解説

高温高压水を用いたレアメタルの新分離法

New Separation Process for Rare Metals by Using Hydrothermal Reaction

徳田 昌則 内田 聡 豊田 祥一

Masanori Tokuda, Satoshi Uchida, Shoichi Toyoda

Some examples of new application of the hydrothermal process to the extraction of rare metals from complex ores are presented. Tungsten can be separated from tin - tailing which contains tungsten and tin oxides under alkaline hydrothermal conditions. Typical rare - earth ores, such as bastnaesite, xenotime, monazite and ion - exchange ore, are also extracted with aqueous solution of NaOH to produce a mixture of rare - earth hydroxides under high temperatures and pressures. The possibility of nickel extraction process by using hydrothermal reaction is discussed.

1. 緒 言

レアメタルは一般に Fig.1 の周期律表中に示した元素群の総称であり、高度技術社会を材料面から支えるものとしてその重要性はますます増大している。その種類は多様で、資源事情も異なるが、日本は世界の消費量の 15 - 20 % を占め、その供給確保は極めて重要な課題である。

レアメタルの資源としては酸化鉱あるいは硫化鉱からなる天然資源が主体であるが、優良な天然資源は急速に涸渇してきており、難処理化や低品位化の傾向は年を追って強まっている。近年はいわば都市鉱山からの人工資源、すなわち、各種プロセスから排出される廃棄物や副産物、あるいはスクラップなどの二次資源も重要性を増している。

その中で、とくに廃棄物からの回収には、多くの場合従来とは異なる手法の採用が必要となる。対象資源

からのこれら微量成分の回収には、まず濃集・分離の操作が必要であるが、この操作は原理的に次のように分類される。

- 1) 選鉱法：微粉碎の後、物理的性質の差(例えば、表面吸着特性－浮選)を利用して分離する。
- 2) 製錬法：化学的性質の差を利用して異相に濃集させて分離する。
 - a) 湿式法
主として水溶液への溶解度の差を利用して選択的に溶解分離するか、あるいは溶液から選択的に析出分離する。
 - b) 乾式法
 - i) メタル中に濃集：溶融還元法 (Ni, Nb, Ti, V)、銅製錬 (Au, Ag など)
 - ii) マット中に濃集：硫化鉱
 - iii) スラグ中に濃集：酸化力の強い元素、Ti、レ

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1																
2	Li	Be									B					
3											(Al)	(Si)	P			
4	(K)		Sc	Ti	V	Cr	Mn		Co	Ni	(Cu)	Zn	Ga	Ge	As	Se
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd		Cd	In	(Sn)	Sb	Te
6	Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt			Tl		Bi	
7																

(defined by a special committee of Science and Technology Agency)

Fig.1. List of rare metals.

アースなど

製錬法は従来、選鉱法で濃集された精鉱に対して単純に乾式法を適用する例が多かったが、近年の難処理化、低品位化の傾向は湿式法の組合せによる多段処理の方向にある。

したがって、湿式法の特性を拡大、強化し、あるいは多様化してその処理能力を高め、処理対象を拡大することは湿式法に課せられた重要な課題であり、その一つの有力な方向が水熱反応の利用である。

水熱反応は、水を高温高压で利用することにより、

- 1) 溶媒としての水の溶解力を高める
- 2) 水の反応力の増加も含め反応速度を増大させる
- 3) 複雑組成の対象に対して、分離操作の選択の自由度(pH、温度、圧力)が大きい

などの特徴を有する。このような特徴を利用して、Fig.1のハッチをつけた金属群の製錬に対する応用が数多く試みられており、既に実用化もされている。また、これらについては、例えば、山崎らによる周到的総説もある[1]。

本稿は、筆者らが扱った系を取り上げ、水熱反応の将来展望を考察することとしたい。

2. ニッケル鉱の製錬

ニッケルはステンレス鋼、耐熱合金、触媒など広い用途をもち、レアメタルの中でも最も生産量の多い金属であるが、資源的には選鉱による濃集が比較的容易な硫化鉱が涸渇し、選鉱の困難な酸化鉱や低品位硫化鉱の処理が問題になり、1%以下の貧鉱も移行対象となりつつある。

このため、湿式法を基礎にした各種の濃集・分離法が工夫されている。それらを概念的に電位-pH図上で示すとFig.2の如く四つの方向が考えられる。

1は低pH側での酸浸出(脚注)の方向で、高温により浸出速度を大きくすることが可能で、Moa Bay Processとして酸化鉱であるラテライト鉱(laterite)の高温硫酸浸出に應用されている[2]。

反応は次式に示すように単純である。

Fig.3の例に示すように[3]、鉱石に対する酸(100% H_2SO_4)の割合と温度を高めることによりニッケルの浸出速度は急増する。とくに酸の効果がおおきいが、Ni、Coの浸出率を高めると、ラテライトに多く含まれている鉄の浸出率も高くなって来る。しかし、液温を

高くすると、 Fe^{3+} の溶解度がpHが低い所でも Ni^{2+} 、 Co^{2+} に較べて極端に低くなることが分かり、オートクレープを用い、Fig.3の場合よりかなり高い230~260℃の高温浸出が行われるようになっている。過酷な浸出法のため、浸出容器には多くの配慮がなされている。

Fig.2. Eh-pH diagram of Ni-S-H₂O system.
(25°C, $a_{\text{Ni}} = 10^{-6}$, $a_{\text{S}} = 10^{-5}$)

Fig.3. Leaching of lateritic ore with sulfuric acid. Nickel extraction as a function of contact time for various operating conditions ("batch yield curves").

〔浸出反応〕 鉱石または精鉱中の目的金属を適当な溶媒によって溶かし、その溶媒に難溶性の不純物および脈石を残渣として残す操作を浸出という。浸出溶媒には目的に応じて酸、アルカリいずれも用いられる。

ラテライトと硫黄をまぜて水熱硫化する方法(HSO-HTCP法)(脚注)は極めて興味深い[4]。硫化反応は

で表され、また浸出反応は

で示される。溶出した Ni^{2+} はFeによるセメンテーション(脚注)を利用してNiが30%程度のNi-Fe産物とし、これを磁選で水和した酸化鉄と分離する。この方法は元素硫黄を用いてラテライトを硫化物に変え、それから後の浸出を容易にするとともに、セメンテーションや磁選などを用いて反応開始から終了までの工程をオートクレープ内で行なう。浸出条件がMoa Bay法のように過酷でなく、中途段階で固液分離、乾燥などを省略している点に興味がもたれる。

Fig.2に戻って、2は低電位側でNiを金属として電解採取する場合である。

3は高pH、4は高酸素ポテンシャル側であり、高温状態で酸素加圧あるいはオゾン利用等によりニッケルオキシ酸(HNiO_2^-)あるいは高次ニッケル酸化物(Ni_2O_3)として分離する新しい方法が考えられる。とくに、常に問題となるFeやMgとの分離性の点から、基礎データを蓄積する必要がある。

3. タングステンを含有する錫尾鉱の製錬

WとSnは全く異なる鉱物に含有されるが、それらの鉱物が相互に細かく分散して共存する場合はしばしば見られる。その場合は選別的に十分な分離ができず、その結果SnとWの双方の収率が低下し、タングステンを含有する錫尾鉱が廃石として採掘跡に大量に貯蔵されることになる。

特に、含タングステン鉱が鉄マンガン重石系のような難溶性鉱物である場合は、従来ソーダ焙焼法(脚注)が用いられるが、多段の処理を要し環境保全やエネルギー消費の面から改善が要望される。しかし、酸浸出法ではWとSnの分離性が不十分ことが明らかとなり工業的には採用されていない。

そこで、WとSnの高アルカリ濃度領域での挙動の

差に注目し、オートクレープを用いたアルカリ水熱法による分離を試みた[5]。

Table 1に対象鉱石の分析値を示す。原鉱石中には錫石(SnO_2)、鉄マンガン重石(wolframite)((Fe, Mn) WO_4)が主成分として含まれる。

Fig.4に250, 300, 350℃の3温度水準(圧力は、各々約30, 70, 120気圧に相当)で求めたWとSnの抽出率と抽出水溶液中のNaOH濃度の関係を示した。Snの抽出率は低温では低いが、高温では5 mol/kg- H_2O のアルカリ濃度においても100%近くに達しており、 SnO_2 のアルカリ水溶液中での分解反応の温度依存性はかなり高いと思われる。一方、Wの場合は低温でもアルカリ濃度が比較的高ければ、十分に高い抽出率が得られており、特に、350℃では0.5 mol/kg- H_2O だけで、ほぼ100%に達している。したがって、高温低アルカリ濃度の条件でWを選択的に溶出分離させ、さらに高アルカリ濃度にして、Snを選択分離

Table 1. Chemistry of W-Sn ore investigated.

	W	Sn	Si	Fe	Ca
wt%	18.9	14.0	8.84	8.25	1.43
	Mn	Ir	Mg	Sc	Rh
wt%	1.06	0.275	0.149	0.013	0.007

Fig.4. Relationship between the decomposition degree of W, Sn and the concentration of NaOH solution.

[HOS-HTCP法] Incorporating hydrothermal sulphization and oxidation, followed by high temperature cementation - in - pulp の略称。Republic Steel Corp.

[セメンテーション] イオン化傾向の差を利用し、卑な金属を投入して貴な金属イオンを金属に置換還元する方法などはセメンテーションあるいは置換沈殿としてよく知られている。

[ソーダ焙焼法] 精鉱に固体のソーダ灰を加え1070～1270 Kで焙焼し、温水浸出を行って不溶性のFeやMnの酸化物を除き、 Na_2WO_4 溶液を得る方法。

することにより、W-Snの選択性の高い相互分離が可能となった。

なお、Fig.5は同一条件下でのFeとMn, Siの挙動を示している。高温で、SiがSnと共に抽出率が高くなる可能性があり、この分離には技術的課題が予想されるが、各々主要成分であるFeとMnについては溶出抑制が可能と考えられ、Fig.6のように含Wの錫尾鉱を比較的簡略な工程で効率的に処理して主要成分を回収し得ることが期待される。

4. 希土類鉱石の製錬

希土類元素の含有鉱石は多種存在するが、工業規模で分解製錬が行なわれている鉱石は、モナザイト、バストネサイト、ゼノタイムで、近年は中国産のイオン吸着鉱(脚注)が注目されている。含希土鉱石の分解方法は、酸分解法とアルカリ分解法の2種類に大別され、鉱種によって使い分けられている[6]。しかし、現行プロセスにはエネルギー消費量や環境保全上の問題点も多い。しかも、最近では、中国が尋烏鉱と包頭のバストネサイト系鉱の大量供給をめざし、世界の希土類元素の生産、供給の分布が大きく変化しつつあり、新しい時代に対応す

Fig.6. Thermal alkaline water extraction of W-Sn ore.

るためにも新しい製錬法の開発が必要とされている。そこで、アルカリ水熱反応を、Table 2の4種類の含希土鉱石の分解に応用し、希土類元素を混合水酸化希土として分離、回収することを試みた[7]。

反応容器(マイクロオートクレーブ)の形状をFig.7に示す。本体はステンレス鋼製(SCM430)で内径26 mm 肉厚12 mmである。この内側に、肉厚4 mmの

Table 2. Chemical composition of rare-earth ores (wt%)

Name of Minerals	Monazite (Ce,La,Th) PO ₄	Bastnaesite (Ce,La)(CO ₃) F	Xenotime (Y,Ce,Er) PO ₄	Ion Exchange (Y,La,Nd) 2O ₃
Deposits	Australia	U.S.A	Brazil	China
Y	0.1		23.7	23.7
La	9.0	19.6	0.03	21.8
Ce	17.0	28.5	0.02	1.3
Pr	6.0	9.3	0.2	5.2
Nd	6.7	7.5	0.1	19.3
Sm	0.9	0.7		3.9
Eu	0.2	0.1		0.8
Gd				3.9
Dy			5.5	3.5
Er	1.1		7.7	1.8
Yb			11.8	1.4
Lanthanide Content	REPO ₄ - 68.4	RE(CO ₃)F = 73.6	REPO ₄ - 88.4	RE ₂ O ₃ - 92.9

Fig.5. Relationship between the decomposition degree of each element and NaOH concentration.

イオン吸着鉱 中国産出の含希土類鉱石の精鉱であり、処理法の詳細は中国側から公表されていない。焙焼を行い、セリウムを除去した後の中間製品と考えられている。

インコネル製(インコネル625)の内部容器を設置する。開口部には、同じインコネル製の楔型の蓋をし、ステンレス鋼製ボルトでこの蓋を上部より締め付けることによって容器内部を密閉した。マイクロオートクレーブの内容積は、20.6 mlである。また、反応容器の加熱には、縦型電気炉を用い、反応容器内を攪拌するため炉体がロッキング動作をするようにした。

まずバストネサイト鉱石の結果をFig.8に総括する。水酸化ナトリウム濃度1-5 mol/kg-H₂O、温度100-450℃、分解時間2時間の結果である。300℃以上では2 mol/kg-H₂Oの水酸化ナトリウム濃度でも高い分解率が得られる。一方Fig.9はランタン、セリウム、プラセオジムおよびネオジムの各々の抽出量の温度依存性を鉱石との重量比として示している。抽出率が100%ならば、各元素左端の白棒で示された原鉱石中

Fig.7. Schematic drawing of the reactor (microautoclave).

Fig.8. Effect of NaOH concentration on the recovery of rare-earth elements at various temperatures.

の濃度に等しくなる。

300℃を超える高温域ではセリウムおよびプラセオジムの抽出量が大きく低下する傾向が見られた。これらの現象は、後述するように、CeおよびPrの無水酸化物生成による溶解度低下に伴うものと考えられる。

次にイットリウムを大量に含むゼノタイム鉱石の結果を総括する[8-9]。分解時間はすべて2時間である。Fig.10は磷酸イオンの溶出率に及ぼす温度とアルカリ濃度の影響を示している。溶出率が、アルカリ濃度と温度の上昇により急激に増加することを示している。温度が350℃の場合、10 mol/kg-H₂O以上のNaOH濃度において鉱石の分解はほぼ達成されている。Fig.11は同じ条件下でのイットリウムの抽出率に及ぼす温度とアルカリ濃度の影響を示している。図中の点線は、300℃におけるバストネサイトの分解率のアルカリ濃度依存性である。この2種類の鉱石を比較すると、300℃でゼノタイムを100%分解するにはバストネサイトの場合と比較して、重量モル濃度で4倍量以上のアルカリを要している。

Fig.12は、モナザイト鉱中に最も多く含まれ

Fig.9. Comparison of yield of rare-earth elements at various temperatures.

Fig.10. Effect of NaOH concentration on the recovery of PO₄³⁻ at various temperatures.

ランタンおよびセリウムの個々の抽出挙動を、バストネサイトにおける全希土およびゼノタイムにおけるイットリウムの抽出挙動とともに示している。抽出率の変化はランタンとセリウムとは明らかに異なり、ランタンの抽出率は、低モル濃度域から急増するのに対しセリウムのそれは、10 mol/kg- H_2O 以上の水酸化ナトリウム濃度域においても20%程度で見かけ上飽和している。

Fig.13は、水酸化ナトリウム濃度5 mol/kg- H_2O の条件下での尋烏鉱に対する各希土類元素の抽出率の温度依存性を示す。200℃で90%程度の抽出率を示すが、温度の上昇に伴いその抽出率に変化が観られる。すなわち温度の上昇に伴いランタンはほとんど変化しないが、イットリウム、プラセオジウムの抽出率は減少している。

鉱石の分解は、疎分解、抽出溶解および相変化過程に大別され、一般に難処理鉱石とは疎分解が困難である鉱石を指すことが多い。Fig.14にゼノタイム原鉱石およびアルカリ濃度7.5 mol/kg- H_2O における300

℃、450℃の各温度における分解試料のX線回折結果を示す。原鉱石中に磷酸イットリウムの鋭いピークが

Fig.13. Effect of temperature on the recovery of rare-earth elements.

Fig.11. Effect of NaOH concentration on the recovery of Y at various temperatures.

Fig.12. Effect of NaOH concentration on the recovery of rare-earth elements.

Fig.14. X-ray diffraction patterns of xenotime ore reacted under alkaline hydrothermal conditions.

観察され、450℃の分解においてもそのピークは完全には消失しておらず、疎分解が困難であることがわかる。一方バストネサイトの場合は、主成分であるランタン弗化炭酸塩のピークは、アルカリ濃度 5 mol/kg-H₂Oにおける分解で温度 300℃でほぼ完全に消失していた。このように疎分解の難易度は、鉱石化合物の安定性、あるいはその鉱石の産出地域の地質ならびに産状により異なる。また Fig.14 に示されるように、300℃において水酸化物として抽出されたイットリウム化合物が、450℃において相変化していることがわかる。

弗化炭酸塩であるバストネサイトや酸化鉱の尋烏鉱の場合には、250℃以上の高温であれば、2-3mol/kg-H₂O程度の比較的低アルカリ濃度でも十分に分解が進行する。しかし、疎分解反応はアルカリ濃度の増加によっても促進されるため、200℃台の低温でも 5 mol/kg-H₂O以上のアルカリ濃度であれば十分である。これらの条件では、希土類元素は水酸化物として溶解しており、アルカリ濃度の増大は、分解反応速度の増大と共に溶解度の増加にも寄与していると考えられる。一方、磷酸塩であるモナザイトとゼノタイムは、疎分解が困難であることから極めて高いアルカリ濃度を要し、Fig.14の結果も含め磷酸塩の難分解性が明らかである。

抽出溶解過程は、精鉱中に含まれる希土類鉱石化合物が水熱条件下において分解する過程であり、その反応は、(6)-(8)式のように考えられる。

すなわち、難分解性の希土類弗化炭酸塩あるいは磷酸塩は、水酸化ナトリウム水溶液によって分解・溶出し、冷却過程で希土類水酸化物は沈澱し、弗素、炭酸塩およびシリカは水酸化ナトリウム水溶液中に残留する。また、尋烏鉱のような酸化物精鉱は分解が容易であり、水熱処理のみで希土類水酸化物を抽出することも可能である。

相変化過程は、抽出反応によって生成した希土類水酸化物がその分解条件において安定な希土類化合物に相変化する過程である。一般に、300℃付近までは高温になるほど疎分解が促進されるが、それ以上の高温では抽出反応に対する温度の影響が加わり、希土類水酸化物が酸に難溶性化合物に相変化する場合には抽出率が低下する。すなわちイットリウムについては酸水酸化イットリウムが、セリウムについては二酸化セリウムが、プラセオジムについては非化学量論比の酸化

物が生成し、これらの生成分だけ希土類元素抽出率が減少する。Fig.15は、高温高压水と共存する酸化イットリウムの相関係を示している[10]。完全な相図と

Fig.15. Equilibrium pressure-temperature diagram for the system Y₂O₃-H₂O.

は云えないが、少なくとも高温では水酸化物より酸化物が安定相となることを示している。その場合には、当然、水酸化物の溶解度は急激に低下するはずであり、高温での水酸化物としての抽出率低下は一般的な傾向と考えられる。イットリウムの場合は、他の元素よりかなり低温で水酸化物が酸水酸化物に変化する。したがって、ゼノタイム鉱の分解におけるイットリウムの抽出率が低い理由として、前項に述べたようなイットリウム磷酸塩の化学的な安定度のほかに、鉱石疎分解温度における酸に難溶性の化合物生成による可能性も考えられる。セリウムの場合は、他の希土類元素と異なり、室温におけるかなり広範な pH 領域において4価の酸化物が安定である。450℃においてバストネサイトの分解後に得られた残渣中に CeO₂が存在することから、高温域においては水酸化物がより不安定となるため、他の元素に先行して水酸化物の CeO₂への移行が起こり、抽出率が低下したと考えられる。尚、これらの化合物の生成は、混合希土類水酸化物からのイットリウム、セリウムおよびプラセオジムの分離という点では有利となり得る特性である。

以上の結果から、種々の含希土類鉱石の分解に対して水熱分解法を適用することにより、Fig.16に示すように、精鉱から一段のプロセスで Y, Ce, Pr を個別に分離しつつ、混合希土類水酸化物を得ることが期待

できる。

Fig.16. Flow-chart for new extraction process of rare-earth ores.

5. 結 言

以上、ニッケル、タングステン、錫および希土類元素を取り上げ、その製錬に対する水熱反応の応用の可能性について議論してきた。レアメタル化合物がアルカリ水熱条件下でどのように振舞うかについては基礎データの蓄積を進めているところであり、総括的な考察を行える段階にはないが、複雑組成の鉱物や廃棄物の処理に対しては、高い反応性による単純な分解工程を提供し得る点で大きな期待がもてる。とくに、例えば、溶鉱炉操業において種々のレアメタル成分を不純物として含む複雑鉱石を原料とするような場合には、排出される熔融スラグに有価成分を濃縮し、水熱反応を積極的に適用することにより、エネルギーの有効利用を果たしつつ微量有用成分の回収をはかることが可能である。乾式プロセスにおけるスラグ等の排熱有効利用と結合することにより、新しいタイプの水熱反応プロセスが産み出されることが期待できる。その実現

には、高压技術などの高度な装置技術が必要不可欠であり、とくにこの分野の大いなる発展を強く期待する。

参考文献

- [1] 山崎仲道、柳沢和道: 水熱化学実験所報告、6, 1-7(1986), “水熱法によるクロム族鉱石及びアルカリ金属鉱石からの有用金属の抽出”
- [2] T. K. Roy: Ind. Eng. Chem., 53-7, 559-566 (1961), “Preparing Nickel and Cobalt Concentrates.”
- [3] E. T. Carlson and C. S. Simons: *Pressure Leaching of Nickeliferous Laterites with Sulfuric Acid*, ed. P. Queneau “Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt,” (1961), Interscience.
- [4] J.H.Centerford: Rev. Pure and Appl. Chem., 22, 136(1972)
- [5] 中尾雅純: 東北大学修士論文、(1992), “レアメタル含有鉱の水熱分解法に関する基礎研究”
- [6] 大町良治: レア・アース—その物性と応用—(柳田・加納共編)、89-91、(1980)、博報堂出版(東京)
- [7] 豊田祥一、伊藤公久、徳田昌則、北川一男: 資源・素材学会誌、107, 231-235(1991), “バストネサイト鉱からの希土類元素の水熱抽出”
- [8] 豊田祥一、徳田昌則: 日本金属学会講演概要、(1991, 10月), “含希土類金属鉱石のアルカリ水熱分解とその熱力学”
- [9] 豊田祥一、伊藤公久、徳田昌則: 資源・素材学会講演概要、(1992, 4月), “含希土類金属鉱石のアルカリ水熱分解”
- [10] M.W.Shafer, R.Roy: J. Amer. Ceram. Soc., 42, 563-570(1959), “Rare-earth polymorphism and phase equilibria in rare-earth oxide-water systems.”

(1992年4月17日受理)