

令和元年6月26日現在

機関番号：11401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18330

研究課題名(和文) アパタイト鉱石からのレアアース回収プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of rare earth element recovery process from apatite ore

研究代表者

芳賀 一寿 (Haga, Kazutoshi)

秋田大学・国際資源学研究科・准教授

研究者番号：10588461

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：アパタイト鉱石に含まれるレアアースとリン酸の回収方法の確立を目的に、硫酸浸出、有機酸沈殿、溶媒抽出、MAP法を組み合わせたレアアースおよびリン酸回収プロセスの構築を試みた。硫酸浸出では、1 mol/Lの硫酸を用いて浸出することで、アパタイト鉱石に含まれるレアアースの約91%を浸出することができた。また、同時にリンを96%以上浸出できた。硫酸浸出後の溶液からレアアースを回収するため、シュウ酸沈殿と溶媒抽出を検討し、シュウ酸沈殿において85.3%以上のレアアースを酸化レアアースとして回収することができた。また、レアアース回収後の溶液に含まれるリンは、MAP法により93%以上回収することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

希土類元素(以下、レアアース)は、磁性材料や機能性物質など様々な用途で使用されており、今後も需要の増加が見込まれるが、生産国の偏在性が高いため、汎用的かつ経済的なレアアース回収法を確立する必要がある。本研究では、リンの原料として活用されているアパタイト鉱石に含まれるレアアースに着目し、レアアースとリン酸の回収について調査を行った。その結果、浸出法と沈殿法を組み合わせることでアパタイトからのレアアースおよびリン酸回収が可能であることが見出され、アパタイトがレアアースの新たな供給源となることが期待できる成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：In order to establish the recovery process of rare earth and phosphorus contained apatite ore, applicant conduct to construct a rare earth elements and phosphorus recovery process combining sulfuric acid leaching, organic acid precipitation, solvent extraction and MAP method. In sulfuric acid leaching, about 91% of the rare earth contained in the apatite ore could be leached by 1 mol / L sulfuric acid. At the same time, it was possible to leach out more than 96% of phosphorus. In order to recover the rare earth elements from the solution obtained from sulfuric acid leaching, oxalic acid precipitation and solvent extraction were investigated. In the oxalic acid precipitation, 85.3% or more of the rare earth could be recovered as rare earth oxide. In addition, phosphoric acid contained in the solution after recovery of rare earth could be recovered by 93% or more by the MAP method.

研究分野：資源処理工学、湿式分離工学

キーワード：レアアース リン アパタイト 硫酸浸出 シュウ酸沈殿 溶媒抽出 MAP法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

希土類元素(以下、レアアース)は、磁性材料や機能性物質など様々な用途で使用されており、今後も需要の増加が見込まれる。現在、レアアースは、供給量の90%を中国に依存するなど偏在性が大きい(JOGMEC、鉱物資源マテリアルフロー調査レポートH26)。近年は、米国のレアアース鉱山が再開されるなど、中国以外の国でのレアアース生産の兆しも見えてくる。このような背景の中、新たなレアアース資源として注目を集めているのがアパタイト($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)である。アパタイトは主に化学肥料の原料となるが、副産物としてレアアースを回収できる可能性を秘めている。2011年にNature geoscienceに発表された太平洋海底に眠るレアアース泥の主鉱物もアパタイトであり、資源量的に巨大なポテンシャルを有していることが知られている(Kato et al, 2011)。また、中国への偏在性が特に高い重希土類の含有も確認されており、レアアース資源として貴重な原料であることは明らかである。しかしながら、アパタイト鉱石からレアアースを回収する技術は十分に確立しておらず、研究例も少ないのが現状である。アパタイト鉱石からのレアアース回収する上での問題点としては以下の2点が挙げられる。

硫酸浸出時に石膏(CaSO_4)が生成するとレアアースが石膏中に取り込まれるため、既存の条件では硫酸での処理が困難。

塩酸および硝酸によるレアアース浸出は可能であるが、経済的合理性が低い。

申請者は、今年度(平成27年度)から硫酸を用いたアパタイト鉱石からのレアアースの抽出試験に着手しており、硫酸濃度の変化に伴いレアアースの浸出率が増減し、ある特定の濃度の硫酸を用いることで高いレアアース浸出率が得られることを見出している。しかしながら、具体的な抽出条件や浸出メカニズム、浸出後の溶液に含まれるレアアースの濃縮および回収条件は明らかになっていない。

2. 研究の目的

本研究では、アパタイト鉱石からのレアアースの浸出と濃縮条件を実験的に解明する。具体的には、硫酸濃度、浸出温度、パルプ(固液)濃度等を変化させ、レアアースがどのような条件で浸出するのかを明らかにするとともに、実測したpHやORPを用いて電気化学あるいは熱力学的な観点からレアアースの浸出メカニズムを考察する。さらに、溶媒抽出と有機酸沈殿法を用い、硫酸浸出液からのレアアースの分別・沈殿回収条件を明らかにするほか、焙焼と水素還元を用いて沈殿物中のレアアース品位のアップグレードを図る。上記の研究より得られる結果を組み合わせ、アパタイト鉱石から80%以上のレアアースを回収するプロセスを構築する。

3. 研究の方法

3.1 実験試料

本研究では、モンゴル産のアパタイト鉱石を使用した。試料の化学組成をTable 1にX線回折法(XRD)パターンをFig. 1に示す。Table 1より鉱石中の主要なレアアースとしてランタンが2.84 mass%、セリウムが5.43 mass%、ネオジムが1.77 mass%など、鉱石中の総レアアース量は10.8 mass%含まれている。その他、リンが8.47 mass%含まれていた。Fig. 1のXRDパターンより、試料中の主要な鉱物はフッ素燐灰石(Fluorapatite)を確認した。

Table 1 Chemical composition of apatite ore (unit: mass%).

Ca	K	Mg	Na	Al	F	Fe	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Gd	Sm	P
20.5	0.33	0.91	0.35	2.14	3.32	1.84	1.62	2.84	5.43	0.55	1.77	0.12	0.15	8.47

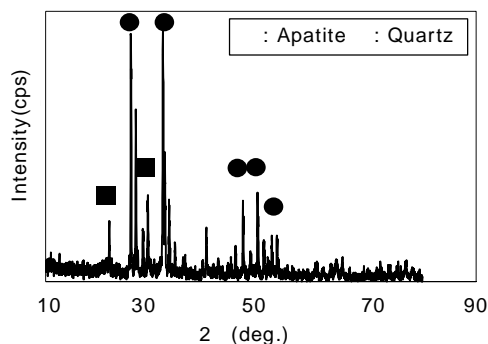


Fig. 1 XRD pattern of apatite ore.

3.2 浸出実験

試料 1 g と浸出剤 50 mL を容量 100 mL のプラスチック容器に投入し、マグネチックスターラーを用いて 500 rpm で撹拌した。60 分間保持した後、メンブレンフィルターを用いてろ別した。浸出残渣は王水溶解後、浸出液と共に ICP 発光分光分析装置 (ICP-OES) により定量分析した。また、浸出残渣は XRD による同定も併せて行った。実験は、硫酸濃度を 0.1 ~ 6 mol/L に調整し浸出を行った。

3.3 シュウ酸塩沈殿実験

浸出液 100 mL を容量 200 mL のプラスチック容器に投入し、マグネチックスターラーを用いて 500 rpm で撹拌した。アンモニア水で pH 調整 2) し、所定の反応時間経過後、メンブレンフィルターを用いてろ別した。沈殿物は王水溶解後、浸出液と共に ICP-OES により定量分析した。また、XRD による沈殿物同定も行った。実験条件は、pH0 ~ 3、シュウ酸添加量は液中レアアース量に対してモル比 0.5 ~ 3、反応時間 5 ~ 60 min の条件下で実験を行った。

3.4 MAP 沈殿実験

レアアース沈殿回収後溶液 100mL を容量 200mL のプラスチック容器に投入し、マグネチックスターラーを用いて 500 rpm で撹拌した。塩化マグネシウムを添加した後、水酸化ナトリウムで pH 調整 3) し、所定の反応時間経過後、メンブレンフィルターを用いてろ別した。沈殿物は王水溶解後、浸出液と共に ICP-OES により定量分析した。また、XRD による沈殿物同定も併せて行った。実験条件は pH7.5 ~ 9.5、塩化マグネシウム添加量は液中リン量に対しモル比で 0.65 ~ 3.9、反応時間 5 ~ 60 min で実験を行った。

4. 研究成果

4.1 硫酸浸出を用いたアパタイトからのレアアース浸出

硫酸濃度がアパタイトの浸出に与える影響を調査した。実験結果を Fig. 2 に、残渣の XRD パターンを Fig. 3 に示す。Fig. 2 より、硫酸濃度 1 mol/L でレアアース全体の平均浸出率は 91% と最大となった。また、2 M 以上からレアアースの浸出率が減少したが、これは共通イオン効果により、一度液中に溶解したレアアースが硫酸塩として再析出したためだと考えられる。また XRD パターン (Fig. 3) より、全ての条件で 2 水和物の石膏が生成することを確認した。

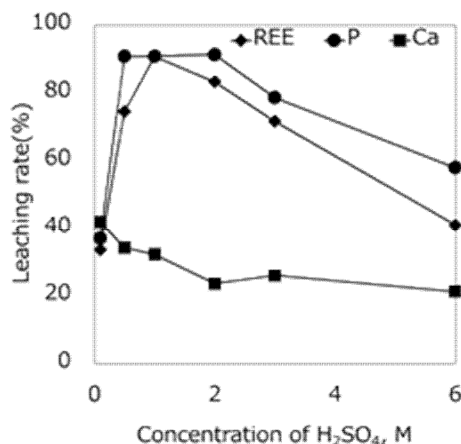


Fig. 2 Effect of H₂SO₄ concentration on leaching rate.

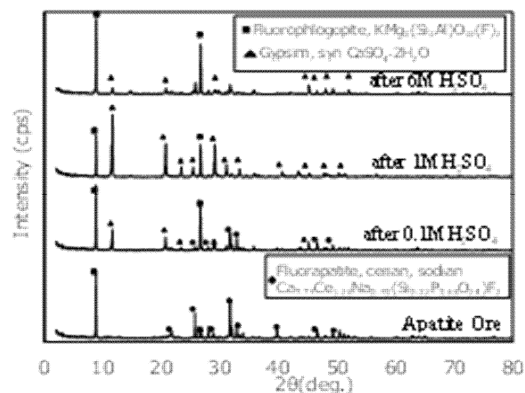


Fig. 3 Effect of H₂SO₄ concentration on leaching rate.

4.2 硫酸浸出後液からのレアアース回収

4.2.1 シュウ酸塩沈殿法

前項の実験より得られたレアアース含有溶液からレアアースを回収するため、シュウ酸塩沈殿法を用いたレアアース回収を試みた。結果を Fig. 4 に示す。なお pH 調整にはアンモニア水を用いた。Fig. 4 より pH0 ~ 3 のいずれでの pH でもレアアースの沈殿率は 90% 以上となった。しかし、pH1.5 からカルシウムの沈殿率が増加していることが分かる。レアアースの沈殿と共にほとんどリンは沈殿せず溶液に留まることが分かった。今回の条件では、レアアースの沈殿率が 98% と高くカルシウムの沈殿率が 4% と低い pH1 を最適条件とした。本反応により得られた沈殿物の化学組成を Table 2 に示す。沈殿物中には Total-REE として約 34.7mass% のレアアースが含まれおり、原料鉍石と比較し約 3 倍に濃縮することができた。沈殿物中のレアアース品位をさらに高めるため、

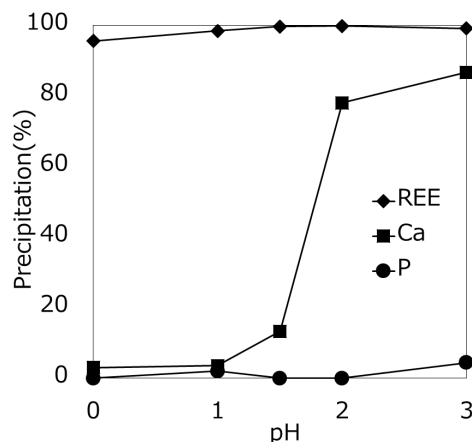


Fig. 4 Precipitation behavior of REE by oxalic acid precipitation as a function of pH.

沈殿物を 900 で焼成し、シュウ酸の除去を行った。焼成より得られた残渣物（レアース濃縮物）の化学組成を Table 3 に示す。シュウ酸の成分を揮発除去することにより、レアース品位は 34.7 mass% から 53.3 mass% まで濃縮することができ、原料のアパタイト鉱石（レアース品位 10.8 mass%）と比較すると、約 5 倍に濃縮できることを確認した。

Table 2 Chemical composition of rare earth precipitation (unit: mass%).

REE	Ca	P	K	Sr
34.7	0.33	0.04	0.03	0.00

Table 3 Chemical composition of calcine of rare earth precipitate (unit: mass%).

REE	Ca	P	K	Sr
53.3	0.20	0.06	0.01	0.00

4.2.2. 溶媒抽出法によるレアースの分離濃縮

硫酸浸出液中に含まれるレアースの相互分離および濃縮を目的に、溶媒抽出法の基礎条件の検討を行った。各種有機溶媒を用いた場合のレアースの抽出挙動を Fig. 5 に示す。溶媒には、D2EHPA, TBP, TBPP, TOA, TOPO に加え、TBP/D2EHPA, TOPO/D2EHPA の混合抽出剤を用い、希釈剤にはケロシンを用いた。抽出剤濃度 20 vol%, O/A 比 = 1:2, pH 0.2 の条件で抽出を行った場合、D2EHPA を用いた場合のみ、抽出率は 70% 程度ではあるものの、重希土類元素を選択的に抽出できる結果が得られた。また、逆抽出を行った結果を Fig. 6 に示す。逆抽出剤としては硫酸を用い、硫酸濃度の変化により、レアースの脱離挙動がどのように変化するかを調査した。硫酸濃度の上昇に伴い、レアースの脱離が確認され、pH1 付近では軽希土類が、pH3 付近では重希土類が脱離することを確認した。

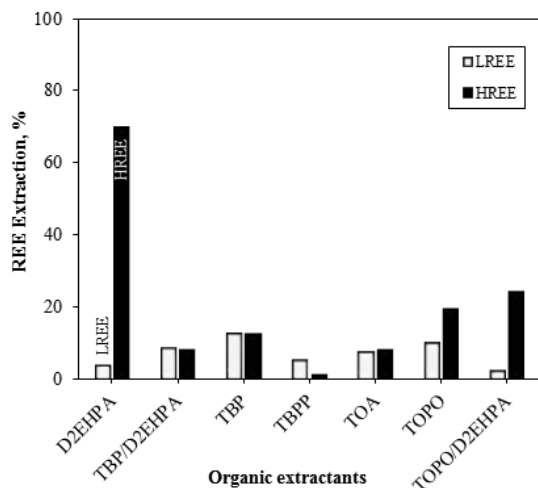


Fig. 5 Selective extractant for separation of light and heavy REEs (LREE: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu. HREE: Gd, Dy, Er, Y) (Extractant: 20 vol%, O/A ratio = 1/2, pH=0.2 (initial), 300 rpm, at 20 °C for 20 min)

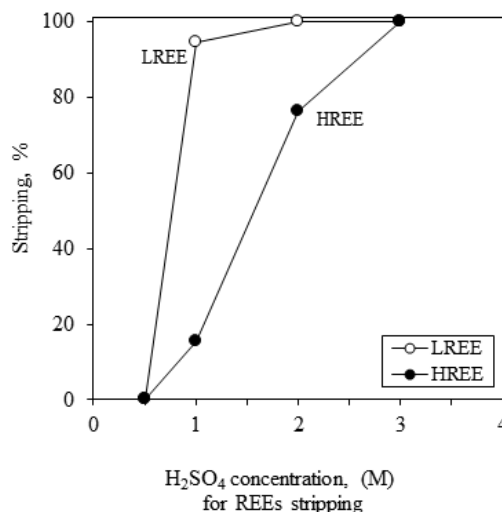


Fig. 6 Stripping of light and heavy REEs (LREE: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu. HREE: Gd, Dy, Er, Y) from organic phase into the sulfuric acid solution, (H₂SO₄: 1 – 3 M, O/A ratio = 1/2, 300 rpm, 20 °C for 10 min)

4.3. MAP 法を用いたレアース回収後溶液からのリン酸回収

4.2.1 でシュウ酸沈殿法によりレアースを回収した後の溶液を対象に、MAP 法によるリンの回収を検討した。結果を Fig. 7 に示す。なお、MAP の沈殿を生じさせるため、マグネシウム源として塩化マグネシウム、pH 調整剤として水酸化ナトリウムを適宜添加し実験を行った。pH7.5 では、リンの沈殿率は 44% であったが、pH8.5 ~ pH9.5 に上昇させることでリンの沈殿率は 90% 以上となった。この際に得られた沈殿物の化学組成を Table 4 に示す。Table 4 より、沈殿物中のリンの品位は 19% であることから、アパタイトの初期リン品位 (8.47%) に比べ 2 倍以上濃縮することを確認した。

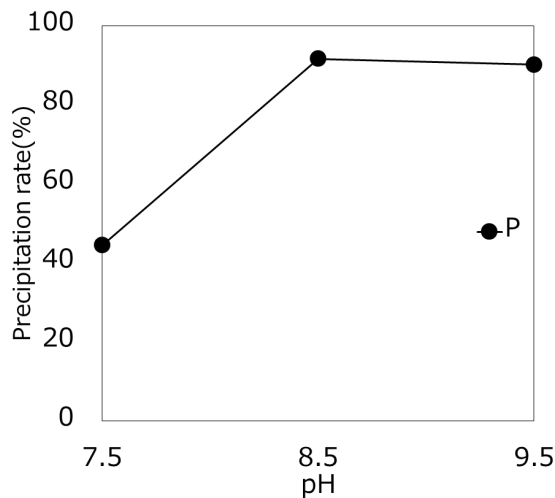


Table 4 Chemical composition of phosphorus precipitation for fertilizer.

REE	Ca	P	Fe	K	Sr
0.001	7.08	19.0	0.17	0.04	0.33

Fig. 7 Precipitation behavior of phosphorus by MAP precipitation as a function of pH.

4.4. アパタイト鉱石からのレアアース回収とリン酸回収フロー

アパタイト浸出とレアアースおよびリン酸の沈殿回収を組み合わせたマテリアルバランスを Fig. 8 に示す。硫酸浸出で鉱石中レアアースの 90.8%と 96.4%のリンを溶液として回収が可能だった。この溶液にアンモニア水を添加し、pH1 に調整した後、シュウ酸を添加すると、鉱石に含まれる 85.3%のレアアースを沈殿回収することができた。その後、レアアース沈殿物を焼成することで酸化レアアースとして回収することが可能だった。そのときのレアアース品位は 53.3%であり、鉱石中レアアース品位に比べ約 5 倍濃縮することができた。一方、レアアース沈殿物をろ別した溶液に、塩化マグネシウムを添加し、水酸化ナトリウムで pH8.5 に調整すると、鉱石に含まれる 93.7%のリンをリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) として回収することが可能だった。

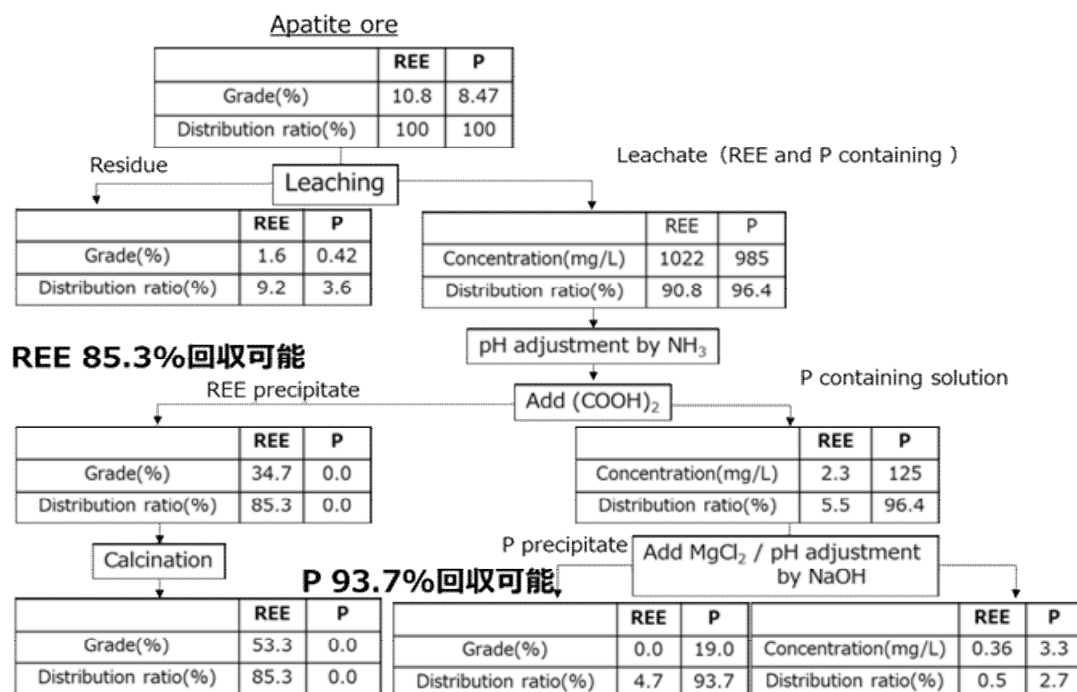


Fig. 8 Material balance of recovery process of rare earth and phosphorus from apatite ore.

4.5. まとめ

本研究では、アパタイト鉱石に含まれるレアアースとリン酸の回収について調査を行った結果以下の知見が得られた。

(1) アパタイト鉱石を硫酸浸出した結果、1 mol/L の硫酸を用いて浸出することで、アパタ

イト鉱石に含まれるレアアースの約91%を浸出することができた。また、同時にリンを96%以上浸出できた。

(2) アパタイト鉱石に含まれるレアアースの85.3%以上を酸化レアアースとして回収することができた。

(3) アパタイト鉱石に含まれる93%以上をリン酸マグネシウムアンモニウム(MAP)として回収することができた。

以上より、浸出法と沈殿法を組み合わせることでアパタイトからのレアアースおよびリン酸回収が可能であり、レアアースの新たな供給源となることが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. Selective Separation of Light and Heavy Rare Earth Elements from the Pregnant Leach Solution of Apatite Ore with D2EHPA, Battsengel A., Batnasan A., Narankhuu A., Haga K., Watanabe Y., Shibayama A., Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering 6(5), 517-530 (2018).
2. Recovery of light and heavy rare earth elements from apatite of using sulphuric acid leaching, solvent extraction and precipitation, Battsengel A., Batnasan A., Narankhuu A., Haga K., Watanabe Y., Shibayama A., Hydrometallurgy, 179, 100-119 (2018).

〔学会発表〕(計 5 件)

1. RECOVERY OF RARE EARTH ELEMENTS AND PHOSPHORUS FROM APATITE ORE BY LEACHING AND PRECIPITATION, Haga K., Amano K., Battsengel A., Batnasan A., Watanabe Y., Shibayama A., International Mineral Processing Congress Proceeding (IMPC2018), Electronic report (2018)
2. Recovery of Rare Earth Elements from Leach Liquor using Organophosphorus Acids, Battsengel A., Batnasan A., Haga K., Watanabe Y., Shibayama A., 資源・素材 & EARTH2017 (札幌) (The 14th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology), Sapporo, Japan, Electronic reports, (2017)
3. DISSOLUTION OF RARE EARTH ELEMENTS FROM APATITE ORE IN SULFURIC ACID SOLUTION, Battsengel A., Narankhuu A., Batnasan A., Haga K., Watanabe Y., Shibayama A., International Mineral Processing Congress Proceeding, Electronic report, (2016)
4. 硫酸浸出およびシュウ酸塩沈殿法を用いたアパタイトからのレアアース回収, 芳賀一寿, 天野紘希, 柴山敦, 資源素材学会平成30年度春季大会, 講演要旨集 p. 13(2018)
5. 浸出法と沈殿法を用いたアパタイトからのレアアースおよびリン酸の回収, 天野紘希, 芳賀一寿, 柴山敦, 資源・素材2018(福岡), 講演要旨集 p. 35(2018)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

6. 研究組織

(1)研究協力者

研究協力者氏名: 柴山 敦

ローマ字氏名: Shibayama Atsushi

研究協力者氏名: 渡辺 寧

ローマ字氏名: Watanabe Yasushi

研究協力者氏名: 高崎 康志

ローマ字氏名: Takasaki Yasushi

研究協力者氏名: バトセンゲル アリウントゥヤ

ローマ字氏名: Battsengel Ariuntuya

研究協力者氏名: 天野 紘希

ローマ字氏名: Amano Koki