

平成 21 年 5 月 27 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19560746

研究課題名（和文） 含希土マグネシウム合金スクラップからの希土類の回収

研究課題名（英文） Recovery of rare-earth from magnesium alloy scrap containing rare-earth

研究代表者

河原 正泰（KAWAHARA MASAYASU）

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：60145282

研究成果の概要：含希土マグネシウム合金からの希土類元素の分離回収について検討を加えた。Mg-Zn-Y-Zr 系合金を真空蒸留してマグネシウムと亜鉛を蒸発させ、イットリウムを残渣に濃縮させた。この残渣から酸浸出と溶媒抽出によりイットリウムを回収した。本研究は、希土類を含んだマグネシウム合金スクラップからの希土類の回収に関する指針を示すものである。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2008 年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：マグネシウム合金、リサイクル、希土類、イットリウム、真空蒸留、酸浸出、溶媒抽出

## 1. 研究開始当初の背景

超々ジュラルミンよりも比強度の大きい熊大マグネシウム合金として知られるMg-Zn-Y系合金を始め、希土類元素を含んだマグネシウム合金が数多く開発されている。これらの合金は輸送機器用材料として多量に使用されることが期待されているが、そのリサイクル技術は確立していない。本研究では、含希土マグネシウム合金からの希土類元素の分離・回収について研究を行う。

## 2. 研究の目的

マグネシウム合金の精製を伴うリサイクルでは、熔融塩電解精製と真空蒸留精製が考えられる。この内、真空蒸留精製は金属マグ

ネシウムの性質を最大限に利用した方法であるが、亜鉛の除去が困難であることから、実用合金に対する実施例は見当たらない。但し、本研究で扱うマグネシウム合金は、高価な希土類元素を使用しているため、希土類を回収対象とした真空蒸留精製が考えられる。すなわち、真空蒸留によってマグネシウムと亜鉛を揮発させて蒸着物から回収し、希土類を残渣に濃縮して回収するという方法である。本研究では、 $Mg_{95.8}Zn_2Y_2Zr_{0.2}$ 合金の真空蒸留残渣を湿式処理し、溶媒抽出及び溶媒浸漬樹脂(SIR)を用いた抽出によって、イットリウムの分離・回収が可能であるかどうかを調査・検討した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試料

本研究で使用した試料は、富山工業高等専門学校の上井研究室から提供して頂いたもので、 $Mg_{95.8}Zn_2Y_2Zr_{0.2}$ 合金の切粉 100 g を真空度 1 Pa、蒸留温度 873 K、コンデンサ温度(凝縮温度) 653 K で真空蒸留して得られた蒸留残渣を用いた。Table 1 に  $Mg_{95.8}Zn_2Y_2Zr_{0.2}$  合金、その真空蒸留による蒸着物及び蒸留残渣の組成を示す。残渣には Y が濃縮している。

Table 1 Chemical composition of main metal. (mass %).

	Mg	Zn	Y	Zr
$Mg_{95.8}Zn_2Y_2Zr_{0.2}$	89.77	3.80	6.367	0.063
Evaporated (873K, 3h)	98.45	1.55	0.002	0.001
Evaporated (873K, 7h)	97.84	1.76	0.004	0.001
Residue (873K, 3h)	35.72	8.74	50.51	1.25
Residue (873K, 7h)	1.77	10.4	79.6	1.98

#### (2) 浸出実験

純水に塩酸、硫酸、硝酸を加えて 20 ml にした溶液を 200 ml の三角フラスコに入れ、これに粉末状にした試料 0.1 g を添加して、固液比 5 g/l で浸出実験を行った。浸出中はマグネティックスターラーの回転速度を 1000 rpm に固定して攪拌を行った。浸出液は吸引ろ過後、ICP 発光分光分析装置(ICP-AES)により、Mg, Zn, Y, Zr の定量を行った。

#### (3) 溶媒抽出

水相には試料 0.1 g を pH 0.5 の硝酸に溶解させた溶液を 1 L に希釈したと仮定した擬似溶液を用い、硝酸または水酸化ナトリウムで所定の pH に調整したものをを用いた。有機相は抽出剤として D2EHPA と PC-88A の 2 種類を使用し、それぞれケロシンで 10 vol.% に希釈したものをを用いた。この水相と有機相を 50 ml ずつ(O/A 比= 1)計り取り、100 ml のスキューブ型分液ロートに入れて 300 rpm で接触振とうさせた。接触振とう後は、水相と有機相を分離させるために 10 min 静置した。その後、水相を取り出し、水相中の各金属濃度を ICP 発光分光分析装置を用いて定量して、各金属の抽出率を算出した。

逆抽出実験は抽出実験とほぼ同様の方法で行った。金属を回収するための水相には、所定の pH に調整した硝酸水溶液を用いた。有機相には、溶媒抽出後の有機相をそのまま用いた。この水相と有機相を 100 ml のスキューブ型ロートに入れ、300 rpm で 10 min 接触

振とうさせた。接触振とう後は、水相と有機相を分離させるために 10 min 静置した。その後、水相を取り出し、水相中の各金属濃度を ICP 発光分光分析装置を用いて定量して、各金属の逆抽出率を算出した。

#### (4) SIR

Fig. 1 に、XAD 樹脂を用いた SIR 作製フローシートを示す。市販の XAD 樹脂は、微細粒子や製造過程で混入した有機物などの不純物を含むため、それらを取り除く必要がある。そこで、XAD 樹脂を 10 g 計り取り、メタノールと 4 mol/l の塩酸を 1:1 に混合させた 100 ml の水溶液中に添加し、マグネティックスターラーで 1 h 攪拌した。その後吸引ろ過により固液分離を行い、純水で十分に洗浄した。こうして得られた樹脂を十分乾燥させた後、+ 30 mesh (30 mesh upper) と - 30 mesh (30 mesh under) に粉碎整粒した。ここで、XAD 樹脂は市販の状態では 20 ~ 50 mesh であるため、実際の粒度は、+ 30 mesh が 20 ~ 30 mesh、- 30 mesh が 30 ~ 50 mesh となる。

次に、XAD 樹脂に抽出剤を吸着させて SIR を作製した。XAD 樹脂を所定量計り取り、有機抽出剤をケロシンで希釈した溶液中に添加し、3 h 浸漬させた。浸漬中はマグネティックスターラーで攪拌し、吸引ろ過を行い、固液分離して SIR を取り出した。

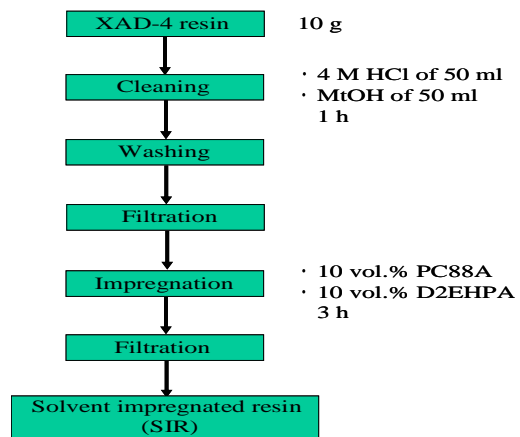


Fig. 1 Flowsheet of impregnation.

Fig. 2 に、SIR を用いたバッチ抽出のフローシートを示す。溶媒抽出実験と同様に、水相には試料 0.1 g を pH 0.5 の硝酸に溶解させた溶液を 1 L に希釈したと仮定した擬似溶液を用い、硝酸または水酸化ナトリウムで所定の pH に調整したものをを用いた。この水溶液に SIR を所定量添加し、溶液を所定時間マグネティックスターラーで攪拌した。金属を抽出させた SIR を固液分離によって回収し、得られたる液の金属濃度を ICP 発光分光分析

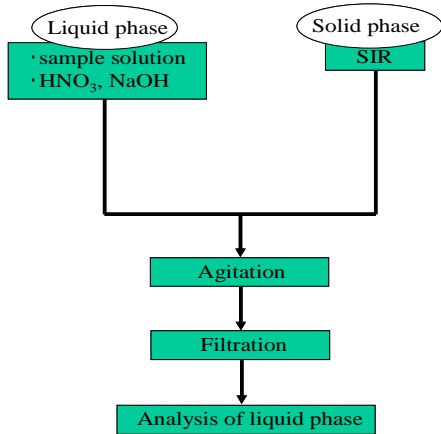


Fig. 2 Flowsheet of batch extraction.

装置で定量して、各金属の抽出率を算出した。また、SIR からの逆抽出実験を行ったが、実験方法は溶媒抽出の逆抽出と同様である。

#### 4. 研究成果

##### (1) 酸浸出

Fig. 3 に、硫酸の pH と各金属の浸出率の関係を示す。各金属の浸出率は pH に大きく依存することが分かる。全ての金属において、pH が下がるにつれて浸出率が増加している。pH を下げていくと、まず 4 元素の中で最も卑な金属である Mg の浸出率が上昇した。次に、2 番目に卑な金属である Zn の浸出率が上昇した。pH 1 以下の塩酸を用いると、Zr 以外の金属は、ほぼ全て硫酸溶液に溶解した。pH 1 では Mg が 100 %、Zn が 97 %、Y が 94 % 浸出しているのに対し、Zr の浸出率は 23 % であり、77 % の Zr が残渣に濃縮している。

Fig. 4 に、塩酸の pH と各金属の浸出率の関係を示す。塩酸浸出の結果は硫酸浸出と同様な結果になり、pH 0.75 では Mg が 100 %、Zn が 98 %、Y が 89 % 浸出しているのに対し、Zr の浸出率は 13 % 程度であり、かなりの量の Zr が残渣に濃縮していた。このことから、浸出液に塩酸を用いても、Zr を選択的に分離することが可能であることが分かった。

Fig. 5 に硝酸浸出の結果を示す。pH を下げていくと、他の酸浸出と同様に、まず 4 元素の中で最も卑な金属である Mg の浸出率が上昇し、次に、Zn の浸出率が上昇した。硝酸を用いた場合は塩酸や硫酸と比較して、酸の pH を小さくしても Zr の浸出率が低いことが特徴であった。pH 0.5 以下の硝酸を用いると、Zr 以外の金属は、ほぼ全て硝酸溶液に溶解した。pH 1 では Mg が 100 %、Zn が 100 %、Y が 99 % 浸出しているのに対し、Zr の浸出率は 12 % 程度であり、かなりの量の Zr が残渣に

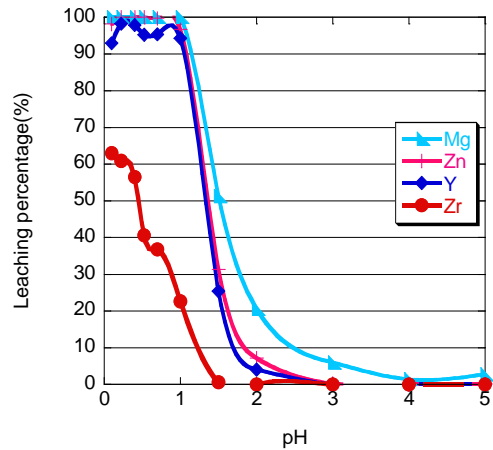


Fig. 3 Effect of pH on Leaching percentage of Mg, Zn, Y and Zr in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leaching at 298 K and 5 g/l for 60 min.

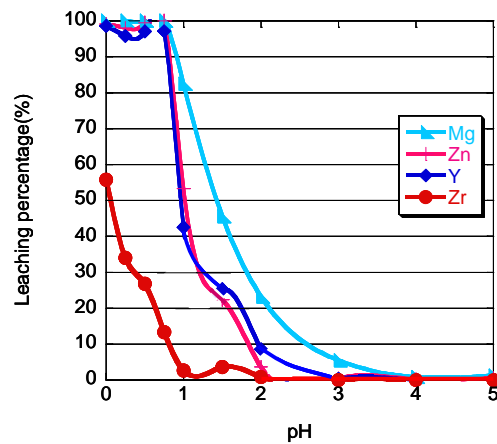


Fig. 4 Effect of pH on Leaching percentage of Mg, Zn, Y and Zr in HCl leaching at 298 K and 5 g/l for 60 min.

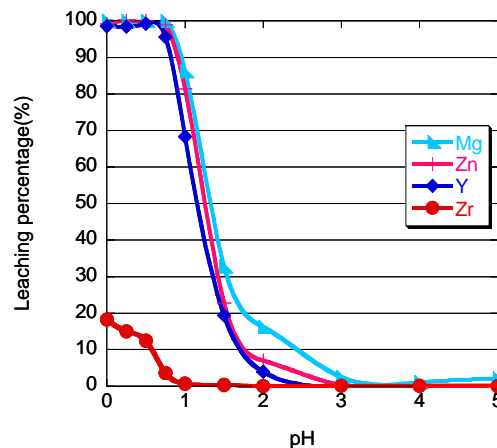


Fig. 5 Effect of pH on Leaching percentage of Mg, Zn, Y and Zr in HNO<sub>3</sub> leaching at 298 K and 5 g/l for 60 min.

濃縮していると考えられる。

##### (2) 溶媒抽出

本研究では、希土類金属を抽出する抽出剤として以下の2種類の有機溶媒を使用した。

- D2EHPA(dis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid、商品名：DP-8R)
- M2EHPA [mono(2-ethylhexyl)phosphoric Acid、商品名：PC-88A)

溶媒抽出実験の水相には、Zr が残渣中に最も濃縮できたときの条件における擬似溶液を用いた。本研究では微量に含まれている不純物の除去も目的としているので、擬似溶液の組成を Mg : 2ppm , Zn : 10 ppm , Y : 80 ppm , Zr : 0.2 ppm , 不純物(Fe, Ni, Cu, Ca, Mn, Si, Al) : それぞれ 1 ppm として実験を行った。

Fig. 6 に、抽出剤 D2EHPA を使用したときの pH と各金属の抽出率との関係を示す。Y は低 pH 側で高い抽出率となり、pH 0.25 でほぼ全て抽出された。最適分離 pH である pH 0.51

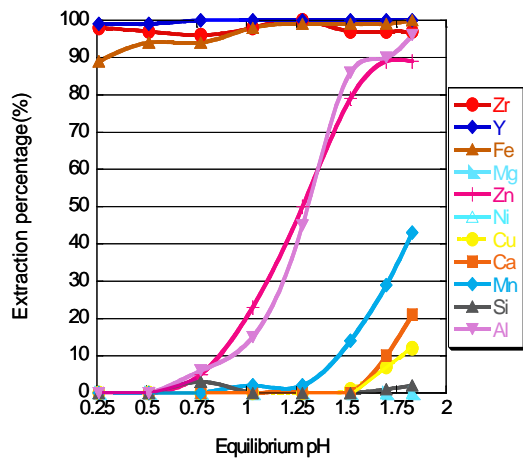


Fig. 6 Relation between equilibrium pH and the the extraction percentages of metals with 10 vol.% D2EHPA kerosene solution.

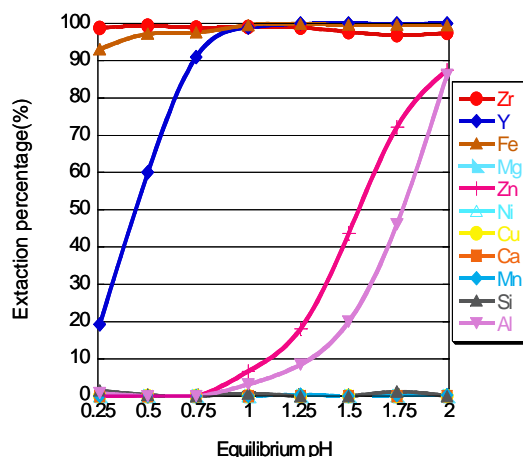


Fig. 7 Relation between equilibrium pH and the the extraction percentages of metals with 10 vol.% PC88A kerosene solution.

における各金属の抽出率は、Y: 99 % , Zr : 97 % , Fe: 94 % , その他の金属元素: 0 % となった。この結果より、抽出剤 D2EHPA を使用した場合、pH 0.51 で Y, Zr, Fe と他の金属元素を分離できることが分かった。

Fig. 7 に、抽出剤 PC-88A を使用したときの pH と各金属の抽出率との関係を示す。Y は低 pH 側で高い抽出率となり、pH 1 でほぼ完全に抽出された。最適分離 pH である pH 0.72 における抽出率は、Y: 91 % , Zr: 99 % , Fe: 98 % で、その他の金属元素: 0 % となった。この結果より、抽出剤に PC-88A を使用した場合においても D2EHPA を使用した場合と同様に、pH 0.72 で Y, Zr, Fe と他の金属元素を分離できることが分かった。

(3) SIR を用いた抽出

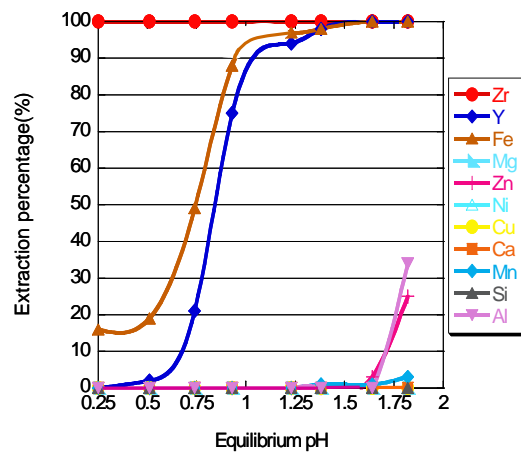


Fig. 8 Relation between equilibrium pH and the extraction percentages of metals with PC88A impregnated resin (Grain size: -30 mesh)

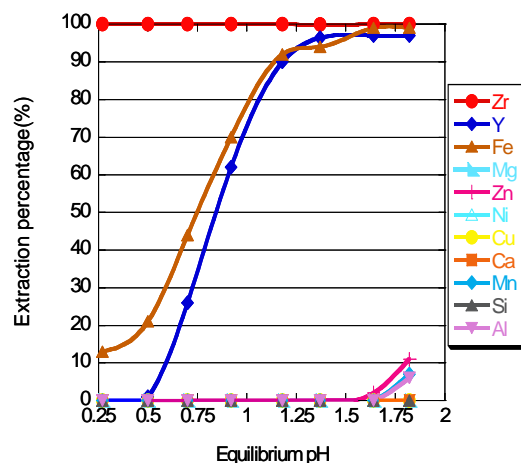


Fig. 9 Relation between equilibrium pH and the extraction percentages of metals with PC88A impregnated resin (Grain size: +30 mesh)

+ 30 mesh と - 30 mesh に整粒した 2 種類の樹脂に 10 vol.% PC88A を吸着させて SIR を作製し、各金属の抽出率に及ぼす粒度の影響を検討した。- 30 mesh の結果を Fig. 8 に、+30 mesh の結果を Fig. 9 に示す。なお、抽出時間は 3 h30 min として実験を行った。

最適分離 pH における各金属の抽出率は、粒度が - 30 mesh の SIR を使用したときは、pH 1.38 において Y: 98 %, Zr: 100 %, Fe: 98 %, 他の金属元素: 0 %であった。粒度が + 30 mesh の SIR を使用したときは、pH 1.37 において Y: 96 %, Zr: 100 %, Fe: 94 %で、他の金属元素: 0 %であった。この結果より、どちらの粒度の SIR を用いた場合も、pH 1.4 付近で Y, Zr, Fe と他の金属元素を分離できることが分かった。また、これら 2 つのグラフより、- 30 mesh の方が + 30 mesh と比較して pH 1.5 以下では Fe, Y の抽出率が高くなっていることが分かる。このように抽出率が増加したのは、粒度が細くなることで SIR の表面積が増加し、それにより水相中の抽出剤濃度が増加したことに起因すると考えられる。なお、両者の最適分離 pH における粒度の差による Y の抽出率の差は小さいので、以後の実験は、- 30 mesh の方で行った。

次に - 30 mesh の粒度の樹脂にケロシンで希釈した 10 vol.% D2EHPA を吸着させて SIR を作製し、各金属の抽出率への影響を検討した。その結果を Fig.10 に示す。最適分離 pH における各金属の抽出率は、pH 1.11 において Y: 99 %, Zr: 100 %, Fe: 93 %, 他の金属元素: 0 %であり、10 vol.% D2EHPA を吸着させた SIR を使用した場合も、Y, Zr, Fe と他の金属元素を分離できることが分かった。

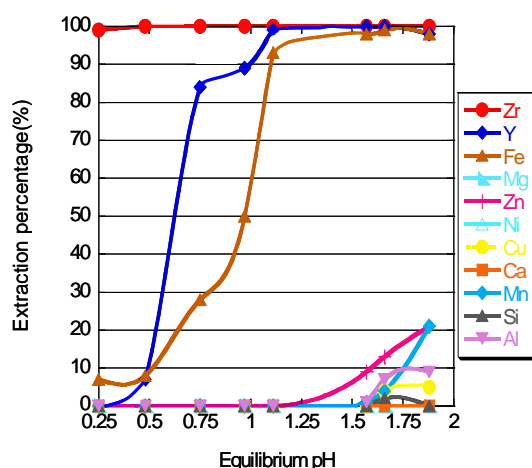


Fig. 10 Relation between equilibrium pH and the extraction percentages of metals with XAD-4 - 10 vol.% D2EHPA impregnated resin (Grain size: - 30 mesh)

#### (4) 逆抽出

有機相中へ抽出された金属は、その伝導率の低さから、電解採取等による金属回収は望めない。したがって、有機相中に抽出された金属を回収するために再び水相中に戻す操作、すなわち逆抽出が必要となる。逆抽出は抽出の逆であるため、水相は金属が抽出された酸度とは異なる酸度を持たなくてはならない。酸性抽出剤もしくはキレート系抽出剤に対しての逆抽出は、鉱酸と有機相を接触することによって容易に実現できる。

そこでまず、液-液抽出における逆抽出について検討した。Fig. 7 の条件で溶媒抽出を行って Fe, Y, Zr を抽出させた有機相からの逆抽出率を調査した。ここで水相には希硝酸を用いた。その結果を Fig.11 に示す。この図から、10 vol.% PC88A の逆抽出を行った場合、2 M の HNO<sub>3</sub> を用いたとき最も Y と他の金属の分離性が良かった。その条件における各金属の逆抽出率は、Y: 87 %, Zr: 0 %, Fe: 4 %であった。また、10 vol.% D2EHPA の逆抽出を行った場合は、4 M の HNO<sub>3</sub> を用いたとき最も Y と他の金属の分離性が良く、その条件における各金属の逆抽出率は、Y: 71 %, Zr: 0 %, Fe: 6.5 %であった。逆抽出後の水相には Fe が混入しているが、元々真空蒸留残渣中に存在している Fe は非常に微量であるため、逆抽出後の水相は非常に高純度の Y の硝酸水溶液であるといえる。

ここで PC88A を用いて溶媒抽出を行った場合と D2EHPA を用いて溶媒抽出を行った場合における真空蒸留残渣中からの Y の回収率を求めると、それぞれ約 78 %, 約 70 %という結果になった。したがって、液-液抽出にお

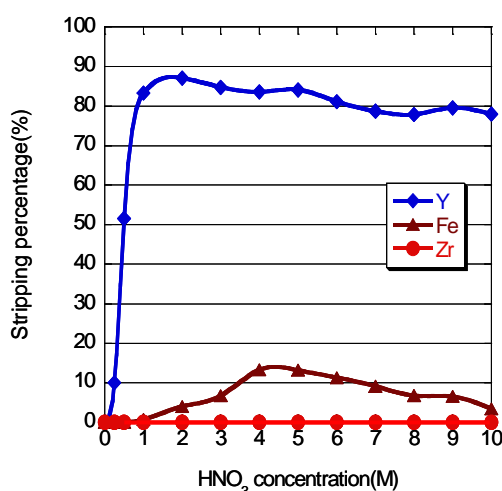


Fig. 11 Relation between HNO<sub>3</sub> concentration and the stripping percentages of metals with 10 vol.% PC88A kerosene solution.

いて両者を比較した場合、Y の回収率が高い PC88A の方が良いという結果になった。

次に、金属を抽出した SIR からの逆抽出実験を行った。なお SIR はケロシンで希釈した 10 vol.% PC88A を -30 mesh の XAD 樹脂に吸着させたものと 10vol.% D2EHPA を -30 mesh の XAD 樹脂に吸着させたものを金属溶液に 3 h30 min 浸漬して抽出させたものを用いた。

その結果を Fig. 12 と Fig. 13 に示す。Fig. 12 より、10 vol.% PC88A を吸着させた SIR で逆抽出を行った場合は、1 M の HNO<sub>3</sub> を用いたとき最も Y と他の金属の分離性が良かった。その条件における各金属の逆抽出率は Y: 97 %, Zr: 0 %, Fe: 40 %であった。また Fig.

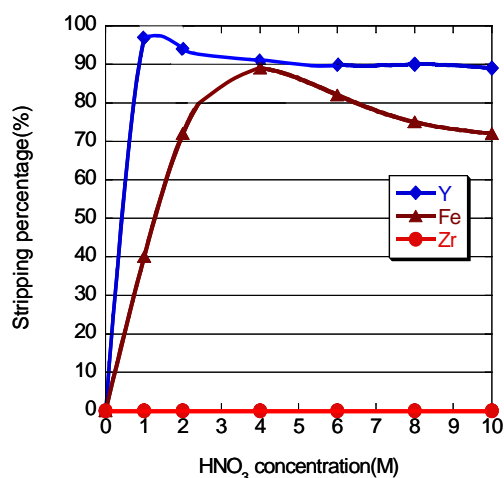


Fig. 12 Relation between HNO<sub>3</sub> concentration and the stripping percentages of metals with XAD-4-10 vol.% PC88A impregnated resin (Grain size: -30 mesh)

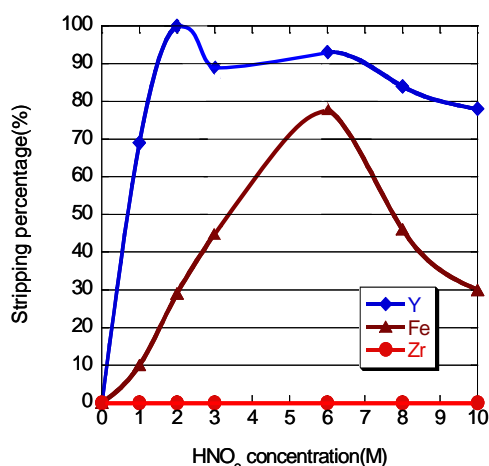


Fig. 13 Relation between HNO<sub>3</sub> concentration and the stripping percentages of metals with XAD-4-10 vol.% D2EHPA impregnated resin (Grain size: -30 mesh)

13 より、10 vol.% D2EHPA を吸着させた SIR で逆抽出を行った場合は、2 M の HNO<sub>3</sub> を用いたとき最も Y と他の金属の分離性が良かった。その条件における各金属の逆抽出率は Y: 100 %, Zr: 0 %, Fe: 29 %であった。逆抽出後の水相に Fe が混入しているが、元々真空蒸留残渣中に存在している Fe は非常に微量であるために、逆抽出後の水相は非常に高純度の Y の硝酸水溶液であるといえる。

これらの結果より、PC88A, D2EHPA を吸着させた SIR から Y の回収が可能であることが分かった。この逆抽出率の結果より、10 vol.% の PC88A を吸着させた SIR を用いて逆抽出を行った場合と 10 vol.% の D2EHPA を吸着させた SIR を用いて逆抽出を行った場合における真空蒸留残渣からの Y の回収率を求めると、それぞれ、約 93 %, 約 98 %という結果になった。したがって、SIR を用いた抽出の場合は、Y の回収率が高い D2EHPA を吸着させた SIR の方が良いという結果になった。

以上の結果から、Mg-Zn-Y-Zr 系合金の真空蒸留残渣から、酸浸出と溶媒抽出によりイットリウムをほぼ完全に分離・回収できることが分かった。本研究は、希土類を含んだマグネシウム合金スクラップからの希土類元素の回収に関する指針を示すものである。

## 5 . 主な発表論文等

[学会発表](計 3 件)

- (1) 日隈康博、河原正泰、佐藤直人、井上 誠、Mg<sub>95.8</sub>Zn<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>Zr<sub>0.2</sub> 合金の真空蒸留残渣中に含まれる Y の分離回収  
資源・素材学会九州支部平成 20 年度春季例会講演要旨集、pp.19-21 (2008.5.30)、九州大学
- (2) 佐藤直人、河原正泰、井上 誠、Mg<sub>95.8</sub>Zn<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>Zr<sub>0.2</sub> 合金の真空蒸留残渣のリサイクルに関する研究  
資源・素材 2007(名古屋)講演概要集、p.20 (2007.9.25)、名古屋大学
- (3) 佐藤直人、河原正泰、井上 誠、Mg<sub>95.8</sub>Zn<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>Zr<sub>0.2</sub> 合金の真空蒸留残渣のリサイクル  
資源・素材学会九州支部平成 19 年度春季例会講演要旨集、pp.13-15 (2007.5.25)、九州大学

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

河原 正泰 (KAWAHARA MASAYASU)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・教授  
研究者番号: 60145282