

2020 年 3 月 31 日

報告書

実施期間 2019 年 6 月 1 日～2020 年 2 月 29 日

駆動用モータ磁石からの レアアース回収技術開発

早稲田大学創造理工学部環境資源工学科

山口 勉功

日産自動車株式会社 材料技術部

小川 和宏、荒井 誠也、

小金沢 泰一

概要

名称

駆動用モータ磁石からのレアアース回収技術開発 -フラックスの最適化とスケールの大型化-

実施期間

2019 年 6 月 1 日～2020 年 2 月 29 日

開発/調査 代表者

早稲田大学創造理工学部環境資源工学科 山口 勉功

実施者

早稲田大学創造理工学部環境資源工学科 山口 勉功

日産自動車株式会社 材料技術部 小川 和宏、荒井 誠也、小金沢 泰一

目的

使用済みの EV 車両用モータのネオジム磁石から、効率的にレアアースを回収するリサイクル技術の開発において、高温処理で使用する B_2O_3 フラックス量の低減を図る。

実施内容

B_2O_3 フラックス量を低減するうえで、 $Na_2B_4O_7$ 、 $Li_2B_4O_7$ 、 CaB_2O_4 ないしは BaB_4O_7 フラックスに対する Nd_2O_3 の溶解度を実験的に調べた。EV モータのロータおよび磁石にフラックスとして $Na_2B_4O_7$ ないしは BaB_4O_7 を用いて加熱処理を施し、レアアースを分離し、また傾注によりレアアース含有スラグ相とレアアースを含まない溶鉄相を分離することが可能か評価した。

成果

EV モータのロータに銑鉄と $Na_2B_4O_7$ ないしは BaB_4O_7 フラックスを加えた溶融物は、 $RExOy$ - $Na_2B_4O_7$ 系ないしは $RExOy$ - BaB_4O_7 系スラグ相と溶融 Fe-C 相の二相に分離し、傾注により $RExOy$ 含有スラグ相と溶融 Fe-C 相に分けることが可能であった。 $Na_2B_4O_7$ および BaB_4O_7 フラックスを用いることにより、磁石質量の 7～11mass%のフラックス量で加熱処理が可能となり、 B_2O_3 フラックス量を大幅に低減した。スラグ相に対して、シュウ酸塩沈殿を用いた湿式法を適用することで、レアアース酸化物の合計の濃度が 99mass%以上の高純度レアアース酸化物を回収することができた。

(詳細 技術報告書参照)

1. 研究課題：

駆動用モータ磁石からのレアアース回収技術開発 -フラックスの最適化とスケールの大型化-

2. 研究目的

2050 年までに乗用車の CO₂ などの温室効果ガスの 90% を削減する長期ビジョンが示されており、EV、HEV、PHV などの環境対応の自動車の急速な普及が予測されている。これらの自動車の駆動用、発電用のモータにはネオジム磁石が大量に含まれている。このネオジム磁石には希少金属であり、産出国が中国など限定されているネオジム、プラセオジム、ジスプロシウム、テルビウムなどのレアアースが使用されている。EV・HEV 等にはネオジム磁石が 1.25kg/台程度使用され、2030 年には 102.5 万台/年の廃車が出ると予測されており、 $102.5 \text{ 万台/年} \times 1.25 \text{ kg/台} = 1,280 \text{ ton/年}$ の廃ネオジム磁石量が発生する。磁石重量の 1/3 をレアアース成分とすると、430ton/年のレアアースが廃棄物となる。

現在、EV、HEV などのモータを固定子と回転子に分解し、回転子を 500℃ 程度に加熱・消磁した後、回転子一つずつ解体してネオジム磁石と電磁鋼板に分ける試みがある。しかしながら、回収されるネオジム磁石の表面には磁石の酸化防止のためのニッケルメッキがされているため、現行の磁石リサイクルプロセスで処理することが難しく、回収された磁石は磁石原料になっていない。

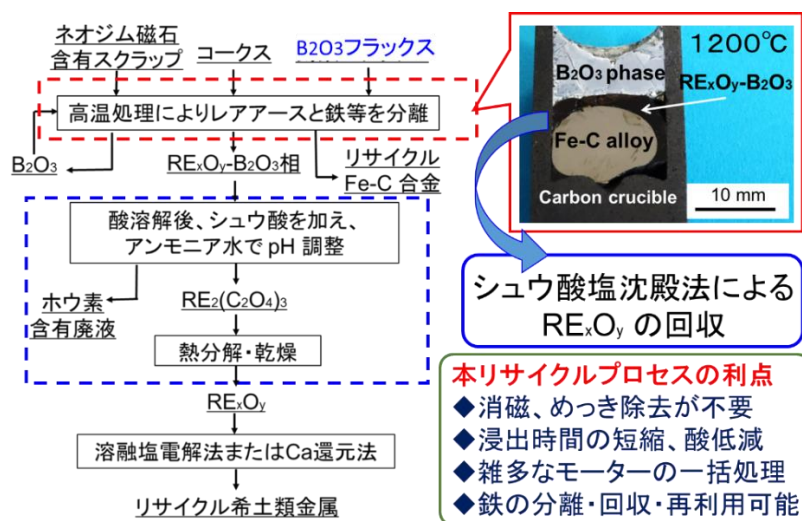


図 1-1 酸化ホウ素をフラックスとして使用するネオジム磁石リサイクルプロセス

本研究室では、図 1-1 に示す使用済みの EV 駆動用モータ磁石と酸化ホウ素（B₂O₃）フラックスを高温で溶融処理することにより、磁石中のレアアースと鉄等を分離し、レアアースを回収するリサイクル技術を提案している。本方法は EV 駆動用モータの回転子の加熱、消磁、解体、磁石のメッキ除去を行わず、複数個の回転子を一括して処理することもでき、大量処理、高効率なネオジム磁石の水平リサイクルに至る可能性を有している。

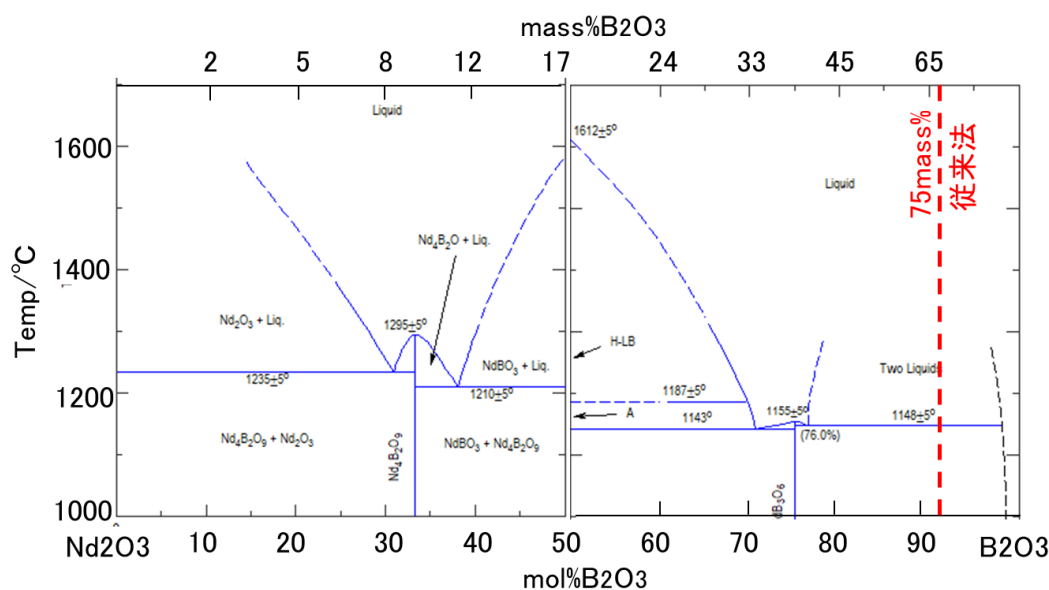


図 1-2 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系状態図

高温処理は図 1-2 に示す $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系状態図において B_2O_3 -rich に存在する二液相分離を利用するものであり、磁石中の 75mass% B_2O_3 （磁石中のレアアースを 30mass%とした場合、磁石と B_2O_3 の質量比は同量、1 程度となる）となるように B_2O_3 フラックスを投入している。

この方法のリサイクル技術の課題として、高温処理で使用する B_2O_3 フラックス中のホウ素は排水規制元素であることが挙げられる。現在、わが国のホウ素に関する排水の許容限度は、“海域に排出されるもの”である場合、230mg/L（mass ppm）、“海域以外の公共用水域に排出されるもの”である場合 10mg/L（mass ppm）となっている。したがって、高温処理に使用する B_2O_3 フラックス量を低減し、環境負荷を削減することが望まれている。また、 B_2O_3 フラックス量の低減は、高温処理と排水処理のコストの削減に直結することにもなる。

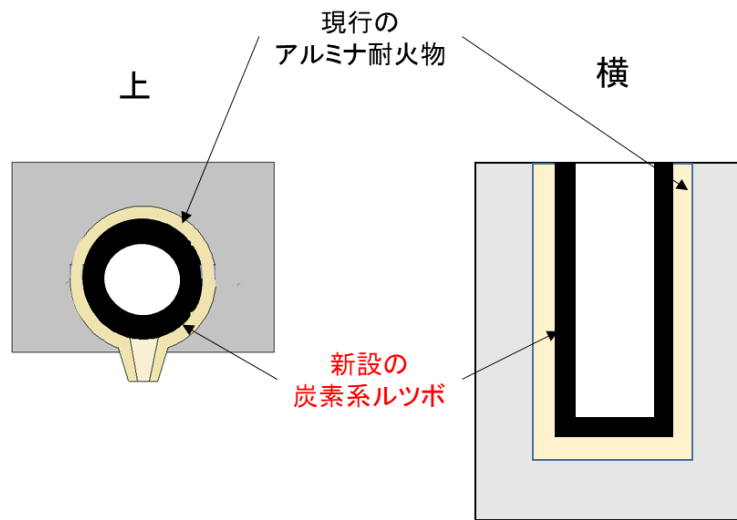


図 1-3 炭素系耐火物（ルツボ）を新設した 100kg の概略図



図 1-4 100kg 溶解炉に新設した炭素系耐火物（黒鉛ルツボ）

2017 年度の試験において、溶湯と Al_2O_3 系耐火物との反応が確認されたので、2018 年度に溶解炉の内側に黒鉛製の耐火物を新設した。炭素系耐火物（ルツボ）を新設した 100kg の概略図を図 1-3 に示す。溶湯が直接 Al_2O_3 系耐火物と接することがなくなるため、溶解炉の繰り返しでの利用が可能となる。図 1-4 は 100kg 溶解炉に新設した黒鉛系耐火物（ルツボ）の日本ルツボ(株)製のフェニックス CD 100HP 番のルツボを示す。ルツボの大きさと材質を表 1-1 に掲げる。フェニックス CD 100HP 番のルツボは SiC 系と黒鉛の混合物であることが分かる。

表 1-1 黒鉛ルツボのサイズと材質

ルツボ	番 型	高さ (mm)	口径 (mm)	底径 (mm)	口厚 (mm)	容量 (%)	成分				
							C	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SiC	備考
100kg	フェニックス CD 100HP	515	269	194	—	17	30 ~55	—	—	30 ~50	カタログ 値

今年度の研究の目的は、高温処理で使用する B₂O₃ フラックス量の低減である。B₂O₃ フラックス量の低減においての目標値として、1) 酸化ホウ素(B₂O₃)の使用量は、廃磁石の質量の 60%以下の使用量で、2) レアース酸化物を 40mass%以上含んだ相を抽出できる、ことを設定した。

3. 研究内容

3-1 B₂O₃ フラックス量を低減

高温処理で使用する B₂O₃ フラックス量を低減する目的で、2018 年度に続き、レアース酸化物のフラックス成分として Na₂B₄O₇、Li₂B₄O₇、CaB₂O₄、BaB₄O₇を選び、Pt ルツボに Na₂B₄O₇、Li₂B₄O₇、CaB₂O₄ ないしは BaB₄O₇と Nd₂O₃ を入れ、1300~1500℃で加熱保持し、急冷試料の組織を観察し、Nd₂O₃ を溶解することが可能か調べた。

図 2-1 に Na₂B₄O₇ フラックスを用いた場合の 1400℃、20~30mass% Na₂B₄O₇と、図 2-2 に 1500℃、13~22mass% Na₂B₄O₇ の試料の鉛直方向で切断した試料の写真、SEM で観察した際の反射電子線像、XRD の結果を一括して示す。1400℃において 25, 30mass% Na₂B₄O₇の試料で NdBO₃ 化合物の析出が XRD より確認された。20mass% Na₂B₄O₇ の試料では液相が多く、固相が少ないため、試料写真、SEM 画像では均一液体のように見えるが、XRD では僅かな NdBO₃ 化合物の結晶が観察された。一方、75、70mass% Na₂B₄O₇ の試料は固相が多く、断面写真は白色を示し、SEM 画像でも結晶が確認できた。1500℃において、13mass% Na₂B₄O₇の試料は SEM による組織と XRD で結晶が確認された。しかしながら、15-22mass% Na₂B₄O₇の試料では SEM 画像と固相組織が確認されたが、XRD 結果は固相のピークが小さく、固相が僅かであることが分かる。20-22mass% Na₂B₄O₇の試料は外側がガラス質を、内側が固相を示した。ガラス質の部分を ICP により化学分析を行うことで、正確な液相線の組成を決定した。

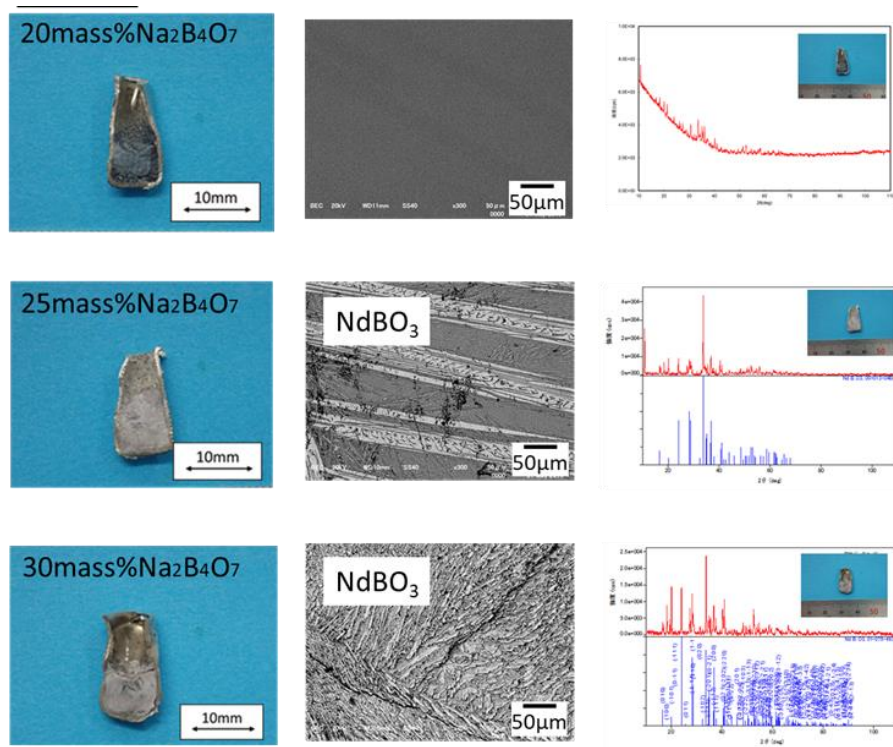


図 2-1 Na₂B₄O₇ フラックスを用いた試料の断面、反射電子線像、XRD 結果 (1400°C)

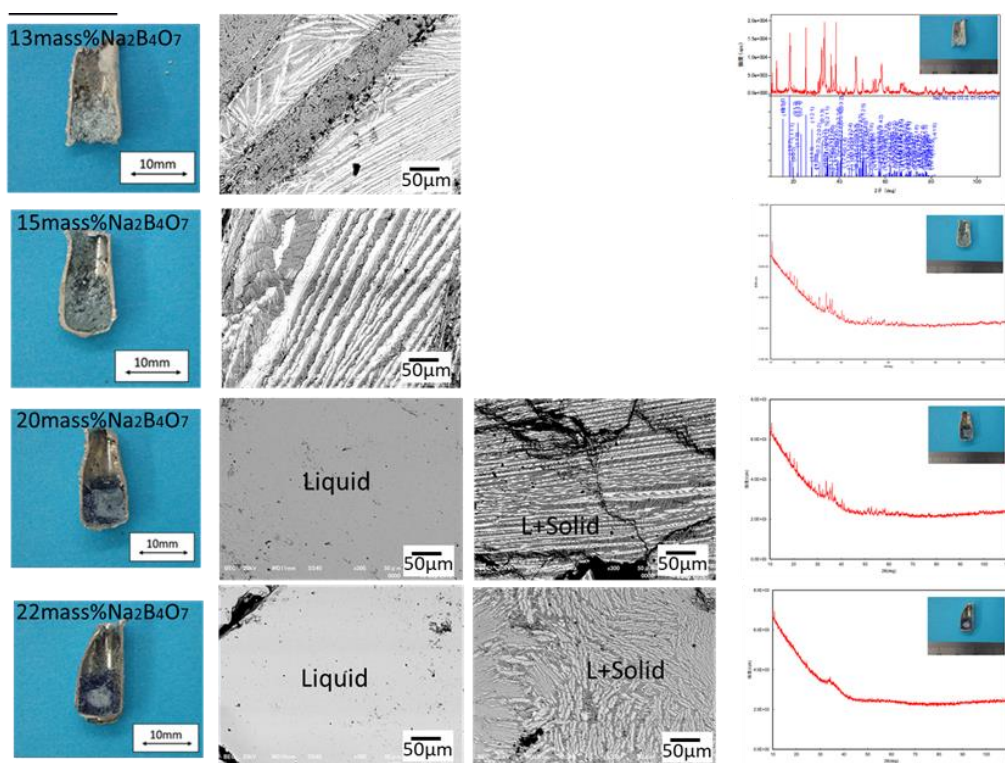


図 2-2 Na₂B₄O₇ フラックスを用いた試料の断面、反射電子線像、XRD 結果 (1500°C)

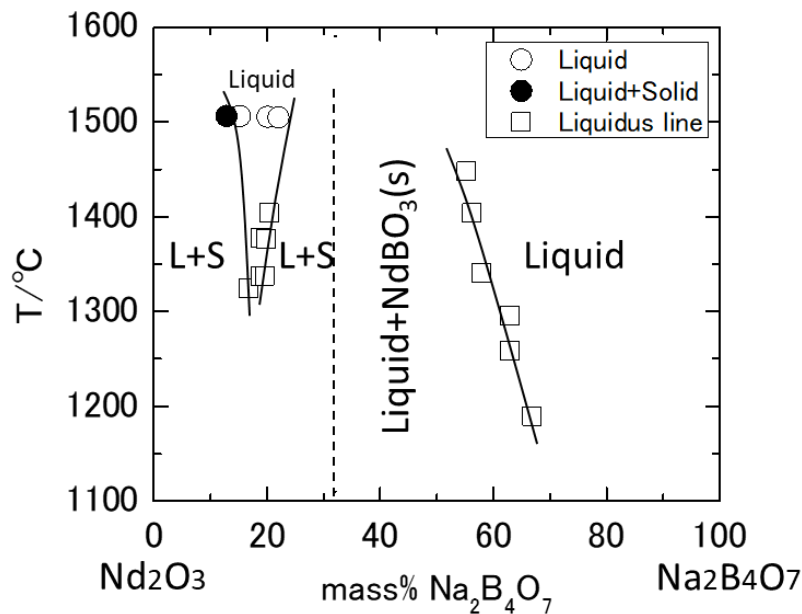


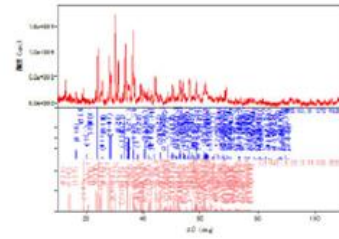
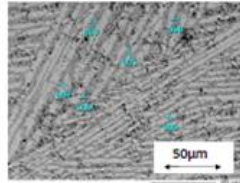
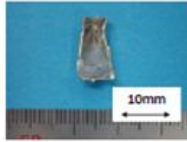
図 2-3 Nd_2O_3 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 擬二元系状態図

図 2-3 に本研究で決定された Nd_2O_3 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 擬二元系状態図を示す。図中には 2018 年度に決定した 50mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ より高い、低 Nd_2O_3 濃度の液相線も共に示している、ICP による液相の化学分析の結果、1500°Cにおいて 13~25mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (87~75mass% Nd_2O_3) の領域で液相領域が存在することが分かった。温度が下がるに伴い均一領域は狭くなり、1350°Cでは 16~21mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ になる。本フラックスを用いた溶融処理の温度は 1500°C程度が望ましい。

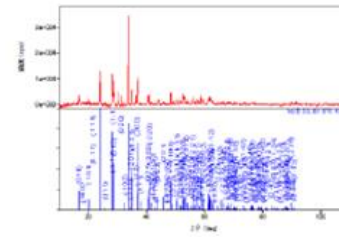
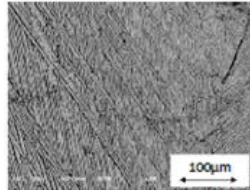
図 2-4 に一例として $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスを用いた場合の 1400°C、20~50mass% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の試料における鉛直方向で切断した試料の写真、SEM で観察した際の反射電子線像、XRD の結果を一括して示す。1400°Cにおいて 20~40mass% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の試料は固相の析出が SEM の反射電子線像と XRD から確認できる。しかしながら、50mass% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の試料では SEM 画像による組織および XRD で均一液相であることが分かった。このことから 1400°Cにおいて $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスを用いた場合、 Nd_2O_3 と同量以上のフラックスが必要になる。1400°Cと同様に 1500°Cにおいても実験を行った。

1400と1500°Cの実験に基づき作成された Nd_2O_3 - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 擬二元系の状態図を図 2-5 に示す。図中の白丸は組織観察で液相が観察された組成を、黒丸は固液が観察された組成を示す。これらの結果より液相線を推測した。1500°Cにおいては、40mass% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の試料でも均一液相になり、温度の上昇で液相領域が広がる。

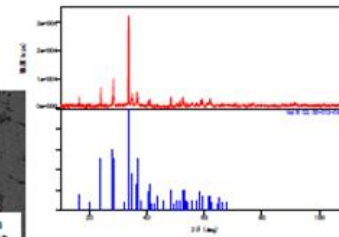
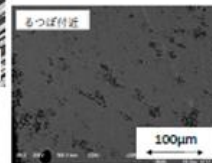
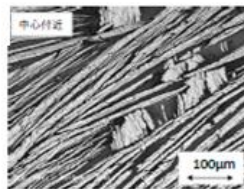
20mass%Li₂B₄O₇



30mass%Li₂B₄O₇



40mass%Li₂B₄O₇



50mass%Li₂B₄O₇

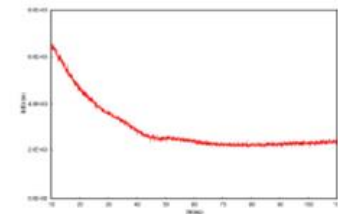
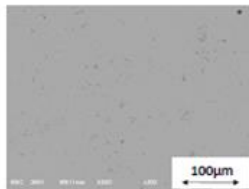
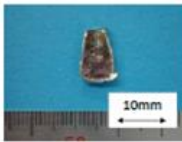


図 2-4 Li₂B₄O₇ フラックスを用いた試料の断面、反射電子線像、XRD 結果 (1500℃)

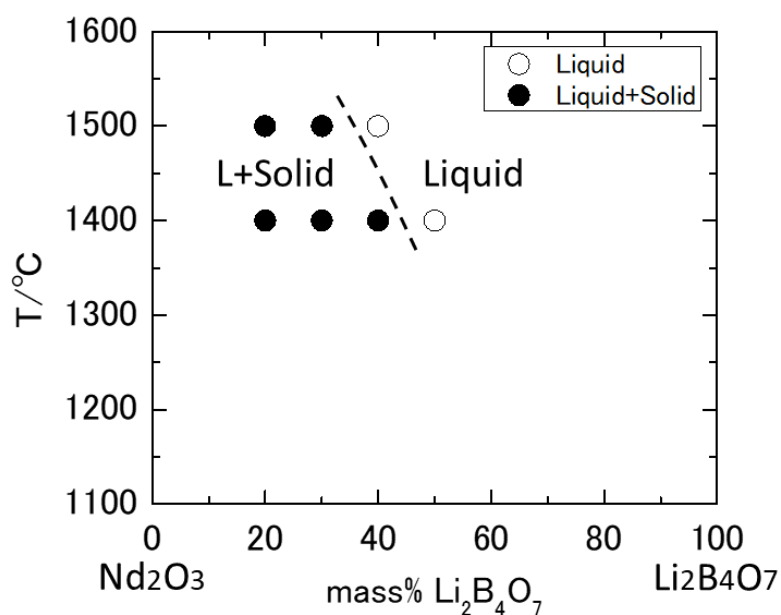


図 2-5 Nd_2O_3 - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 擬二元系状態図

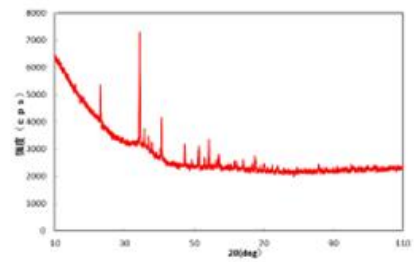
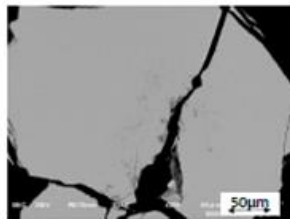
図 2-6 に 1300℃、図 2-7 に 1400℃、図 2-8 に 1500℃における CaB_2O_4 フラックスを用いた場合の試料の鉛直断面の試料写真、SEM で観察した反射電子線像、XRD の結果をそれぞれ示す。

図 2-6 の 1300℃において、25mass% CaB_2O_4 の試料では SEM 反射電子線像では液相であったが、XRD の結果から固相が観察された。36mass% CaB_2O_4 の試料では SEM 反射電子線像と XRD で固相が観察された。47 mass% CaB_2O_4 では SEM 画像から固相は観察されなかったが、XRD では固相のピークが観察された。56、60mass% の試料では、ルツボ近傍には液相が、試料の中心部で固相であることが目視でも確認された。1400℃の試料において、20mass% の CaB_2O_4 の試料は粉状に自然に崩壊してしまい、XRD のみの測定となった。反射電子線像の組織観察では 46mass% CaB_2O_4 は均一融体であった。それ以外の 27、36、60mass% の組織には固相が存在していた。XRD の結果は全ての試料で固相が観察された。図 2-8 に示されるように、1500℃の試料は全ての試料で、反射電子線像による組織と XRD の結果で固相が観察された。1300 と 1400℃で液相と考えられる 46mass% CaB_2O_4 でも固相が析出していた。このことから、 CaB_2O_4 フラックスと形成されるスラグはガラス質になり難く、急冷でも固相が出やすいと考えられる。

組織観察の結果に基づき、 Nd_2O_3 - CaB_2O_4 擬二元系状態図の液相線を決定し、図 2-6 に示した。図中の白丸は組織観察で液相が観察された組成を、黒丸は固液が観察された組成を示す。これらの結果より液相線を推測し、破線で示した。前述したように、 CaB_2O_4 フラックスと形成されるスラグは結晶化し易いとして、1500℃で固相が観察された領域でも、1300 と 1400℃で均一融体であった箇所を均一液相とした。

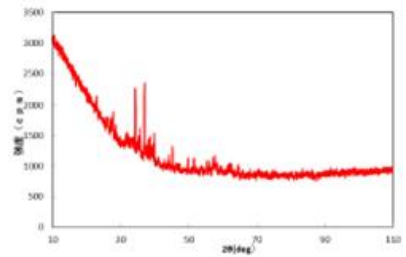
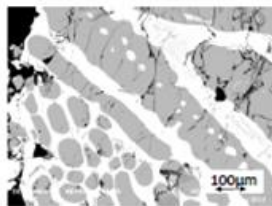
25mass%CaB₂O₄

100%



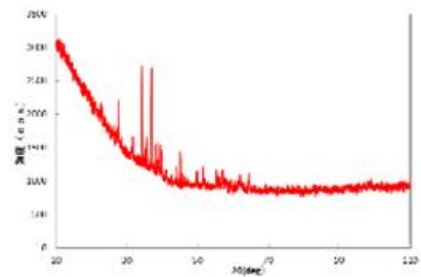
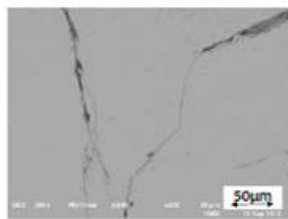
36mass%CaB₂O₄

100%



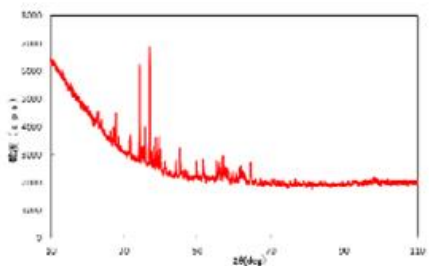
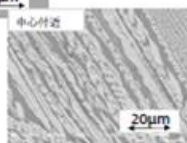
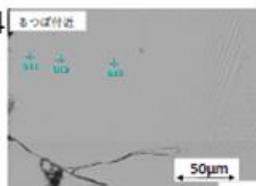
47mass%CaB₂O₄

100%



56mass%CaB₂O₄

100%



60mass%CaB₂O₄

100%

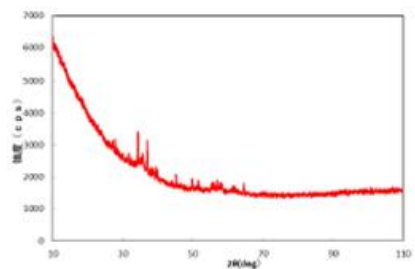
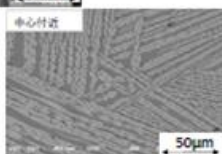
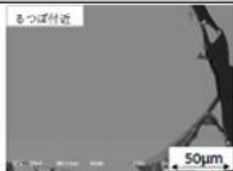
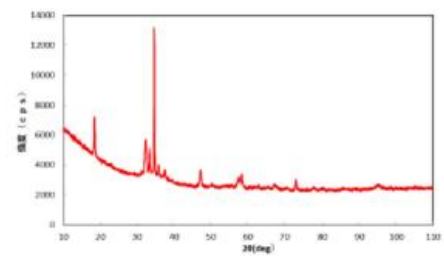


図 2-6 CaB₂O₄ フラックスを用いた試料の断面、反射電子線像、XRD 結果 (1300℃)

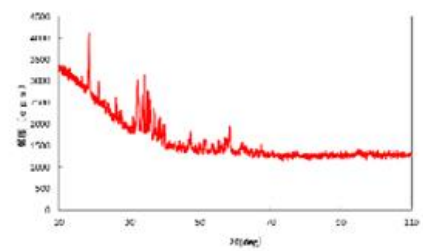
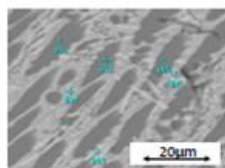
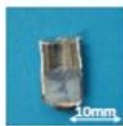
20mass%CaB₂O₄

試料崩壊に
より無し

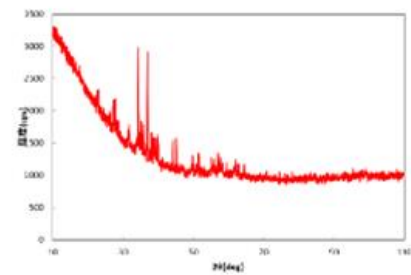
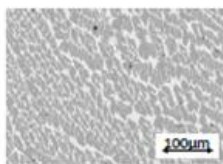
試料崩壊に
より無し



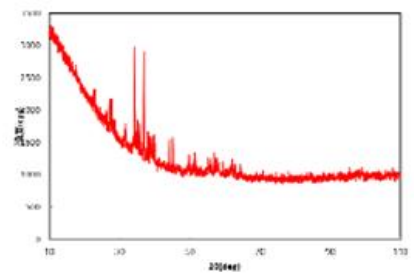
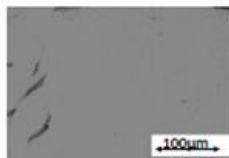
27mass%CaB₂O₄



36mass%CaB₂O₄



46mass%CaB₂O₄



60mass%CaB₂O₄

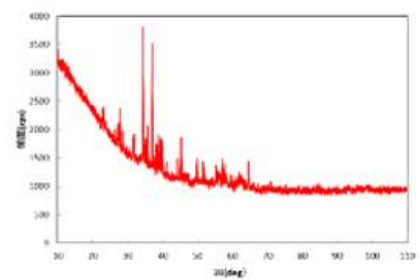
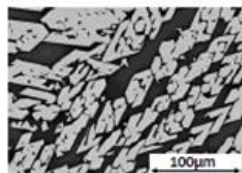
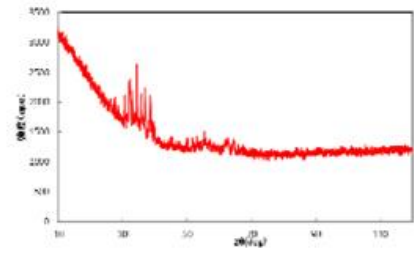
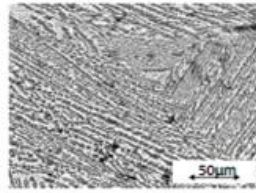
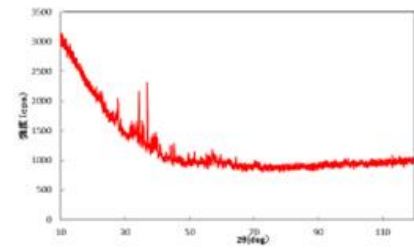
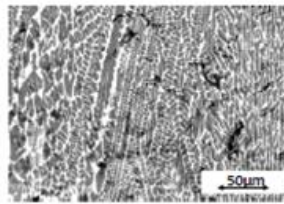


図 2-7 CaB₂O₄ フラックスを用いた試料の断面、反射電子線像、XRD 結果 (1400℃)

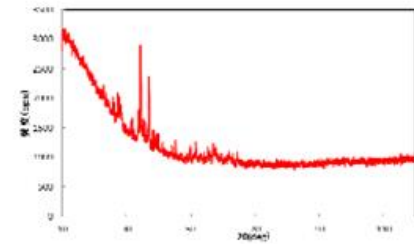
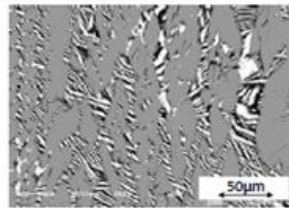
28mass%CaB₂O₄



36mass%CaB₂O₄



47mass%CaB₂O₄



60mass%CaB₂O₄

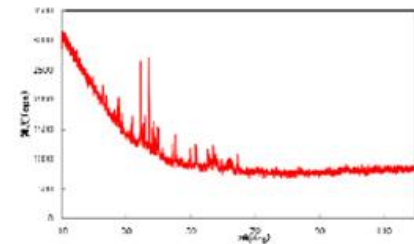
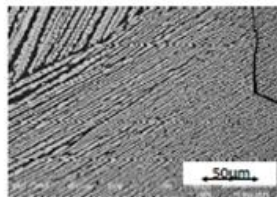


図 2-8 CaB₂O₄ フラックスを用いた試料の断面、反射電子線像、XRD 結果 (1500℃)

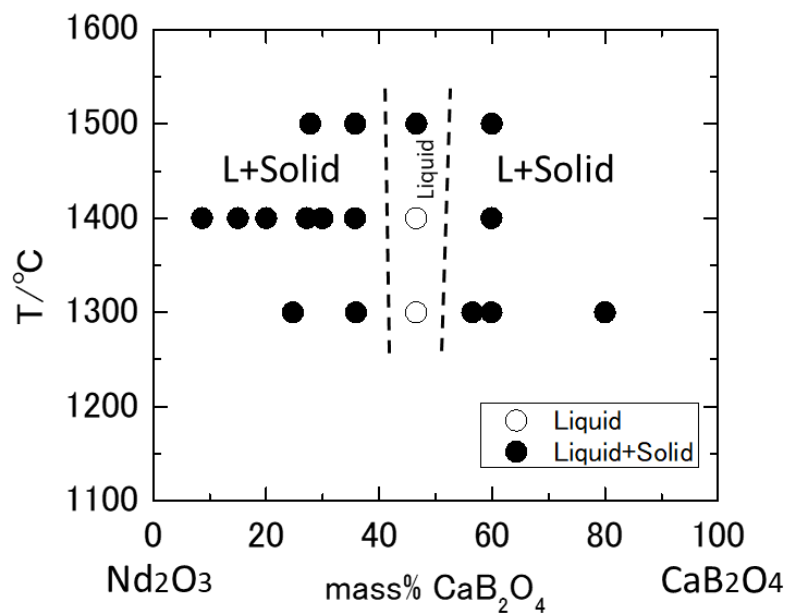


図 2-9 Nd_2O_3 - CaB_2O_4 擬二元系状態図

1400℃と 1500℃における BaB_4O_7 フラックスを用いた場合の試料の鉛直断面の試料写真、SEM で観察した反射電子線像、XRD の結果を図 2-10 と 2-11 にそれぞれ示す。

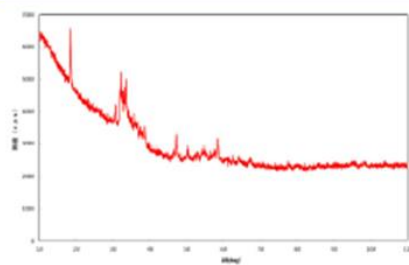
1400、1500℃の試料において、20mass%の BaB_4O_7 の試料は粉状に自然に崩壊してしまい、XRD のみの測定となった。図 2-10 に示されるように、1400℃の 25、30mass% BaB_4O_7 の試料では SEM 反射電子線像で固相が観察されず、また XRD の結果でも固相が確認できなかった。このことから 25、30mass% BaB_4O_7 の試料は均一液相であることが分かる。図 2-11 から分かるように、1500℃の 25、30、35mass% BaB_4O_7 の試料では SEM 反射電子線像で固相が観察されず、また XRD の結果でも固相のピークは存在せずにブロードなピークが確認された。このことから 25～、35mass% BaB_4O_7 の範囲は均一液相であることが分かる。同様に、1350℃でも実験を行った。

組織観察の結果に基づき、 Nd_2O_3 - BaB_4O_7 擬二元系状態図の液相線を決定し、図 2-12 に示す。図中の白丸は組織観察で液相が観察された組成を、黒丸は固液が観察された組成を示す。これらの結果より液相線を推測し、破線で示した。1500℃において、22～33mass% BaB_4O_7 で均一融体になる。1400℃では 23～30mass% BaB_4O_7 の範囲において液相が存在すると考えられる。

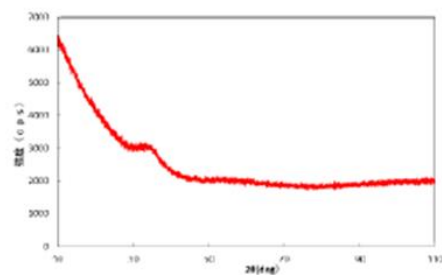
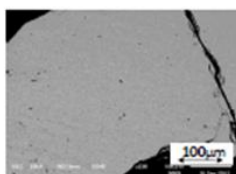
20mass%BaB4O7



試料崩壊により無し



25mass%BaB4O7



30mass%BaB4O7

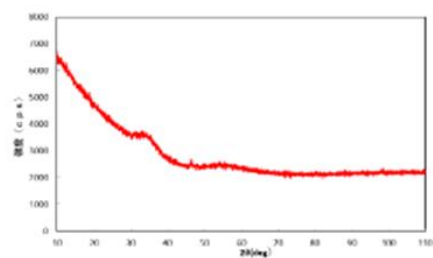
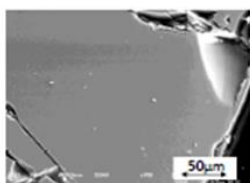
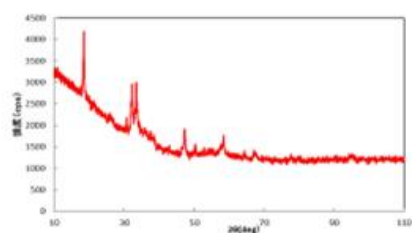


図 2-10 BaB₄O₇ フラックスを用いた試料の断面、反射電子線像、XRD 結果 (1400℃)

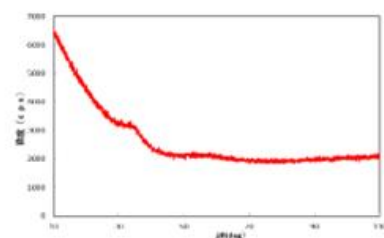
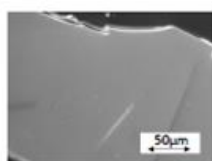
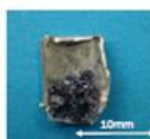
20mass%BaB4O7

試料崩壊に
より無し

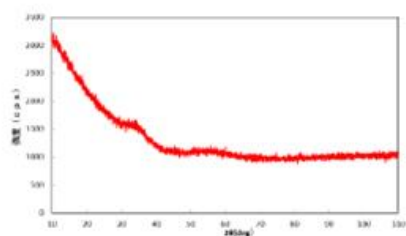
試料崩壊に
より無し



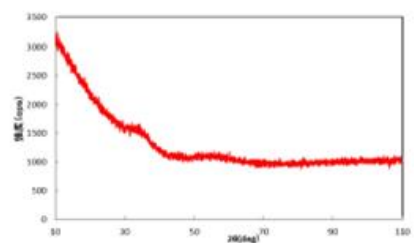
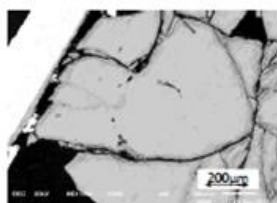
25mass%BaB4O7



27mass%BaB4O7



30mass%BaB4O7



35mass%BaB4O7

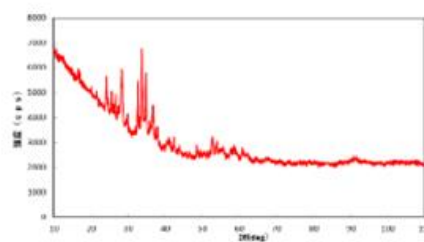
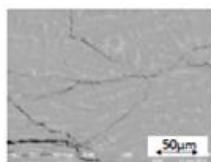
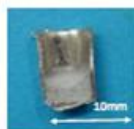


図 2-11 BaB₄O₇ フラックスを用いた試料の断面、反射電子線像、XRD 結果 (1500℃)

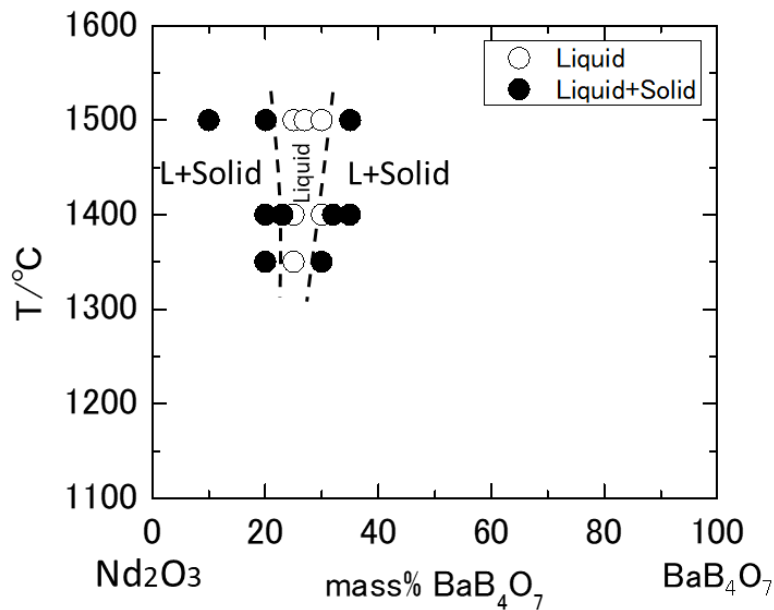


図 2-12 Nd₂O₃- BaB₄O₇ 擬二元系状態図

3-2 BaB₄O₇ 系フラックスを用いた 20kg 溶解炉実験

前述したように本研究にて決定された Nd₂O₃- BaB₄O₇ 擬二元系状態図の液相線から、1500℃において 22～33mass% BaB₄O₇ で均一融体が存在することが分かった。そこで 20kg 溶解炉を用いネオジム磁石母材から BaB₄O₇ でレアアースを回収できるか試験を行った。表 2-1 に試験で用いたネオジム磁石母材を化学分析した結果を示す。この磁石は磁石を製造するための原料でニッケル等のメッキはされていない。磁石の購入先からの情報では使用している磁石母材は同じ組成でなく、納品ロット毎に異なる可能性がある。

表 2-1 試験に用いたネオジム磁石母材の組成 (mass%)

Nd	Pr	Dy	Tb	B	Fe
18.9	5.9	7.5	0.14	0.95	66.6

クレイボンド (70mass%C-12mass%Al₂O₃-18mass%SiO₂) のルツボを有する 20kg 溶解炉で、BaB₄O₇ フラックスを用いて、ネオジム磁石の熔融と傾注によるレアアース含有スラグ相と溶鉄相の分離・回収することが可能か調べた。

はじめにネオジム磁石母材、鋳鉄および加炭材を入れ、昇温を開始する。磁石が熔融し軟化する 1350℃になった後、Fe₂O₃ を添加し、レアアースを酸化する。その後、目的組成になるように秤量した BaB₄O₇ フラックスを投入し、炭素棒で攪拌した。その後、温度を測定しながら 15～30 分保持し、傾注

により炉内から $\text{RE}_x\text{O}_y\text{-B}_2\text{O}_3$ 系スラグ（RE：Nd、Pr、Dy、Tb）と熔融 Fe-C 相をそれぞれ取り出し、空冷した。図 2-13 に熔融試験の概略を示す。

溶解に用いた原料を表 2-2 に一括して示す。20kg 溶解炉の試験では、磁石 1.5kg 程度、磁石質量の 10%の電解鉄、磁石中の鉄分と電解鉄に対して 6mass% C になるような加炭材、反応式（1）で示される磁石中のレアアースを酸化するに必要な量と、 BaB_4O_7 フラックスを用いた。本試験では、70mass% RE_xO_y -30mass% BaB_4O_7 となるようにした。

表 2-2 試験条件

Run	炉型 /kg	Flux	目標 mass% RE_xO_y	磁石 種類	添加物（k g）					傾注 温度 /℃
					磁石	銑鉄	加炭材	Fe_2O_3	Flux	
1	20	BaB_4O_7	70	磁石母材	1.588	1.060	880	0.384	0.256	1408
2	20	BaB_4O_7	70	磁石母材	1.534	1.168	820	0.370	0.247	1499

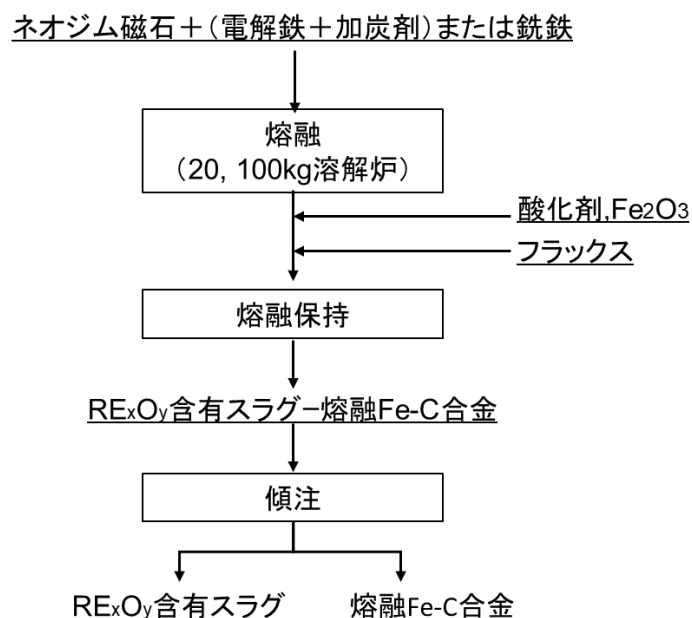


図 2-13 熔融処理の概略

表 2-3 回収されたスラグ相と溶鉄相

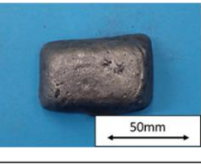
Run	炉容量 /kg	flux	目標mass% RE_xO_y	スラグ相	溶鉄相
1	20	BaB_4O_7	70		
2	20	BaB_4O_7	70		

表 2-3 に、本試験で回収されたスラグ相と鉄相の写真を、実験条件とともに一括して掲げる。表 2-4 に回収された鉄相の分析結果を示す。表に示されるように溶鉄中には、レアアースはほとんど含まれていないことが分かり、磁石中のレアアースはスラグ相に移行したものと考えられる。表 2-5 には回収された $\text{RE}_x\text{O}_y\text{-B}_2\text{O}_3$ 系スラグ相の分析結果を示す。表に示されるように、回収されたスラグ中のレアアース酸化物の合計濃度は $58\sim 59\text{mass}\%\text{RE}_x\text{O}_y$ 程度であり、レアアース酸化物の濃度の合計は $40\text{mass}\%$ を越える結果が得られた。今回のルツボはクレイボンドであり、ルツボ成分の Al_2O_3 がスラグに $5\text{mass}\%$ 程度含まれていた。一方、 B_2O_3 濃度は $13\sim 16\text{mass}\%$ 程度で、 B_2O_3 フラックス単独の $75\text{mass}\%\text{B}_2\text{O}_3$ に比べると $17\sim 21\%$ 程度であり、 B_2O_3 の使用量の低減を図ることができた。

表 2-4 Fe-C 系合金の分析結果 (mass%)

Run	Nd	Dy	Pr	Tb	B	Ba	Fe	Al	Si	C
1	N.D.	N.D.	9.6×10^{-3}	N.D.	0.30	N.D.	89.87	N.D.	8.2×10^{-2}	9.7
2	N.D.	N.D.	1.0×10^{-2}	N.D.	0.39	N.D.	90.34	N.D.	0.17	9.1

表 2-5 $\text{RE}_x\text{O}_y\text{-B}_2\text{O}_3$ 系スラグ相の分析結果 (mass%)

Run	Nd_2O_3	Dy_2O_3	Pr_2O_3	Tb_2O_3	B_2O_3	BaO	FeO	Al_2O_3	SiO_2	total RE_xO_y
1-1	33.86	13.23	10.71	0.23	16.21	16.06	0.46	4.437	4.674	58.03
1-2	34.61	13.55	10.83	0.23	16.43	16.12	0.46	4.532	4.998	59.22
2-1	43.28	2.641	11.30	0.32	13.32	13.91	0.38	4.627	9.645	57.54
2-2	43.41	2.668	11.29	0.34	13.26	13.93	0.36	4.908	10.54	57.71

溶解試験で得られた $\text{RE}_x\text{O}_y\text{-BaB}_4\text{O}_7$ 系スラグから、湿式法によるシュウ酸塩沈殿を用いて高純度のレアアース酸化物の回収を試みた。湿式法のレアアース回収フローを図 2-14 に示す。

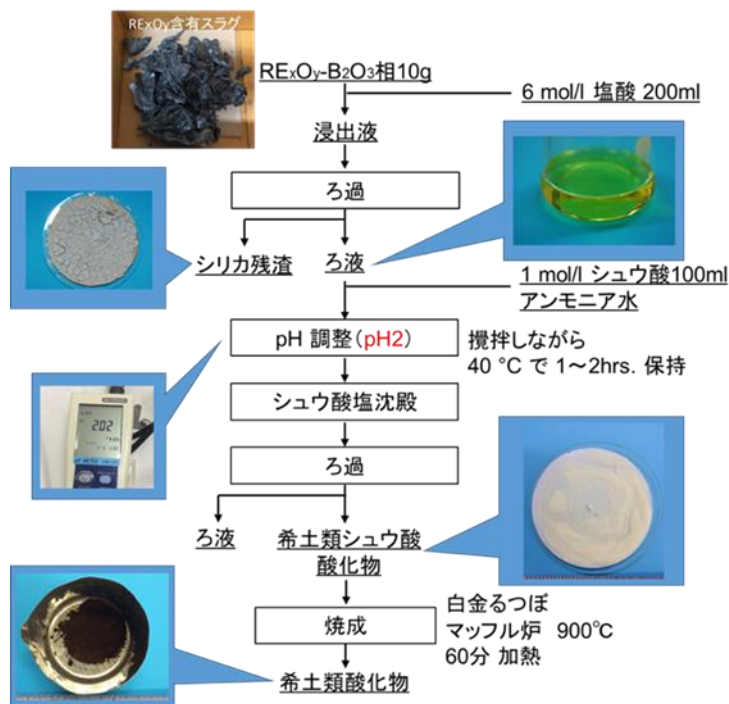


図 2-14 シュウ酸塩沈殿によるレアアースの回収フロー

表 2-6 には湿式処理により発生したろ液の分析結果を示す。表に示されるように、レアアース元素はろ液にはほとんど含まれておらず、レアアースはシュウ酸塩として回収できていることが分かる。排水規制の一つであるボロンは 260 mass ppm であり、“海域に排出されるもの”である場合、230mg/L (mass ppm) “を 30 mass ppm 程度上回る結果となった。

表 2-6 シュウ酸塩沈殿後の“ろ液”の分析結果 (mass ppm)

Run	Nd	Dy	Pr	Tb	B	Ba	Fe	Al	Si
1-1	0.22	N.D.	0.07	N.D.	260.3	484.5	19.31	1.18	4.14
1-1	0.14	N.D.	0.04	N.D.	256.0	451.5	19.52	1.15	3.71
2-1	0.38	N.D.	0.16	N.D.	212.3	622.5	15.37	1.27	1.99
2-1	0.93	N.D.	0.34	N.D.	211.7	612.0	15.11	1.27	2.43

溶解試験で得られた RE_xO_y - BaB_4O_7 系スラグから、湿式法によるシュウ酸塩沈殿を用いて回収された高純度のレアアース酸化物を図 2-15 に示す。また、表 2-7 に ICP-OES によるレアアース酸化物の分析結果を掲げる。ICP-OES による分析によるレアアース酸化物以外の不純物の濃度は、8～9mass%ないしは 0.7～0.8mass%程度の BaO が確認された。BaO 濃度の違いはシュウ酸沈殿法における pH の僅か違いや、pH 調整で局所的に pH が大きくなったために生じた可能性もある。各種レアアース酸化物の濃度の合計は 90～98.7mass%程度であった。なお、レアアース酸化物中の BaO は、レアアース製錬において問題にならないことを（株）三徳より確認している。このことから、 BaB_4O_7 フラックスを用いて生成された RE_xO_y - BaB_4O_7 系スラグから、湿式法によるシュウ酸塩沈殿を用いることにより高純度のレアアース酸化物を回収可能であることが確認できた。

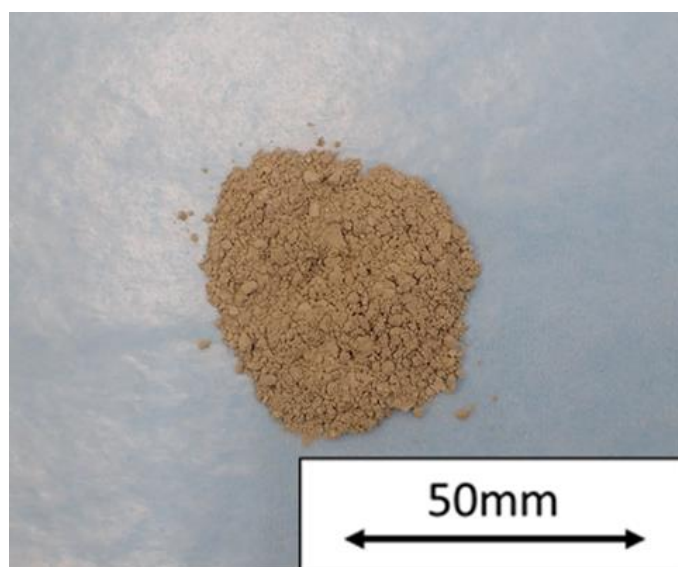


図 2-15 回収されたレアアース酸化物（試料 2-1）

表 2-7 回収されたレアアース酸化物の分析結果 (mass%)

Run	Nd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	B ₂ O ₃	BaO	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	total RE _x O _y
1-1	53.02	20.80	16.73	0.34	N.D.	8.64	N.D.	0.27	0.17	90.90
1-2	52.64	20.66	16.65	0.34	N.D.	9.22	N.D.	0.29	0.19	90.29
2-1	74.26	4.57	19.35	0.53	N.D.	0.69	N.D.	0.44	0.18	98.71
2-2	74.23	4.55	19.34	0.53	N.D.	0.83	N.D.	0.44	0.09	98.64

3-3 100kg 溶解炉実験による Na₂B₄O₇ と BaB₄O₇ 系フラックスを用いた EV ロータの溶融処理
 本研究によって決定された Nd₂O₃- Na₂B₄O₇ 擬二元系と Nd₂O₃- BaB₄O₇ 擬二元系の状態図に基づくと、13~25mass%Na₂B₄O₇ (87~75mass%Nd₂O₃)、22~33mass% BaB₄O₇ (88~67mass%Nd₂O₃) で均一融体が存在することが分かった。そこで EV モータのロータに含有される Nd、Pr、Dy、Tb のレアアースを Na₂B₄O₇ と BaB₄O₇ 系フラックスを用いて、ロータからレアアースを酸化物相へ分離、回収し、また、傾注により RE_xO_y- Na₂B₄O₇ 系ないしは RE_xO_y- BaB₄O₇ 系スラグ相と Fe-C 相を分けることが可能か調べた。

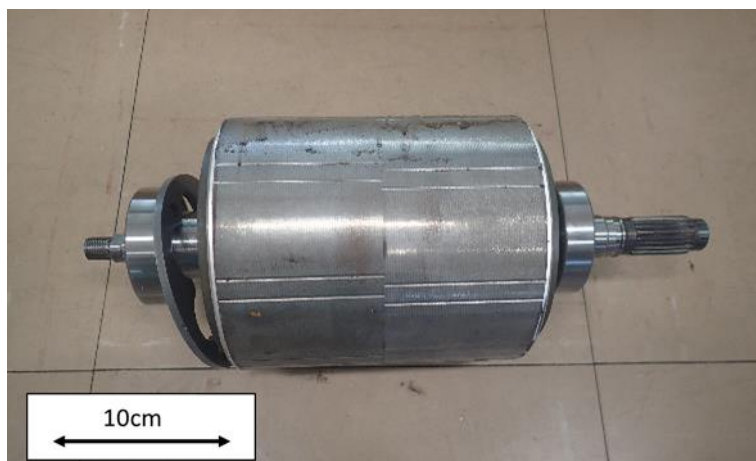


図 2-16 使用したロータ写真

表 2-8 試験に用いた EV ロータのネオジム磁石の組成 (mass%)

Nd	Pr	Dy	Tb	B	Fe
21	5	2.5	0.4	0.95	70.15

試験は耐火物をフェニックス CD 100HP に変更したもので、鉄 100 kg 溶解可能な高周波誘導炉を用いた。図 2-16 に使用したロータの写真、表 2-8 に試験に用いた EV ロータのネオジム磁石の組成を示す。また、表 2-9 に溶解原料を一括して示す。

熔融試験の概略は、前述したネオジウム磁石母材の熔融処理と同様である。はじめに EV モータのロータ 1 個と銑鉄、加炭材を入れ、1500℃に昇温して融解した後、 Fe_2O_3 を添加し、レアアースを酸化した後、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ないしは BaB_4O_7 系フラックスを添加し、炭素棒で攪拌した。その後、15～30 分保持し、傾注により炉内から RE_xO_y 含有スラグ（RE：Nd、Pr、Dy、Tb）と Fe-C 相をそれぞれ取り出し、空冷した。

表 2-9 試験条件

Run	炉型 /kg	Flux	目標 mass% RE_xO_y	添加物（kg）						傾注 温度 /℃
				ロータ	磁石	銑鉄	加炭材	Fe_2O_3	Flux	
3	100	BaB_4O_7	75	1.588	1.761	7.111	981	0.403	0.198	1572
4	100	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	82	1.534	1.761	6.993	981	0.405	0.130	1440

本試験で回収されたスラグ相と鉄相の写真を表 2-10 に一括して示す。表 2-11 に回収された鉄相の各成分濃度を、表 2-12 には回収された RE_xO_y 含有スラグの分析結果を示す。表に示されるように溶鉄相のレアアース濃度は最大でも Nd の 0.059mass%であり、処理後の鉄相にはレアアースはほとんど含まれていない。また、回収されたスラグ中のレアアース酸化物の合計濃度は 40～41mass% RE_xO_y 程度であり、目標の 40mass%になんとか達成できる程度であった。今回のルツボは SiC を含んでおり、ルツボ成分の SiC が酸化して生成した SiO_2 が、スラグに溶解してしまうため、 SiO_2 濃度が 16～26mass%と高い濃度になったと考える。 B_2O_3 濃度は 7～8mass%程度で、 B_2O_3 フラックス単独の 75mass% B_2O_3 に比べ、 B_2O_3 の使用量の大きく低減することができた。

表 2-10 回収されたスラグ相と溶鉄相

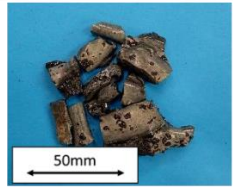
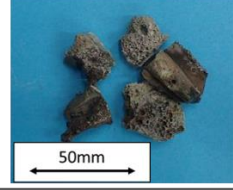
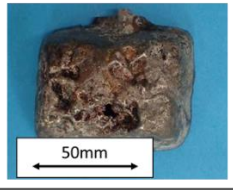
炉容量 /kg	flux種類	目標mass% RE_xO_y	スラグ相	溶鉄相
100	BaB_4O_7	75		
100	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	82		

表 2-11 Fe-C 合金相の組成 (mass%)

Flux	Nd	Dy	Pr	Tb	B	Ba	Na	Fe	Al	Si	C	Cu	Zn	Cr	Mn
Na 系	0.059	N.D.	0.023	N.D.	0.407	N.D.	N.D.	91.8	0.057	0.101	7.09	0.073	0.021	0.057	0.378
Ba 系	0.050	N.D.	0.018	N.D.	0.420	N.D.	N.D.	91.6	0.113	0.169	7.08	0.073	0.044	0.056	0.375

表 2-12 $\text{RE}_x\text{O}_y\text{-B}_2\text{O}_3$ 系スラグ相の組成 (mass%)

Flux	Nd_2O_3	Dy_2O_3	Pr_2O_3	Tb_2O_3	B_2O_3	BaO	Na_2O	FeO	Al_2O_3	SiO_2	Cr_2O_3	MnO	total RE_xO_y
Na 系	29.15	3.39	6.91	0.53	6.98	5.85	2.79	0.99	14.91	25.57	N.D.	0.26	40.0
Ba 系	30.29	3.27	7.32	0.51	7.95	8.14	0.88	1.20	20.86	15.54	N.D.	0.36	41.4

溶解試験で得られた RE_xO_y 含有スラグから、湿式法によるシュウ酸塩沈殿を用いて高純度のレアアース酸化物の回収を試みた。湿式法のレアアース回収方法は、前述したネオジウム磁石母材の溶融処理と同様である。

表 2-6 には湿式処理により発生したろ液の分析結果を示す。表に示されるように、ろ液中のレアアース元素は Ba 系フラックスを用いた場合の最大で Nd の 1.6 mass ppm であり、他のレアアースの濃度は低く、レアアースはシュウ酸塩として回収できた。排水規制の一つであるボロンは 119 ～124mass ppm 程度であり、“海域に排出されるもの”である場合、230mg/L (mass ppm) “を下回る値となった。

表 2-13 シュウ酸塩沈殿後のろ液中の成分濃度 (mass ppm)

Flux	Nd	Dy	Pr	Tb	B	Ba	Na	Fe	Al	Si	Cr	Mn
Na 系	0.7	0.2	0.2	N.D.	119	241	151	N.D.	399	1.9	0.2	10.0
Ba 系	1.6	0.5	0.7	N.D.	124	316	123	N.D.	512	1.8	0.4	12.9

RE_xO_y 含有スラグから、湿式法によるシュウ酸塩沈殿を用いて回収された高純度のレアアース酸化物を図 2-17 に示す。また、表 2-14 に ICP-OES によるレアアース酸化物の分析結果を掲げる。レアアース酸化物以外の不純物としては、BaO が 0.5～0.6mass%、Al₂O₃ が 0.4mass% 程度確認された。各種レアアース酸化物の濃度の合計は 98.9～99.1mass% 程度であった。

これらのことから、NaB₄O₇ および BaB₄O₇ フラックスを用いて EV ロータを熔融処理することで、高純度のレアアース酸化物を回収可能であることが確認できた。

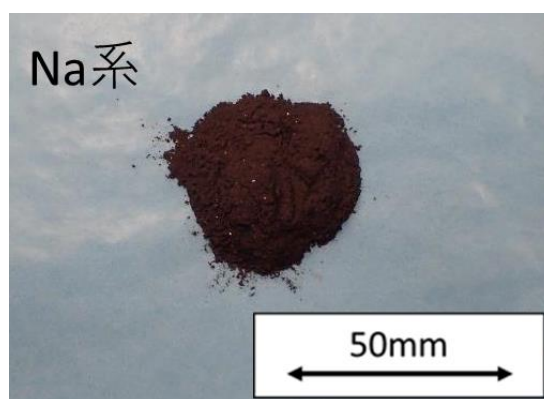


図 2-17 回収されたレアアース酸化物

表 2-14 回収されたレアアース酸化物の組成 (mass%)

Flux	Nd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	B ₂ O ₃	BaO	Na ₂ O	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	total REE
Na 系	72.1	8.44	17.1	1.33	N.D.	0.607	N.D.	N.D.	0.384	0.083	N.D.	N.D.	98.9
Ba 系	72.5	7.84	17.5	1.26	N.D.	0.453	N.D.	N.D.	0.391	0.079	N.D.	N.D.	99.1

4 まとめ

高温処理で使用する B_2O_3 フラックス量を低減すること目指し、目標値として、1) 酸化ホウ素 (B_2O_3) の使用量は、廃磁石の質量の 60% 以下の使用量で、2) レアース酸化物を 40mass% 以上含んだ相を抽出できる、ことを設定したうえで、 $Na_2B_4O_7$ 、 $Li_2B_4O_7$ 、 CaB_2O_4 、 BaB_4O_7 フラックスの Nd_2O_3 に対する溶解能を、1300～1400℃で調べた。

- 1) $Na_2B_4O_7$ は、1500℃において 13～25mass% $Na_2B_4O_7$ (87～75mass% Nd_2O_3) の領域で液相領域が存在することが分かった。この条件で高温処理を行う場合、 B_2O_3 の使用量の低減、廃磁石の質量の 60% 以下、レアース酸化物を 40mass% 以上という目標値を達成ができる。
- 2) $Li_2B_4O_7$ は、1500℃で 40mass% $Li_2B_4O_7$ の試料で均一液相になる。これらの条件で高温処理を行う場合、 B_2O_3 の使用量の低減、廃磁石の質量の 60% 以下、レアース酸化物を 40mass% 以上という目標値を達成ができる。
- 3) CaB_2O_4 は、1500℃で 50mass% CaB_2O_4 の組成前後で Nd_2O_3 を均一融体にする事ができ、 B_2O_3 の使用量の低減、廃磁石の質量の 60% 以下、レアース酸化物を 40mass% 以上という目標値を達成ができる。しかしながら、 Nd_2O_3 - CaB_2O_4 系スラグは結晶化し易いことが予想される。
- 4) BaB_4O_7 は、1500℃において 22～33mass% BaB_4O_7 で均一融体になることが分かった。この条件で高温処理を行う場合、 B_2O_3 の使用量の低減、廃磁石の質量の 60% 以下、レアース酸化物を 40mass% 以上という目標値を達成ができる。
- 5) レアースの回収においては、いずれのフラックスを用いても、目標を達成できることが可能であることが分かったが、 $Na_2B_4O_7$ は他のフラックスに比べてレアースの溶解度が高く、また価格が 1/10 程度であり、フラックスとしての有望である。しかしながら、高温での Na_2O の蒸発を起こすため、高温で安定な BaB_4O_7 系フラックスの利用も有益である。
- 6) 回収されるスラグ濃度を 75～82mass% となるように $Na_2B_4O_7$ と BaB_4O_7 系フラックスを用いて、100kg 溶解炉で EV ロータを溶融処理した。その結果、1) 酸化ホウ素 (B_2O_3) の使用量は、廃磁石の質量の 60% 以下の使用量で、2) レアース酸化物を 40mass% 以上含んだ相を抽出できることを確認した。しかしながら回収されたスラグ中のレアース酸化物の濃度は 40mass% 程度であった。これはルツボ成分の SiC からの SiO_2 のスラグへの溶損によるものであった。
- 7) $Na_2B_4O_7$ と BaB_4O_7 系フラックスを用いて生成されたレアース酸化物を含むスラグを湿式処理

し、シュウ酸塩沈殿法で純度 90mass%以上のレアース酸化物を回収できた。 BaB_4O_7 系フラックスを用いた場合、回収されるレアース酸化物に BaO が混入するが、レアースの製錬の上でも問題は無いことを確認した。また、シュウ酸沈殿法のろ液中のボロン濃度は“海域に排出されるもの”である場合、230mg/L (mass ppm) “を下回ることが可能であった。