

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23760710
 研究課題名（和文） 石炭フライアッシュ中のレアアースの希酸への溶出挙動及び固液間分配挙動
 研究課題名（英文） Dissolution behavior and partitioning of rare earth elements in coal fly ash particles into dilute acids
 研究代表者
 柏倉 俊介 (KASHIWAKURA SHUNSUKE)
 東北大学・金属材料研究所・助教
 研究者番号：10589956

研究成果の概要（和文）：日本国内において年間に 1,000 万トン程度排出されている石炭フライアッシュ中に濃化されているレアアースについて、硝酸及び弗酸による加熱酸分解及び二重収束型の高分解能 ICP-MS を用いた精密定量に加えて、希硫酸を用いた溶出挙動を精緻に調べることにより、フライアッシュ中のレアアースには表面に偏在しているものと粒子内部に閉じ込められているものの 2 種類が存在することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Recently, the worldwide supply of rare earth element (REE) resources will be severely restricted. On the other hand, coal fly ash particles emitted from coal-fired electric power plants contain relatively high concentrations of REEs. The contents of REEs in coal fly ash are regularly several hundreds of ppmw. In order to extract and recover REEs from coal fly ash particles, as a first step, we have investigated their dissolution behavior in a dilute H₂SO₄ solvent. The REE content of coal fly ash specimens has been precisely determined, and their presence in the ash component of the original coal and their enrichment in coal fly ash particles during coal combustion have been suggested. REEs in coal fly ash dissolve gradually in H₂SO₄ over time, and this implies two types of occurrences of the REEs in coal fly ash particles. By applying the unreacted core model to the dissolution behavior of REEs in a H₂SO₄ solvent, we can explain both types of occurrences.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,100,000	630,000	2,730,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：金属生産工学

キーワード：廃棄物処理、レアアース

1. 研究開始当初の背景

レアアースの安定供給の確保は現在の日本において最重要課題の 1 つである。レアアースは日本国内において工業的に幅広く用いられている。現在ではその生産量は 90% 以上を中国が独占している状態である。日本のレアアースの需要量は世界需要の約半分を占めており、中国にその輸入を 90% 以上依存している。中国はこれまでに世界のレアアース

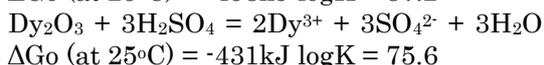
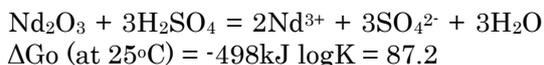
ス供給を一手に引き受けてきたが、近年では自動車等の内需の増加などの理由によりレアアースを戦略物質として規定し、その輸出制限を国策として行っている。そのため、レアアース資源の確保は日本において最重要課題である。

一方で、石炭火力発電所より年間で 1,000 万 t 以上排出される産業廃棄物であるフライアッシュは比較的高濃度のレアアースを含む

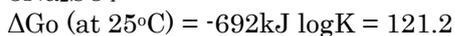
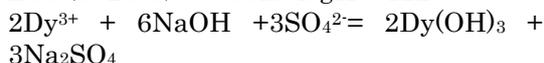
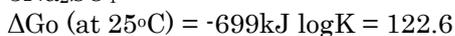
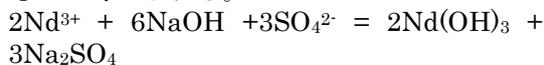
ことが知られている。フライアッシュの標準試料である NIST SRM 1633b が含有するレアアース濃度は 420ppmw 程度であり、これは花崗岩中のレアアース濃度に匹敵する 2)。また、モーターに用いられることの多いレアアースである Nd 及び Dy については、1633b 中での含有量はそれぞれ 85ppmw 及び 17ppmw である。この値を平均値であると仮定すると日本国内では年間に 850t の Nd と 170t の Dy をフライアッシュとして排出している計算となり、特に Dy については日本の年間輸入量(2007 年度で 179t)に匹敵する。これらのことから、石炭フライアッシュをレアアースを含む代替資源と見做せる可能性がある。

2. 研究の目的

レアアースの酸化物は一般的に酸に対して易溶であることが知られている。例として Nd₂O₃ 及び Dy₂O₃ が 25°C の硫酸に溶解する反応は以下の式で与えられる。



また、一度酸に対して溶解した Nd³⁺及び Dy³⁺は、例えば NaOH の添加による pH 上昇によって以下の反応により沈殿を起こすものと考えられる。



以上のように比較的単純な試薬及び操作によるレアアース溶出挙動の解明及びその回収を目的とした。

3. 研究の方法

実験は主に硝酸フッ酸を用いた加熱酸分解によるフライアッシュ中のレアアースの含有量分析及び、希硫酸及びホットスターを用いたレアアースの溶出量の経時変化の追跡によって行った。分析には二重収束型の高分解能 ICP-MS を用いた。

Table 1 には今回の課題に用いた 2 種類のフライアッシュ試料及び標準試料である IRANT EOP の化学組成を示した。表に示す通りフライアッシュは主に石英(SiO₂)とムライト(3Al₂O₃ · 2SiO₂)、及び粒子の急冷によって生じる非晶質相を主とするものである。

Table 1 The chemical composition of coal fly ash in this study

4. 研究成果

Contents (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Ash-A	71.8	21.7	1.66	1.07	0.42	0.38	1.36	0.75
Ash-B	62.2	20.8	3.44	8.52	1.57	0.37	1.14	0.65
Ash-EOP	49.1	29.8	7.37	2.35	0.97	0.50	0.77	6.02

レアアースを含むフライアッシュの標準物質である IRANT EOP 中のレアアース濃度の認証値をベースにしたところ、本申請課題において提案した全溶解方法、すなわちフライアッシュ 0.1g に硝酸とフッ酸を各 5mL ずつ加えて 200°C で 2 時間加熱し、後に硫酸白煙処理を施すことによる完全分解で Table 2 に示す通り 90-102% のレアアースの回収率を達成することができ、これは岩田らの先行研究を超えるものであった。

Table 2 The recovery rates of REEs

	La	Ce	Eu
EOP (this study, mg kg ⁻¹)	151 ± 0.2	322 ± 1.6	5.9 ± 0.16
EOP (certified, mg kg ⁻¹)	164 ± 9	332 ± 21	5.0 ± 0.77
Recovery rate (%)	92	98	118

	Sc	Sm	Tb	Yb	Lu
EOP (this study, mg kg ⁻¹)	26.8 ± 3.4	36.7 ± 0.34	1.90 ± 0.02	3.19 ± 0.02	0.38 ± 0.00
EOP (informative, mg kg ⁻¹)	36.7 ± 3.6	21.9 ± 0.9	1.90 ± 0.59	4.41 ± 0.79	0.51 ± 0.04
Recovery rate (%)	73	95	100	72	75

	Y	Pr	Nd	Gd	Dy
EOP (this study, mg kg ⁻¹)	40	35	132	15.4	9.5
EOP (informative, mg kg ⁻¹)	30	30	150	20	10
Recovery rate (%)	133	117	88	77	95

こうして精密定量を行ったフライアッシュ中のレアアースの濃度は図 1 に示す通り Oddo-Harkins 則、すなわち偶数の原子番号を持つ元素は奇数の原子番号を持つという法則に完全に追従した。このことは原料となった石炭中のレアアース濃度もまた Oddo-Harkins 則に従い、フライアッシュへの移行に関してレアアース毎の特異性はないということが明らかになった。

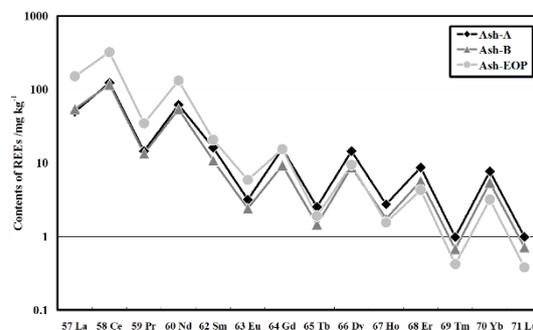


Figure 1 Oddo-Harkins rule for REEs in coal fly ash.

また、先行する文献中から引用した石炭中のレアアースの濃度と今回のフライアッシュ中のレアアースの濃度を比較したところ、図2の通りフライアッシュ中の全てのレアアースの濃度は10倍弱程度であり、一般的に石炭とフライアッシュの燃焼前後の重量比は10対1なので、ほぼ全量のレアアースが石炭中からフライアッシュへと移行することが示唆された。

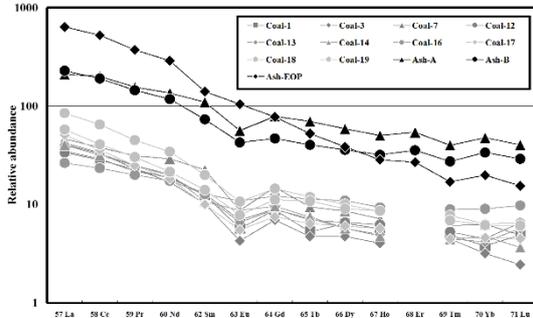


Figure 2 The comparison in REE concentrations among coals and coal fly ashes.

これらのフライアッシュ中のレアアースの希酸による抽出を試みたところ、その抽出率は図3に示す通り時間及び温度と共に上昇することが判明した。なお図3はネオジムのものであるが、他の全てのレアアース元素についても同様の溶出挙動を示した。

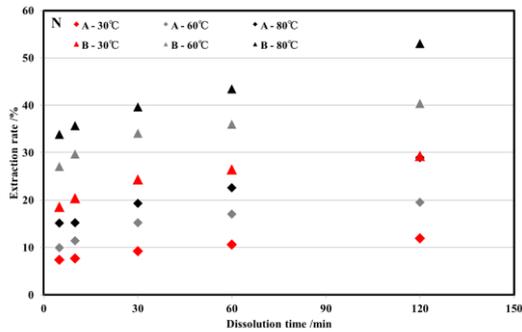


Figure 3 Changes in extraction rates of neodymium with time and acid temperature.

以上の溶出挙動に対して境界内拡散律速を仮定した未反応核モデルを適用したところ、その回帰曲線は図4の通り原点を通らない直線であった。このことから、フライアッシュ中のレアアースはまず表面に偏在しているものが溶出開始直後瞬時に溶け出し、その後粒子内部に含まれているものが徐々に溶け出すという2段階のプロセスを踏んでいることが明らかとなった。以上を踏まえた石炭フライアッシュに関わるレアアースの濃化及び溶出プロセスは図5のようになるものと考えられる。

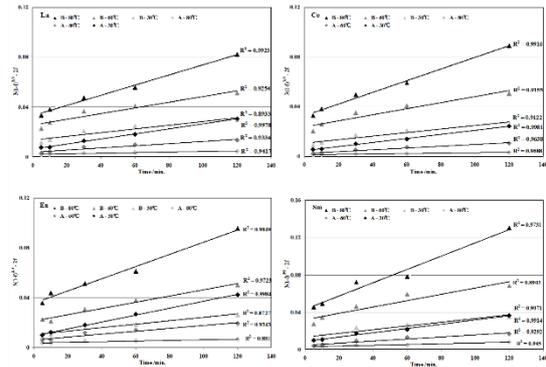


Fig. 4 Fitting curves by unreacted-core model for dissolved REEs from coal fly ash particles.

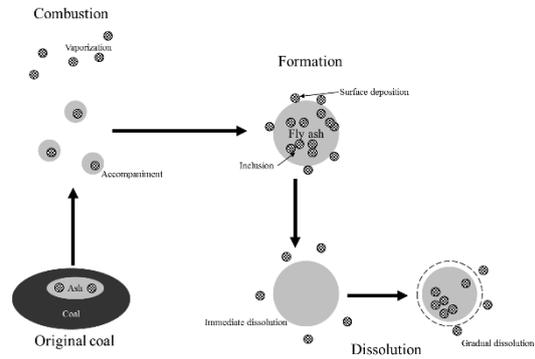


Fig. 5 Estimated process of coal fly ash partitioning related to coal combustion.

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1件)

1. S. Kashiwakura, Y. Kumagai, H. Kubo, K. Wagatsuma
Dissolution of Rare Earth Elements from Coal Fly Ash Particles in a Dilute H₂SO₄ Solvent
Open Journal of Physical Chemistry, 3, 2, 2013, pp. 69-75.

[学会発表] (計3件)

1. S. Kashiwakura, K. Wagatsuma
Precise determination of rare earth elements (REEs) for evaluation of recovery rate by an extraction with a dilute acid
CREATE2012, 2012. 9. 12-14, Chania, Greece

2. 柏倉俊介、我妻和明
石炭フライアッシュ中のレアアースの精密定量
第72回分析化学討論会、2012年5月20日、鹿児島大学

3. S. Kashiwakura, Y. Kumagai, K. Wagatsuma
Recovery of rare-earth elements from coal fly ash particles generated from coal-fired electric power stations with the aid of Acid Washing Process
Sardinia 2011, 2011-Sardinia, Italy, 2011.10.5-8

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柏倉 俊介 (KASHIWAKURA SHUNSUKE)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：10589956

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：