

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月21日現在

機関番号：51303

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22560767

研究課題名（和文） コンバージミルを用いた有価金属回収システムの構築

研究課題名（英文） Prospects of recovery system for valuable metals by mechanochemical milling with an intensive ball converge mill

研究代表者

佐藤 友章 (SATO TOMOAKI)

仙台高等専門学校・マテリアル環境工学科・教授

研究者番号：70261584

研究成果の概要（和文）：産業廃棄物からの非加熱処理による有価金属の高回収プロセスの開発を目的として、高エネルギーミルであるコンバージミルを用いて、いくつかの有価金属を含む素材に対してメカノケミカル(MC)処理を施し、処理粉末の酸溶解特性を調べた。酸化インジウム・酸化スズ(ITO)ガラスでは、2～20 minの短時間のMC処理粉末において、塩酸および硝酸濃度が低い2.5 mol/dm<sup>3</sup>の酸溶解処理（常温、30 min）でも80%以上のIn溶出率が得られた。一方、希土類を含むNd系およびSm系磁石では、MC処理による粒子径の大きさとNd, Sm溶出率との関係は見られなかったが、代表的な高エネルギーミルである遊星ボールミルと比較して、希土類溶出率に差異が見られた。Nd系磁石では硝酸濃度5 mol/dm<sup>3</sup>以上で80%以上のNd溶出率（常温、24 h）が、Sm系磁石では硝酸濃度0.5 mol/dm<sup>3</sup>以上で80%以上のSm溶出率（常温、2 h）が得られた。また、MC未処理試料では、同溶解条件においても最大で40%以下であり、コンバージミルによるメカノケミカル処理の優位性を示すことができた。

研究成果の概要（英文）：In order to develop a recovery system for valuable rare metals from industrial wastes in unheated treatment, mechanochemical (MC) grinding process by an intensive ball “converge” mill were performed for several materials containing rare metals, and dissolution behaviors of MC treated powders in acid solution were examined. For indium oxides - tin oxides (ITO) glass, high rate of elution over 80 % was attained in dissolution conditions (30 min, ambient temperature) at low 2.5 mol/dm<sup>3</sup> of hydrochloric and nitric acids and at 2 - 20 min of MC treatment time. For neodymium based and samarium based permanent magnets, relationship between the particle diameter by MC treatments and the rate of elution of (Nd, Sm) into nitric acid solutions was not clearly found, although the elution rate of (Nd, Sm) for MC treated powders with an intensive converge mill was different from with a planetary ball mill. The rate of valuable metal elution (24 h, ambient temperature) over 80 % from MC grinded powders was obtained in elution conditions over 5.0 mol/dm<sup>3</sup> of nitric acid concentration for neodymium based permanent magnets, and was obtained over 0.5 mol/dm<sup>3</sup> of nitric acid concentration for samarium based permanent magnets. As the rate of valuable metal elution was less than 40 % for bulk samples which was not MC treated, mechanochemical grinding process with an intensive ball converge mill was effective for recovery of rare elements from industrial wastes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：粉体工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、触媒・資源化学プロセス

キーワード：メカノケミカル、有価金属、コンバージミル、回収率

### 1. 研究開始当初の背景

近年の地球資源枯渇問題、特に、半導体材料等で利用されている希少金属元素はあと5年～20年程度で枯渇することが指摘されており、高収率な資源リサイクル技術の開発が切望されている。半導体や複合材料など有価金属を微量含むセラミックス系の材料は、一般的に高融点で、耐酸・耐塩基性に優れる環境安定型の材料であるため、有価金属や希少金属の回収には多くの分離・回収プロセスが必要となり、高回収率とまでは至っていないことが多い。

申請者の所属する共同研究グループでは、省エネ・高純度化と大量処理を可能にする新規な粉体処理装置「コンバージミル」を開発した。この装置は、粉碎・メカニカルアロイング・メカノケミカル処理のいずれにも対応可能で、従来型の遊星ミルや転動ミル、振動ミルと比較して、処理時間を1/2～1/10に、80%以上の高回収率、不純物混入量1/10以下、大量処理化が可能、などあらゆる点で性能が優れている画期的な粉体処理装置である。

難処理性廃棄物からの非加熱処理型の有価金属リサイクルについては、メカノケミカル反応を利用した研究開発が成されており、国内外問わず高エネルギー媒体ミルを用いておおよそ15年ほど前から行われている。しかし、容量の極めて小さな処理装置に留まっており、処理時間が長く、不純物混入の問題も生じ、～100%に匹敵する高回収率には至っていない。

### 2. 研究の目的

メカノケミカル処理を利用して難処理性セラミックス系廃棄物から有価金属や希少金属を低エネルギーでかつ高収率リサイクルシステムを構築することを最終目的としている。

基本とするところは15年ほど前から国内外で研究が開始されている手法と同じである。しかし、申請者らの研究グループが開発した画期的なコンバージミルを活用して難処理性産業廃棄物等のMC処理を行うことにより、既存の研究成果と比較して、短時間処理、高収率、高純度化、省エネルギー化、などの点において、飛躍的な処理特性と有価金属回収率の向上を図り得る可能性がある。

本研究では、いくつかの難処理性廃棄物となる素材を対象として、コンバージミルを用いた難処理性セラミックスのMC処理最適条

件とMC処理条件と有価金属の酸溶出時間、回収率との関係、について明らかにする。

### 3. 研究の方法

本課題での対象とするプロセスは、コンバージミルによるMC処理と有価金属の強酸溶出処理の二つである。

コンバージミルによるメカノケミカル処理については、難処理性廃棄物の物質として、透明電極ITO、希土類磁石のNd系磁石とSm系磁石を対象として、原料投入量、媒体球の種類・直径・充填量、処理回転数を制御因子として、高速に微細化する最適処理条件を調査する。比較対象として、高エネルギーミルとして知られている遊星ボールミルによるMC処理も行った。

得られた処理粉末の粒度分布はレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置(LA-950V2, Horiba)により測定した。酸溶解処理については、溶解酸種、濃度、温度、溶解時間を変化させ、諸条件と有価・希少金属溶出率の関係を明らかにする。金属溶出率は、連続光源原子吸光分析装置(ContrAA700, Analytikjena)により評価した。

### 4. 研究成果

本研究では、画期的な粉体処理装置「コンバージミル」の諸特性を活用して、難処理性セラミックス廃棄物からの有価金属回収技術を開拓し、低エネルギーで高収率となる有価金属回収システムの構築を図る。

#### (1) ITO系

酸化インジウム・酸化スズ(ITO)系材料のメカノケミカル処理による最適処理条件の探索と酸溶出処理について検討した。

電子ビーム真空蒸着法によりスライド基板上にITOを堆積させた薄膜基板をモデル物質として、種々の条件下でメカノケミカル処理を行ったところ、メディア径はITO薄膜投入量よりも媒体ボール径および処理時間に大きく依存する結果が得られた。媒体ボール径をφ8mm、処理時間が5～8minでメディア径の極小値(2～4μm)が得られ、それ以上ではメディア径が徐々に増加する傾向が見られた。

種々の条件下でIn溶出率を調査した結果、溶解酸としてフッ化水素酸を用いた場合は、ガラス基板も溶解しており、処理時間2～40minまでほぼ100%の溶出率となった。酸溶解種として、硝酸および塩酸を用いた場合は共

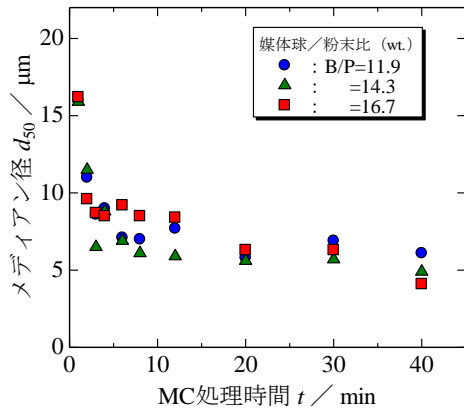


Fig.1 コンバージミルによる ITO ガラス処理粉末のメディアン径と処理時間の関係 (媒体球径  $\phi$  6 mm, 媒体球/試料投入量 =11.9, 14.3, 16.7 (wt.), 処理回転数 600 rpm)

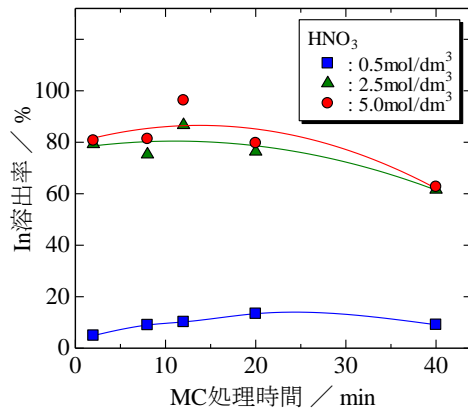


Fig.2 溶解酸を硝酸としたときの ITO ガラス処理粉末の MC 処理時間と In 溶出率の関係 (室温, 30 min 溶出)

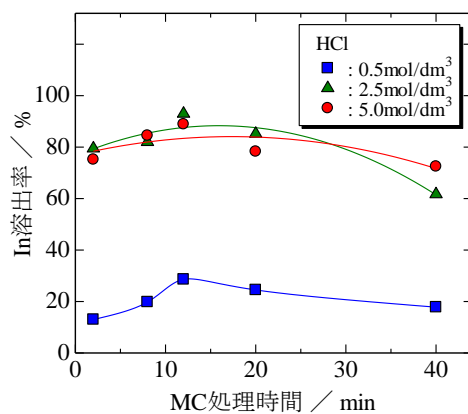


Fig.3 溶解酸を塩酸としたときの ITO ガラス処理粉末の MC 処理時間と In 溶出率の関係 (室温, 30 min 溶出)

に同様な傾向が得られ、0.5 mol/dm<sup>3</sup>の酸濃度では処理時間にほぼ依存せず 30%以下の回収

率に留まった。一方、2.5 mol/dm<sup>3</sup>以上においては、処理時間 2~20 min の領域で 80%以上の溶出率が得られ、それ以上の処理時間では逆に徐々に減少する傾向が見られた。処理時間による処理粉末のメディアン径の傾向から、微細化が進行したことが In 溶出率の向上につながったものと考えられる。

文献に依れば、液晶パネルの粗粉碎により塩酸濃度が 6 mol/dm<sup>3</sup>で 90%程度の溶出率となっていることが示されており、本手法を用いることで 5 分程度の短時間のメカノケミカル処理にて、さらに酸濃度を 2.5 mol/dm<sup>3</sup>と低くしても 100%に近い In 溶出率が得られることが明らかとなった。

## (2) Nd 系希土類磁石

市販の Nd-Fe-B 磁石をモデル物質として、種々の条件下でメカノケミカル処理を行った。まず、投入試料に対する媒体球の質量比を一定の 5/1 として遊星ボールミルにて処理したところ、処理時間 5 min、媒体球の大きさを  $\phi$  4, 6, 8 mm の範囲でメディアン径は 14~33  $\mu$ m となり、処理時間と共に徐々に減少していく傾向が見られた。しかし、いずれの媒体球の大きさでも 180 min を経過後のメディアン径は 10 数  $\mu$ m に留まる結果となった。一方、コンバージミルでメカノケミカル処理を行ったところ、一例として、処理時間 5 min では遊星ミルと同程度のメディアン径であったが、60 min 以降は 10  $\mu$ m を下回るメディアン径が得られ、120 min 以降はいわゆる逆粉碎現象が観察された。

種々の条件下で希土類 Nd 回収率を調査した結果、溶解酸として 0.5~9.0 mol/dm<sup>3</sup>の硝酸を用いたところ 5 mol/dm<sup>3</sup>では 80%の回収率を、7 mol/dm<sup>3</sup>以上の濃度で 100%の回収率が得られ、同じ硝酸濃度において溶解温度 80°C では 2 h、常温では 24 h の短い溶解時間で

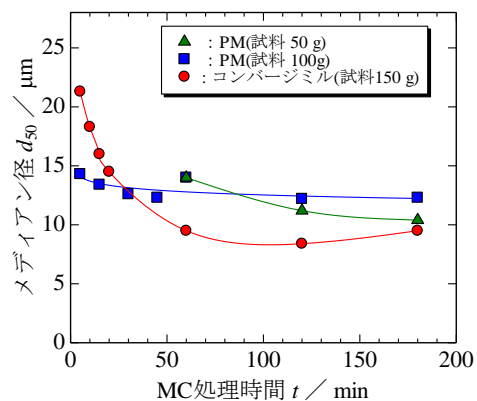


Fig.4 コンバージミルおよび遊星ボールミル(PM)による Nd 系処理粉末のメディアン径と処理時間の関係 (媒体球径  $\phi$  8 mm, 媒体球/試料投入量=5/1 (wt.), 処理回転数 600 rpm)

Nd を十分に溶出できることがわかった。さらに、溶解温度 80℃、溶解時間 2 h と常温、溶解時間 24 h では、Nd 回収率がほぼ同じ値となった。今回の結果では、メディアン径と Nd 回収率との関係については明確な依存性は得られず、処理粉末のメディアン径が 30 μm 以下では、処理条件よりも溶解酸濃度に依存する結果となった。

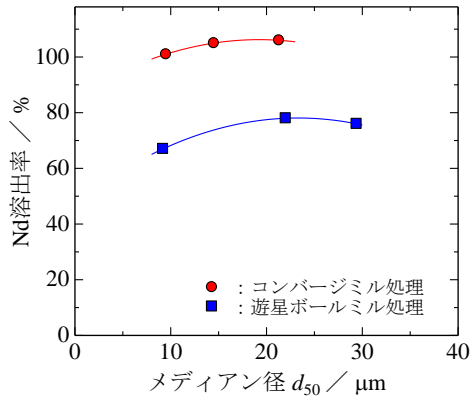


Fig.5 コンバージミルおよび遊星ボールミルによるメカノケミカル処理粉末のメディアン径と Nd 溶出率の関係 (MC 処理時間 5 ~ 60 min, 硝酸濃度 5 mol/dm<sup>3</sup>, 室温 24h 溶出)

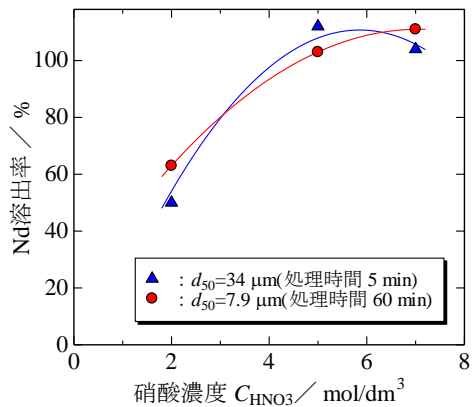


Fig.6 コンバージミル処理粉末の酸溶解濃度と Nd 溶出率の関係 (MC 処理: 媒体球  $\phi$  6 mm +  $\phi$  8 mm, 処理回転数 600 rpm, 室温 24h 酸溶出)

### (3) Sm 系希土類磁石

まず、投入試料に対する媒体球の質量比を一定の 5/1 として処理したところ、媒体球の大きさが  $\phi$  6 ~ 10 mm の範囲でメディアン径は 20 ~ 10 μm となり、処理時間と共に徐々に減少していく傾向が見られた。何れの媒体球の大きさでも 120 min を経過後のメディアン径は約 10 μm に留まる結果となった。処理粉末

のメディアン径の経時変化については、2つの処理装置共に同様な傾向となったが、粉末回収率については、遊星ミルが 24 ~ 40% に対し、コンバージミルでは 70 ~ 98% と高粉末回収率を得た。

希土類 Sm 回収率を調査した結果、溶解酸として 0.1 ~ 2.0 mol/dm<sup>3</sup> の低濃度の硝酸を用い室温にて溶解時間 2 h としたところ、0.5 mol/dm<sup>3</sup> では 80% の回収率を、2 mol/dm<sup>3</sup> 以上の濃度で 100% の回収率となった。MC 未処理粉末では回収率が最大で 40% であり、コンバージミルによる MC 処理により 2.5 倍程度の Sm 回収率の増加を図ることができた。溶解時間の短縮を図るために時間を変えて回収率を調査したところ、どのメディアン径の MC 処理粉でも 10 min 以上で Sm 回収率は 80% 以上の結果が得られた。Md 系磁石に比べて、MC

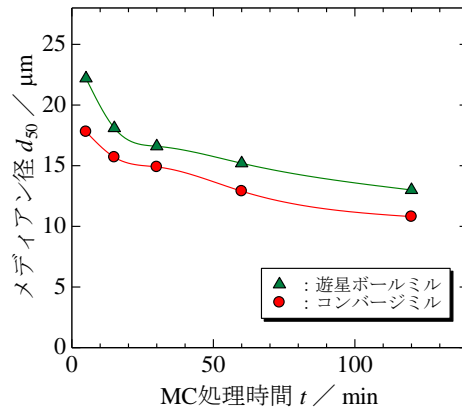


Fig.7 コンバージミルおよび遊星ボールミルによる Sm 系処理粉末のメディアン径と処理時間の関係 (媒体球径  $\phi$  8 mm, 媒体球 / 試料投入量 = 5/1 (wt.), 処理回転数 600 rpm)

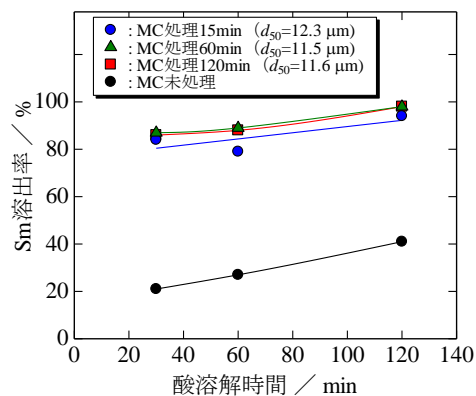


Fig.8 コンバージミル処理粉末および未処理粉末の酸溶解時間と Sm 溶出率の関係 (MC 処理: 媒体球  $\phi$  6 mm, 処理回転数 600 rpm, 硝酸濃度 5.0 mol/dm<sup>3</sup>, 室温 2h 酸溶出)

処理および酸溶解処理、共にコンバージミルを用いることで低エネルギー処理が実現できることを明らかにした。

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計6件)

- ①佐々木雅弘、佐藤友章，“メカノケミカル法を用いたネオジウム磁石からの有価金属回収”，第17回高専シンポジウム in 熊本，2012年1月28日，熊本市国際交流会館.
- ②菊池広将、朝倉志乃、佐藤友章，“酸化タングステン系薄膜材料の光触媒特性の評価”，第17回高専シンポジウム in 熊本，2012年1月28日，熊本市国際交流会館.
- ③佐藤遼、佐藤友章、小島知也，“CaO-SrO系固相触媒によるバイオディーゼル燃料の合成と評価”，第17回高専シンポジウム in 熊本，2012年1月28日，熊本市国際交流会館.
- ④朝倉詩乃、佐藤友章，“金属酸化物系材料の流通式による光触媒特性の評価”，第16回高専シンポジウム in 米子，2011年1月22日，米子コンベンションセンターBig Shop.
- ⑤佐藤 遼、佐藤友章，“CaO-SrO系固相触媒を用いたバイオディーゼル燃料(BDF)の合成と評価”，第16回高専シンポジウム in 米子，2011年1月22日，米子コンベンションセンターBig Shop.
- ⑥小島知也、佐藤友章，“酸化ストロンチウムを触媒としたバイオディーゼル燃料(BDF)の合成と洗浄工程の検討”，第16回高専シンポジウム in 米子，2011年1月22日，米子コンベンションセンターBig Shop.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://hirose.sendai-nct.ac.jp/open/natori/PS/tomo.pdf>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

佐藤 友章 (SATO TOMOAKI)

仙台高等専門学校・マテリアル環境工学科・教授

研究者番号：70261584