科学研究費助成事業

-

研究成果報告書

平成 2 7 年 6 月 7 日現在

機関番号: 16301 研究種目: 基盤研究(C) 研究期間: 2012~2014 課題番号: 24560911 研究課題名(和文)レアアース回収のためのケイ酸塩系スラグの組成開発

研究課題名(英文)Composition Optimization of Silicate Slag for Rare-earth Recycling

研究代表者

武部 博倫 (Takebe, Hiromichi)

愛媛大学・理工学研究科・教授

研究者番号:90236498

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文): ケイ酸塩系にリン酸(P205)を添加したリンケイ酸塩系スラグにおいて、溶融プロセスでレ アアースとP04四面体とが優先的に結合するための組成条件が[R20+R'0]/[P205] 1(モル比)であることを見出した。 ここでRはアルカリ金属、R'はアルカリ土類金属である。赤外分光法により、この組成条件でリンケイ酸塩スラグ中に 存在する、P04四面体のネットワーク構造を特徴付けた。組成設計したスラグについて超純水中での浸出試験を行い、 レアアース及びリン酸成分が選択的に溶出することを化学分析から明らかにした。

研究成果の概要(英文): In phospho-silicate slags, the composition condition, at which rare-earth elements are bonded selectively with PO4 tetrahedra, is [R20+R'0]/[P205] 1 in molar ratio, where R is the alkali metal and R' is the alkaline-earth metal. The structure of PO4 networks was characterized by infrared spectroscopy for optimized slag compositions. ICP-MS analysis revealed that rare-earth element and phosphate species were selectively dissolved into ultra-pure water by elution tests.

研究分野: 非鉄製錬学

キーワード: ケイ酸塩スラグ リン酸 レアアース回収 光学特性 組成 溶出試験 赤外分光

1. 研究開始当初の背景

現在の先端工業製品に不可欠なレアアース(希土類)資源は、中国やベトナムなどの 一部の地域に偏在しており、今後どのように して安定的にレアアース資源を確保するか が喫緊かつ重要な未解決課題である。具体的 には、従来の鉱山からの資源確保に加えて、 廃棄物スラグ等の未利用資源や都市鉱山等 二次資源からのリサイクルが必要である。

実際的なリサイクルプロセスとして非鉄 熔錬プロセスが考えられるが、レアアースは 熱力学的に安定な酸化物を形成しやすいた め、その二次原料を多成分ケイ酸塩系スラグ /硫化物マットに単純に加え溶融しただけ では、酸化物スラグにレアアース成分は取り 込まれ、またレアアースが原子オーダーで均 ーに融体中に分散されるため、レアアースの 選択的な濃縮は困難である。

本申請者は、スラグと共通に多成分酸化物 系で溶融プロセスを経由した酸化物ガラス の研究において、多成分リン酸塩ガラスでは、 組成を変化させても必ず、レアアースイオン (Re^{3+})が酸化物イオン(O^2)を介し PO_4 四面体 と選択的に結合すること(Re-O-P 結合が形成 されること)を見出している[1–3]。これは PO_4 四面体の形式電荷が5価であり、配位数4の 酸化物イオンとの関係で、3価のレアアース イオンと PO_4 とで安定な構造を形成するため と考えられる。

またガラスの耐水性についての研究成果 [4,5]から、鎖状の PO₄四面体ネットワーク構 造など、優先的に溶出しやすいリン酸塩構造 と浸出条件を理解している。

さらに過去の研究より、ケイ酸(SiO₂)とリ ン酸(P₂O₅)を含むリンケイ酸塩系では、溶融 状態で種々の化学組成において相分離を起 こすことが知られている。

以上を総括すると、レアアースを含むリン ケイ酸塩スラグ系において組成設計を行い、 溶融状態で微視的には相分離状態を形成し、 レアアースとリン酸を選択的に結合させ、そ の後の湿式処理によりレアアース・リン酸塩 を優先的に溶出・濃縮する可能性があるとの 着想に至った。



図1には本提案のプロセスを表す概念図を 示している。 2. 研究の目的

本研究では、少量(1 mol%未満)のレアア ースを含む多成分酸化物系ガラス質スラグ (以下スラグと略記)について、レアアース イオンの光学特性からレアアース周囲の化 学結合状態を比較・推定することで、レアア ースとリン酸が優先的に結合するための組 成条件を決定し、そのネットワーク構造の特 徴を明らかにする。また組成を最適化したス ラグに対して湿式処理を施し、レアアースと リン酸塩を選択的に溶出させることも目的 とする

- 3.研究の方法
- (1) ガラス質スラグの作製

ガラス質スラグは Hot-thermocouple 法 (HTC 法) [6]による溶融法で作製した。HTC 法とは熱電対に温度測定に加えて、ヒーター と試料担持の双方の機能を持たせ、実体顕微 鏡を通して試料状態の観察が可能な方法で ある。この方法は少量(約 2~5mg)の試料 に対し、急速な加熱(約5分で室温から1700 $^{\circ}$ まで)と冷却(約1分で1700 $^{\circ}$ から室温まで) が可能なことを特徴としている。

スラグの基礎系としての組成系は、 R₂O-SiO₂, R₂O-P₂O₅ (R=Li, Na, K)及び Na₂O-SiO₂-P₂O₅系マトリクスに対し、外割の モル比で0.3のNd₂O₃を添加したものである。 原料には市販の高純度試薬 SiO₂, Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, NH₄H₂PO₄, NaPO₃及びNd₂O₃ を用いた。

所定のモル比に原料を秤量した後、乳鉢と 乳棒で混合した。バッチ量は約 2~5mg であ り、混合粉末はエタノールを溶媒に用いて HTC の熱電対に付着させた。800~1700℃に て 30~60 分間大気中で溶融した後、室温ま で急冷することでガラス質スラグ試料を作 製した。原料に NH₄H₂PO₄を含む試料は、加 熱過程でアンモニアと水分が発生するため、 それらを蒸発させる目的で250℃で10分間保 持した後に上述の条件でスラグを作製して いる。図2に HTC 法によるスラグについて、 原料混合粉末、溶融状態及び冷却後のスラグ 状態の外観を示す。



図2 HTC法によるガラス質スラグ試料作製

(2) 吸収スペクトル

レアアースイオンの 4f 軌道間電子遷移は Laporteの選択則によれば禁制である。しかし、 結晶やガラス中ではレアアースイオンの配 位子が非対称な配置をとることにより結晶 場の対称性が崩れる場合や、配位子との相互 作用によって 4f 軌道間へ他の電子軌道の混 じり込みが起こる場合にこの遷移は一部許 容される[7,8]。酸化物ガラスでのレアアース イオンの配位子場は第一配位子の酸化物イ オンに加えて、第二配位子の金属イオンから も影響を受け、レアアースイオンの周囲の局 所構造に関する情報が吸収スペクトルに現 れる。

HTC 法で作製したスラグに対し、直径約 2mm の微小サンプルホルダー (HITACH 製, 1J01860)及び微小サンプル透過測定装置 (HTACHI 製, 1J00203)を分光光度計 (HITACHI 製, U-4100)に設置して Nd³⁺の吸収 スペクトルを測定した。

(3) 構造解析

フーリエ変換赤外分光光度計 (SHIMADZU製, IR Prestige-21)を用い, KBr 錠 剤法でKubelka-Munk変換に従ってIR スペク トル得た。

(4) 浸出試験

 Nd^{3+} の吸収スペクトルから、Ndが PO_4 四面体に優先的に配位していると推定される代表的な組成と配位していないと考えられる組成を選び、溶融法で Nd含有スラグを作製した。バッチ量は 12g である。溶融条件は論文 [9]で詳述している。

得られた合成スラグ試料は大気中からの 水分の影響を最小限にするために、Ar 雰囲気 のグローブバッグの中で、アルミナ乳鉢及び 乳棒を用いて粒径 150µm 以下に粉砕した。浸 出試験としては、テフロン容器を用いて粉砕 試料 0.5g を 30℃の超純水 80g (pH6.8~6.9)に 48時間浸漬させた。試験後の浸出液はメンブ ランフィルター (孔径 0.45µm, Sartorius stedim)に通して固液分離を行った。また作製 したガラス試料中のNd濃度はHF及びHNO3 を用いて完全に溶解させた試料から求めた。 各ガラス試料に対し、ICP-MS (VARIAN 製, 820-MS)を用いて Nd 濃度を 3 回測定し、Nd 浸出率 (Nd leaching ratio)の平均値を算出し た。また浸出試験前後の浸出液の pH は、pH メーター (HORIBA 製, D-51)を用いて測定し た。図3には浸出試験のフローを示している。



図3 浸出試験条件

4. 研究成果

(1) Nd³⁺の吸収スペクトル

 Nd^{3+} の ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}G_{5/2}$, ${}^{2}G_{7/2}$ 遷移 (以下遷移 A) 及び ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{5/2}$, ${}^{2}H_{9/2}$ 遷移 (以下遷移 B)につい てその組成依存性を調べた。遷移 A のスペク トル形状と吸光度は Nd の第一配位子場の対 称性によって変化し、遷移 B の吸光度及び遷 移 A, B のピーク波長は Nd と第一配位子であ る酸化物イオンとの Nd-O 結合の共有結合性 に影響を受けることが知られている。

図4に40R₂O-60SiO₂合成スラグ(R=Li, Na, K)についてNd³⁺の吸収スペクトルを示す。ケ イ酸塩系スラグではアルカリ(Li, Na, K)の種 類により遷移A, Bの形状が変化しており、R の種類にNdの配位子場が影響を受けること を示唆している。EXAFS 解析[10, 11]から、 図4にアルカリケイ酸塩スラグにおけるNd 周囲の局所構造モデルを示す。このスラグで はNdはOを介してアルカリ金属Rと結合し、 Nd-O-R 結合を形成すると考えられている。



図 4 アルカリケイ酸塩スラグにおける Nd³⁺の吸収スペ クトルと局所構造モデル

図 5 に 40R₂O-60P₂O₅合成スラグ(R=Li, Na, K)について Nd³⁺の吸収スペクトルを示す。ア ルカリケイ酸塩スラグの場合とは異なり、ア ルカリリン酸塩スラグではRの種類によらず、 遷移 A, B の吸収帯の形状, ピーク波長及びA とBの吸収断面積の比のいずれについても大 きな変化は認められない。 これは R の種類に より Nd の配位子場の変化が殆どないことを 表している。従って、酸化物イオンを介した 第二配位子は P であり、主に Nd-O-P 結合を 形成しているものと考えられる。 EXAFS 解 析[11]から、図5にアルカリリン酸塩スラグ 中の Nd 周囲の局所構造モデルを示した。こ の場合、アルカリ金属RはPと比較して相対 的に遠くに位置し、Nd の 4f 軌道間電子遷移 に殆ど影響を与えない。



図 5 アルカリリン酸塩スラグにおける Nd³⁺の吸収スペ クトルと局所構造モデル 図 6 にリンケイ酸塩スラグの代表組成として、(c) Nd 含有 10Na₂O-60SiO₂-30P₂O₅スラグの吸収スペクトルを示す。図中には比較のために、(a) 40Na₂O-60SiO₂及び(b) 40Na₂O-60P₂O₅スラグにおける Nd³⁺の吸収スペクトルも示している。リンケイ酸塩スラグにおける遷移 A, B のスペクトル形状、ピーク波長及び吸収断面積比は 40Na₂O-60P₂O₅スラグのものに概ね一致している。これは 10Na₂O-60SiO₂-30P₂O₅及び 40Na₂O-60P₂O₅スラグにおける Nd 周囲の局所構造が類似していることを示唆している。従って、10Na₂O-60SiO₂-30P₂O₅スラグ中においては Nd が PO₄四面体に優先的に配位し、Nd-O-P 結合を形成しているものと推定される。



図 6 (a)アルカリケイ酸塩、(b) リン酸塩及び(c)リンケイ 酸塩スラグにおける Nd³⁺の吸収スペクトルと遷移 A, B びピーク波長並びに吸収断面積比

図7にNa₂O-SiO₂-P₂O₅系において、スラグ 中のNd³⁺の吸収スペクトルの形状、遷移A,B のピーク波長及び吸収断面積比から、Nd が PO₄四面体に配位していると判断した組成を 赤い点でプロットしている。ここで灰色の点 は吸収スペクトルよりNd が PO₄四面体に配 位していると判断されなかった組成であり、 黒い点は溶融温度が1700[°]C以上または透明 なスラグが作製不可であった組成である。 Na₂OとP₂O₅のモル比を[Na₂O]/[P₂O₅]=rと定 義すると、Nd が PO₄四面体に優先的に配位 する組成条件は、Na₂O-P₂O₅スラグ系ではr ≦2、Na₂O-SiO₂-P₂O₅スラグ系ではr≦1とな る。



図 7 Na₂O-SiO₂-P₂O₅スラグ系で Nd が PO₄四面体に優先 的に配位する組成条件

(2) IR スペクトル

図 8 及び図 9 にそれぞれ Na₂O-P₂O₅ 及び

Na₂O-SiO₂-P₂O₅合成スラグの IR スペクトル と、関連するリン酸塩ネットワーク構造の模 式図を示す。リン酸塩ネットワーク構造の構 成単位である PO₄四面体の種類は、PO₄四面 体 1 個当たりの架橋酸素の数 i により Qⁱの略 号で表される [12]。

図7に示した組成条件と図8及び図9との 比較により、Na₂O-P₂O₅及びNa₂O-SiO₂-P₂O₅ 合成スラグ(ガラス)でNdがPO₄四面体に 優先的に配位している組成では、 Q^2 ユニット やP-O-P結合による吸収帯(1260,770 cm⁻¹) が存在することが知られる。



図 8 Na₂O-P₂O₅ スラグの IR スペクトルと関連する Qⁱ (i=0-3)構造



図 9 Na₂O-SiO₂-P₂O₅スラグの IR スペクトル

(3) 浸出試験

4(1)の吸収スペクトルの結果から、Nd が PO₄四面体に配位していないスラグとして、 (1)14.3Na₂O-85.7SiO₂及び(2)50Na₂O-40SiO₂ -10P₂O₅スラグ(モル比表示)を、また Nd が PO₄四面体に配位しているスラグとして (3)10Na₂O-60SiO₂-30P₂O₅スラグを選択した。 これらのスラグについて浸出試験を行った 結果を図 10 に示す。

(1), (2)のスラグからは Nd は殆ど溶出され ておらず(浸出率~1%)、浸出液の pH はアル カリ性を示している。一方、(3) 10Na₂O-60SiO₂-30P₂O₅スラグでは、Nd の浸 出率は約 89%であり、浸出液の pH は 2.0 の 酸性を示していることがわかる。

浸出試験を行った3つの組成のスラグについて、Ndの浸出率と浸出液のpHから考察す

ると、(1), (2)と(3)ではスラグから 30℃の超純 水中へ溶出した元素が異なることが示唆さ れる。図 11 に溶出過程の模式図を示してい る。



図 10 Nd を含む(1)14.3Na₂O-85.7SiO₂, (2)50Na₂O-10P₂O₅-40SiO₂ 及び (3)10Na₂O-60SiO₂-30P₂O₅ スラグを 30℃の超純水に48時間浸した後のNdの浸出量と浸出率



図11 (1) Na₂O-SiO₂及び (2) Na₂O-P₂O₅スラグからの各 元素の溶出過程の模式図

ケイ酸塩スラグでは、酸化物イオンとの結 合力が比較的小さな修飾イオンが水分子と の相互作用により溶出される[13]。 Na₂O-SiO₂系スラグでは、Na⁺と浸出液中の H⁺との間にイオン交換が生じてNa⁺が溶出する[13]。従って、浸出液中ではOH⁻が過剰と なり、pH は塩基性を示したものと考えられ る。また陽性元素 – 酸素間単結合強度[14]か ら判断すると、Nd³⁺はNa⁺に比べて酸化物イ オンとの結合力が強いため、Nd³⁺とH⁺とのイ オン交換が起こり難く、Nd³⁺は殆ど溶出され なかったものと推定される。

一方、リン酸塩及びリンケイ酸塩スラグで Q^2 ユニットや P-O-P 結合を含む組成では、 Q^2 等の PO₄四面体において P 周囲の酸化物イ オンの分極が不均一であるため、PO₄ 四面体 と水分子は強い相互作用を示す[4,5]。このた め、PO₄四面体の鎖状ネットワーク構造 (Q^2) を有する P₂O₅成分は水中に溶出する[4,5]。 図 10 で 10Na₂O-60SiO₂-30P₂O₅スラグにおい て、浸出液の pH が酸性を示した理由は、主 に PO₄四面体が溶出してリン酸が生成された ためだと推定される [15]。従って、スラグ中 で PO₄四面体と結合した Nd が、PO₄四面体 とともに溶出されたものと考えられる。

(4) 総括

以上の結果を総括すると本研究で得られ た結果は以下のとおりである。

Nd³⁺の吸収スペクトル評価から推定した、

ガラス質スラグにおいて Nd が PO₄四面体に 優先的に配位する組成条件は、Na₂O と P₂O₅ のモル比を [Na₂O]/[P₂O₅] \equiv r について、 Na₂O-P₂O₅系では r \leq 2、Na₂O-SiO₂-P₂O₅系で は r \leq 1 である。

IR 分光によるネットワーク構造の解析か ら、Nd が PO₄ 四面体に優先的に配位する組 成では、主として Q^2 ユニット及び P-O-P 結 合が存在する。従って、Nd は Q^2 ユニットの PO₄ 四面体が連結したネットワーク構造が存 在する条件下で Nd-O-P 結合を形成するもの と考えられる。

r≤1 のリンケイ酸塩ガラス質スラグにおいて、超純水による 30℃での浸出試験を行った。ICP-MS を用いて試験後の浸出液の Nd 濃度を測定した結果、同スラグ中の 90%近くのNd が溶出した。

本研究での結果を基に、ケイ酸塩スラグに P_2O_5 を添加し Q^2 ユニット及び P-O-P 結合が 存在する組成条件においては、Nd-O-P 結合 を形成させ、Nd をリン酸塩リッチ相に取り 込み濃縮し、その後の湿式プロセスで Nd を 含むリン酸塩リッチ相を溶出させることが 可能である。本条件は、Dy や Eu などのその 他のレアアース元素に対し、また Na₂O-CaO-SiO₂-Al₂O₃系の一般的なガラスカ レットに P_2O_5 を添加した系においても達成 可能であることを確認している。

<引用文献>

- Y. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga, "Correlation between Radiative Transition Probablities of Nd³⁺ and Composition in Silicate, Borate, and Phosphate Glasses", J. of Am. Ceram. Soc., **76** [12], 1993, 3081-3086.
- H. Takebe, T. Murata, K. Morinaga, "Local Structure of Rare-Earth Ions Estimated by Judd-Ofelt Theory", New Glass, 17 [4], 2002, 40-43.
- M. Kawano, H. Takebe, M. Kuwabara, "Composition Dependence of the Luminescence Properties of Mn²⁺-doped Metaphosphate Glasses", Opt. Maters., 32 [2], 2009, 277-280.
- H. Takebe, Y. Baba, M. Kuwabara, "Dissolution Behavior of ZnO–P₂O₅ Glasses in Water", J. Non-Cryst. Solids, **352**, 2006, 3088-3094.
- J. Cha, T. Kubo, H. Takebe, M. Kuwabara, "Compositional Dependence of Properties of SnO–P₂O₅ Glasses", J. of the Ceram. Soc. Japan, **116** [8], 2008, 915-919.
- 太田能生,森永健次,柳ヶ瀬勉, "Hot-thermocouple 法の高温化学への応用",日本金属学会会報,19 [4],1980, 239-245.
- B. R. Judd, "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions", Phys. Rev., 127 [3], 1962, 750-761.

- G. S. Ofelt, "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions", J. Chem. Phys., 37 [3], 1962, 511-520.
- 中村洋貴,斎藤全,武部博倫,"リンケイ 酸塩ガラスにおけるレアアース濃縮の ための組成条件", J. of MMIJ, 129 [8, 9], 2013, 591-595.
- H. Yamaguchi, H. Takebe, "Local Structure of Rare-earth Ions in Alkali Silicate Glasses Studied by Extended X-Ray Absorption Fine Structure", Jpn. J. Appl. Phys. 38, Suppl. 38-1, 1999, 168-171.
- T. Murata, Y. Moriyama, K. Morinaga, "Relationship between the Local Structure and Spontaneous Emission Probability of Er³⁺ in Silicate, Borate, and Phosphate Glasses", Sci. Tech. of Adv. Maters., 1, 2000, 139-145.
- R. K. Brow, "Review: The Structure of Simple Phosphate Glasses", 263/264, 2000, 1-28.
- C. W. Sinton, W. C. LaCourse, "Experimental Survey of the Chemical Durability of Commercial Soda-Lime-Silicate Glasses", Maters. Res. Bull., 36, 2001, 2471-2479.
- J. E. Stanworth, "Physical Properties of Glass, (Oxford University Press, London, 1950), pp. 9-16.
- X. Yu, D. E. Day, G. J. Long, R. K. Brow, "Properties and Structure of Sodium-Iron Phosphate Glasses", J. Non-Cryst. Solids, 215, 1997, 21-31.
- 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4件)

- ① <u>H. Takebe</u>, Y. Suzuki, T. Uemura, "The Effects of B₂O₃ and Al₂O₃ on the Structure of Phosphate Glasses", Eur. J. Glass Science and Technology B, 査読有, Vol. 55, (2014), 207-210.
- ② 武部博倫,斎藤全,"リン酸塩ガラスの 特徴的な構造と機能およびその応用", セラミックス,査読無, Vol. 18, No. 12, (2013),927-930.
- ③ <u>H. Takebe</u>, T. Kobatake, A. Saitoh, "Dissolution Behavior of SnO-P₂O₅ and SnO- P₂O₅-B₂O₃ Glasses in Water", Eur. J. Glass Science and Technology B, 査読有, Vol. 54, (2013), 182-186.
- ④ 中村洋貴,斎藤全,<u>武部博倫</u>,"リンケイ 酸塩ガラスにおけるレアアース濃縮の ための組成条件", J. of MMIJ,査読有, Vol. 129, No. 8, 9, (2013), 591-595.

〔学会発表〕(計7件)

① 髙橋尚志,<u>武部博倫</u>, "CaO-Al₂O₃-SiO₂

ガラスの耐アルカリ性に及ぼす Al₂O₃の 添加効果",第 53 回セラミックス基礎科 学討論会,2015 年 1 月 9 日,京都テルサ (京都)

- ② 岡田明子, <u>武部博倫</u>, "CaO-FeO_x-SiO₂ガ ラスにおける Fe の存在状態とガラス状 態",第 55 回ガラス及びフォトニクス材 料討論会,2014年11月13日,東京工業 大学(東京)
- ③ <u>武部博倫</u>,道上聖史,森安諒,"白金板と スラグ融体の界面相互作用",資源・素材 学会春季大会,2014年3月27日,千葉工 大(千葉)
- ④ 武部博倫,福井智也,森安諒,"マグネシ ウムークロム質耐火物の微細組織とス ラグ融体の界面反応",資源・素材 2013 (札幌),2013年9月5日,北海道大学 (北海道)
- ⑤ Shoji Takahashi, <u>H. Takebe</u>, "Effects of Al₂O₃ on the Thermal Properties and Structure of CaO-Al₂O₃-SiO₂ Glasses, 23rd International Congress on Glass, 2013 年 7 月 2 日, Prague, Czech Republic
- ⑥ 武部博倫,斎藤全,"リン酸塩ガラスの耐水性に及ぼす組成の影響",第53回ガラス及びフォトニクス材料討論会,2012年10月25日,北海道大学(北海道)
- ⑦ 中村洋貴,<u>武部博倫</u>,"リンケイ酸系模 擬スラグにおけるレアアース濃縮のた めの組成条件",平成 24 年度 資源・素 材関係学協会合同秋季大会,2012 年 9 月 11 日,秋田大学(秋田)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕 〇出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕
ホームページ等
愛媛大学 材料プロセス工学研究室
ホームページ http://mpel.jp

6. 研究組織

(1)研究代表者
武部 博倫(TAKEBE HIROMICHI)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号:90236498

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし