論文

希土類磁石材料スクラップのリサイクリング に関する研究*

新 苗 正 和¹ 山 口 潔 人² 石 田 尚 之³
Akskadi Djohari⁴ 中 廣 吉 孝⁵ 若 松 貴 英⁶

Study on Recycling of Rare Earth Magnet Scrap

by Masakazu NIINAE¹, Kiyoto YAMAGUCHI², Naoyuki ISHIDA³, Akskadi DJOHARI⁴,
Yoshitaka NAKAHIRO¹, and Takahide WAKAMATSU¹

1. Faculty of Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606
2. Toyoha Mining Co., Minami-ku, Sapporo 061-23
3. Graduate School of Engineering, Kyoto University
4. Research and Development Centre for Metallurgy (LIPI), Indonesia

The rare earth magnet has a good performance, and the production is increasing year by year. Two types of rare earth magnets are presently made as industrial products. One is a Nd-Fe-B intermetallic compound magnet and the other is a Sm-Co alloy magnet.

Mixed scraps of Nd-Fe-B intermetallic compound and Sm-Co alloy are sometimes produced in the step of production. Therefore, it is desired that the recycling system of mixed rare earth magnet scraps shall be established.

In the present study, the extraction and separation of Nd and Sm by solvent extraction is mainly tested to obtain the fundamental data for the hydrometallurgical treatment of the mixed rare earth magnet scraps. The results obtained in this study are summarized as follows:

- (1) The separation efficiency of Nd and Sm from hydrochloric acid solutions is better than that from sulphuric acid solutions.
- (2) The extractant combinations, EHPNA/TOPO and EHPNA/TOA are favourable to the extraction and separation of Nd and Sm, compared with other extractants tested in this study.
- (3) The hydrometallurgical process of mixed rare earth magnet scraps based on oxidizing roasting, hydrochloric acid leaching, and solvent extraction is proposed.

KEY WORDS: Recycling, Rare Earth Magnet, Scrap, Solvent Extraction, Hydrometallurgical Process

1. 緒 言

1970年代にSm-Co系合金磁石が開発されて以来、1980年代にはNd-Fe-B系金属間化合物磁石が開発され、従来のアルニコ磁石やフェライト磁石より高い磁気性能を有するこれら希土類磁石の生産量は、Sm-Co系合金磁石が実用化されて以来、平均年率20%以上の伸び率を示し、音響機器、医療機器、事務機器、通信機器など、多岐の分野にその利用が広がっている¹⁾。

希土類磁石の製造加工段階で発生する研削、研磨屑で、主として発生する合金粉(グラ粉と称するもの)や不良品、テストピース、割れ品などのメタルスクラップ(端材と称するもの)などのスク

ラップの発生量は、投入原料の20~30%以上におよぶと言われている¹⁾。また、Sm-Co系合金磁石およびNd-Fe-B系金属間化合物磁石の2種類を生産する企業の生産現場では、材料を切り替える際に生産工程をパージングという清掃作業を行わずにそのまま加工する場合がある。したがって、加工屑は両系磁石材料の混合スクラップとなる。混合スクラップのSm, Nd, CoおよびFeの化学組成例を示すと、Sm:7.0%, Nd:13.0%, Co:12.6%およびFe:36.6%となっており、Feの含有量が大きいことが分かる²⁾。両系混合スクラップの処理方法を考える場合、Feによる酸の消費量を減らすために、Nd-Fe-B系磁石材料スクラップの処理と同様に、両系混合スクラップを酸化焙焼し、Feを酸化物にする必要があると考えられる。著者らはこれまでに、Nd-Fe-B系金属間化合物およびSm-Co系合金の酸化焙焼試料の酸浸出を検討し、塩酸または硫酸が両系磁石材料の混合スクラップの浸出に適していることを明らかにしてきた³⁾。

浸出液から金属元素を分離回収する有効な方法として、溶媒抽出法が知られている。溶媒抽出法で使用する抽出剤のなかでも酸性リン酸エステル、特にdi-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA)は、NiとCoの分離、V, U, Feなどの金属元素の

* 1994年4月11日受付 7月6日受理 資源処理学会第91回例会および資源・素材学会平成6年度春季大会にて一部講演

1. 正会員 工博 京都大学助手 工学部資源工学科

2. 豊羽鉦山(株)

3. 学生会員 京都大学大学院生

4. インドネシア科学院冶金研究開発センター

5. 正会員 工博 京都大学助教授 工学部資源工学科

6. 正会員 工博 京都大学教授 工学部資源工学科

キーワード: リサイクリング, 希土類磁石, スクラップ, 溶媒抽出, 湿式プロセス

分離・精製に工業的に利用されており、希土類元素の分離にも以前から使用されてきた。また、ホスホン酸エステル的一种である 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (EHPNA) は, Sm などの中希土類の抽出剤として近年工業的に利用されつつある⁴⁾。

単独の抽出剤では相互分離が困難な, あるいは抽出性の低い金属の抽出・分離性を改善するのに有効な現象として, 種類の異なる 2 つの抽出剤を混合することにより誘起される協同効果 (synergism)⁵⁾ または抽出妨害 (antagonism)⁶⁾ という現象が知られている。希土類元素の抽出あるいは相互分離に対して混合抽出剤を用いて検討した報告は多く^{7)~13)}, なかには Versatic acid 10 (VA10) および EHPNA に tri-n-octylamine (TOA) を混合した混合抽出剤を用いると Nd と Sm の分離・精製効果が高いことを示した報告も見られる¹²⁾。しかし, D2EHPA, EHPNA および VA10 と trioctyl phosphine oxide (TOPO) の混合抽出剤による Nd と Sm の分離性, また, TOPO または TOA を混合した混合抽出剤による Nd と Sm の抽出・分離性を Co, Cu および Fe の存在を考慮して検討した報告は見られない。

そこで本研究では, D2EHPA, EHPNA, VA10 および主として Nd と Sm の分離性を改善することを目的としてそれら抽出剤と TOA または TOPO を混合した抽出剤を用いて, 塩酸および硫酸酸性溶液からの Nd と Sm の抽出分離性を検討し, 塩酸または硫酸浸出のどちらが混合スクラップの処理に適しているかを明らかにし, さらにこれら希土類磁石材料に含まれる金属元素の中で, 含有量の多い Co, Cu および Fe の抽出分離についても検討し, Nd-Fe-B 系金属間化合物および Sm-Co 系合金の磁石材料の混合スクラップのリサイクリングに対する一つの処理フローを提案することを試みた結果について報告する。

2. 実験方法

2・1 溶媒抽出実験

有機相は抽出剤として, di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA, ナカライテスク(株)製), 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (EHPNA, 大八化学(株)製 PC 88 A), Versatic acid 10 (VA10, シェル化学(株)製) をベンゼンで希釈したものおよび D2EHPA と tri-n-octylamine (TOA, 東京化成(株)製), D2EHPA と trioctyl phosphine oxide (TOPO, 北興化学(株)製), EHPNA と TOA, EHPNA と TOPO, VA10 と TOA および VA10 と TOPO の混合物を抽出剤との相互作用が比較的小さいと考えられるベンゼンを用いて希釈したものを使用した。

水相については, Nd および Sm の塩酸酸性および硫酸酸性溶液は, Nd_2O_3 および Sm_2O_3 (以上, 和光純薬(株)製特級) を化学量論的に少過剰の塩酸および硫酸溶液で溶解して調整した。それ以外の金属溶液は, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (以上, ナカライテスク(株)製特級) をそれぞれ $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の塩酸または硫酸溶液で溶解して調整した。ただし, 金属濃度はすべて $0.002\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ である。また, pH の調整は少量の塩酸, 硫酸および水酸化ナトリウムで行った。

抽出操作は, 有機相および水相をそれぞれ 20cm^3 ずつ容量 100cm^3 の共栓三角フラスコに入れ, 30°C 一定に調整した恒温水槽中で 30 分間保持した後, 15 分間振とうし平衡化させた。ただし, 予備実験より, 15 分間の振とうで十分抽出平衡に達していることが分かった。振とう後, 恒温水槽中に 60 分間静置してから所定量の水相を分取し, 平衡水相については直ちに pH を測定した。

2・2 分析

実験に供した水溶液および平衡水相中の Co(II), Cu および Fe (III) 濃度は, 原子吸光分光光度計 (日本ジャーレル・アッシュ(株)製 AA-855) により定量し, Nd および Sm 濃度は pH 4.5~6 においてキシレノールオレンジを指示薬とする EDTA 滴定により定量した。

3. 実験結果および考察

3・1 溶媒抽出実験

3・1・1 D2EHPA, D2EHPA/TOA および D2EHPA/TOPO 混合抽出剤による Nd および Sm の抽出 Fig. 1 に, $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ D2EHPA, $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ D2EHPA/ $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TOA および $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ D2EHPA/ $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TOPO 混合抽出剤による塩酸酸性溶液からの Nd と Sm の抽出率と平衡 pH の関係を示す。また, Table 1 に抽出率が 50 % の場合の平衡 pH (半抽出 pH: pH 0.5) および Nd と Sm の半抽出 pH の差 (ΔpH 0.5) を示す。Fig. 1 および Table 1 から分かるように, D2EHPA 単独および D2EHPA/TOPO 混合抽出剤による Nd と Sm の抽出平衡曲線は互いに非常に接近しており, 特に ΔpH 0.5 の値から見ると, TOPO を添加すると D2EHPA 単独の場合より逆に分離性が悪くなっている。一方, D2EHPA/TOA 混合抽出剤を用いた場合, 前者 2 つに比べて Nd と Sm の抽出平衡曲線は互いに離れており, Nd と Sm の分離性が改善されていることが分かる。また, TOA および TOPO を添加すると Nd および Sm の抽出が D2EHPA 単独の場合よりも中性側で起こり, 抽出が抑制される抽出妨害が起こっていることが分かる。特に TOA の添加による抽出性の抑制が顕著にあらわれている。これは酸性抽出剤である D2EHPA が, 塩基性を示す TOA および TOPO と有機相中で弱い結合をすることが考えられ, その結果 D2EHPA の抽出能力が低下したことが原因と考えられる。また, 参考のために $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ D2EHPA/ $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ tri-n-butyl phosphate (TBP) 混合抽出剤について検討した結果, Nd と Sm の分離性は D2EHPA 単独の場合より悪化 (ΔpH 0.5 = 0.13) した。

次に, 塩酸酸性溶液と同様に, $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ D2EHPA, $0.2\text{mol} \cdot$

Fig. 1 Extraction of Nd and Sm from hydrochloric acid solutions with D2EHPA, D2EHPA/TOA and D2EHPA/TOPO.

Table 1 Values of pH 0.5 and ΔpH 0.5. Aqueous phase: Hydrochloric acid solution

Extractant	pH 0.5		ΔpH 0.5
	Nd	Sm	Nd-Sm
D2EHPA	1.47	1.19	0.28
D2EHPA/TOA	3.91	3.48	0.43
D2EHPA/TOPO	1.79	1.59	0.20

Fig. 2 Extraction of Nd and Sm from sulphuric acid solutions with D2EHPA, D2EHPA/TOA and D2EHPA/TOPO.

dm^{-3} D2EHPA/ $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TOA および $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ D2EHPA/ $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TOPO 混合抽出剤による硫酸酸性溶液からの Nd と Sm の抽出について検討した。その結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 から分かるように、D2EHPA、D2EHPA/TOPO 混合抽出剤を用いた場合と比べて、D2EHPA/TOA 混合抽出剤を使用した場合の方が、Nd と Sm の分離性は良好であるが、いずれの抽出剤系においても塩酸性溶液における Nd と Sm の分離性より劣っている。特に、D2EHPA 単独および D2EHPA/TOPO 混合抽出剤を用いた場合、Nd と Sm の抽出平衡曲線は互いに重なりあっており、両元素の分離は困難である。これは、 SO_4^{2-} の方が Cl^- より Nd および Sm と安定な錯イオンを生成し、両元素の抽出性の差異を小さくすることが原因の一つと考えられる。

3・1・2 EHPNA, EHPNA/TOA および EHPNA/TOPO 混合抽出剤による Nd および Sm の抽出 Fig. 3 に、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ EHPNA、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ EHPNA/ $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TOA および $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ EHPNA/ $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TOPO 混合抽出剤による塩酸性溶液からの Nd と Sm の抽出率と平衡 pH の関係を示す。また、Table 2 に半抽出 pH (pH 0.5) および Nd と Sm の半抽出 pH の差 ($\Delta\text{pH} 0.5$) を示す。Fig. 3 および Table 2 から分かるように、EHPNA 単独で使した場合と比べて、EHPNA/TOA および EHPNA/TOPO 混合抽出剤を用いた場合の方が、Nd と Sm の抽出平衡曲線が互いに離れており、Nd と Sm の分離性が大きく改善されることが分かる。また、 $3\cdot 1\cdot 1$ で検討した D2EHPA/TOA 混合抽出剤による塩酸性溶液からの Nd および Sm の抽出平衡曲線と比較すると、EHPNA/TOA および EHPNA/TOPO 混合抽出剤を使用した場合の方が Nd および Sm の抽出平衡曲線が互いに離れており、Nd と Sm の分離性に優れていることが分かる。また、Fig. 3 または Table 2 の半抽出 pH の値から分かるように、TOA または TOPO を添加すると Nd および Sm の抽出は EHPNA 単独の場合よりも中性側で起こり、抽出が抑制される抽出妨害が起こっていることが分かる。特に TOA の添加による抽出妨害が顕著にあらわれている。その原因としては、先の D2EHPA と TOA または TOPO との混合抽出剤の場合と同じと考えられる。TOA または TOPO を添加することにより Nd および Sm の抽出性が抑制されることから、EHPNA 単独の場合よりも Nd および Sm の逆抽出性が良くなるものと予想される。また、参考のために $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ EHPNA/ $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TBP 混合抽出剤についても検討した結果、EHPNA/TOA および EHPNA/TOPO 混合抽出剤を使用した場合と比べて、Nd と Sm の分離性は良くなかった ($\Delta\text{pH} 0.5 = 0.37$)。次に、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ EHPNA、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ EHPNA/ $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TOA および $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ EHPNA/ $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TOPO 混合抽出剤による硫酸酸性溶液からの Nd と Sm の抽出について検討した。その結果を Fig. 4 および Table 3 に示す。Fig. 4 および Table 3 から分かるように、EHPNA 単独で使した場合に比べて、EHPNA/TOA および EHPNA/TOPO 混合抽出剤を使用した場合の方が Nd と Sm の分離性に改善が見られる。しかし、いずれの抽出剤系においても塩酸性溶液における Nd と Sm の分離性ほどには良い結果は得られなかった。その原因としては、先にも述べたように、 SO_4^{2-} の方が Cl^- より Nd および Sm と安定な錯イオンを生成するためと考えられる。

Fig. 3 Extraction of Nd and Sm from hydrochloric acid solutions with EHPNA, EHPNA/TOA and EHPNA/TOPO.

Table 2 Values of pH 0.5 and $\Delta\text{pH} 0.5$.
Aqueous phase: Hydrochloric acid solution

Extractant	pH 0.5		$\Delta\text{pH} 0.5$
	Nd	Sm	
EHPNA	1.90	1.67	0.23
EHPNA/TOA	3.91	3.37	0.54
EHPNA/TOPO	2.53	2.02	0.51

Fig. 4 Extraction of Nd and Sm from sulphuric acid solutions with EHPNA, EHPNA/TOA and EHPNA/TOPO.

Table 3 Values of pH 0.5 and $\Delta\text{pH} 0.5$.
Aqueous phase: Sulphuric acid solution

Extractant	pH 0.5		$\Delta\text{pH} 0.5$
	Nd	Sm	
EHPNA	2.03	1.79	0.24
EHPNA/TOA	4.10	3.80	0.30
EHPNA/TOPO	2.54	2.22	0.32

よび EHPNA/TOPO 混合抽出剤を用いた場合の方が、Nd と Sm の抽出平衡曲線が互いに離れており、Nd と Sm の分離性が大きく改善されることが分かる。また、 $3\cdot 1\cdot 1$ で検討した D2EHPA/TOA 混合抽出剤による塩酸性溶液からの Nd および Sm の抽出平衡曲線と比較すると、EHPNA/TOA および EHPNA/TOPO 混合抽出剤を使用した場合の方が Nd および Sm の抽出平衡曲線が互いに離れており、Nd と Sm の分離性に優れていることが分かる。また、Fig. 3 または Table 2 の半抽出 pH の値から分かるように、TOA または TOPO を添加すると Nd および Sm の抽出は EHPNA 単独の場合よりも中性側で起こり、抽出が抑制される抽出妨害が起こっていることが分かる。特に TOA の添加による抽出妨害が顕著にあらわれている。その原因としては、先の D2EHPA と TOA または TOPO との混合抽出剤の場合と同じと考えられる。TOA または TOPO を添加することにより Nd および Sm の抽出性が抑制されることから、EHPNA 単独の場合よりも Nd および Sm の逆抽出性が良くなるものと予想される。また、参考のために $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ EHPNA/ $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TBP 混合抽出剤についても検討した結果、EHPNA/TOA および EHPNA/TOPO 混合抽出剤を使用した場合と比べて、Nd と Sm の分離性は良くなかった ($\Delta\text{pH} 0.5 = 0.37$)。次に、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ EHPNA、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ EHPNA/ $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TOA および $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ EHPNA/ $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TOPO 混合抽出剤による硫酸酸性溶液からの Nd と Sm の抽出について検討した。その結果を Fig. 4 および Table 3 に示す。Fig. 4 および Table 3 から分かるように、EHPNA 単独で使した場合に比べて、EHPNA/TOA および EHPNA/TOPO 混合抽出剤を使用した場合の方が Nd と Sm の分離性に改善が見られる。しかし、いずれの抽出剤系においても塩酸性溶液における Nd と Sm の分離性ほどには良い結果は得られなかった。その原因としては、先にも述べたように、 SO_4^{2-} の方が Cl^- より Nd および Sm と安定な錯イオンを生成するためと考えられる。

3・1・3 VA10, VA10/TOA および VA10/TOPO 混合抽出剤による Nd および Sm の抽出 これまでの検討より、Nd と Sm の抽出分離には、硫酸酸性溶液よりも塩酸性溶液の方が適当

Fig. 5 Extraction of Nd and Sm from hydrochloric acid solutions with VA10, VA10/TOA and VA10/TOPO.

と考えられた。そこでさらに、最近希土類元素の分離について検討が進められている VA10 を用いて、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ VA10 単独、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ VA10/ $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TOA および $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ VA10/ $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TOPO 混合抽出剤による塩酸性溶液からの Nd と Sm の抽出について検討を行った。その結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 から分かるように、Nd と Sm の抽出曲線が非常に接近しており、VA10 単独 ($\Delta\text{pH} 0.5 = 0.03$)、VA10/TOA ($\Delta\text{pH} 0.5 = 0.10$) および VA10/TOPO 混合抽出剤 ($\Delta\text{pH} 0.5 = 0.25$) のいずれも EHPNA/TOA および EHPNA/TOPO 混合抽出剤と比べて Nd と Sm の分離性は良くなかった。

以上これまでの検討より、Nd と Sm の分離に関しては、硫酸酸性溶液よりも塩酸性溶液の方が好ましく、抽出剤としては、EHPNA/TOA または EHPNA/TOPO 混合抽出剤が適当と考えられる。このことは、Nd と Sm の分離を EHPNA/TOA または EHPNA/TOPO 混合抽出剤で行う場合、浸出工程においては、硫酸浸出よりも塩酸浸出の方が適していることを示している。

3・1・4 EHPNA/TOA および EHPNA/TOPO 混合抽出剤による塩酸性溶液からの Nd と Sm の抽出分離に与える混合比および抽出温度の影響 Nd と Sm の抽出分離には、EHPNA と TOA および TOPO との混合比 ($([\text{TOA}] \text{ or } [\text{TOPO}]) / [\text{EHPNA}]$) が大きく影響することが考えられる。そこで、Nd と Sm の分離性に与える混合比の影響について検討を行った。Fig. 6 に EHPNA/TOA および EHPNA/TOPO 混合抽出剤の混合比を変化させた時の Nd と Sm の半抽出 pH の差を示す。Fig. 6 から、どちらの混合抽出剤を用いた場合も、混合比 1 当たりで最も Nd と

Fig. 6 Effect of mixing ratios of EHPNA and TOA, and EHPNA and TOPO on the separation efficiency of Nd and Sm. $[\text{EHPNA}] : 0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

Fig. 7 Extraction of Nd and Sm from hydrochloric acid solutions with EHPNA/TOA and EHPNA/TOPO at 50°C .

Sm の分離性が良い。したがって、混合比を 1 程度に調整して使用することが好ましい。

実際の製錬プラントでは、高温を必要とする浸出工程から溶媒抽出工程に移行する際、その処理工程の一連の流れの関係で、浸出溶液が十分に冷えないで比較的高い温度のまま溶媒抽出工程に移行することがしばしば見られる。抽出温度が金属元素の抽出性や分離性に影響を与えることは明らかであり、したがって、抽出温度が Nd と Sm の分離性に与える影響について検討することは重要である。Fig. 7 に、抽出温度 50°C における、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ EHPNA/ $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TOA および $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ EHPNA/ $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TOPO 混合抽出剤による塩酸性溶液からの Nd と Sm の抽出平衡曲線を示す。Fig. 3 および Fig. 7 から分かるように、抽出温度 50°C では、抽出温度 30°C の時よりどちらの混合抽出剤でも Nd と Sm の抽出曲線が接近し、両元素の分離性は悪くなる。したがって、抽出温度は室温程度まで下げることが好ましいと言える。

3・1・5 EHPNA による塩酸性溶液からの各金属元素の抽出 Fig. 8 に EHPNA 単独による Co(II), Cu, Fe(III), Nd および Sm の抽出平衡曲線を示す。Co は空气中で 900°C 以上の温度では CoO が安定であり、また 900°C 以下では Co_3O_4 が安定であると報告されている¹⁴⁾。また、著者らは Sm-Co 系合金を 700°C 、8 時間の条件で空气中で酸化焙焼した試料について X 線回折をし、 Co_3O_4 と一部 CoO が存在することを確認している³⁾。これらのことから、Sm-Co 系合金および Nd-Fe-B 系金属間化合物の磁石材料の混合スクラップを空气中で酸化焙焼した場合、Co が Co_3O_4 の形で存在することが十分に考えられ、したがってそれらを酸浸出した場合、浸出液中に Co(III) が存在する可能性があるが、酸性水溶液中では Co(II) が安定であるので、本実験では Co(II) の抽出についてのみ検討した。

Fig. 8 Extraction of Co(II), Cu, Fe(III), Nd and Sm from hydrochloric acid solutions with EHPNA.

Fig. 8 から分かるように、強酸性側で Fe (III) を他金属と分離することが可能であることが分かる。D2EHPA 単独について同様に検討した結果、Fe (III) と Sm の抽出平衡曲線が非常に接近しており、EHPNA と比べて両者の分離が困難であった。ただし、EHPNA で抽出した Fe (III) を逆抽出する場合、 $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 程度の強塩酸で逆抽出は可能であるが、有機相中の Fe (III) を Fe (II) に還元し、逆抽出性を改善するなどの工夫も必要と考えられる。また、EHPNA 単独による Cu と Co (II) の抽出平衡曲線が接近しており、Cu の抽出には適当でないことが分かる。先の 3・1・

2 で示した Fig. 3 と Fig. 8 を比較検討すると、EHPNA/TOPO 混合抽出剤で Sm を Nd と抽出分離した後、Cu および Co (II) の影響を受けずに EHPNA により Nd を抽出することが可能である。一方、EHPNA/TOA 混合抽出剤で Sm を抽出した後、Cu および Co (II) の影響を受けずに EHPNA で Nd を抽出するには、再度酸性側に戻す必要があり好ましくない。

Cu の抽出分離に関しては、Cu を効率良く抽出する抽出剤として、例えば VA9 や 10 が知られており¹⁵⁾¹⁶⁾、これら抽出剤を用いれば、pH 4～5 で Cu を簡単に Co (II) と分離して回収できる。ま

Fig. 9 Flowsheet for the hydrometallurgical process of mixed rare earth magnet scraps.

た、Co (II) の抽出に関しては、Fig. 8 から分かるように、EHPNA を用いることにより簡単に抽出できることが分かる。また、D2EHPA を用いても簡単に Co (II) を抽出できることを実験で確認しているが、本研究から Nd と Sm の抽出に EHPNA/TOPO 混合抽出剤および EHPNA の使用が、また、Fe (III) の抽出には EHPNA の使用が適していると考えられることから、抽出剤の統一性という観点からすると Co の抽出には EHPNA が好ましいと考えられる。

3・2 希土類磁石材料混合スクラップの処理フロー

本報および前報³⁾の検討結果より、次のような希土類磁石材料混合スクラップからの金属の分離システムが考えられる。

まず希土類磁石材料混合スクラップを粉砕し、次に、スクラップ中の Fe による酸の消費を低減するために空気雰囲気中において約 700℃ 以上で酸化焙焼し、主として Nd-Fe-B 系磁石材料スクラップ中の Fe を Fe_2O_3 (一部は NdFeO_3 になる) にする。酸化焙焼産物が凝集などにより塊状になっている場合には、再度粉砕工程を設ける。酸化焙焼したスクラップの浸出には塩酸または硫酸が適当と考えられるが、次に続く溶媒抽出工程での Nd と Sm の抽出分離において塩酸酸性溶液からの Nd と Sm の分離の方が容易であることから塩酸浸出法を採用する。塩酸で浸出した浸出液からの各金属元素の分離については、まず pH 0.5 付近の強酸性領域で EHPNA により Fe (III) を抽出し、次に、EHPNA/TOPO 混合抽出剤により Sm、続いて EHPNA により Nd をそれぞれ抽出分離する。ただし、EHPNA/TOPO 混合抽出剤の混合比は 1 程度が、また、抽出温度は室温程度にまで下がっていることが好ましい。次に、pH 4～5 で VA 9 や 10 などにより Cu を抽出した後、最後に EHPNA により Co を抽出することにより浸出液からの各金属元素の分離は可能である。また、抽出された各金属は、塩酸溶液により逆抽出されることになる。Fig. 9 に、希土類磁石材料混合スクラップの処理フローを示す。

4. 結 言

Nd-Fe-B 系金属間化合物および Sm-Co 系合金磁石材料の混合スクラップの処理に関する基礎資料を得ることを目的として、塩酸および硫酸酸性溶液からの溶媒抽出法による Nd と Sm の抽出分離性について主として検討し、以下の結果を得た。

(1) Nd と Sm の抽出分離性において、塩酸酸性溶液の方が硫酸

酸性溶液よりも良好な結果を示す。したがって、浸出には塩酸浸出法が適していると考えられる。また、Nd と Sm の抽出分離には、EHPNA/TOA または EHPNA/TOPO 混合抽出剤が適当と考えられる。EHPNA/TOPO 混合抽出剤を用いる場合、Sm を抽出した後、Cu および Co (II) の影響を受けずに EHPNA で Nd を抽出することができるが、Sm の抽出に EHPNA/TOA 混合抽出剤を用いる場合、Sm の抽出後、Cu および Co (II) の影響を受けずに Nd を EHPNA で抽出するには酸性側に戻す必要があり適当とは言えない。

(2) 酸化焙焼・塩酸浸出-溶媒抽出法による希土類磁石材料混合スクラップの処理フローを提案した。

謝 辞 本研究の一部は、平成 3・4 年度文部省科学研究費補助金 (一般研究 (C), No. 03650517) の補助を受けたことを明記する。

引 用 文 献

- 1) 大町良治・後藤高士：資源処理技術，Vol. 38, p.138-143, (1991)
- 2) 韋 悦周・佐藤修彰・南條道夫：選研集報，Vol. 44, p.153-166, (1988)
- 3) 新苗正和・山口潔人・中廣吉孝・若松貴英：資源と素材，Vol. 110, p.337-342, (1994)
- 4) 井上勝利・藤野 修・有田浩司：日本鉱業会誌，Vol. 102, p.491-494, (1986)
- 5) Brown, K. B., Coleman, C. F., Crouse, D. C. and Ryan, A. D.: USEAC Report ORNL-2346, (1957)
- 6) 田中元治：溶媒抽出の化学，p.136, (1977)，共立出版
- 7) Dukov, I. L. and Genov, L. C.: Solv. Extr. Ion Exch., Vol. 4, p.95-108, (1986)
- 8) Dukov, I. L. and Genov, L. C.: Solv. Extr. Ion Exch., Vol. 4, p.999-1008, (1986)
- 9) Dukov, I. L. and Genov, L. C.: Solv. Extr. Ion Exch., Vol. 5, p.977-987, (1987)
- 10) Favaro, D. I. T. and Atalla, L. T.: J. Radioanal. Nucl. Chem., Vol. 111, p.81-94, (1987)
- 11) 芝田準次・佐野 誠・大森浩志・西村山治：日本金属学会誌，Vol. 51, p.749-754, (1987)
- 12) 高橋信夫・浅野 聡：日本金属学会誌，Vol. 55, p.1331-1337, (1991)
- 13) 高橋信夫・浅野 聡：日本金属学会誌，Vol. 55, p.1338-1344, (1991)
- 14) Vu, C., Han, K. H. and Lawson, F.: Hydrometallurgy, Vol. 6, p.75-87, (1980)
- 15) Ritey, G. M. and Ashbrook, A. W.: Solvent Extraction Part I, p.112, (1984), Elsevier (Amsterdam)
- 16) ジェル化学(株)技術資料：パーサチック 10 合成酸，p. 8