

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15214

研究課題名(和文) Development of an advanced magnetic separation technology assisted by agglomeration for improving the recovery of rare earth minerals from finely ground low-grade ores

研究課題名(英文) Development of an advanced magnetic separation technology assisted by agglomeration for improving the recovery of rare earth minerals from finely ground low-grade ores

研究代表者

PARK ILHWAN (PARK, ILHWAN)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：80844753

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)：本研究では、微粉碎された希土類含有鉱物の回収率を向上させる高度な磁力選別技術を開発することを目的とした。具体的には、凝集-磁力選別とキャリア-磁力選別の2つのアプローチを調査した。従来の磁力選別は、粒子に作用する磁力がその粒子の体積に正比例するため、細かく粉碎された希土類鉱物(D50=2.9 μm)の回収には非効率的だった。磁力選別の前に乳化ケロシンを使用した凝集プロセスを適用すると、粒径が大きくなったため、希土類鉱物(バストネサイト-(Ce))の回収率が50%から94%に向上した。また、キャリアとして磁性粒子(鉄粉)を添加することにより、微細なバストネサイトを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

カーボンニュートラルを達成するには希土類元素が重要な役割を担っているが、現在世界のレアアース鉱物供給量の約9割以上が4つの国(中国(70%)、米国(14%)、オーストラリア(6%)、ミャンマー(4%))に集中されているため、供給リスクが非常に高い。レアアースの供給リスクを低減するためには、これまで扱っていなかった低品位鉱物の開発が不可欠だ。本研究は、一般的な技術では回収できない微粉碎された希土類鉱物を回収するための新しいプロセスを開発することを目標とし、得られた結果は鉱山業界に大きく貢献すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：This research aimed at developing advanced magnetic separation techniques to improve the recovery of finely-ground rare earth-bearing minerals. Specifically, this research investigated two approaches: (i) agglomeration-magnetic separation and (ii) carrier-magnetic separation.

The conventional magnetic separation was inefficient in recovering finely-ground rare earth minerals (D50=2.9 μm) because magnetic force acting on a particle is directly proportional to its volume; that is, the finer the particle, the lower the magnetic force. The application of agglomeration process using emulsified kerosene prior to magnetic separation improved the recovery of rare earth mineral (i.e., bastnaesite-(Ce) (Ce(CO₃)F)) from 50% to 94% due to the increase in particle size to > 8 μm . Moreover, the addition of magnetic particles like zero-valent iron as a carrier was effective in recovering fine bastnaesite.

研究分野：資源工学

キーワード：希土類元素 選鉱 磁力選別 凝集 キャリア

1. 研究開始当初の背景

希土類元素 (Rare Earth Elements, REEs) は、元素番号 57 のランタン (La) から 71 のルテチウム (Lu) までのランタノイドにスカンジウム (Sc) とイットリウム (Y) を含めた 17 元素の総称である。REEs は数多くのハイテク用途 (例えば、高性能永久磁石、高温超電導体、充電式電池、再生可能エネルギー技術、発光ダイオード、コンパクト蛍光灯) で広く使用されているため、「産業のビタミン」と呼ばれている [1, 2]。このため、REE に対する世界的な需要は着実に増加している。希土類元素の「希」という用語は、その地球化学的性質に基づいて命名された。つまり、希土類元素は一般に分散しており、経済的に集中している場所ではあまり見られない。レアアースは 30 カ国以上に散らばっているが、現在操業しているレアアース鉱山の大部分は中国にあり、現在世界のレアアース鉱物供給量の約 70% が中国で生産され、次いで米国 (14%)、オーストラリア (6%)、ミャンマー (4%) などとなっている [3]。REE の供給は地理的に生産が集中しているため、混乱に対して脆弱である。従って、堅固で安定したサプライチェーンを維持するには供給源を多様化することが重要である [4]。この問題を克服するために、プロセスの複雑さと経済的実現可能性の低さのため、通常は処理されていない複雑なレアアース鉱石 (低品位で非常に細かい粒径など) の開発が不可欠である。

2. 研究の目的

上述の複雑な希土類含有鉱石の選鉱では、適切な単体分離度を達成するために微粉碎が不可欠である。しかし、細かく粉碎された鉱石の場合、希土類含有鉱物 (バストネサイト、モナザイト、ゼノタイムなど) の常磁性特性により、最も一般的に使用される技術の 1 つである磁力選別の効率が低下する問題がある。私たちの予備実験では、微粉碎された希土類鉱物 (10 μm 未満) は磁力選別では回収できないことを確認した。これは、粗い粒子に比べて磁力が低く、磁場に捕捉されるのに十分ではないためであると考えられる。したがって、この研究の目的は、細かく粉碎された希土類含有鉱物の磁力選別効率を向上させる、新しく効果的なプロセスを開発することである。

3. 研究の方法

磁力選別機内の粒子にかかる磁力は、x 方向のみで考えると、次のように表すことができる [5] :

$$F_x = V(X_p - X_m)H \frac{dB}{dx} \quad (1)$$

ここで、 F_x は粒子にかかる磁力 [N]、 V は粒子の体積 [m^3]、 X_p は粒子の磁化率、 X_m は流体媒体の磁化率、 H は印加される磁場の強度 [$A \cdot m^{-1}$]、 $\frac{dB}{dx}$ は磁場勾配 [$T \cdot m^{-1} = N \cdot A^{-1} \cdot m^{-2}$] を示す。式 (1) に示すように、粒子にかかる磁力は粒子の体積に比例するため、磁力選別では微粒子の回収が困難である。つまり、磁力選別の前に凝集プロセスを導入することで、微粒子の回収効率を向上させることができると期待される (図 1)。そこで本研究では、2 つの凝集支援磁気分離技術を提案します。

(1) オイルアグロメレーション (Oil Agglomeration)

希土類含有鉱石では、ケイ酸塩鉱物が最も一般的な脈石鉱物である。pH 2~6 の水溶液では、ケイ酸塩鉱物 (石英など) は負に帯電するが、REE 鉱物 (バストネサイトなど) は正に帯電する。そのため、陰イオン性界面活性剤 (オレイン酸ナトリウムなど) は、希土類鉱物の表面に選択的に吸着され、鉱物表面を疎水性に変換する (図 2)。この後、界面活性剤で処理された鉱物は、疎水性粒子間に凝集体を形成する架橋剤として作用する灯油でさらに処理される。

(2) 磁化されたキャリアを用いた凝集 (Magnetized carrier-agglomeration)

強磁性キャリア (鉄粉など) を使用して希土類鉱物を凝集させるプロセスを検討した。鉄粉は磁場中で強く磁化されることが知られているため、常磁性の希土類鉱物を引き付けるが、ケイ酸塩鉱物は反磁性であるため引き付けられない (図 3)。したがって、磁場中で強磁性キャリアを使用することによって微粉碎された希土類鉱物の凝集が可能である。

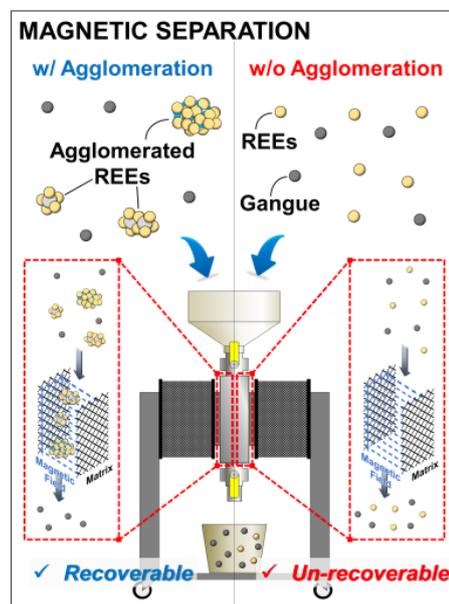


図 1. 微粒子の磁力選別の模式図 (左:凝集あり、右:凝集なし)

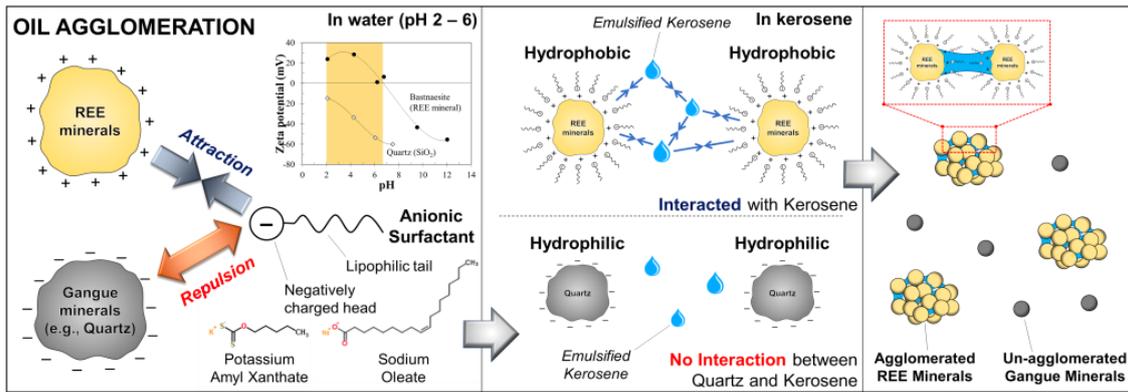


図 2. オイルアグロメレーションの模式図

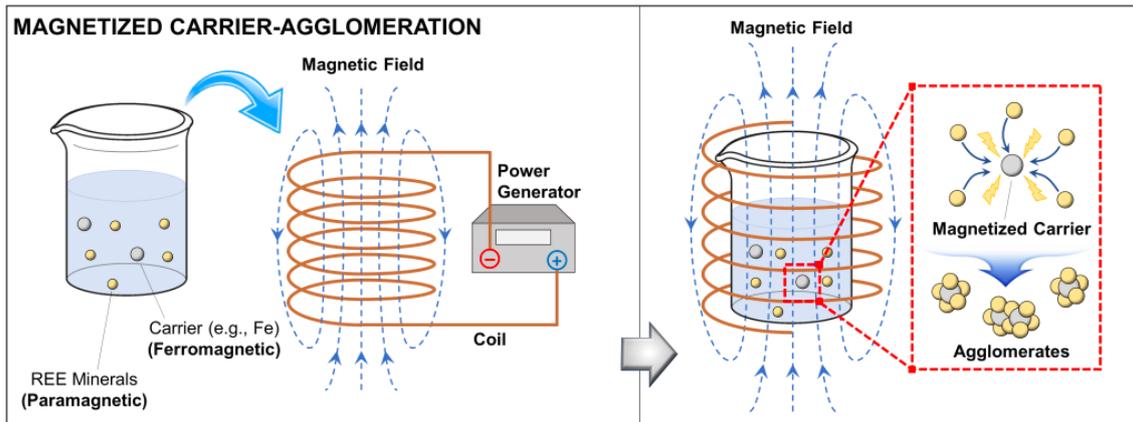


図 3. キャリアグロメレーションの模式図

4. 研究成果

(1) 微粉碎された希土類鉱物の磁力選別におけるオイルアグロメレーションの影響

本研究では、ベンゾヒドロキサム酸 (BHA) を用いてバストネサイトの表面を疎水化し、バストネサイト粒子間の疎水性相互作用を改善した。バストネサイト表面への BHA の選択的吸着を確認するために、バストネサイト (0.1 g) と石英 (0.1 g) をそれぞれ 50 mL の BHA 溶液 (濃度、50 ppm ; pH、6 ; 温度、25°C) で 1 時間処理した。その後、液体と固体をそれぞれ紫外可視 (UV-vis) 分光法とオージェ電子分光法 (AES) で分析した。図 4 は、鉱物なし (つまりブランク)、石英、およびバストネサイトで処理した後の BHA 溶液の UV-vis スペクトルを示している。見てわかるように、BHA 溶液 (ブランク) の UV-vis スペクトルは、204 nm および 226 nm に 2 つの吸収ピークを示す。BHA を石英で処理した場合、これら 2 つの吸収ピークは変化せず、BHA 分子が石英の表面に吸着していないことを示している。一方、バストネサイトで処理した後の BHA 溶液の紫外可視スペクトルは、両方の吸収ピークが明らかに減少し、これはバストネサイトの表面への BHA 分子の吸着を示唆している。

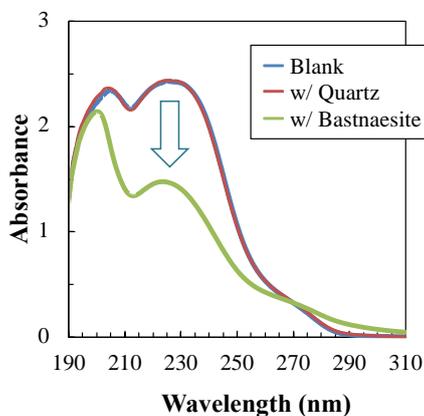


図 4. BHA 溶液の UV-Vis スペクトル

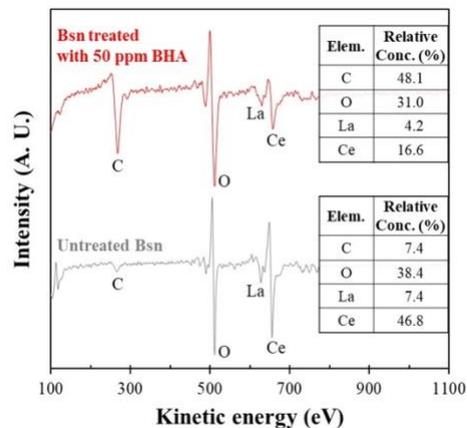


図 5. バストネサイトの AES スペクトル

バストネサイト表面へのBHAの吸着をさらに明らかにするために、未処理およびBHA処理した後のバストネサイトサンプルをAESによって分析した。図5に示すように、バストネサイト粒子からの炭素(C)の強度は、BHA処理後に7.4%から48.1%に増加した。これは、バストネサイト表面にBHAが吸着していることを裏付けている。BHAの選択的吸着がバストネサイト粒子の凝集に有効であるかどうかを確認するために、バストネサイトと石英をさまざまな濃度のBHA溶液中で別々に処理し、粒径分析装置でそれらのメジアン径を測定した。図6に示すように、石英のメジアン径はほとんど変化しなかった。ただし、バストネサイトのメジアン径は、BHA添加量が0.5 gまで増加すると、約2.9 μm から8.2 μm まで増加した。バストネサイトの粒子サイズの増加は、式(1)によって計算される磁力が磁場強度0.2 Tで約20倍増加すると推定される。図7に示すように、磁力選別による未処理のバストネサイトの回収率は約49%だが、BHAを用いた凝集処理後はバストネサイトの回収率が94%までに増加した。

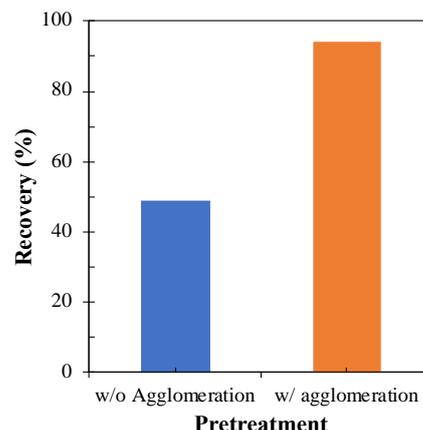
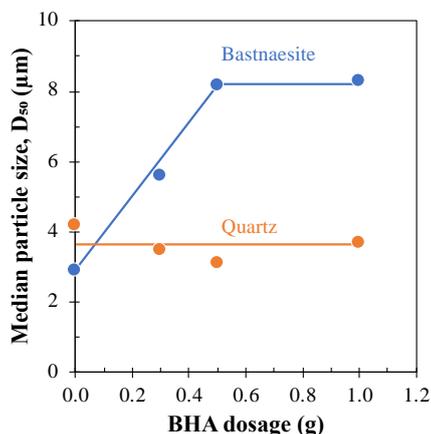


図 6. BHA 処理前後のバストネサイトと石英のメジアン径
図 7. 磁力選別による凝集処理前後のバストネサイトの回収率

(2) 微粉碎された希土類鉱物の磁力選別における強磁性キャリアの影響

ホモジニアス凝集は、目的とする鉱物粒子の数が十分である場合に効果的である。つまり、希土類鉱物の粒子数が少ないと、磁力選別で回収できるほど大きな凝集体を形成することができない。この場合は、キャリアとして磁性粒子を磁力選別システムに追加することがオプションとして考えられる。微粉碎レアアース鉱物の回収に及ぼすキャリア添加の影響を評価するために、モンゴルから得られた低品位レアアース鉱石（全レアアース酸化物（TREO）品位=0.67%）の磁力選別を、キャリア（ゼロ価鉄（zero-valent iron, ZVI））が添加された系と添加されていない系で実施した。図8からわかるように、キャリアを添加しなかった場合はTREO回収率が約50%だったが、キャリアを添加すると、TREO回収率が77%までに大幅に向上した。

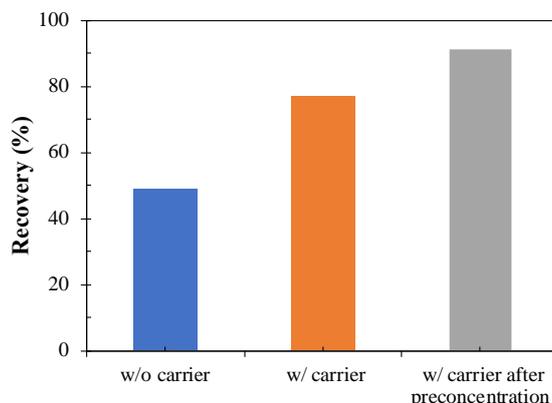


図 8. キャリアを用いた磁力選別による低品位レアアース鉱石からのTREO回収率

キャリアの添加は有効だったが、約23%のTREOが回収されなく、非磁着物側へ損失した。これは、希土類鉱物とキャリア粒子間の接触確率を妨げるケイ酸塩鉱物などの大量の脈石鉱物が存在したためであると考えられる。この問題を解決するため、重液選別適用して比重の軽い脈石鉱物がある程度除去した上、磁力選別を行った。比重2.65の重液で処理した結果、約63%の脈

石鉱物が軽産物として除去されたと同時に 86%の TREO が重産物として回収された。その結果、TREO 品位が 0.67%から 3.39%に上昇した。キャリアを用いた磁力選別の前に前濃縮を適用すると、TREO 回収率がさらに 91%までに向上した(図 8)。

引用文献

- [1] Jha et al., 2016. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy* 165 (1), 2–26.
- [2] Takaya et al., 2018. The tremendous potential of deep-sea mud as a source of rare-earth elements. *Scientific Reports* 8:5763.
- [3] Garside, 2023. “Rare earth mining global distribution by country 2022”, statista, <https://www.statista.com/statistics/270277/mining-of-rare-earths-by-country/> (accessed by 17 May 2023).
- [4] Park et al., 2021. Beneficiation of Low-Grade Rare Earth Ore from Khalzan Buregtei Deposit (Mongolia) by Magnetic Separation. *Minerals* 11(12), 1432.
- [5] Wills and Finch, 2016. Chapter 13 – Magnetic and Electrical Separation, *Wills’ Mineral Processing Technology (Eighth Edition)*. Butterworth-Heinemann, Boston, 381–416.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Park Ilhwan, Kanazawa Yuki, Sato Naoya, Galtchandmani Purevdelger, Jha Manis Kumar, Tabelin Carlito Baltazar, Jeon Sanghee, Ito Mayumi, Hiroyoshi Naoki	4. 巻 11
2. 論文標題 Beneficiation of Low-Grade Rare Earth Ore from Khalzan Buregtei Deposit (Mongolia) by Magnetic Separation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Minerals	6. 最初と最後の頁 1432
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/min11121432	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Jha Manis, Choubey Pankaj, Dinkar Om, Panda Rekha, Jyothi Rajesh, Yoo Kyoungkeun, Park Ilhwan	4. 巻 12
2. 論文標題 Recovery of Rare Earth Metals (REMs) from Nickel Metal Hydride Batteries of Electric Vehicles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Minerals	6. 最初と最後の頁 34
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/min12010034	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Choubey Pankaj Kumar, Singh Nityanand, Panda Rekha, Jyothi Rajesh Kumar, Yoo Kyoungkeun, Park Ilhwan, Jha Manis Kumar	4. 巻 11
2. 論文標題 Development of Hydrometallurgical Process for Recovery of Rare Earth Metals (Nd, Pr, and Dy) from Nd-Fe-B Magnets	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Metals	6. 最初と最後の頁 1987
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/met11121987	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 C.B. Tabelin, I. Park, T. Phengsaart, S. Jeon, M. Villacorte-Tabelin, D. Alonzo, K. Yoo, M. Ito, N. Hiroyoshi	4. 巻 170
2. 論文標題 Copper and critical metals production from porphyry ores and E-wastes: A review of resource availability, processing/recycling challenges, socio-environmental aspects, and sustainability issues	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Resources, Conservation & Recycling	6. 最初と最後の頁 105610
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.resconrec.2021.105610	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 伊藤 真由美、金沢 優輝、佐藤 尚也、Jeon Sanghee、Park Ilhwan、広吉 直樹
2. 発表標題 モンゴル・Khalzan Burgedei産レアアース鉱石の高勾配湿式磁選～各種運転条件の影響～
3. 学会等名 資源・素材学会(2020年度秋季大会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuki Kanazawa, Mayumi Ito, Naoya Sato, Sanghee Jeon, Ilhwan Park and Naoki Hiroyoshi
2. 発表標題 Enhanced magnetic separation of finely-ground rare earth minerals by oil agglomeration
3. 学会等名 International Symposium on Earth Science and Technology 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金沢 優輝、伊藤 真由美、佐藤 尚也、Sanghee Jeon、Park Ilhwan、広吉 直樹
2. 発表標題 高勾配湿式磁選における微粉碎レアアース鉱物の回収率向上のための油滴造粒の応用
3. 学会等名 資源・素材学会(2021年度秋季大会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Park Ilhwan, 堀井 泰斗, 金沢 優輝, 佐藤 尚也, Jeon Sanghee, 伊藤 真由美, 広吉 直樹
2. 発表標題 鉄粉を用いたキャリア磁選による 微粒希土類鉱物の効率的な回収法の開発
3. 学会等名 2022年度資源・素材学会北海道支部春季講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ilhwan Park, Taito Horii, Mayumi Ito, Naoki Hiroyoshi
2. 発表標題 Carrier magnetic separation to recover finely ground rare earth minerals: The effect of gravity separation as a preconcentration step
3. 学会等名 International Symposium on Earth Science and Technology 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ilhwan Park, Rinaldi Pratama, Mayumi Ito, Naoki Hiroyoshi
2. 発表標題 The effects of surface-modified ilmenite on the recovery of monazite by magnetic separation
3. 学会等名 資源・素材学会(2023年度春季大会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関