炭素熱還元法による希土類磁石スラッジのリサイクル技術

Technology for Recycling Rare Earth Magnet Sludge by Carbothermal Reduction

星 裕之*	宮本 雄*	古澤 克佳*
Hiroyuki Hoshi	Yu Miyamoto	Katsuyoshi Furusawa

R-Fe-B 系永久磁石 (R は Nd, Pr, Dy など)の製造工程で発生するスラッジから有価な希土類元 素を分離することを目的として、炭素熱還元法の応用を検討した。スラッジ中の希土類元素とホウ 素が完全に酸化する酸素量となるようにスラッジの酸素濃度を調整し、炭素の存在下でスラグと銑 鉄の融点以上に加熱することによって、鉄を主成分とする銑鉄と希土類元素とホウ素を主成分とす るスラグに分離することができた。スラグの融点はスラッジのホウ素濃度に依存し、ホウ素濃度が高 くなると銑鉄とスラグに分離する温度が低下した。還元剤としてカーボンブラックを使用し、スラグ の回収工程の適正化を行うことにより希土類元素の 99% をスラッジから分離することができた。

Carbothermal reduction methods to separate valuable rare earth elements from sludge generated from the manufacturing process of R-Fe-B magnets, where R is Nd, Pr, Dy etc., have been tested. Controlling oxygen concentration to oxidize rare earth elements and boron, heating more than melting points of slag and pig iron, samples separated into slag mainly contain rare earth elements and boron, and pig iron mainly contains iron and carbon. The melting point of slag depends on boron concentration, and the temperature at which samples separate into slag and pig iron dropped when the boron concentration was raised. Ninety nine percent of rare earth elements are recovered by using carbon black as a reductant and adjusting the recovering process.

● Key Word:希土類磁石,リサイクル,炭素熱還元

R&D Stage : Development

1. 緒 言

R-Fe-B系永久磁石(RはNd, Pr, Dyなど, Feは鉄, Bはホウ素)は優れた磁気特性を有しており,自動車や産 業用機械,電子機器などさまざまな分野で使用されている。 その使用量は電気自動車や省エネルギー電化製品の普及に 伴って増加する傾向にある。R-Fe-B系永久磁石は粉砕, 焼結,熱処理,加工,表面処理の工程を経て製造される。 焼結や熱処理を行うと形状が変化するため加工による修正 が必要となるが,その際に発生する加工粉(以降「スラッジ」 と表記)の量は磁石の小型化や生産量の増加によって増大 する傾向にある。R-Fe-B系永久磁石に使用される希土類 元素は鉄などに比べて埋蔵量が少なく,産地が一部の地域 に限定されているため、長期的な安定供給が懸念されてい る。製造工程において発生するスラッジや使用済み製品に は有価な希土類元素が含まれており、しばしば天然鉱山に 対して工場鉱山、都市鉱山と表現される。これらを廃棄せ ず、そこに含まれる希土類元素を回収して再利用すること は、限られた資源を有効に活用し、資源循環型の社会を形 成する上で重要な課題である。

R-Fe-B系永久磁石から希土類元素を回収する方法とし ては、pH (potential hydrogen)による希土類元素と鉄の 酸への溶解度の差を利用して抽出し¹⁾,得られた希土類元 素の抽出液にシュウ酸塩や炭酸塩などを加えて生成する沈 殿を回収する方法²⁾が行われている。R-Fe-B系永久磁石 の成分の約7割は鉄であり、希土類元素と同時に鉄を溶解

*

するため、回収した希土類元素の酸化物中には鉄が混入し やすい。そこで、酸溶解前に磁石を一旦酸化することで、 鉄を酸に溶解しにくい状態にし、溶解しやすい希土類元素 のみを抽出する方法^{3).4)}が行われている。これによって回 収物への鉄の混入を低減させることが可能となるが、酸化 鉄に取り囲まれた希土類元素が一部溶出しないため、希土 類元素の収率は低下する。また、残渣の酸化鉄には希土類 元素などが不純物として含まれるため用途が限定され、そ のほとんどが廃棄物として処理されている。

このような背景の中で,酸やアルカリを使用しない乾式 法によって R-Fe-B 系永久磁石から希土類元素を回収する 方法が注目されている。たとえば,溶融したマグネシウム や酸化ホウ素を用いて希土類元素を抽出する方法^{5)~9)}や, テルミット反応を利用する方法¹⁰⁾などが報告されている が,いずれも未だ研究段階である。著者らは直接還元鉄の 製造に使用されている炭素熱還元法を磁石のスラッジに応 用することによって,希土類元素を分離できることを見出 した¹¹⁾。すなわち,酸化した R-Fe-B 系永久磁石の加工粉 を鉄鉱石に見立てて,炭素とともに加熱することによって 酸化鉄を還元し,希土類元素をスラグ(酸化物)として回 収できることを確認した。本報ではその技術の詳細につい て報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

本研究では試料として R-Fe-B 系永久磁石原料の粉末 (試料 A)および工場において発生したスラッジ(試料 B~ D)を使用した。**表1**にこれらの試料に含まれる主な元素 の組成分析結果を示す。スラッジは極めて活性であるので、 発火防止のため水中に保管することで表面を強制的に酸化 させている。試料 B は水中に保管したスラッジをろ過し、 423Kに加熱したホットプレート上で1.4×10⁴ s 間乾燥した 後、着火して大気中で燃焼させた試料、試料Cおよび試料 D はロータリーキルンを用いて 973 ~ 1,073 K で燃焼させ た試料である。これらのスラッジの平均粒径はおよそ 1.0 ×10⁻⁵ m であった。磁石粉末は 5.0×10⁻⁴ m 未満になるよ う調整して使用した。

表1 本研究で使用した試料の主成分

Table 1 Concentration of main elements in samples used in this paper (Unit: mass %)

	Fe	Nd	Pr	Dy	В	0	Others
Sample A	65.3	22.8	0.1	8.6	0.93	<0.1	2.27
Sample B	53.1	18.6	4.8	3.6	0.76	16.3	2.78
Sample C	49.9	15.8	4.3	3.4	0.72	21.8	4.08
Sample D	50.3	15.2	4.4	3.8	0.78	-	25.52

-: Unmeasured

2.2 酸素およびホウ素濃度の調整

酸素濃度が炭素熱還元処理に及ぼす影響を調べるため, 試料Aを大気中,473~1,173 Kで3.6×10³ s間処理し,質 量比で 1.1 ~ 25.9% (以下 mass% と示す)の間で酸素濃度 を調整した。使用した装置は小糸工業(株)製電気炉(型式: KPD-31N)である。昇温速度は 1.7×10⁻¹ K/sとし, 熱処 理後は炉内で冷却した。

試料Bについては必要に応じて以下に示す方法により ホウ素濃度を調整した¹²⁾。298~373 Kに加熱した5.0× $10^3 \mod/m^3 O$ 水酸化ナトリウム(関東化学(株)製,特級) 水溶液 $3.0 \times 10^{-4} m^3$ に試料Bを $1.0 \times 10^{-2} \sim 5.0 \times 10^{-2}$ kg 浸 漬し,攪拌機を用いて2.5 回/sの撹拌を行いながら2.9× 10^4 s保持した。処理後は試料をろ過し, $9.0 \times 10^{-4} m^3 O$ 純水を用いて洗浄した後,再度ろ過を行い,洗浄水のpH が中性になったのを確認した後,乾燥した。この方法によ りホウ素濃度を $0.26 \sim 0.76$ mass%の間で調整することが できた。さらにホウ素濃度が低い試料を作製するため,燃 焼前の試料Bを 1.5×10^{-2} kg 秤量し, $5.0 \times 10^3 \mod/m^3 O$ 水酸化ナトリウム水溶液 $3.0 \times 10^{-4} m^3$ に293 Kで投入し た後,373 Kに加熱して 1.8×10^4 s保持し,ろ過,洗浄後, 乾燥を行った。こうして得られた試料のホウ素濃度は0.05mass% であった。

2.3 炭素熱還元処理方法

炭素熱還元処理には、酸化処理を施した試料A、試料B、 ホウ素濃度を調整した試料 B, 試料 C および試料Dを使用 した。これらの試料に還元剤を混合して黒鉛るつぼに収容 し、8.3×10⁻⁵ m³/sのアルゴン流気の下、1.323~1.873 K で 3.6×10³ ~ 4.3×10⁴ s 間加熱した。還元剤には石油コー クス (ダイネン(株)製Rコークス) およびカーボンブラック (東海カーボン(株)製シーストSO)を使用した。本研究で は還元剤を混合しない実験も行ったが、その場合は黒鉛る つぼを還元剤として使用した。黒鉛るつぼは東海カーボン (株) 製 (内径 2.5×10⁻² m, 深さ1.0×10⁻² m) および東洋 炭素 (株) 製 (内径 5.0×10⁻² m, 深さ 5.0×10⁻² m) のもの を使用した。昇温速度は 1.7×10⁻¹ K/s とし,熱処理後は 333 Kまで炉冷した。使用した炉は 1,773 K 以下の場合は 光洋サーモシステム(株)製高温雰囲気ボックス炉(型式: KBF-624N1, 発熱体:二ケイ化モリブデン, 熱電対:B), 1,873 K の場合は(株)広築製ホットプレス炉(型式:AFP, 発熱体:グラファイト,熱電対:B)である。処理後はるつ ぼを破砕して回収物を取り出し、各種分析を行った。

2.4 分析方法

ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, (株)島津製作所製 ICPV-1017), SEM-EDX (Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray spectrometry, (株)日立製作所製 S-2150) および EPMA (Electron Probe MicroAnalyser, (株)島津製作所製, EPMA-1610) による組成分析を行っ た。炭素および酸素濃度に関してはガス分析((株)堀場製 作所製 EMIA-820 および EMGA-550W)も行った。また, X線回折((株)リガク製 RINT2400) による結晶構造の解析 も行った。

3. 結果

3.1 酸素濃度の影響

本研究ではスラッジ中の酸化鉄を炭素により熱還元し, 希土類元素をスラグとして回収することを目的としてい る。そのためには試料を予め酸化しておく必要がある。そ こで,酸素濃度がスラグの分離に及ぼす影響を調べるため, 酸素濃度を調節した試料Aを 5.0×10⁻³ kg 秤量して黒鉛る つぼに収容し、1,723 K で 3.6×10³ s の炭素熱還元処理を 行った。その結果を図1(a) ~ (e) に示す。ここでは黒鉛 るつぼを還元剤として使用した。酸素濃度が3.4 mass% 以下の試料では、炭素熱還元処理によって色調の変化があ るものの大きな外観の変化は認められなかった。一方、酸 素濃度が 9.3 mass% 以上の試料 (図 1(d) および (e)) では, 炭素熱還元処理によって金属光沢をもつ部分(生成物A) と紫色の部分(生成物 B)に分離した。各酸素濃度におけ る生成物AのEDX分析結果および生成物BのEPMA分析 結果を表2に示す。生成物Aは鉄と炭素からなり、製鉄 における銑鉄に相当すると考えられる。一方, 生成物 B は希土類元素と酸素を多く含有しており、スラグに相当す ると考えられる。これらの生成物は炭素熱還元処理前の酸 素濃度には依存せず、ほぼ同じ組成を示した。

表1に示す成分元素において,希土類元素,ホウ素,鉄の順に酸化すると仮定すると,磁石粉末中の希土類元素



- 図 1 酸化処理した試料 A ((a) ~ (e)) および試料 B (f) の炭素熱還 元処理後の外観 (a) <0.1 mass% (b) 1.1 mass% (c) 3.4 mass% (d) 9.3 mass% (e) 25.9 mass%
- Fig. 1 Appearance of oxidized sample A ((a) \sim (e)) and sample B (f) after carbothermal reduction (a) <0.1 mass% (b) 1.1 mass% (c) 3.4 mass% (d) 9.3 mass% (e) 25.9 mass%
- 表 2 酸化処理した試料 Aを炭素熱還元処理してできた生成物A およびBの組成

Table 2 Composition of product A and product B from oxidized sample A made by carbothermal reduction

(Unit: mass %)										
	Oxygen content	Composition of product materials								
	in oxidized sample A	Fe	Nd	Pr	Dy	В	0	С		
Product A	9.3	97.5	_	_	-	_	_	2.5		
	25.9	97.4	_	-	_	—	—	2.6		
Product B	9.3	—	50.6	_	21.2	0.8	26.6	—		
	25.9	_	54.1	_	17.8	0.7	26.1	—		

とホウ素が3価の酸化物を形成する場合の酸素濃度は 6.7 mass%と計算できる。この値は、図1において炭素熱 還元処理後に異なる形態を示した境界の酸素濃度3.4~ 9.3 mass%に位置しており、試料中の希土類元素とホウ素 が酸化するのに必要な酸素があれば、炭素熱還元処理に よって銑鉄とスラグに分離できるものと考えられる。

図1(f)は試料Bを炭素熱還元処理した後の試料外観で あり、金属光沢をもつ部分(生成物A)と緑色の部分(生成 物B)に分離した。表3は生成物のICP分析およびガス分 析の結果である。生成物Aの主成分は鉄と炭素であり、そ のほかにコバルトと銅を含有していたことから、銑鉄に相 当すると考えられる。一方、生成物Bの主成分は希土類元 素とホウ素、酸素であり、そのほかにアルミニウム、ケイ 素を含有していた。したがって、スラグであると考えられ る。図1(d)および(e)と異なってスラグは緑色であるが、 これはプラセオジム濃度の違いに起因するものと思われ る。表1より、試料Bに含まれる希土類元素とホウ素が 酸化した場合の酸素濃度は6.1 mass%と計算することが できる。燃焼のみで酸素濃度は16.3 mass%となり十分な 酸素を含有しているため、炭素熱還元処理によって銑鉄と スラグに分離したものと考えられる。

表 3 試料 B から生成した銑鉄とスラグの組成分析結果 Table 3 Composition of pig iron and slag made from sample B (Unit: mass %)

	Fe	Nd	Pr	Dy	В	AI	Co	Cu	Si	С
Product A	93.2	—	_	-	_	—	1.3	0.2	_	4.3
Product B	—	53.4	14.0	10.3	2.2	0.5	—		0.3	—

次に, 微量元素の挙動について熱力学的な考察を行った。 図2に酸化反応に伴う標準ギブズ自由エネルギー変化と 温度の関係を示す¹³⁾。952~1,728 K では

$$Nd < Al < Si < B < C < Fe < Co < Cu$$
(1)



図 2 酸化反応に伴う標準ギブズ自由エネルギー変化 Fig. 2 Standard Gibbs free energy change with oxidizing

3.2 処理温度とホウ素濃度の影響

図3はホウ素濃度が0.05~0.76 mass%となるように調整した試料Bを5.0×10⁻³ kgずつ秤量して黒鉛るつぼに 収容し、1.623~1.873Kで3.6×10³sの炭素熱還元処理を 行った結果である。ここでは黒鉛るつぼを還元剤として使 用した。目視により銑鉄とスラグに分離した条件を○,分 離しなかった条件を×で示している。ホウ素濃度が0.76 mass%(未調整の試料B)の場合は、1.673K以上で銑鉄と スラグに分離したが、ホウ素濃度が低くなると銑鉄とスラ グに分離する温度は上昇し、0.27 mass%では1.873Kま で熱処理温度を上げても銑鉄とスラグに分離しなかった。



図3 ホウ素濃度と温度が銑鉄とスラグへの分離に及ぼす影響 Fig.3 Influence of boron content and thermal treatment temperature on the separation of pig iron and slag

図2より、酸化鉄が炭素によって還元される温度は952 K以上と予測されるが、図3において銑鉄とスラグに分 離する温度はこの温度よりも高かった。その原因は、銑鉄 とスラグの融点によって説明することができる。銑鉄の主 成分は表3に示すように鉄と炭素である。図4(a)にFe-C (鉄-炭素)二元系状態図¹⁴⁾を示す。鉄は加炭によって融 点が低下し、4.25 mass%の炭素濃度で融点は1.427 Kとな る。一方、スラグの主成分は希土類元素とホウ素、および 酸素である。図4(b)にNd₂O₃-B₂O₃(酸化ネオジム-酸化 ホウ素) 二元系状態図¹⁵⁾を示す。Nd₂O₃の融点はおよそ 2.473 Kであるが、B2O3と複合酸化物を形成することに よって1,508 Kまで低下する。これは、図3においてホウ 素濃度が高くなるほどスラグと銑鉄に分離する温度が低く なる傾向とよく一致する。スラグと銑鉄が溶融することに よって物質移動が容易になり、スラグと銑鉄の2体に分離 したものと考えられる。



図 4 状態図 (a) Fe-C (b) Nd₂O₃-B₂O₃ Fig.4 Phase diagrams (a) Fe-C (b) Nd₂O₃-B₂O₃

3.3 還元剤の選定

黒鉛るつぼを還元剤として使用する場合,連続して処理 を行うと消耗して,るつぼとして機能しなくなる。そこで, 還元剤として炭素粉末を試料に混合することによって,る つぼの消耗防止を試みた。炭素粉末の種類によってはカル シウムやケイ素などの灰分を含有するが,これらは炭素熱 還元処理によって還元されることなくスラグに取り込まれ る。したがって,還元剤としては灰分の少ない炭素粉末を 選定する必要がある。そこで,本研究では,灰分が5%未 満の石油コークス粉末,および0.2%未満のカーボンブ ラックの添加を検討した。図5は5.0×10⁻² kgの試料 C に対して還元剤の比率を変えて混合し,黒鉛るつぼに収容 して1,323 Kで4.3×10⁴ sの炭素熱還元処理を行ったとき の,還元剤の添加比と重量減少率の関係を示している。こ こで,重量減少はたとえば酸化鉄を Fe₃O₄ とした場合,

$$\begin{aligned} & \operatorname{Fe_3O_4+4C} \to \operatorname{3Fe+4CO} & (2-1) \\ & \operatorname{Fe_3O_4+2C} \to \operatorname{3Fe+2CO_2} & (2-2) \end{aligned}$$

で表される酸化鉄の還元反応の際に発生する一酸化炭素 (CO)や二酸化炭素(CO₂)の脱ガスに起因する。重量減少 率を比較することによって還元反応の進行の割合を推測す ることができる。なお、ここでは重量減少率は試料Cの 初期重量に対する全試料の重量変化の割合として算出し た。還元剤の種類によらず8%以上の添加によって重量減 少率は飽和し、およそ23%となった。**表1**に示す試料の 構成元素において,式(1)に示す順に酸化すると仮定する と,希土類元素,アルミニウム,ホウ素は完全に酸化して おり,鉄は75.6%が酸化していると計算される。このとき, 21.8%の酸素濃度のうち16.2%が鉄と結合していると推測 される。式(2)の反応にしたがって一酸化炭素が発生する 場合は28.3%,二酸化炭素が発生する場合は22.3%の重量 減少が見込まれ,図5の飽和値は後者とよく一致する。



図5 炭材添加比と炭素熱還元後の重量減少率の関係

Fig. 5 Relation between additive ratio of carbon and weight decrease ratio after carbothermal reduction

図6は図5において炭素熱還元処理を行った各試料の X線回折結果である。どちらの還元剤を使用した場合も, 添加量が4%以下ではNdFeO3(酸化鉄ネオジム)や Fe₃O₄, FeOのピークが認められ酸化鉄の還元は不十分で あった。8%以上添加することによってこれらのピークは 消え,図1(f)において生成したスラグと同じピークが認 められた。したがって,8%の還元剤の添加でスラッジ中 の酸化鉄を完全に還元できると考えられる。

本研究では磁石の製造工程で発生する加工屑として試料 Cを用いたが、燃焼によって酸化を行う場合、試料の酸素 濃度は必ずしも一定とはならない。したがって、燃焼した 試料に適用する場合は、酸素濃度のバラツキを考慮して還 元剤を過剰に添加しておくことが望ましい。図7は30× 10⁻³ kgの試料Cに対して還元剤を8~24% 混合して黒 鉛るつぼに収容し、1,723 Kで3.6×10³ sの炭素熱還元処 理を行った後の試料外観である。還元剤として石油コーク スを使用した場合は、12%の添加までは銑鉄とスラグに 分離したが、16% 以上添加した場合は分離しなかった。 一方、カーボンブラックを使用した場合は生成物が微小化 したものの24% まで添加しても銑鉄とスラグに分離した。

カーボンブラックは $3.0 \times 10^{-9} \sim 5.0 \times 10^{-7}$ m と微細な粒 子であるが、取り扱いやすくするため直径 $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ m の粒状 (ビード形状) として販売されている。そ こで、カーボンブラックの粒径が炭素熱還元処理による銑 鉄とスラグへの分離に及ぼす影響を調べるため、カーボン ブラックの粒径を 1.3×10^{-4} m 未満、 $1.3 \times 10^{-4} \sim 3.0 \times 10^{-4}$ m、 $3.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-4}$ m、 $5.0 \times 10^{-4} \sim 7.0 \times 10^{-4}$ m、 7.0×10^{-4} m以上となるよう調整し、 5.0×10^{-2} kgの試料 C に対して 1.0×10^{-2} kg (20%) を混合して黒鉛るつぼに収



図 6 炭材を添加した試料における炭素熱還元処理後の X 線回折結 果(a)石油コークス使用(b)カーボンブラック使用

Fig.6 X ray diffraction pattern of samples after carbothermal reduction in case of adding carbons (a) petroleum cokes (b) carbon black

容し,1,723 K で 3.6×10³ s の炭素熱還元処理を行った。 その結果を図8に示す。カーボンブラックの粒径が細か くなるほど生成物の粒径も小さくなっており,1.3×10⁻⁴ m 未満では黒色の微粉が多く生成した。したがって,図7 においてカーボンブラックを過剰に添加しても銑鉄とスラ グに分離できたのはビード形状に起因していると考えられ る。

次に,還元剤を過剰に添加した場合,金属とスラグに分離できなくなる原因を調べるため,5.0×10⁻³ kgの試料 C にカーボンブラックを混合して黒鉛るつぼに収容し, 1,723 Kで 3.6×10³ sの炭素熱還元処理を行い,生成した スラグ中に含まれるホウ素濃度とカーボンブラック添加量 の関係を調べた。その結果を図9に示す。

カーボンブラックの添加量が増えるとともにスラグ中に 含まれるホウ素濃度は低下した。スラグ中の3価のホウ素 をB₂O₃と仮定した場合,炭素によって0価に還元される 反応は

$$B_2O_3 + 3C \rightarrow 2B + 3CO \tag{3}$$

と表すことができる。このとき、ギブズ自由エネルギー変化($\Delta G(kg \cdot m^2/s^2 \cdot mol)$)は、一酸化炭素分圧($P_{CO}(Pa)$)を考慮すると、温度(T(K))を用いて、



図7 炭材を添加した試料の炭素熱還元後外観

Fig. 7 Appearance of samples after carbothermal reduction in case of adding carbons

10 mm



図 8 カーボンブラックの粒径がスラグと銑鉄の分離に及ぼす影響 Fig. 8 Influence of carbon black particle size on separation of slag and pig iron

$$\Delta G = 941, 180 - 821T + 24.93T \ln P_{CO} \tag{4}$$

と表すことができる。Pcoが1.0×10⁵ Paの場合,1,763 K 以上で還元が生じると考えられるが,アルゴン流気の下で 熱処理を行う場合,Pcoは低下して還元が生じる温度は低 下する。還元されたホウ素は鉄と合金化することが予測さ れ,それによってスラグ中のホウ素濃度は低下する。図4 (b)より,スラグ中のホウ素濃度が低下するとスラグの融点 が上昇するので,銑鉄とスラグへの分離を困難にしている



国 9 第二ホンクラックの添加重とスクラー中のホウ条族反の実际 Fig.9 Relation between additive ratio of carbon black and boron content of slag

ものと考えられる。なお、黒鉛の真密度 $1.8 \times 10^3 \sim 2.1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ に対してビード形状のカーボンブラックの嵩密度は $3.8 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$ であり、79 ~ 82%の空気を含んでいると考えられる。これによって試料との接触面積が減少したため、(3)式の反応を緩やかにしたものと考えられる。

以上の結果から,炭素熱還元法を用いた磁石スラッジからの希土類元素の分離においては,還元剤としてビード形状のカーボンブラックが適していると考えられる。

3.4 希土類元素の収率

以上の結果を踏まえて、図10に示す工程で磁石スラッジから希土類元素の回収を試みた。5.0×10⁻¹ kgの試料D を1.0×10⁻¹ kg(20%)のカーボンブラックと混合し,1,723 Kで3.6×10³ sの炭素熱還元処理を行った。このとき,るつ ほと試料の反応を防止する目的で、カーボンブラックを試 料とるつぼの間に敷き詰めた。これにより、るつぼに固着 することなく銑鉄とスラグを取り出すことができた。カー ボンブラックが過剰であるため未反応のカーボンブラック も残留するが、粒径が回収物に比べて小さいことを利用し て、2.0×10⁻³ mのふるいにより選別した。銑鉄とスラグ はふるいがけの際のわずかな振動によって容易に分離する ので、磁選機を用いてスラグを銑鉄から選別した。さらに スラグ内部に存在する微細な銑鉄を除去するため、スラグ を粉砕し、再度磁選を行うことによって、スラグを回収す ることができた。 2度目の磁選によって回収される微細な銑鉄の表面には スラグが付着していた。そこで、次のバッチの原料に混合 することで回収を試みた。さらに、未反応のカーボンブラッ クを還元剤として再利用して図 10 に示す工程を7回繰り 返し行った。各バッチにおいて得られたスラグの ICP 分 析結果と重量を表4に示す。全バッチを通して鉄濃度は 0.35 ~ 0.62 mass% と低く、1% 未満に抑えることができた。 希土類元素の濃度は処理回数によらずほぼ一定であった。



図 10 スラグの回収工程

Fig. 10 Recovery process of slag

表1における試料 D の希土類元素濃度 C_D (mass%),表 4 におけるスラグ中の希土類元素濃度 C_S (mass%),試料 D の重量 W_D (g),スラグの重量 W_S (g)より,希土類元素の 収率 R (%)を以下の式により求めた。

$$R = \sum_{i=1\sim7} \left\{ (C_S \times W_S) / (C_D \times W_D) \right\} \times 100$$
(5)

Processing times	Conten	Weight							
	Fe	Nd	Pr	Dy	В	(×10⁻³ kg)			
1	0.38	51.4	14.3	12.4	2.41	140.3			
2	0.44	51.4	14.2	12.2	2.43	148.8			
3	0.35	51.4	14.2	12.1	2.39	152.6			
4	0.48	51.7	14.3	12.1	2.42	151.8			
5	0.55	51.6	14.3	12.1	2.39	142.2			
6	0.62	51.8	14.3	12.0	2.33	150.8			
7	0.41	51.6	14.3	12.2	2.39	150.2			

表 4 図10の処理工程により得られたスラグの組成 Table 4 Compositions of slags made by the process in Fig. 10

こうして求められた収率と処理回数との関係を図11に 示す。1回の処理による希土類元素の回収率は93.6%で あったが、微細な銑鉄に付着するスラグなどを次のバッチ で回収することによって、7回の繰り返しにより収率は 99%に到達した。



図11 処理回数と収率の関係

Fig. 11 Relation between processing times and recovery yield

以上のように、炭素熱還元法を用いることによって、高 い収率でスラッジから希土類元素を回収できることが明ら かとなった。この後、磁石の原料として使用するには、本 研究で回収したスラグを金属に還元する必要がある。その ためには溶融塩電解などを行う必要があるが、電解浴とし て使用するフッ化物はスラグ中のホウ素と反応して有毒な フッ化ホウ素を発生させる可能性がある。したがって、溶 融塩電解前にホウ素を除去する必要があり、それに伴う処 理費用の増大が懸念される。今後、安価なホウ素除去方法、 ホウ素を含むスラグの安全な還元方法の開発が期待さ れる。

4. 結 言

炭素熱還元法を用いて希土類磁石スラッジから希土類元 素の分離回収を試みた結果,以下のことが明らかとなった。

- (1)希土類磁石スラッジ中の酸素濃度を、希土類元素と ホウ素が完全に酸化する酸素量となるよう調整し、炭 素と混合して銑鉄とスラグの融点以上で熱処理を行う ことで、希土類元素を主成分とするスラグと、鉄を主 成分とする銑鉄に分離することができる。
- (2) スラッジ中のホウ素濃度が高くなると、炭素熱還元 法によって銑鉄とスラグに分離する温度が低下する。
- (3) 還元剤としてカーボンブラックを用いることによっ て酸化ホウ素の還元反応を緩やかにすることができ、 過剰に添加しても銑鉄とスラグに分離することが可能 となる。
- (4)1回の炭素熱還元処理では回収できない希土類元素を 次のバッチで回収することにより、希土類元素の99% を回収することが可能となった。

引用文献

- Hirato, et al.: The 9th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH 2007), Japan, Sendai, (2007) p.609.
- Uchida, et al.: Japanese Unexamined Patent Application Publication No. Sho 58-193331, (1983).
- 3) SANTOKU CORPORATION: Japanese Patent No. 3777226.
- 4) SANTOKU CORPORATION: Japanese Unexamined Patent Application Publication No. Hei 9-217132.
- 5) Takeda, et al.: J. Alloy. Compd. 408-412 (2006) p.387.
- Ku, et al.: J. Mater. Res., Vol. 15, No. 11, Nov. 2000, p.2296.
- 7) Saito, et al.: J. Alloy. Compd., 425 (2006) p.145.
- 8) T.Saito: J. Alloy. Compd., 414 (2006) p.88.
- 9) Saito, et al.: J. Alloy. Compd., 387 (2005) p.274.
- SANTOKU CORPORATION: Japanese Patent No. WO 07/ 119846.
- Hoshi, et al.: J.Japan Inst. Met. Mater., 78, vol. 7, (2014) p.258.
- 12) SANTOKU CORPORATION: Japanese Patent No. 4699622.
- The Chemical Society of Japan: kagaku binran 4th edition, (1993).
- 14) The American Ceramic Society: PHASE EQUILIBRIA DIAGRAMS Volume XIV Oxides (2005).
- American Society for metals: Binary Alloy Phase Diagrams (Volume I) (1986).



星 裕之 Hiroyuki Hoshi 日立金属株式会社 磁性材料カンパニー 磁性材料研究所 工学博士



宮本 雄 Yu Miyamoto 日立金属株式会社 磁性材料カンパニー 磁性材料研究所



古澤 克佳 Katsuyoshi Furusawa 日立金属株式会社 磁性材料カンパニー 磁性材料研究所 技術士(資源工学部門)