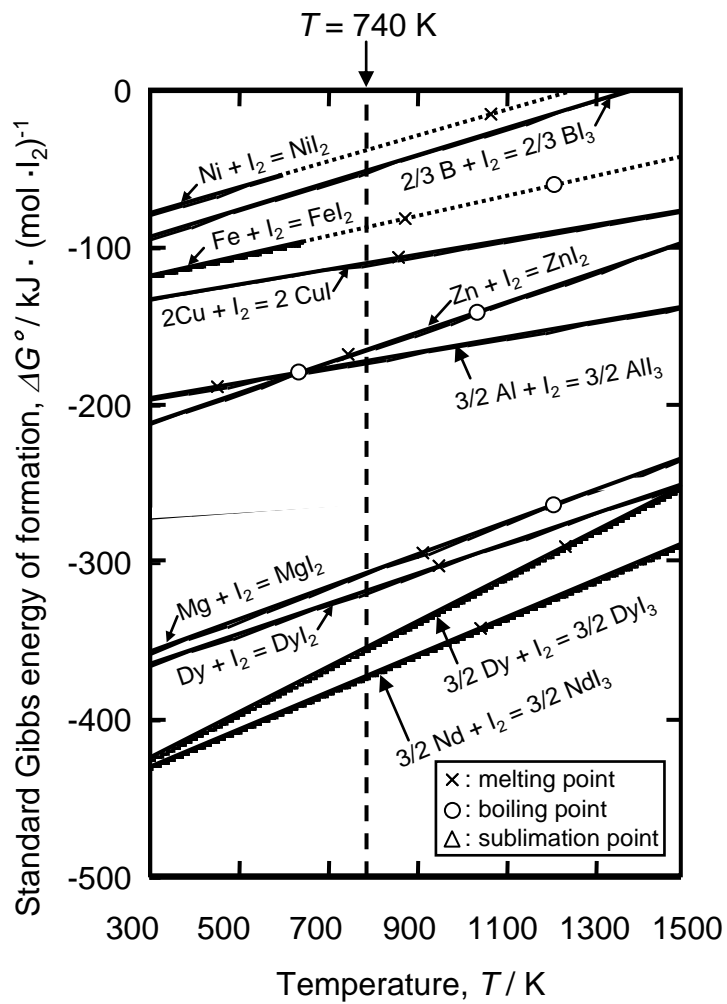


Fig. 2-4 Standard Gibbs energy of formation for several iodides^[2, 4].

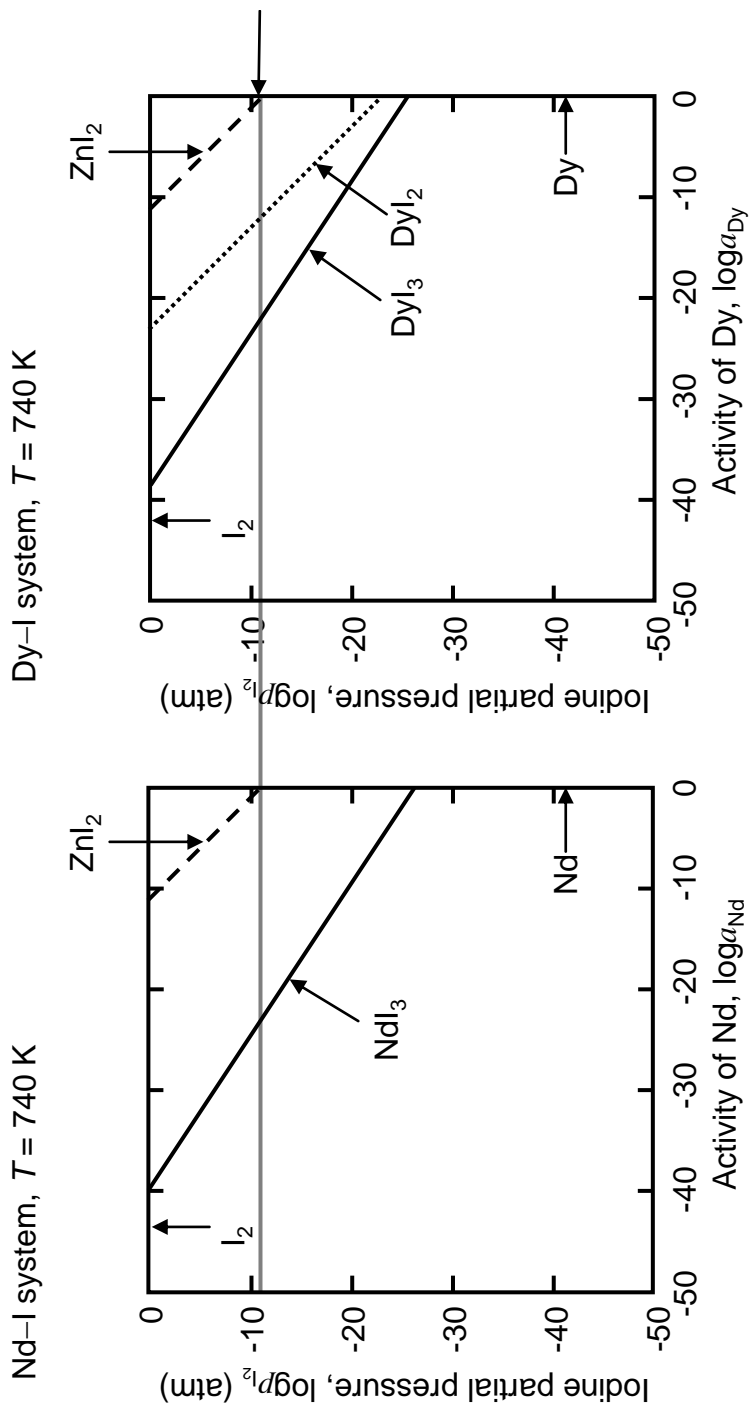


Fig. 2-5 Chemical potential diagram for the Nd-I and the Dy-I system at 740 K^[2, 4].

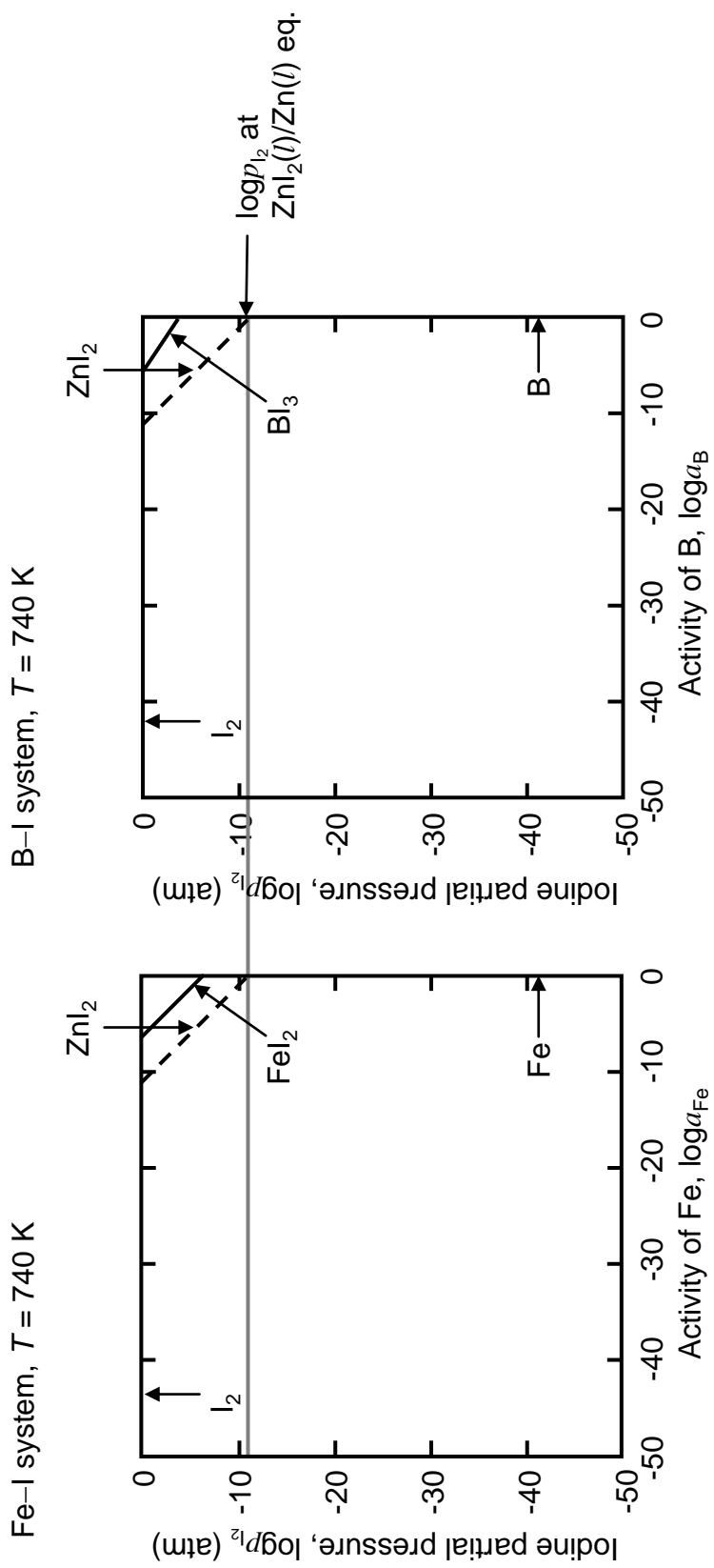


Fig. 2-6 Chemical potential diagram for the Fe-I and the B-I system at 740 K^[2,4].

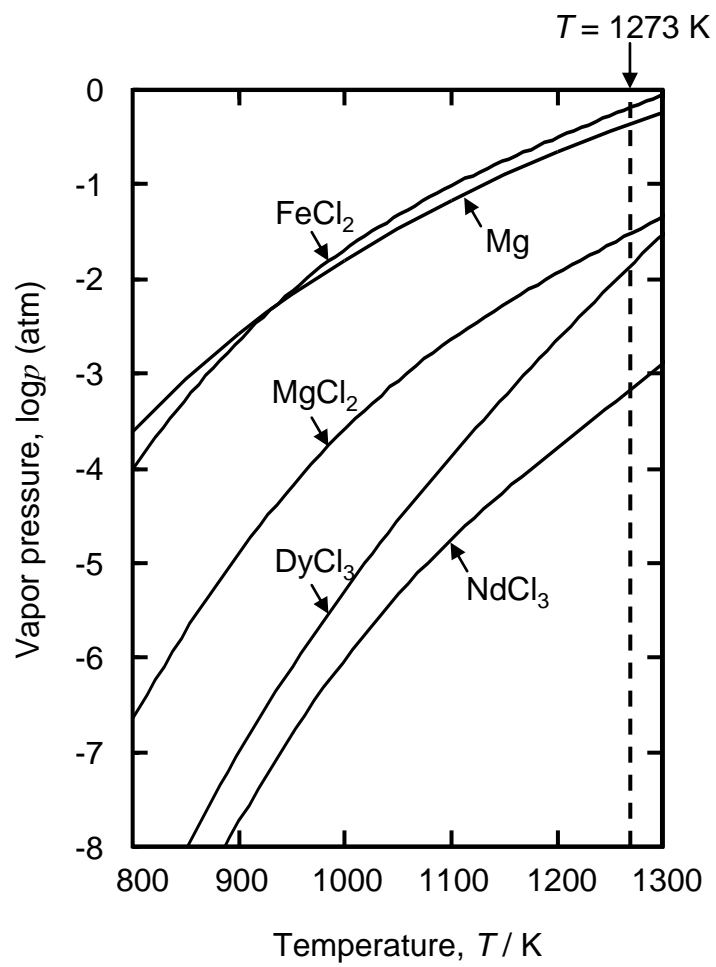


Fig. 2-7 Vapor pressure of several chlorides^[2].

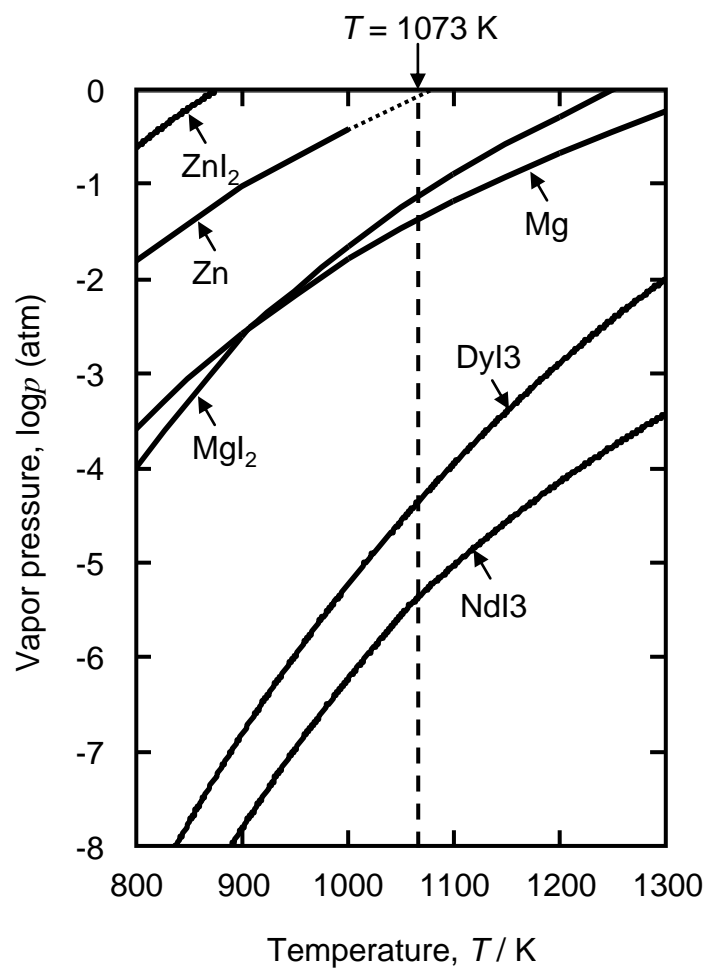


Fig. 2-8 Vapor pressure of several iodides^[2, 4-5].