サマリウム・コバルト合金スクラップ
からのサマリウムの回収*

越 村 英 雄**・山 本 壮兵衛***

Recovery of Samarium from scrap of samarium-cobalt alloy

Hideo KOSHIMURA and Sobei YAMAMOTO

1. ま え が き

資源を有効に利用する製造プロセスの開発はもとより、種々のスクラップから有用な金属を回収精製して再利用するためのプロセスの開発は今後とも重要な課題と考える。

筆者の一人は金属スラッジから溶媒抽出法と電解法との組合せによる銅の回収¹⁾、あるいは貴金属スクラップからのパラジウムおよび白金の回収と精製²⁾を試みてきた。

本報告は永久磁石として使用されているサマリウム・コバルト合金スクラップから、サマリウムの回収について述べる。サマリウム・コバルト合金には通称1-5系 ($\text{Sm} \cdot \text{Co}_5$)、2-17系 ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) 以外にプラセオジウムを含む合金 ($\text{Sm}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Co}_5$) などが製造されている。これらの合金スクラップから、サマリウムの回収方法としてサマリウム硫酸複塩による沈殿法³⁾ およびジ (2-エチルヘキシル) リン酸を抽出試薬とする溶媒抽出法⁴⁾ について検討した結果を報告する。

2. 実 験 方 法

金属の定量：サマリウムはシュウ酸アンモニウムによるシュウ酸塩としたのち酸化して酸化サマリウムとして秤量した。サマリウムとプラセオジウムを含む溶液は過塩素酸処理したのち、サマリウムに対して波長 401.3nm, プラセオジウムに対して波長 444.0nm でそれぞれ吸光度定量した。回収した酸化サマリウム中の不純分の定量は過塩素酸溶液としたのち原子吸光分析によった。スクラップに共存する金属は JIS 法に準じて定量した。

抽出試薬：ジ (2-エチルヘキシル) リン酸 (D2EHPA) は大八化学のものを精製することなくケロシンに希釈して1.0モル溶液とした。

バッチ抽出操作：0.1モルサマリウムを含む塩酸溶液に同容積の1.0モル D2EHPA 溶液を添加して平衡に達するまで振盪する。静置後水相と有機相を分離し、有機相中の金属は3モル塩酸で3回逆抽出したのち、水相と有機相中の金属濃度を測定した。

バッチ向流抽出装置操作：試作した抽出装置は抽出4段向流、逆抽出2段直列とし、有機相は抽出1段目に、水相は4段目に注入して向流抽出を行う。有機相の逆抽出液は3モル塩酸溶液を固定相とした。逆抽出2段目の有機相は抽出1段目に移動して循環使用した。抽出槽の容積は2.5ℓで有機相と水相の容積比は1:1とした。攪拌は回転モーターに直結した攪拌翼によった。攪拌は5分、静置時間は20分とした。抽出4段目の有機相は逆抽出槽1段目へ、抽出3段目の有機相は抽出4段目へと順次移動する。有機相の移動が終えたのち、抽出1段目の水相を抜き、抽出2段目の水相は1段目へと順次移動する。移動したあと、逆抽出2段目から排出した有機相は抽出1段目へ、サマリウムを含む水溶液は抽出4段目にそれぞれ注入して抽出をくり返す。抽出状態が定常状態に達するのを確認するため、抽出操作ごとに抽出4段目から有機相を、抽出1段目から水相をそれぞれ一定量採取してサマリウム濃度を測定した。定常状態に達したとき、各段から有機相および水相をそれぞれ採取して金属濃度を測定した。

3. 結 果

3.1 硫酸サマリウム複塩による沈殿分離法

粉末状のスクラップは希硫酸により容易に溶解するが、切削によって生じた塊状のスクラップは硫酸溶解でスクラップ表面に硫酸サマリウムを析出するため、溶解に長

資源処理技術

* 昭和63年11月16日本会第81回例会において発表

** 東京都立工業技術センター

*** 日本プレーテング㈱

昭和63年9月19日受理

図1 硫酸サマリウムの溶解度に及ぼす硫酸濃度の依存性

図2 サマリウムの沈殿に及ぼす硫酸ナトリウム濃度の依存性

時間を要する。このようなスクラップまたは切削油が多量に付着したスクラップは燃焼によって油分を分解したのち、硝酸で処理すると容易に溶解する。硝酸溶液からも下記に述べる複塩が生成するので、ここでは硫酸溶解について述べる。

硫酸で溶解したスクラップからは硫酸サマリウムが生成する。硫酸サマリウムの溶解度は温度の増加とともに溶解度が減少し、塩化物および硝酸塩よりも溶解度が小さい⁹⁾。合成した硫酸サマリウムを用いて、溶解度におよぼす硫酸濃度の依存性を検討した。硫酸サマリウム一定量に硫酸濃度の異なる溶液一定量を添加し、平衡に達するまで攪拌したのち、溶液中のサマリウム濃度を測定した。結果は図1に示した。硫酸サマリウムの溶解度は硫酸濃度0.8モル付近で最も高く、この濃度より硫酸濃度が大きくても小さくても溶解度は減少する。

硫酸サマリウム溶液に硫酸ナトリウムを添加すると、複塩 $[\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ が生成する⁹⁾。複塩の生成に必要な硫酸ナトリウム添加量とサマリウムの沈殿率との関係を検討した。既知濃度の硫酸サマリウム溶液に固体無水硫酸ナトリウムを正確に添加してから加温する。母液および沈殿中のサマリウム量を測定した。結果は図2に示した。硫酸ナトリウム量はサマリウム量の4倍当量添加することにより99.5%以上の沈殿率を示す。

希土類元素はシュウ酸により難溶性の沈殿を生成する⁶⁾がスクラップに共存する他の金属も同様に沈殿する。サマリウムに対して適正なシュウ酸量を測定するた

め、一定量の塩酸サマリウム溶液に固体シュウ酸アンモニウムを正確に加えて加温する。沈殿を熟成したのち母液を通過して、母液上の沈殿と母液に含まれるサマリウム量を測定した。その結果、サマリウムとシュウ酸とのモル比は2:3で $\text{Sm}_2(\text{OX})_3$ として定量的に沈殿する。この沈殿の生成は母液のpH1~9.5の範囲で定量的に沈殿する。またサマリウム以外に含まれる金属によって、そのシュウ酸塩はpH2以下で沈殿するがpH3.5以上で水溶性シュウ酸錯体となる⁷⁾。

サマリウム塩から酸化サマリウムを得るために必要な焼成温度と熱的变化を知るため、硫酸サマリウム、水酸化サマリウムおよびシュウ酸サマリウムを合成して熱分析を行い図3に示した。硫酸サマリウムは8分子の結晶水を含み、350°C以上で無水物となり、1000°C以上でオキシ硫酸サマリウムを生成してから1300°C以上で酸化サマリウムとなる。水酸化サマリウムは温度の上昇と共に脱水反応が認められ、750°C以上でオキシ水酸化サマリウムを生成し、1300°C以上で2分子の脱水をへて酸化サマリウムとなる。シュウ酸サマリウムは低温から脱水反応が認められ、600°C付近で発熱現象が認められる。この発熱はシュウ酸の分解で生成する一酸化炭素が空気中の酸素により二酸化炭素を生成するためである。680°C以上で酸化サマリウムを生成する。

上記の結果からスクラップからのサマリウムの回収操作は次の様にし、そのフローシートを図4に示した。スクラップのサマリウムおよびコバルトの硫酸塩に相当す

図3 サマリウム塩の熱分解とそのスキーム

図4 硫酸サマリウム複塩によるサマリウム回収フローシート

表1 サマリウム・コバルト合金スクラップ成分の定性分析

	1-5 系	2-17 系
Strong	Co, Sm	Co, Sm
Fair		Zr
Medium		Mn, Pb, Si, Fe Cu, Ni
Weak		Al, Ca, Ti
Trace	Mn, Mg, Si, Ni, Al, Fe, Ca, Ti, Ag, Cu, Cr	Mg, V

表2 サマリウムコバルト合金スクラップ成分の定量分析(%)

system	Sm	Co	Fe	Cu	Ti
1- 5	33.10	66.18	0.61		
2-17	25.69	55.89	8.75	8.92	0.80

表3 回収酸化サマリウム中の不純分の含有量

成 分 (mg/kg)	B・C		N・P		M・T	
	1-5系	2-17系	1-5系	2-17系	1-5系	2-17系
Co	73	4	80	20	72.7	<0.5
Ca	72	110			80.3	113
Pb	66	720	80	802	78.8	94.1
Ti	<1	<1				
Cu	<1	<1	N.D	N.D	1.2	0.2
Ni	<1	<1	N.D	N.D	1.7	0.7
Mg	<1	1				
Zn	<1	<1	11	10	6.3	1.2
Al	<5	<5				
Fe	2	2	N.D	N.D	6.1	11.1

ND : 検出限界以下

表4 回収酸化サマリウム中の不純分の含有量

system	1- 5(%)	2-17(%)
Sm	M	M
Eu	0.1	<0.01
Gd	<0.05	0.2
Y	<0.01	<0.01
Yb	<0.01	<0.01
Nd	<0.05	0.5
Fe	<0.01	<0.01
Mg	<0.01	<0.01
Ca	0.03	<0.02
Al	<0.01	<0.01

る硫酸量を加えると激しく反応して溶解する。溶解後、硫酸濃度が0.8モルになるように水で希釈して不溶残渣

を汙別する。汙液にサマリウムの4倍当量に相当する硫酸ナトリウムを添加して60°Cに加温する。生成した白色の硫酸サマリウム複塩は汙別して硫酸ナトリウム溶液で洗浄する。沈殿した複塩にアンモニア水を添加して水酸化サマリウムとしたのち、再び汙過する。この沈殿に塩酸を添加して溶解すると淡黄色の塩化サマリウム溶液が得られる。溶液に計算量のシュウ酸アンモニウムを固体のまま添加し、希アンモニア水でpH4に調整して加温する。シュウ酸塩を汙過して水で洗浄したのち乾燥する。次に900°Cで焼化して酸化サマリウムとする。

スクラップ1kgバッチで操作をくり返した結果では酸化サマリウムの回収率は1-5系および2-17系共に98~100%程度である。使用したスクラップに含まれる成分および定量結果は表1および2に、回収した酸化サマリウムに含まれる不純分の定量結果は表3および4に示した。

3.2 溶媒抽出法

サマリウムの回収効率を高め、共存するプラセオジウ

図5 抽出率と pH との関係

図6-a バッチシミュレーションによる理論段数とサマリウムの抽出率

$V_a = V_o = 50 \text{ mL}$, 有機相 1.0MD2EHFA
ケロシン

図6-b バッチシミュレーションによる理論段数とサマリウムの抽出率

$V_a = V_o = 50 \text{ mL}$, 有機相 1.0MD2EHFA
ケロシン

ムを分離するため D2EHFA を抽出剤とする溶媒抽出法を試みた。スクラップを塩酸で溶解したあと 3 価の鉄を 2 価に還元し不溶残渣を除去したのち抽出する。抽出のための諸条件について検討した。

スクラップに含まれると思われる金属イオンの D2EHFA による抽出を行い、抽出率と pH との関係を図 5 に示した。サマリウムは pH 1 以上で定量的に抽出されるが、この pH では他の金属イオンも抽出される。pH 0.5 付近では 3 価鉄イオン以外の金属は抽出されない。2 価鉄イオンはサマリウムよりも弱酸性から抽出されるので、3 価鉄イオンを還元することによりサマリウムの選択性が高まる。

多段向流抽出によりサマリウムの抽出率、共存イオンとの分離および抽出試薬の効果が高まると考え、バッチシミュレーションにより理論段数と抽出率との関係を図 6 に示した。サマリウム濃度 0.1 モル、塩酸濃度 0.25 モルからなる溶液では理論段数 3 段で 96%、5 段で 99% の抽出率を、サマリウム濃度 0.2 モルとすると 5 段で 69% の抽出率を示す。また塩酸濃度を 0.5 モルにすると、段数の増加にともないサマリウムの抽出率は増加するが、定量的に抽出するためにはさらに段数の増加を必要とする。抽出段数はサマリウムおよび酸濃度に影響される。

逆抽出に必要な段数は抽出と同様バッチシミュレーション 3 段および 5 段で測定した。サマリウムは定量的に逆抽出される。この結果から、逆抽出は 2 段直列で可能

と考えた。直列による逆抽出は 3 モル塩酸を逆抽出液として固定相とし、有機相のみを移動する。有機相の移動回数と逆抽出率との関係は図 7 で示した。直列 2 段で有機相の移動回数 6 回以内での逆抽出率は 99% である。逆抽出平衡後の有機相および水相のサマリウム濃度から計算される分配比の対数値 $\log D$ と移動回数 N との間に、次式で示される実験式が得られた。

$$1 \text{ 段} \quad \log D = 0.217 N - 1.873 \dots (1)$$

図7 2段直列によるサマリウムの逆抽出率と操作回数

$V_a = V_o = 50 \text{ mL}$, 有機相 0.113M Sm, 1.0M D2EHFA
ケロシン
水 相 3.0M HCl 逆抽出液

図8 バッチ式向流抽出装置の概略図

2 段直列 $\log D = 0.205 N - 3.145 \dots (2)$

式(1)と(2)とから計算される逆抽出率と移動回数との関係は図7に実線で、また2段直列による2段目の逆抽出率と移動回数との関係は式(1)と(2)との差から計算して点線で示した。サマリウムの逆抽出率を99%として式(1)と(2)から2段直列で逆抽出槽に濃縮されるサマリウム量は移動回数12回のとき1段目に0.78モル、2段目に0.36モルと計算される。

これらの結果から抽出4段向流、逆抽出2段直列によるバッチ式向流抽出装置を試作し、サマリウムの抽出率、サマリウムとコバルトの混合溶液からのサマリウムの分離およびサマリウムとプラセオジウムとの分離を試みた。抽出装置の概略は図8に、また抽出操作は実験方法にもとづき操作した。サマリウムの抽出率の測定はサマリウム0.1モル、塩酸0.25モル溶液を、あるいはこの溶液にコバルト0.6モルを含む溶液を調整して用いた。それぞれの溶液に対して3回くり返し測定した。

各段でのサマリウムの物質収支は表5に代表例として

表5 バッチ式向流抽出装置による各段の水相有機相のサマリウム量

〔向流抽出〕				
段数	水相の Sm 濃度 (M)	有機相の Sm 濃度 (M)	分配比	抽出率 (%)
1	3.19×10^{-3}	1.21×10^{-2}	3.78	82.53
2	1.12×10^{-2}	3.74×10^{-2}	3.34	80.66
3	3.21×10^{-2}	7.57×10^{-2}	2.36	74.65
4	6.88×10^{-2}	1.12×10^{-1}	1.63	67.09
〔逆抽出〕				
段数	水相の Sm 濃度 (M)	有機相の Sm 濃度 (M)	分配比	抽出率 (%)
1	6.90×10^{-1}	6.09×10^{-2}	8.83×10^{-2}	90.06
2	1.49×10^{-1}	2.17×10^{-3}	1.46×10^{-2}	98.21

[SmCl₃]= 1.0×10^{-1} (M), [HCl]= 2.5×10^{-1} (M), Vo=Va=850 ml

図9 バッチ式向流抽出装置による段数とサマリウム及びプラセオジウムの抽出率

示した。サマリウムと塩酸、あるいはコバルトを含む混合溶液からのサマリウムの抽出率は98.5~100%で移動回数12回目での逆抽出槽に濃縮されたサマリウム濃度は1段目に0.70~0.79モル、2段目に0.11~0.20モルである。また循環使用する有機相中のサマリウム濃度は $1.5 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ モルである。逆抽出1段目のサマリウム濃度が0.5モルに達したとき新しい逆抽出液に交換すると、有機相中のサマリウム濃度は 1.0×10^{-3} モル以下となる。コバルト混合溶液から抽出分離して得た酸化サマリウムに含まれるコバルト量は10 mg/kg 以下である。

サマリウムおよびプラセオジウムと塩酸濃度が異なる溶液からのサマリウムの分離を試みた。サマリウム0.08モル、プラセオジウム0.02モルおよび塩酸0.25モルからなる溶液の抽出率と段数との関係は図9に、各段の物質収支は表6に代表例として示した。サマリウムの抽出率は段数の増加にともない増加し、抽出率は99%である。プラセオジウムの抽出率は1段目31%、2段目44%、3段目41%、4段目24%を示した。同様な現象はサマリウム0.1モル、プラセオジウム0.003モルおよび塩酸0.25モルからなる溶液でも観察された。塩酸濃度0.5モルとしたサマリウム0.1モル、プラセオジウム0.003モル溶液ではサマリウムとプラセオジウムの抽出率は塩酸0.25モル溶液に比べて低下する。表6に示す如く、各段でのサマリウムとプラセオジウムとの分離係数は9~12で、バッチ抽出で得た分離係数10~12にはほぼ等しい⁴⁾。

抽出4段向流抽出によるサマリウムとプラセオジウム

表6 バッチ式向流抽出装置による各段の水相有機相のサマリウム及びプラセオジウム量

〔向流抽出〕									
段数	Sm 濃度 (M)		Sm の分配比	Sm の抽出率(%)	Pr 濃度 (M)		Pr の分配比	Pr の抽出率(%)	分離係数
	水 相	有機相			水 相	有機相			
1	7.73×10^{-3}	3.69×10^{-3}	4.78	82.69	1.17×10^{-2}	6.18×10^{-3}	5.29×10^{-1}	34.59	9.03
2	2.68×10^{-3}	1.21×10^{-2}	4.50	81.18	1.90×10^{-2}	8.83×10^{-3}	4.64×10^{-1}	31.71	9.69
3	9.06×10^{-3}	3.66×10^{-2}	4.04	80.15	2.23×10^{-2}	8.28×10^{-3}	3.72×10^{-1}	27.09	10.87
4	3.37×10^{-2}	8.56×10^{-2}	2.54	71.73	2.28×10^{-2}	4.83×10^{-3}	2.12×10^{-1}	17.47	11.98
〔逆 抽 出〕									
段数	Sm 濃度 (M)		Sm の分配比	Sm の抽出率(%)	Pr 濃度 (M)		Pr の分配比	Pr の抽出率(%)	分離係数
	水 相	有機相			水 相	有機相			
1	6.58×10^{-1}	5.40×10^{-2}	8.21×10^{-2}	92.41	2.79×10^{-2}	1.44×10^{-4}	5.17×10^{-3}	99.49	15.89
2	1.79×10^{-1}	3.98×10^{-4}	2.23×10^{-3}	99.78	1.59×10^{-3}	0.00	—	100	—

〔SmCl₃〕=8.0×10⁻²(M), 〔PrCl₃〕=2.0×10⁻²(M), 〔HCl〕=2.5×10⁻¹(M), V₀=V_a=800(ml)

表7 サマリウム及びプラセオジウム混合溶液の初期濃度と抽出後の濃度との関係

添加濃度 (M)			抽出後の有機相中の濃度(M)		分離係数	回収 Sm 中の Pr 濃度(%)
Sm	Pr	HCl	Sm	Pr		
7.92×10^{-2}	2.02×10^{-2}	0.25	8.56×10^{-2}	4.83×10^{-3}	268	5.34
9.95×10^{-2}	2.96×10^{-3}	0.25	1.41×10^{-1}	4.05×10^{-4}	176	0.35
9.98×10^{-2}	2.99×10^{-3}	0.50	8.26×10^{-2}	3.46×10^{-4}	12	0.42

の分離係数と回収して得た酸化サマリウム中に含まれるプラセオジウム量との関係は表7に示した。サマリウムに対するプラセオジウム濃度が高いほど相互の分離係数は大きく、塩酸濃度の増加は分離係数を低下する。分離係数が大きくても有機相中のプラセオジウム濃度は添加濃度が高いほど大きくなる。また逆抽出槽2段目のプラセオジウム濃度は1段目のそれよりも小さくなる。これは抽出試薬と金属イオンとの安定度の差によると思われる。

図9に見られるように、抽出4段目のプラセオジウムの抽出率が他の段の抽出率より低くなる現象は有機相中のプラセオジウムが注入される水相のサマリウムによって逆抽出される金属交換によるものと考え、プラセオジウム0.1モルを含む有機相をサマリウムおよび塩酸濃度の異なる水溶液で洗浄を試みた。結果は図10に示した。有機相中のプラセオジウムは水相のサマリウム濃度の増加にともない減少し、サマリウムは有機相に抽出される。この交換量は塩酸濃度が低いほど大きくなる。この交換反応による洗浄効果を検討するため、サマリウム0.05モルおよび塩酸0.25モル水溶液を洗浄液としてプラセオジウム0.1モルを含む有機相を洗浄した。洗浄回数と有機相のプラセオジウムおよびサマリウム濃度との関係は図

11に示した。また塩酸0.25モル水溶液のみを洗浄液とした結果を合せて示した。サマリウムを含む洗浄液は塩酸

図10 金属交換によるサマリウムと塩酸濃度の依存性

図11 サマリウム及び塩酸水溶液による洗浄操作回数と有機相中のプラセオジウム濃度との関係

のみを洗浄液とするよりも有機相のプラセオジウムを減少し、洗浄効果が大きい。これは洗浄により抽出反応後の有機相中の遊離抽出剤濃度が減少するためと思われる。プラセオジウム 0.1 モルを含む有機相はサマリウムを含む洗浄液で 4 回洗浄することにより 6×10^{-5} モルまで減少し、サマリウムは有機相へ移動する。

上記の結果から溶媒抽出法によるサマリウムの回収フローシートは図12に示した。このフローシートにもとづきサマリウム25%, プラセオジウム 8%を含むスクラップ

プからサマリウムを回収し、洗浄 1 回で回収酸化サマリウム中のプラセオジウムを 2%以下にすることが可能である。

4. あとがき

永久磁石として使用されている 1-5系, 2-17系 およびプラセオジウムを含むサマリウム・コバルト合金スクラップからサマリウムを回収するため、硫酸サマリウム複塩による沈殿法および溶媒抽出法を適応した。またそれぞれの回収フローシートを提案した。

沈殿法による回収のため、硫酸サマリウムの溶解度、および硫酸サマリウム複塩とシュウ酸サマリウムの沈殿率と硫酸ナトリウム、シュウ酸アンモニウム添加量との関係、シュウ酸サマリウムの熱分析を検討した。スクラップ 1 kg からのサマリウムの回収を行い、酸化サマリウムの回収率は 98~100% で、回収した酸化サマリウムの純度は 98.5%程度である。

溶媒抽出法による回収では抽出試薬 D2EHPA と種々の金属イオンとの抽出挙動、バッチシミュレーションによる理論段数とサマリウムの抽出率および逆抽出率を検討し、抽出 4 段向流、逆抽出 2 段直列によるバッチ式向流抽出装置を試作した。この装置によるサマリウムおよびコバルト混合溶液からのサマリウムの抽出率は 98.5~100% である。逆抽出槽では 3 モル塩酸を逆抽出液としたとき、逆抽出槽 1 段目にサマリウムが 7 倍に濃縮される。不純分として抽出されたプラセオジウムは水相のサマリウムとの交換反応により逆抽出され、サマリウムは有機相へ移動する。この交換反応により回収酸化サマリウムの純度は高まることを確認した。

図12 溶媒抽出法によるサマリウム回収フローシート

文 献

- 1) 越村英雄, 大谷 大, 長嶋清之, 公害 Vol 14, No. 1 (1979) 28.
- 2) 越村英雄, 東京都立工業技術センター報告17. (1988) 77, 18 (1988) 印刷中.
- 3) 越村英雄, 同上. 16 (1987) 115.
- 4) H. Koshimura, S. Yamamoto, Proceeding of Symposium on Solvent Extraction (1983) 115, (1984) 115, (1985) 161, (1987) 227.
- 5) 日本化学会編, 化学便覧(丸善)(1985) 188.
- 6) 塩川二郎, 足立吟也, 希土類元素の化学(化学同人)(1981) 25.
- 7) 田中信行, 杉 晴子訳, 錯形成反応(産業図書)(1965) 302.