

特 別
講 演

タンタルのリサイクルを容易にするための 廃小型電子機器の自動ソーティング¹

古屋仲茂樹、小林賢一郎^{2*}

Automatic Sorting of Small Electronic Device Scraps to Facilitate Tantalum Recycling

Shigeki KOYANAKA and Kenichiro KOBAYASHI

Research Institute for Environmental Management Technology,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Abstract

After precise dismantling of 49 scrap cellular phone models released between 1999 and 2007, we found that the average number of tantalum condensers used in the cellular phone models decreased significantly after 2005. The developed automatic sorting system, which combines a laser 3D shape detection system and a weight meter, was used to identify whether a scrap cellular phone was released before 2004 or after 2005. As the result, the sorting system was adequate for separating 191 different scrap cellular phone models into those two groups. In addition, automatic sorting of various other small electronic devices, such as digital cameras, CD players, etc., into three groups based on resource value was achieved.

Keywords: Tantalum, recycling, sorting, 3D shape, weight

1. 緒言

廃電子機器に含まれる希少金属を経済的にリサイクルするには、希少金属を高濃度で含有する電子部品を分離して濃縮する必要がある。近年、廃電子機器のプリント基板に搭載されているタンタルコンデンサの分離・濃縮を実用スケールで可能とする専用の破碎・物理選別プロセスが開発され、国内でのタンタルの循環が可能となっている¹⁾。廃電子機器に使用されているタンタルコンデンサの数は、品目や年式によって異なると考えられるので、廃製品を回収した段階でこれらの違いによって選別し、タンタルコンデンサを多く含有している製品のみを専用の物理選別プロセスに供する一方、タンタルコンデンサを多く含まない他製品は銅、貴金属回収を目的とする従来の破碎選別プロセスに投入することが合理的である。

このような廃製品の選別を行うには、個体識別情報を記録した IC タグと個々の製品情報に対応したデータベースを構築し、専用リーダーとインターネットを介してこれを参照することで必要な情報を得る選別システムがきわめて有効と考えられる。しかしながら、IC タグを使い切りの流通用途に大量に使用するにはなお一層のコスト低減が必要とされている。また、個々の製品情報に対応した大規模なデータベースの構築には多大な労力を必要とし製造者側の協力が不可欠であるが、未だそのようなコンセンサスは得られるに至っていない。こうしたことから IC タグ・データベース連動型の自動選別システムがリサイクル現場に普及するには、まだ相当に時間を要するものと考えられる。現状において、この種の技術開発に望まれることは、現在市場に出ている製品の自動選別に対応しつつ、将来のデータベース利用型選別システムの開発にも役立つ技術・情報を蓄積することであると考えられる。

本稿では、将来の個体識別・データベース利用型選別システム開発における第一段階として、筆者らが開発を進めている ARENNA ソータ（レーザー 3D+重量検知ソータ）を用いて、廃小型電子機器の製品段階での選別を

1. 平成 27 年 11 月 26 日 本会第 134 回学術講演会
において発表

2. 産業技術総合研究所 環境管理研究部門

*s-koyanaka@aist.go.jp

平成 27 年 9 月 25 日受理

試みた結果を報告する。製品中のタンタルコンデンサの個数について品目や年式による違いを調査し、使用数の違いに基づいてグループ分けして ARENNA ソータが計測する 3D 形状特性値と重量値を含む識別用データベースを構築した。次に、このデータベースを用いて各製品が所属するグループを判定するための識別アルゴリズム（ニューラルネットワークによる）を構築し、実際にどの程度の識別精度を示すのかソーティング実験で確認した。

2. 試料及び実験方法

2.1 使用済み携帯電話

国内リサイクル事業者から入手した電池を取り外した状態の 191 種類の使用済み携帯電話を実験用試料とした。まず、人手により各機種の製造年を調査し、1999 年から 2007 年にかけて製造された製品で構成されていることを確認した。次に、各製造年から数台ずつ計 49 機種を抽出して手解体を行い、プリント基板に搭載されているタンタルコンデンサを計数した。ARENNA ソータによる選別実験では、1999 年から 2004 年に製造された 90 機種をグループ A、2005 年から 2007 年に製造された 101 機種をグループ B と定義した。これらの一部を Fig. 1 に示す。



Fig. 1 Scrap cellular phones used in this study.

2.2 使用済み小型家電

電池を取り外した状態の使用済み小型家電品 66 機種（29 品目）を実験試料とした。まず、人手により、これらの製造年が概ね 1995 年から 2005 年にわたっていることを確認した。次に、デジタルカメラ、MD プレーヤ、CD プレーヤ、電子辞書、携帯ゲーム機から計 29 機種を抽出し、手解体によりプリント基板に搭載されているタンタルコンデンサを計数した。ARENNA ソータによる選別実験では、Table 1 に示す 3 通りのグループに分類した。ここに、グループ A は、タンタルコンデンサの個数が多く、銅・貴金属も比較的多く含有していると考えられる 23 機種、グループ B は、タンタルコンデンサの個数は少ないが銅・貴金属は比較的多く含有していると考えられる 25 機種、グループ C は、タンタル、銅・貴金属のいずれの含有量も低いと考えられる 18 機種を表している。

2.3 ARENNA ソータ

本研究で使用した ARENNA ソータ（2 号機）の写真を Fig. 2 に示す。本装置は、2 段式振動フィーダ、重量メータ、ベルトコンベヤ、レーザー 3D 計測器（SICK 社 Rnager3D カメラ）、空気シリンダ式ミニソータユニット、及び制御 PC で構成されており、筆者らが独自開発したプログラム「ARENNA-Control for Ranger」によって統括制御を行うシステムとなっている。従来の ARENNA ソータ 1 号機（SICK 社 IVC-3D カメラを使用）では、識別計算に用いる独立変数として、重量、体積、投影面積、縦長、横長、重心高、最大高の 7 種の変数を採用していたが、2 号機では物体の周囲長と表面凹凸度を検知する 2 種の変数を加え、全 9 種の独立変数を採用することで、識別能力の向上を図った仕様となっている。識別アルゴリズムにはニューラルネットワークを用いており、その基本的な考え方は既報²⁾に示したものと同様である。ニ

Table 1 Small scrap electronic devices used in this study.

Group A	Group B	Group C
Digital cameras 16 (models)	CD players 4 (models)	Remote controls 3 (models)
MD players 5	Cassette tape players 5	PC mice 6
HDD player 1	Electronic dictionaries 6	AC adapters- light 3
Portable game player-new 1	Portable game player-old 1	Battery chargers 2
	AC adapters- heavy 3	Switch boxes-large 2
	Network hubs 2	Switch boxes-small 2
	Calculator 1	
	Scanner-small 1	
	Printer-small 1	
	ZIP drive 1	

ューラルネットワークの学習計算は、誤差逆伝搬法³⁾に基づく計算コードを内包した独自開発のプログラム「ARENNA-Learning」を使用した。



Fig. 2 ARENNA sorter (type2).

3. 実験結果および考察

3.1 使用済み携帯電話のソーティング

Table 2 に、今回調査した携帯電話 49 機種プリント基板に搭載されていたタンタルコンデンサの個数を示す。本表に示すように、1999 年~2007 年製造の携帯電話のタンタルコンデンサの数は、最も多い機種で 26 個、最も少ない機種で 2 個であり機種によって大きな違いがある。製造年代に対する推移を見ると、2004 年から 2005 年にかけて、1 台当たりの平均個数が 12.1 個から 3.6 個へ急減しており、この当時タンタルコンデンサからセラミックコンデンサへの代替が急速に進んだことを示唆している⁴⁾。使用済み携帯電話からタンタルコンデンサを効果的に回収するには、2004 年以前の機種だけを選別して専用の物理選別プロセスで処理する一方、2005 年以降の機種は従来の破碎選別プロセスで処理することが望ましいと考えられる。こうした理由により、本研究では 1999 年から 2004 年に製造された機種をグループ A、2005 年から 2007 年に製造された機種をグループ B と定義し、こ

Table 2 Number of tantalum condensers found in 49 different scrap cellular phone models.

Year	Number of checked phones (makers) [models]	Number of Ta condensers per phone [pieces]		
		Max	Min	Average
1999	3 (2)	26	17	22.0
2000	3 (3)	21	6	13.3
2001	5 (4)	15	13	14.0
2002	4 (4)	21	11	15.0
2003	7 (7)	25	8	15.9
2004	8 (3)	19	4	12.1
2005	9 (6)	6	3	3.6
2006	5 (4)	4	2	2.8
2007	5 (3)	7	2	2.6

れらグループ間でのソーティングの可能性を検証した。

ARENNA ソータで選別を行うには、まず、3D 形状変数、重量値、所属グループ（教師データ）を記録したデータベースを構築し、登録データを用いて識別用アルゴリズムを作成する必要がある。本研究ではグループ A から 59 機種、グループ B から 68 機種を代表試料として抽出してデータベースを構築した。Fig. 3 はその過程で明らかになった両グループ間の 3D 形状の統計的な差を示している。3 つのグラフは左から見かけ密度（重量／体積）、鉛直上方への投影面積、最大高さの累積頻度分布を表している。これらのグラフから、この時代の携帯電話の一般的な傾向として、年代の経過とともに液晶部の面積が大きくなり、厚さが薄くなり、部品類の実装密度が上昇したことが分かる。こうした 3D 形状特性の違いを検知することによって ARENNA ソータによる両グループ間の選別が可能となる。

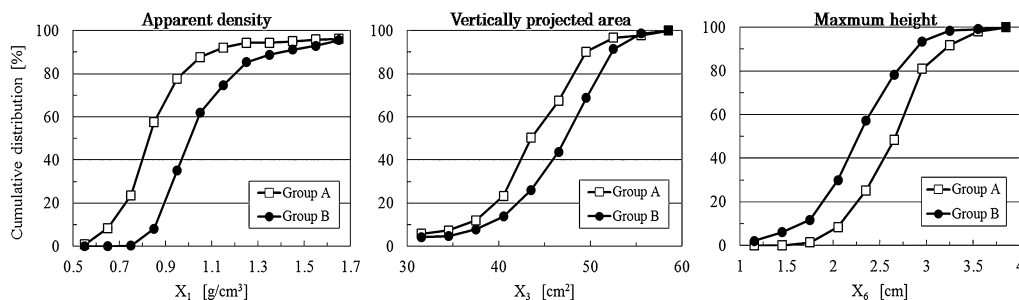


Fig. 3 Cumulative distributions of measured 3D shape parameters of the scrap cellular phones.

使用済み携帯電話 191 機種のスーティング実験の結果（識別正解率）を **Table 3** に示す。本表では携帯電話を 4 通りのグループに分類しており、初期のデータベースに登録していない携帯電話をグループ A、B それぞれについて -ur で表記している。本表から、初期データベース（primary DB）を用いた場合、これに未登録の携帯電話に対しても特に大きな識別精度の低下は見られず、トータルで 86.8 % の正解率を示すことが分かる。識別不正解であったデータを抽出して初期データベースに追加登録した後、ニューラルネットワークを再学習させた識別アルゴリズムを用いた際の正解率を **Modified 1** で表記している。このような再学習を繰り返すことで識別正解率は次第に上昇し、3 回の再学習を経ることで全てのグループに対して識別正解は 90 % を超える結果となった。なお、現在 ARENNA ソータ（2 号機）では毎秒 1~2 個の携帯電話のスーティングが可能となっている。

Table 3 Results of the cellular phone automatic sorting experiment.

Correctly sorted rate (%)					
Data base	Group A (59 models)	Group A-ur (31 models)	Group B (68 models)	Group B-ur (33 models)	Total (191 models)
Primary	84.3	85.5	92.6	80.3	86.8 (663/764)
Modified 1	91.5	86.3	91.9	76.5	88.2 (674/764)
Modified 2	89.4	87.9	92.6	84.8	89.5 (684/764)
Modified 3	91.5	92.7	93.0	90.2	92.0 (703/764)

Table 4 Number of Ta condensers found in six scrap electronic device types (29 models).

<u>Digital cameras</u>			<u>MD Players</u>			<u>Cassette tape players</u>		
Year	Maker	Ta condensers	Year	Maker	Ta condensers	Year	Maker	Ta condensers
1995	F	46	1996	SO	42	1998	A	8
1996	CS	23		SO	20	1998	A	13
1999	O	8	2001	SH	10		A	0
2000	O	10		V	15	2001	P	0
2000	F	46		K	12	Average		5.3 pieces
2000	O	19	Average		19.8 pieces			
2000	CA	18	<u>Electronic dictionaries</u>			<u>CD players</u>		
2002	CA	15	Year	Maker	Ta condensers	Year	Maker	Ta condensers
2002	SO	32		SE	0	1998	SO	6 pieces
2003	F	15		SE	3	2001	P	9
2004	CA	22	2001	CA	5	2005	P	4
2004	CS	11	2001	CS	0	Average		6.3 pieces
Average		22.1 pieces	Average		2.0 pieces	<u>Potable game player-old</u>		
			Year	Maker	Ta condensers			
			1989	N	1 piece			

3.2 使用済み小型家電のスーティング

今回調査した 5 品目 29 機種の使用済み小型家電のプリント基板に搭載されていたタンタルコンデンサの個数を **Table 4** に示す。これら製品の製造年については、いくつかは不明であったが、そのほとんどが 2005 年以前であった。本表に示すように、この当時の小型家電に使用されているタンタルコンデンサの個数は品目によって大きく異なる。CD プレーヤーやカセットプレーヤーなどでは平均 5~6 個しか使用されておらず、全く使用していない機種も存在するのに対して、デジタルカメラと MD プレーヤーには、1 台当たり約 20 個のタンタルコンデンサが使用されていることから、これらは有望なタンタルの回収源であり他品目と選別することに意義があると考えられる。なお、携帯電話において確認した 2004~2005 年当時に見られるタンタルコンデンサからセラミックコン

Table 5 Results of the small scrap electronic device automatic sorting experiment.

[1st sorting between A and B,C]					
Correctly sorted rate [%]					
Data base	Group A (16models)	Group A-ur (7models)	Group B,C (12models)	Group B,C-ur (31models)	Total (66models)
Primary	100	90.0	97.9	72.4	85.9 (227/264)
Modified 1	92.2	53.1	100	96.0	90.7 (240/264)
Modified 2	100	100	100	96.0	98.1 (259/264)

[2nd sorting between B and C]					
Correctly sorted rate [%]					
Data base	Group B (19models)	Group B-ur (6models)	Group C (8models)	Group C-ur (10models)	Total (43models)
Primary	98.7	95.8	100	100	98.8 (170/172)
Modified 1	98.7	100	100	100	99.4 (171/172)

デンサへの代替については、デジタルカメラやMDプレーヤーについても同様であると考えられるため、これらについては携帯電話と同様に製造年に基づく選別が有効である可能性が高い。

Table 1 に示すように、本研究では 20 品目 66 機種の使用済み小型家電製品を、推定される資源価値の違いに基づいて、3 つのグループに分類した。ARENNA ソータによるこれらの選別結果を **Table 5** に示す。ここでは、1 段目の選別でグループ A とグループ B、C を選別、2 段目でグループ B と C を選別することを想定している。これらの表の見方は **Table 3** と同様である。ここに見られるように、この程度の試料数での小型家電製品の 3 グループへの選別は、上述の携帯電話の選別と比べると容易に達成できる。2 回のデータベース更新とニューラルネットワークの再学習で 98 %以上の識別正解率を得ることが可能である。今後さらに選別対象となる製品を拡充し、大量処理の可能性を検証する。

4. おわりに

将来の個体識別・データベース利用型選別システム開発を視野に置き、独自に開発した ARENNA ソータ（レーザー3D+重量検知ソータ）を用いて、廃小型電子機器の製品段階での選別を試みた結果、3D 形状データベース・識別アルゴリズムを構築することで、携帯電話の製造年代の違いによる選別や、小型家電製品の品目

の違いによる選別が可能であることを明らかにした。本研究ではタンタルコンデンサの個数に着目したが、製品を構成する部品や使用元素の詳細情報があれば、他の基準でグループ分けしてそれらを選別することも当然可能になってくる。こうした考えに基づいて、現在筆者らは国内リサイクル事業者数社の協力を得て、廃小型家電製品のデータベース化を進めている。この製品データベースと ARENNA ソータなどの選別技術を組み合わせることで、最終的には IC タグを用いない個体認証システムの実現を目指している。

References

- 1) T. Oki, Y. Naito, T. Kamiya, S. Kawakita, T. Shiratori: Proc. of XXV IMPC 2010, pp.3839-3844, Brisbane (2010)
- 2) S. Koyanaka, K. Kobayashi: Res., Conserv. and Recycl, **55**, pp. 515-523 (2011)
- 3) I. Kumazawa, Gakusyu to Neural Network, Morikita shyuppan (Tokyo), pp.51-75 (1998)
- 4) JOGMEC: *Kobutu Shigen material flow 2010 (Ta)*, pp.206-218 (2011)

特 別
講 演

レアアースの分離回収について¹井阪 浩通^{2*}, 山崎 秀彦², 大貫 佳²,

Separation and Recover of Rare Earth

Hiromichi ISAKA, Hidehiko YAMASAKI and Kei ONUKI

NIPPON YTTRIUM CO.,LTD

Abstract

溶媒抽出法においてミキサーセトラー設備を使用した場合のレアアースの分離回収について検討した。レアアース含有スクラップとして廃蛍光粉を出発原料とし、溶媒としては PC-88A を用いて Y2O3、Tb4O7、Eu2O3 の各々の分離精製について検討した。1 次分離で Y を 2 次分離で Tb を 3 次分離で Eu をそれぞれ精製し、最後に残った Ce・La は混合液で回収とした。1 次分離は 70 段程度で高純度の Y2O3 が分離できることを確認した。2 次分離では 20 段程度で高純度の Tb4O7 を分離できることが分かった。3 次分離では 70 段程度の分離ゾーンが必要であり、更に 10 Box までの Ce 濃度を低減させることで高純度の Eu2O3 が分離精製できることを確認した。以上の結果より、段階的に分離することで高純度の Y2O3、Tb4O7、Eu2O3 の分離精製が可能となった。

Key words : Rare Earth, Separation, Purification, Recover, Solvent Extraction

1. 緒言

レアアース含有スクラップからのレアアース回収は、一般的に図 1 に示すフローによって行われる。第一に化学的処理することにより不純物を除去し、レアアースの混合溶液を得る。第二に、得られたレアアース混合溶液を溶媒抽出によりそれぞれの成分に分離精製し、レアアースを回収する方式がとられている。今回の報告ではレアアース含有スクラップから化学的処理により得られたレアアース混合溶液からの溶媒抽出法によるレアアースの分離精製を中心に報告することにする。

まず溶媒抽出とは、お互い混じり合わない 2 液相間（水溶液相と有機相）での物質の分配を利用した分離・濃縮操作である。金属イオンの溶媒抽出分離では、水溶液中の金属イオンをいったん有機相に移し（抽出操作）、これを再び水溶液中にもどす過程（逆抽出または剥離操作）で、分離と濃縮が行われる¹。この水溶液相と有機相との接触、分離を繰り返す設備としてミキサーセトラーが最適であり、ほとんどの溶媒抽出のプラントでこの方式が採用されている。また、溶媒抽出での分離精製を行う

場合、最も重要なことは、適した溶媒（有機相）の選択である。レアアースの分離精製においては PC-88A が隣接元素間の分離係数が比較的大きくまた水溶液相のレアアース濃度の影響をうけることなくほぼ一定であることより、重宝がられている²。従って、溶媒として PC-88A を用い、設備として小型ミキサーセトラーを用いたレアアース分離精製の実際について報告する。

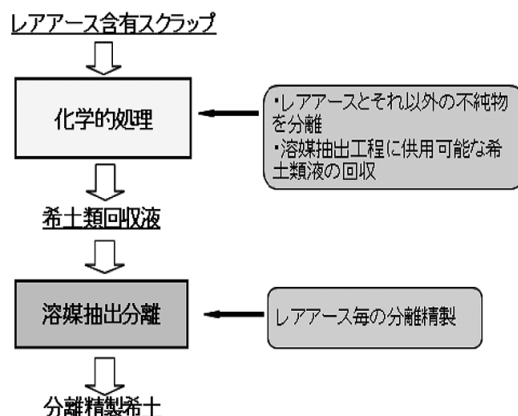


Fig. 1 Flow of Recover

1.平成 27 年 11 月 26 日 本会第 134 回学術講演会において発表

2.日本イットリウム株式会社

*h_isaka@ni.mitsui-kinzoku.co.jp

平成 27 年 9 月 25 日受理

2. 試験結果と考察

(1)レアアースと不純物との分離試験

化学的処理した溶解液に含まれる不純物 Zn,Pb,Co の抽出挙動を調べることを目的に、溶媒 PC-88A (20 %) を使って抽出試験を行った。試験に使用した溶解液の組成は Table. 1 のとおりである。

Table. 1

Y ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Zn	Pb	Co	g/L
66.1	3.8	27.6	0.1	0.21	

抽出試験結果を Fig.2 に示す。Y および Eu の抽出は、平衡 pH=1 付近において Y はほぼ 100 %、Eu は 90 % 以上が溶媒に抽出される。Zn は pH=0.5 付近から抽出が始まり pH=3 付近でほぼ 100 %抽出され、Pb は pH=2 付近から抽出が始まり pH=4 付近でほぼ 100 %抽出される。また Co は pH=2 付近から抽出が始まり pH=5.5 付近で 90 %以上が抽出されることが分かった。この時の Eu/Zn の分離係数は pH=1 付近で 3.5 であった。以上の結果から、溶媒 PC-88A を用いてレアアース (Y・Eu) と Zn,Pb,Co 等の不純物は分離できそうである。

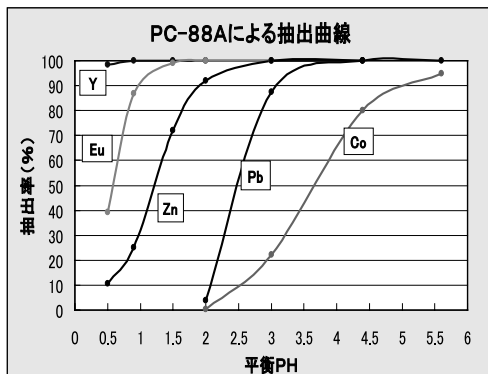


Fig. 2 Extraction Curve by PC-88A

(2)ミキサーセトラーでのレアアース分離試験

ミキサーセトラー分離設備を使って、蛍光体スクラップの処理液から含まれるレアアース各成分を分離精製すること目的に試験を行う。試験計画として Fig. 3 にプロセス概要を示すが、1 次分離で Y を分離精製、2 次分離で Tb、3 次分離で Eu を分離精製し、最後に残った La・Ce は混合液で回収する。

Fig. 4 にミキサーセトラーの立上げ分離フローを示すが、ミキサーセトラーは 130 段使用し、最初に Table. 2 に示す原料液を 1~90 Box に張込んでミキサーセトラーを立上げ、分離試験を実施した。

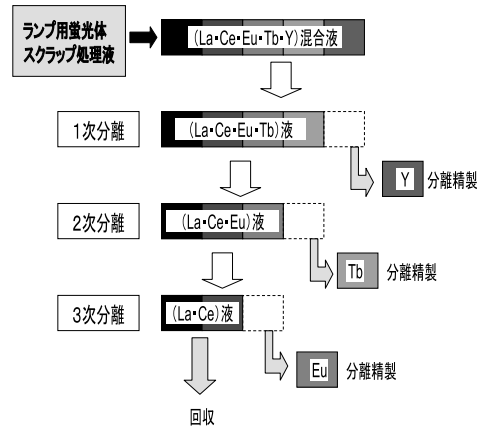


Fig. 3 Separation Process

Table. 2

TREO g/L	La ₂ O ₃ /T %	CeO ₂ /T %	Eu ₂ O ₃ /T %	Tb ₄ O ₇ /T %	Y ₂ O ₃ /T %
107	18.7	8.4	4.2	4.1	54.7

・ Y の分離精製

ミキサーセトラーの分離状況が平衡状態になったのを確認後、原料液を供用し分離試験を実施。原料液を途中段から供給し、4N-HCL で逆抽出を行いながら分離試験を実施した結果、高純度 Y 液を分離精製できることを確認した。

ミキサーセトラーの段数は、レアアース分離が 70 段 (Y/Tb の分離は約 30 段)、逆抽出が 25 段、溶媒洗浄に 15 段を使い、計 110 段であった。

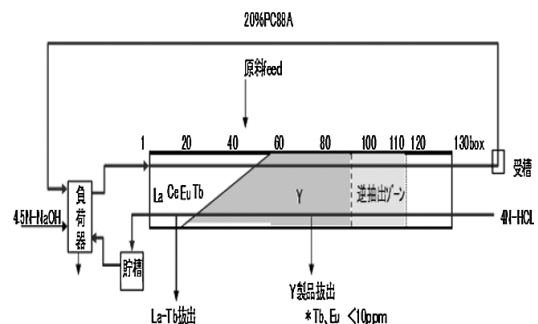


Fig. 4 Separation Flow of Mixer Settler

Fig. 5 に Y/Tb・Eu・Ce・La の分離曲線を示す。これは分離ゾーン(1~70 Box)における分離状態を表したもので、その時の水相レアアース濃度(g/L)を Fig. 6 に示した。

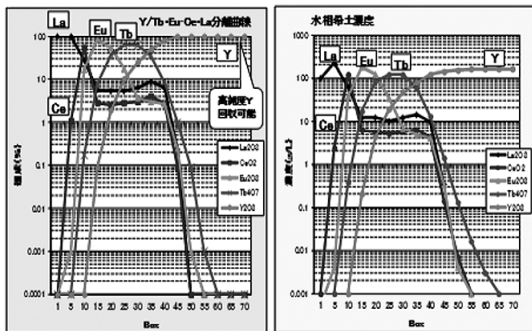


Fig. 5

Fig. 6

分離曲線で示すように高純度(99.99 %)の Y2O3 を連続的に回収出来ることを確認でき、この時の Y2O3 濃度は 160 g/L であった。またクラッド発生など溶媒抽出への影響は見られず、蛍光体スクラップ処理液(La・Ce・Eu・Tb・Y 混合液)から Y2O3 の分離精製は可能であることを確認した。

・ Tb の分離精製

Fig. 7 に分離試験フローを示す。Y 分離(1 次分離)ミキサーセトラーから Y が含まれていない所の Box から溶媒を一部分岐し、別のミキサーセトラー (40 段使用) を使用して Tb の分離を実施した。また Tb 分離ミキサーセトラーの逆抽出液には 3N-HCL を用いて試験を実施した。

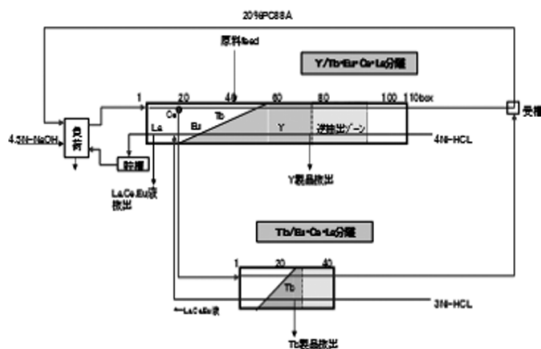


Fig. 7 Separation Flow of Mixer Settler

Fig. 8 に分離状態を示した。分離段数は Eu の分離曲線から、あと 4~5 段は必要と推測される。継続して分離試験を実施し、Tb が蓄積してくれば分離段数が増え Tb の分離精製は可能と考え、同処理方法で逆抽出液 (3N-HCL) 流量をアップさせ引き続き分離の経過を観察した。

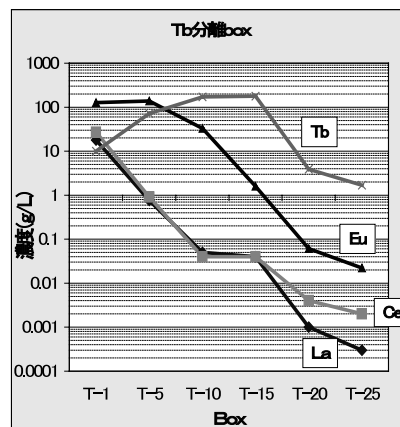


Fig. 8 State of Separation

Fig. 9 に Tb 分離における Box 水相のレアアース濃度を示す。Tb が蓄積され Box 内の Tb 濃度は向上し、Eu・Ce・La との分離も良好であることが確認された。

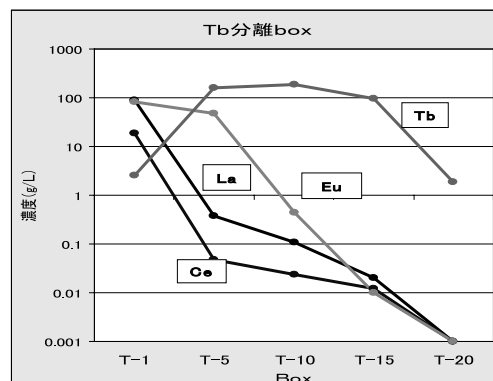


Fig. 9 State of Separation

しかし、Tb の品位向上には、更なる Tb の蓄積 (段数増) が必要であることが分かった。そこで、さらに段数を増やした試験結果を Fig. 10 に示す。段数を増加したことにより高純度の Tb4O7 を連続的に回収できることを確認した。また、Tb/Eu の分離には、約 20 段必要であることが分かった。

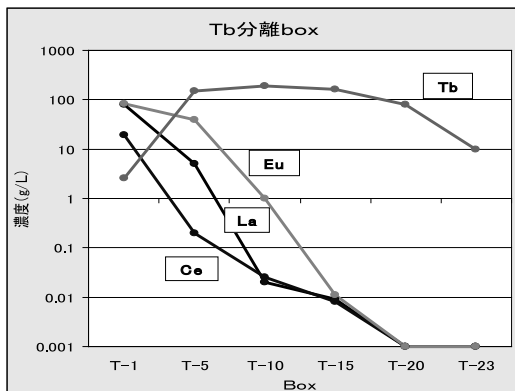


Fig. 10 State of Separation

・ Eu 分離精製

Fig. 11 に Eu 分離試験フローを示す。Y 分離 (1 次分離) と Tb 分離 (2 次分離) を経て、Y および Tb が含まれていない 5 Box から La・Ce・Eu 混合液を抽出し、受槽で貯蔵した。混合液の組成を Table. 3 に示す。

Table. 3

TREO	La ₂ O ₃ /T	CeO ₂ /T	Eu ₂ O ₃ /T
98.0 g/L	53.7 g/L	21.1 g/L	25.2 g/L

この混合液をミキサーセトラ (90 段使用) を使用し、Eu の分離を行った。逆抽出液は 4N-HCl を用いて試験を実施した。

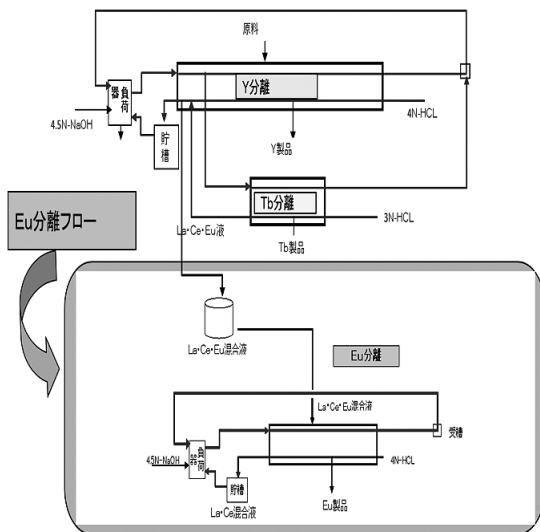


Fig. 11 Separation Flow of Mixer Settler

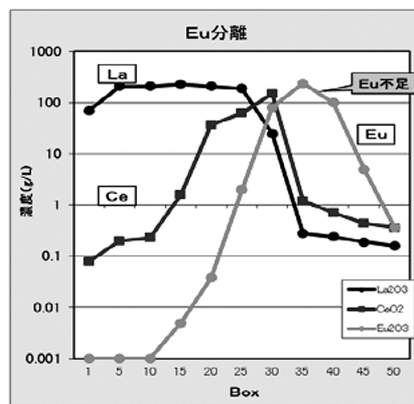


Fig. 12 State of Separation

Fig. 12 に Eu 分離における Box 水相のレアアース濃度を示す。Eu が Box 内に蓄積されていないため、Eu/Ce・La の分離が不十分であることが確認された。分離精製には、Eu の蓄積 (分離段数増) が必要であることが分かった。そこで、分離段数を増やした試験結果を Fig. 13 に示す。Eu を蓄積したことにより、100 g/L 以上の高濃度 Eu の Box は 30 段程度 (25 Box ~ 55 Box) まで増加した。しかし、Ce および La の濃度が 0.1 g/L 程度で横ばいとなり、段数増加だけでは分離は改善されていない結果となった。水相濃度分布を見ると 1 Box の Ce 濃度が数 g/L あり、1 ~ 10 Box までの Ce 濃度が高いことが分かる。

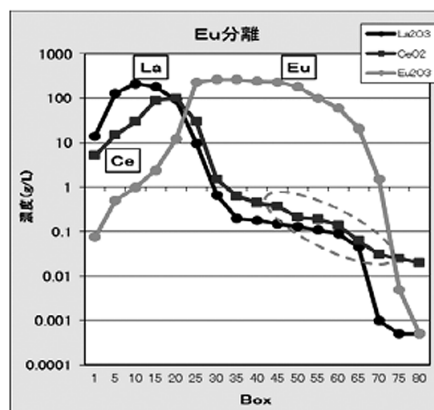


Fig. 13 State of Separation

試験において、この段階で Ce が存在すると Tb と Ce の分離が悪くなることが分かっている。したがって、同様に Eu との分離においても、悪化の要因となっていると考えられる。

Eu/Ce・La の分離悪化の要因と考えられる 1~10 Box の Ce を減少させることで、Eu の分離が改善するか検討した。試験は、1~10 Box の Ce 濃度を低減させるために、

Ceを連続的に拔出しながらの分離試験を実施した。

Fig. 14 に Eu 分離における Box 水相のレアアース濃度を示す。

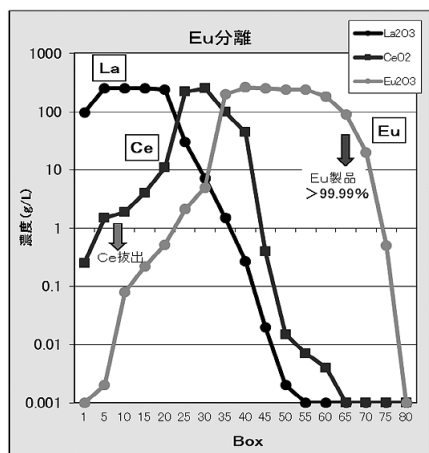


Fig. 14 State of Separation

Ceを一定量連続して系外に拔出することで、1～10 Box の Ce 濃度は減少し、それに伴い 45 Box 以降の Ce 濃度も低減し、Eu と Ce の分離が改善された。その結果、高純度 (99.99 %) の Eu₂O₃ を精製できることが確認された。

・分離試験での問題点

Y および Tb の分離試験中、負荷器でクラッドが発生し始め、時間の経過とともにミキサーセトラ内 (1～4 Box) でも発生し、分相が悪化し操業に支障が生じた。

Fig. 15 はクラッド発生箇所を示す。

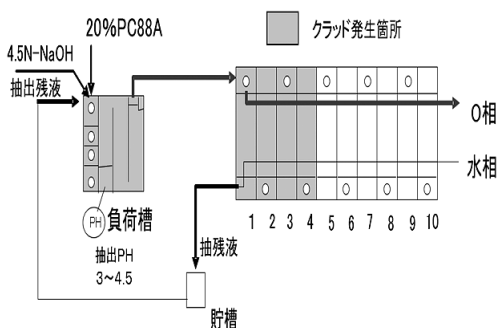


Fig. 15

クラッドの発生した 1～4 Box の水相と抽残液の不純物分析を実施した。原料液中に微量ながら含まれていることから、Al, Si, Fe を測定した。

Table. 4 に Al, Si, Fe の測定結果を示す。

Table. 4

	Al (mg/L)	Si (mg/L)	Fe (mg/L)
抽残液	670	70	< 20
1 Box	1200	58	< 20
2 Box	1800	48	< 20
3 Box	2000	51	< 20
4 Box	2000	64	< 20

Si と Fe は微量もしくは検出下限値未満であったが、Al の濃度だけが異常に高かった。この Al がクラッド発生要因ではないかと考えられる。抽残液および 1～4 Box の水相の Al 濃度が高くなっていたため、原料液を使用し、溶媒 PC-88A (20 %) を用いて Al の抽出試験を実施した。また、Al の挙動確認としてミキサーセトラ内の Al 濃度を測定した。

Fig. 16 に Al の抽出試験結果を、Fig. 17 にミキサーセトラ内の Al 濃度を示す。Al は溶媒に平衡 pH=2 で 50 %、pH=4 で 70 % 抽出され、反対に低 pH 域では抽出されないことが分かる。また、ミキサーセトラ内の水相 Al 濃度の結果では、原料を供給している 50 Box より後段では低 pH のため Al 濃度は低いが、前段に水相が進むにつれて pH が上がり Al が濃縮され 10 Box 付近で Al 濃度の最大値となっている。Al が濃縮している前段において、10 Box 付近は pH=1 程度となるためクラッドは発生しないが、負荷器および 1～4 Box は高 pH のためクラッドが発生するものと考えられる。以上のことから、クラッドの発生を防ぐには定期的に Al 濃度が高い液を拔出す等の操業の工夫が必要である。

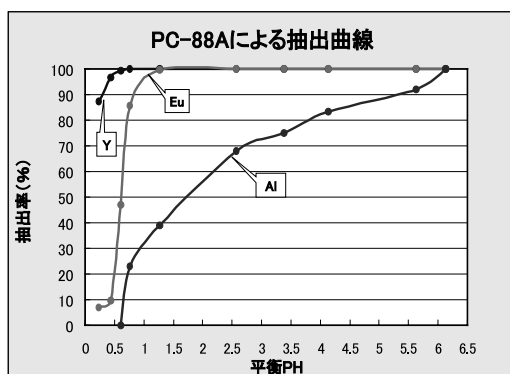


Fig. 16 Extraction Curve

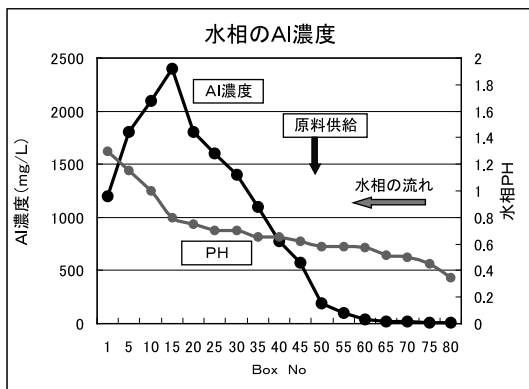


Fig. 17 Distribution of Al

3. 結言

レアアース含有スクラップとして廃蛍光粉からの溶媒抽出法によるレアアースの分離回収について検討した。ミキサーセトラー設備を使用、溶媒として PC-88A を用いて段階的に分離することにより Y₂O₃、Tb₄O₇、Eu₂O₃ それぞれを 99.99 % の品位まで分離精製できることを確認できた。また、不純物として Al はクラッド発生の原因となるため、定期的に Al 濃度が高い液を拔出す等の作業の工夫が必要である³。

References

1. 環境資源工学会：粉体精製と湿式処理
2. 新金属協会：レア・アース 新版
3. 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構：平成 23 年度希少金属回収技術研究開発事業、成果報告書、平成 24 年 3 月

特 別
講 演

有機化合物の沈殿を利用したコバルトの新規回収プロセスの開発¹

白山 栄^{2*}, 宇田 哲也³, 森田 一樹²

Development of a Novel Recovery Process for Cobalt by Utilizing the Precipitation of Its Organic Compound

Sakae SHIRAYAMA², Tetsuya UDA³ and Kazuki MORITA²

2. Department of Materials Engineering, The University of Tokyo

3. Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University

Abstract

A novel process for the efficient recovery of cobalt (Co) was proposed. In the proposed process, Co ion is recovered in gel phase consists of polyethyleneglycol (PEG) and Co-thiocyanato complex $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$. Separation of Co and nickel (Ni) was investigated by fundamental experiment. Gel precipitation from aqueous solution of nickel sulfate (NiSO_4), cobalt sulfate (CoSO_4) and potassium thiocyanate (KSCN) was observed by mixing it with polyethyleneglycol (PEG#4000, molar weight; 2,700 ~ 3,500) aqueous solution. Percentage of Co ion to the total amount of Ni and Co ions in gel phase were more than 99.6 at%. Furthermore, Co ion was extracted and separated from SCN^- and PEG by utilizing solvent extraction. From the set of experimental results, feasibility of the proposed process was discussed.

Key words: Cobalt, Recycling, Gel precipitation, Thiocyanate complex, Polyethyleneglycol

1. 緒 言

ニッケル(Ni)の製錬工程において、酸化鉱石を原料とした湿式製錬法の開発が盛んにおこなわれている^{1,2}。製錬工程では高温下で硫酸によるNi浸出を行い、鉄(Fe)やアルミニウム(Al)などの主な不純物を固体として除去する。その後、銅(Cu)、亜鉛(Zn)などの不純物を沈殿法やイオン交換によって除去し、最終的にコバルト(Co)とNiを溶媒抽出で分離してそれぞれ電解採取する方法が一般的である。CoはNiと比較して価格が高く、Ni製錬においては鉱石中にNiの1/10程度含まれるCoを副産物として回収することが重要である。

CoとNiの分離技術は、製錬の分野のみならず、廃棄物からの有価金属の回収にも有用である。リチウムイオン電池の正極材料にはコバルト酸リチウム(LiCoO_2)をはじめとして、Coの一部をより安価なNiやマンガン(Mn)

で置換した三元系正極材料($\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)などが用いられており、将来的には使用済みリチウムイオン電池に含まれるこれら多種の正極材の中から、Coを効率よく回収するプロセスの必要性が高まると考えられる。現在、物理選別によりCo濃縮物を得て、これを酸溶解し、最終的に溶媒抽出によってCoを回収するプロセスが検討されている^{3,4}。

このように、CoとNiなど、化学的な性質が似通っている金属元素の分離には、製錬、リサイクルいずれにおいても溶媒抽出が利用される。通常、溶媒抽出法では目的元素の純度向上のために向流式の多段抽出工程が組みられ、CoとNiの相互分離では、抽出工程2段、逆抽出工程2段程度の多段プロセスとなる。

本研究では溶媒抽出法に代わるCoとNiの新規分離法の開発を目的とした基礎的な研究を行った。ここではチオシアン酸イオン(SCN^-)とCoの錯体が、水溶性ポリマーの共存下でゲル相を生成して水溶液中から分離する現象を利用して一連のCo回収プロセスを提案し、その実現性について考察した例を紹介する⁵。

Coのチオシアン酸(SCN^-)錯体は水溶液中では配位数4の錯体としては安定に存在しない。しかし、非水溶媒中や、水溶液中であっても界面活性剤の共存下において配位数4の錯体として安定化することが知られている。こ

1.平成 27 年 11 月 26 日 本会第 134 回学術講演会において発表〔本稿の一部は引用文献 5)にて発表〕

2.東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻

3.京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

*shirayama@material.t.u-tokyo.ac.jp

平成 27 年 9 月 26 日受理

の時、配位数 3 までの正八面体構造から正四面体構造への構造変化を伴うため溶液は赤色から青色へと変色し、この呈色は古くから分析化学で用いられてきた^{6,7}。Ni についてはこのような特異な安定化の傾向はなく、これを利用して液体クロマトグラフィーの Co と Ni の分離手法にも用いられている。通常、分析化学で扱われるのは金属イオン濃度が $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 程度の領域である。高本ら⁸は、これよりも高い濃度領域において、非イオン界面活性剤 Triton X-100 を加えると濃青色のゲル相が生成することを確認しており、組成分析の結果からこれを $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{Triton}$ のような定比性を有する付加物であると結論付けている。

本研究では、水溶性のポリマーであるポリエチレングリコール(PEG)を用いることによって同様のゲル相が生成することを見出し、これを利用した Co の回収プロセスを提案した。Fig. 1 に、本研究で提案したプロセスのフローチャートを示す⁵。予備実験の結果、Co がゲル相

を生成するのに対して、Ni、Mn、Li はゲル相を生成しなかったため、これらの金属と分離できると考え、使用済み LIB の正極材料から Co を回収するプロセスへの適用を想定している。プロセスは Co のゲル生成工程と、得られたゲル相からの Co の回収工程に分けられる。ゲル生成により、Co のみが $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4](\text{PEG})_n$ ゲル相に回収され、他の金属元素との分離が達成される。得られたゲルは水に容易に再溶解することができ、ここから、溶媒抽出により Co を有機相中に回収し、最終的に逆抽出を経て Co の電解採取用の水溶液を得るプロセスである。溶媒抽出は通常金属イオン同士の分離に用いられるが、本プロセスでは Co を有機相中に抽出し、ゲル相に含まれる SCN および PEG との分離に用いている点で特徴的である。水溶液相に残る SCN および PEG はゲル化工程で再利用される。全体としてゲル化工程一段、溶媒抽出工程一段を組み合わせたプロセスとなっており、現行の多段溶媒抽出と比較しても効率的なプロセスが構築できると期待される。以下、プロセスの成立性を確認するために、ゲルの生成工程、および溶媒抽出によるゲル相からの Co の回収工程について、基礎的な実験を行った結果を報告する。

2. 実験方法

一連の実験を通して試薬は試薬特級のものをを用い、水溶液の希釈にはイオン交換水を使用した。溶液試料の組成分析について、試料中の金属イオンの濃度は誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES, SII Co, SPS3500)を用いて定量した。SCN 濃度は、以下の手順で硝酸銀(AgNO_3)水溶液を用いて滴定法により決定した。まず、試料 1 mL に対して、 0.2 mol L^{-1} AgNO_3 水溶液 5 mL ~ 10 mL を加え、試料中の SCN をチオシアン酸銀(AgSCN)としてすべて沈殿させた。これに硝酸(HNO_3)約 100 滴と、指示薬として飽和鉄ミョウバン($\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)水溶液を加えた。最後に、余剰の銀イオンを 0.2 mol L^{-1} KSCN 水溶液で滴定することにより、試料中の SCN 濃度を求めた。

2.1 ゲルの生成と Co および Ni の分離実験

ゲル生成実験は、金属硫酸塩と KSCN を含む水稻液に PEG 水溶液を加えることにより行った。まず、初期溶液として、硫酸コバルト七水和物($\text{Co}(\text{II})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)および硫酸ニッケル六水和物($\text{Ni}(\text{II})\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を各々 0.15 mol L^{-1} 、KSCN を 0.5 または 1.0 mol L^{-1} 含む試料溶液を調製した。これとは別に、PEG#4000 (平均分子量 2,700 ~ 3,500)をイオン交換水に溶解して 10 ~ 50 wt% PEG 水溶液を調製した。金属イオンを含む初期溶液 20 mL と、PEG

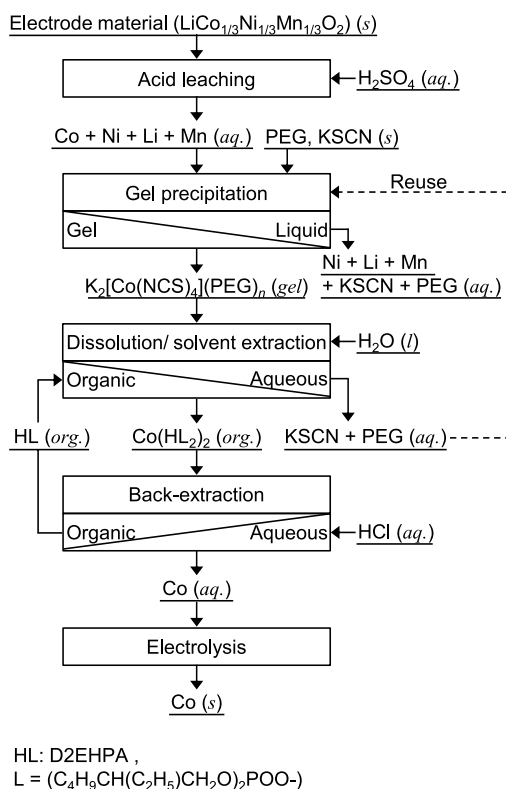


Fig. 1 Flowchart of the proposed process for cobalt recovery by utilizing PEG gel precipitation and solvent extraction.

水溶液 10 mL をとり、遠沈管内で 5 分間混合した後、遠心分離により沈殿したゲル相と上澄み水溶液相を分離した。分離後、上澄み水溶液相を回収し、組成分析に供した。遠沈管内に残留したゲル相は冷水で素早く洗浄した後、その全量をイオン交換水に溶解して 25 mL ~ 100 mL の範囲で希釈、秤量した。ゲル相の組成分析はこの希釈後の水溶液を用いて行った。

2.2 溶媒抽出による SCN⁻および PEG の分離実験

溶媒抽出実験に先立って、ゲル相のイオン交換水への溶解量を調査した。初期溶液 (0.15 mol L⁻¹ CoSO₄, 0.15 mol L⁻¹ NiSO₄, 1.0 mol L⁻¹ KSCN) 20 mL と 50 wt% PEG 水溶液 10 mL を遠沈管内で混合した。混合後に得られたゲル相は 3.7 g であった。これを冷水で洗浄した後、25 mL のイオン交換水を加えた。遠沈管を室温に保持し、30 分から 3 時間の時間間隔で 2 mL ずつサンプリングを行い、金属イオン濃度を定量した。なお、溶解実験中、試料の攪拌は 15 分おきに遠沈管の上下を逆さにすることで行った。

溶解実験の結果から、溶媒抽出実験に供する水溶液の組成を決定し、溶媒抽出実験を実施した。溶媒抽出実験では、Co の抽出相として 20 vol% ジエチルヘキシルリン酸(D2EHPA)-キシレン溶液を用いた。抽出実験は、ゲル相溶解後の水溶液を模擬して作製した水溶液と、Co 抽出相である有機溶媒相を 2: 1 の体積比で混合することにより行った。この時 NaOH 水溶液を加えて pH を 4.6 に調整した。15 分間振とうした後、遠心分離によって有機溶媒相と水溶液相を分離し、各相からサンプリングを行った。有機溶媒相中の各化学種濃度については、有機溶媒相を等体積の 0.5 mol L⁻¹ 希硫酸(H₂SO₄)と平衡させることにより逆抽出を行い、逆抽出後の水溶液相の組成分析を行うことにより決定した。

3. 実験結果および考察

3.1 ゲルの生成と Co、Ni の分離実験

Fig. 2 は、ゲルの生成実験において得られたゲル相の重量 w_{gel} と、ゲル相中への Co の回収率 R_{Co} の、初期水溶液中の KSCN 濃度および PEG 濃度依存性を示したグラフである。ここで、ゲル相中への Co の回収率 R_{Co} は、以下の式(1)により算出した。

$$R_{\text{Co}} = \frac{C_{\text{Co, gel(dil.)}} \cdot V_{\text{gel(dil.)}}}{C_{\text{Co, feed}} \cdot V_{\text{feed}}} \times 100 (\%) \quad (1)$$

$C_{\text{Co, gel(dil.)}}$: ゲル相希釈後の水溶液中 Co イオン濃度
 $V_{\text{gel(dil.)}}$: ゲル相希釈後の水溶液体積

$C_{\text{Co, feed}}$: 初期試料溶液中の Co イオン濃度
 V_{feed} : 初期試料溶液体積

Fig. 2 に示すように、初期の水溶液中の KSCN 濃度および PEG 濃度の増加に応じてゲルの重量と Co の回収率は増加しており、Co がゲル相中に回収されていることを示唆している。グラフから、Co の回収率を上げるためには初期水溶液中における KSCN の濃度は 1.0 mol L⁻¹ であることが望ましいといえる。

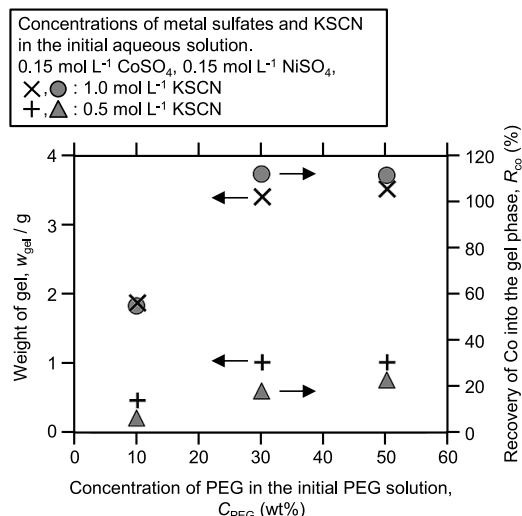


Fig. 2 Change in the amount of gel and recovery of Co by the concentration of KSCN and PEG in the initial sample solutions.

KSCN の濃度が 1.0 mol L⁻¹ の実験について、ゲルの組成分析の結果を Table 1 にまとめる。初期の PEG 水溶液濃度が 10 ~ 50 wt% 以下の範囲では、Co と Ni の総濃度に占める Co イオン濃度の割合は 99.6 at% 以上であり、高い分離性を示した。また、ゲル相中の Co イオンに対する SCN⁻ の濃度比 ($C_{\text{SCN}}/C_{\text{Co}}$) は、実験条件にかかわらず 4 程度で一定の値を示していた。この結果は、Co イオンがゲル相中に $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ 錯体として回収されていることを示していると考えられる。さらに、Co イオン濃度に対する K イオン濃度 ($C_{\text{K}}/C_{\text{Co}}$) は 2.1 ~ 2.2 であった。これらの結果は有機物として界面活性剤である Triton X-100 を用いた場合の報告と一致しており⁸、本研究において得られたゲル相も、 $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4](\text{PEG})_n$ のような組成式を有する化合物であると考えられる。

以上の結果から、Co と Ni の混合水溶液中からであっても、 $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4](\text{PEG})_n$ の組成を有するゲル状の化合物として Co を高効率に分離回収可能であることが示された。

Table 1 Composition of gel phase obtained after the gel precipitation experiment.

(Gel was obtained by mixing 20 mL of metal solution and 10 mL of PEG aqueous solution. In the initial metal solution, 0.15 mol L⁻¹ CoSO₄, 0.15 mol L⁻¹ NiSO₄, and 1.0 mol L⁻¹ KSCN was contained.)

Conc. of PEG in the initial PEG solution, C_{PEG} (wt%)	Conc. of chemical i , C_i (mol L ⁻¹) ^a				Co% to (Ni+Co) in gel phase, $100 \times C_{\text{Co}} / (C_{\text{Co}} + C_{\text{Ni}})$	SCN ⁻ / Co ratio in gel phase, $C_{\text{SCN}^-} / C_{\text{Co}}$	K / Co ratio in gel phase, $C_{\text{K}} / C_{\text{Co}}$
	C_{Co} ^b	C_{Ni} ^b	C_{K} ^b	C_{SCN^-} ^c			
10	1.32×10^{-2}	2.59×10^{-5}	2.84×10^{-2}	5.20×10^{-2}	99.8	4.0	2.2
30	2.67×10^{-2}	9.38×10^{-5}	5.67×10^{-2}	1.08×10^{-1}	99.7	4.0	2.1
50	2.66×10^{-2}	1.04×10^{-4}	5.70×10^{-2}	1.04×10^{-1}	99.6	3.9	2.2

a: Analyzed for the aqueous solution of obtained gel. The gel phase was diluted to 100 mL.

b: Determined by ICP-AES analysis.

c: Determined by AgNO₃-KSCN titration method.

3.3 溶媒抽出による SCN⁻および PEG の分離実験

ゲル相の生成工程で回収されたゲル相から、SCN⁻および PEG を回収する目的で溶媒抽出を実施した。Fig. 3 に、ゲル相のイオン交換水中への溶解実験の結果を示す。ゲル相は容易に水に再溶解することができ、Co 濃度は 0.04 mol L⁻¹ 程度に達した。

Table 2 に、溶媒抽出実験の実験条件および結果を示す。ゲルを室温で再溶解した実験の結果から、抽出実験に用いる模擬溶液を作成した。抽出実験時の O/A 比は 1/2 である。表中には実験前の水溶液、実験後の有機溶媒相(Co 抽出相)および実験後の水溶液相(SCN⁻および PEG の抽出相)の組成をまとめて示している。有機溶媒相の組成分析については、試料を当体積の 0.1 mol L⁻¹ H₂SO₄ と平衡させて逆抽出操作を行い、逆抽出後の水溶液相を分析に供した。O/A 比を 1/2 にすることにより水溶液中の Co イオン濃度は実験前の 0.04 mol L⁻¹ から 0.09 mol L⁻¹ にまで濃縮されていたことがわかった。このように、溶媒抽出では O/A 比を変化させることにより逆抽出後の水溶液中の Co 濃度をコントロールすることができ、Co の電解採取に適した濃度である 1.0 mol L⁻¹ 程度に高めることも可能であると考えられる。さらに、Table 2 に示したとおり、有機溶媒相中には SCN⁻の抽出は確認されず、溶媒抽出によって Co と SCN⁻を分離できることが実証された。なお、Co と PEG の分離状況については定量的な評価は行っていないが、以下の手順により定性的に各相中における PEG の有無を確認した。

Fig. 4 に、PEG の有無について評価した際の手順と結果を示す。まず、実験後の各相から 20 mL ずつ溶液をサンプリングし、各々蒸発皿上で加熱して試料中の水分を蒸発除去した。ここで、初期水溶液および抽出/逆抽出後の水溶液については、AgNO₃ 水溶液を添加することによりあらかじめ水溶液中の SCN⁻を沈殿除去した。試料溶液を蒸発乾固した後に残った残渣に対して、PEG の良溶媒であるベンゼンを添加して、PEG の溶出を行った。固体残

渣と溶液を濾別後、溶液を加熱してベンゼンを揮発除去した。試料溶液中に PEG が含まれていれば、残渣がベンゼンの揮発除去後に固体残渣が得られると考えられる。得られた残渣は X 線回折(XRD)にて化合物相の同定を行った。こうして得られた結果を Fig. 5 にまとめる。溶媒抽出前の試料溶液と、溶媒抽出後の水溶液相について、白色ワックス状の固体残渣が得られ、いずれも PEG#4000 のような重合度の高い PEG 相と回折パターンが一致した。

これに対して、有機溶媒相、すなわち Co 逆抽出後の水溶液相からは残渣は得られなかった。これらの結果から、PEG は Co 抽出時に水溶液相中に分配しており、有機溶媒相中には抽出されなかったものと考えられる。Ivanis らは、様々な平均分子量の PEG について、そのキシレンへの溶解度を調査している⁹。文献によれば、PEG#2050 (固体、平均分子量 2,050)のキシレンに対する溶解度は 0.6 ~ 1.6wt% であり、この値は PEG#400 (液体、平均分子量 400)の溶解度と比較して小さく、PEG の分子量の増大にしたがって溶解度は減少する傾向にある。本研究で用いた PEG#4000 の平均分子量は 2,700 ~ 3,500 であり、そのキシレンに対する溶解度は非常に小さくなると考えられる。さらに、本

3.7 g of gel phase was dissolved in 25 mL of deionized water ($T = \text{RT}$).

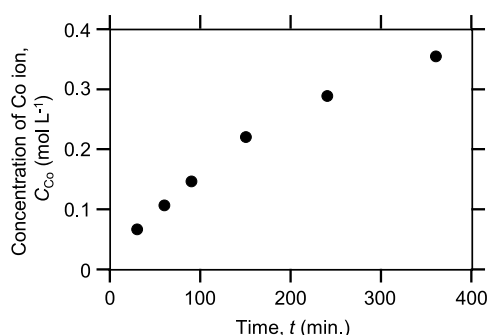
**Fig. 3** Dissolution of gel phase into water.

Table 2 Results of the solvent extraction for SCN⁻ and PEG removal.

(Equilibrium pH = 4.6, O/A = 1 / 2 (extraction). Composition of the organic phase was determined from the aqueous solution obtained after the back extraction of metals into 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄.)

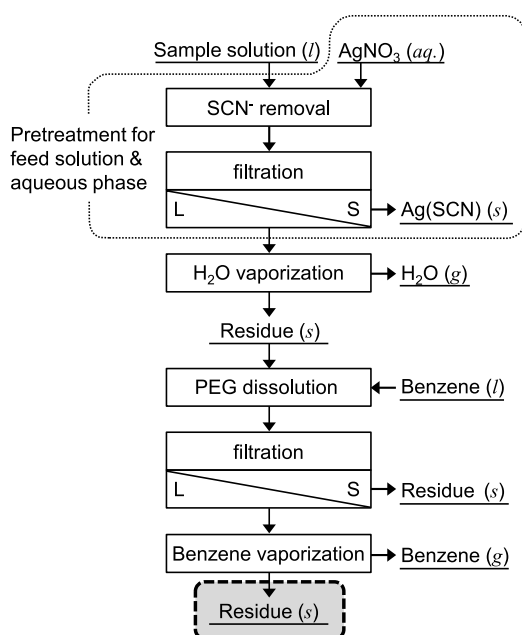
Sample	Sample volume, <i>V</i> / mL	Concentration of chemical <i>i</i> , <i>C_i</i> (mol L ⁻¹)			Co% to (Ni+Co) in samples, $100 \times C_{\text{Co}} / (C_{\text{Co}} + C_{\text{Ni}})$	PEG content / Residue obtained after quantitative analysis of PEG existence
		<i>C_{Co}</i> ^a	<i>C_{Ni}</i> ^a	<i>C_{SCN}</i> ^b		
Feed solution ^d	400	4.35×10^{-2}	2.04×10^{-4}	1.94×10^{-1}	99.5	4 wt%
Xylene organic phase	200	9.42×10^{-2}	2.64×10^{-4}	n.d.	99.7	No residue was obtained
Aqueous phase	400	6.63×10^{-3}	1.76×10^{-4}	1.86×10^{-1}	97.4	White wax-like substance

a: Determined by ICP-AES analysis.

b: Determined by AgNO₃-KSCN titration method. n.d.: not detected.

c: $R_i = 100 \times (C_{i, \text{in gel}} \times V_{\text{gel}}) / (C_{i, \text{in feed}} \times V_{\text{feed}})$

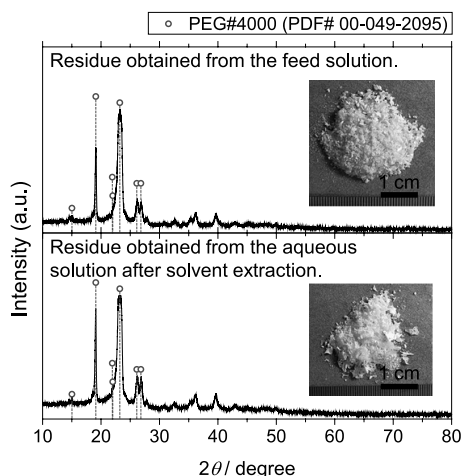
d: Feed solution was prepared from metal sulfates, KSCN and PEG by simulating the saturated solution of gel phase.

**Fig. 4** Procedure for the quantitative analysis of PEG existence.

実験ではキシレンと平衡する相は 4 wt%以下の PEG 水溶液であり、PEG の活量は Ivanis らの実施した実験条件に比べて小さくなると考えられるため、溶媒抽出中のキシレン相への PEG の溶解量は無視できると考えられる。以上の結果から溶媒抽出によりゲル相中の SCN⁻および PEG を Co から分離できる可能性が示された。

4. 結 言

SCN⁻と PEG を添加した水溶液中で Co がゲル化、沈殿することに着目し、Co の新規リサイクルプロセスを提案し、プロセス実現可能性を基礎的な実験により検証した。ゲ

**Fig. 5** Photographs and XRD patterns of the residues obtained after the benzene vaporization.

ルの組成分析の結果から、ゲルの組成が $K_2[Co(NCS)_4](PEG)_n$ のように表され、Co と Ni の混合水溶液中から高い選択性をもって Co を沈殿分離することができることが分かった。さらに、ゲル相の再溶解後に得られる水溶液を模擬して溶媒抽出実験を実施し、SCN⁻が Co と分離できることを実証した。この際、溶媒抽出時の有機溶媒に PEG の貧溶媒であるキシレンを用いることにより、PEG についても SCN⁻とともに水溶液相中に残して分離できることを実証した。不純物金属元素の挙動や、Co 電解採取時の不純物の影響については調査の余地があるが、 $[Co(NCS)_4]^{2-}$ 錯体のゲル化と溶媒抽出を組み合わせて効率の高い Co 回収プロセスの構築が可能であると考えられる。

References

1. 戸沢一光: 鉄と鋼, **79**, 5, pp. 537-547 (1993).
2. 尾崎佳智, 岡部徹, 香川豊: Journal of MMIJ, **130**, pp. 93-103 (2014).
3. 蓬萊賢一, 芝田隼次, 村山憲弘, 古屋仲茂樹, 新苗正和: 日本金属学会誌, **78**, 7, pp. 250-257 (2014).
4. 新苗正和, 鈴木祐麻, 中村友紀, 井上祐太, 芝田隼次: 環境資源工学, **59**, pp. 131-136 (2012).
5. S. Shirayama and T. Uda: Materials Transactions, **56**, 4, pp. 610-616 (2015).
6. 志村英一, 向恵理子, 高本進: 分析化学, **45**, 3, pp. 245-250 (1996).
7. M. Shibukawa, N. Nakayama, T. Hayashi, D. Shibuya, Y. Endo and S. Kawamura: Analytica Chimica Acta, **427**, pp. 293-300 (2001).
8. 高本進, 坂井千加子, 市川桂子, 小倉明紀子, 涌井勝弘: 日本化学会誌, **7**, pp. 759-763 (1990).
9. G.R. Ivanis, J.M. Vuksanovic, M.S. alado, M.Lj. Kijevcanin, S.P. Serbanovic and Z.P. Visac: Fluid Phase Equilibria., **316**, pp. 74-84 (2012).

特 別
講 演

太陽電池廃パネルからの In および Ga の高選択的分離材の開発とその実用化への挑戦¹

馬場 由成^{2*}, 佐々木 雄史², 山下 彬宏², 大島 達也²

Development of Separation Media for Highly Selective Recovery of In and Ga
from Wastes of Solar Panel and its Challenge to Practical Application

Yoshinari BABA, Yuji SASAKI, Akihiro YAMASHITA, Tatsuya OSHIMA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of Miyazaki,

Abstract

太陽電池廃パネルにおける In および Ga の相互分離・回収技術の開発が強く求められている。本研究では、溶媒抽出法および吸着法を用い、これらの高効率な分離・回収技術の開発を目指す。溶媒抽出法では、新規抽出剤アルキルアミノホスホン酸 (BEAMP)、アルキルアミノホスフィン酸 (DEAPP) およびアルキルアミノカルボン酸 (DEHAA) の合成を行い、In(III)、Ga(III)、Cu(II)およびZn(II)の抽出選択性の検討を行った。抽出剤の化学構造にアミノ基を加えることによって、In(III)/Ga(III)/Cu(II)/Zn(II)の抽出選択性が大きく増加することが明らかとなった。一方、吸着法では吸着材の基体としてバイオマス廃棄物であるカニやエビの殻から得られるキチン・キトサンを有効活用し、配位子として 8-キノリノールおよびフェニルホスフィン酸を導入することによって、In(III)およびGa(III)に対して高い吸着選択性を発現することを明らかにした。これらの抽出特性や吸着特性は亜鉛精錬残渣や、今後大量に発生すると考えられる太陽光廃パネルからのIn(III)やGa(III)の選択的分離・回収を高効率に行うことが可能となり、抽出剤をキャリアーとした膜分離や、貫通孔を有する超多孔性のキトサン誘導体の工学的応用としてパーフュージョンクロマトグラフィーへの応用が期待される。

Key words: Indium, Gallium, Wastes, Solar Panel, Selective Recovery

1. 緒 言

1.1. はじめに

レアメタルは我が国の社会基盤を支える重要な原材料であり、高性能で便利な工業製品にさまざまな形で大量に利用されている。特に、液晶ディスプレイ、発光

ダイオード、携帯電話に加えて、現在の我が国の社会情勢により自然エネルギーである太陽電池の需要は急激に増大している。しかし、In およびGaの地殻存在量は少なく、現在では亜鉛精錬残渣の副生産物として少量生産されているに過ぎない。そこで、亜鉛精錬残渣からのIn(III)、Ga(III)およびZn(II)の高効率な相互分離や、CIS型およびCIGS型太陽電池パネルにおけるIn(III)、Ga(III)、Cu(II)およびSe(IV、VI)の相互分離・回収技術の開発が強く求められている。また、レアメタルの鉱山資源に乏しい日本では、大量の希少金属資源を他国からの輸入に依存しながら、高機能な製品・材料を世界中に供給しており、希少金属の消費量は世界的に拡大している。一方、近年の中国を代表するBRICs

1.平成 27 年 11 月 26 日 本会第 134 回学術講演会において発表

2.宮崎大学工学部環境応用化学科

* t0g202u@cc.miyazaki-u.ac.jp

平成 27 年 10 月 3 日受理

諸国の急速な経済発展のため、寡占化した資源供給国が主導する資源戦略政策などの理由を背景に、特にレアメタル原料の供給不足・価格高騰が度々生じ、レアメタル原料の世界的需要国である日本の工業産業に大きな影響を与えている¹⁾。

そこで、我が国は1983年に「レアメタル備蓄制度」を創設し、代替が困難で偏在性の著しい7種類のレアメタル（ニッケル（Ni）、クロム（Cr）、コバルト（Co）、マンガン（Mn）、タングステン（W）、モリブデン（Mo）およびバナジウム（V））の国家備蓄制度を開始した。さらに、2009年には従来の7鉱種に加えてインジウム（In）およびガリウム（Ga）の備蓄を追加した²⁾。これらのレアメタルや貴金属は天然鉱石から産出される以外にも、電気・電子産業からの廃棄物や廃電子機器、廃触媒にも多く含まれており、「都市鉱山」とも言われている。この都市鉱山からのレアメタルの分離・回収による安定供給確保は極めて重要な課題の一つである^{3,4)}。また、都市鉱山には有用金属だけではなくアンチモン（Sb）、ヒ素（As）、セレン（Se）などの有害金属も含まれており、資源回収・リサイクルの技術開発は、ゼロ・エミッションの観点からも極めて重要である。このように太陽光発電パネルも含めた「都市鉱山」からのレアメタル回収は、有用金属資源の安定供給確保だけではなく、地球環境保全の観点からも重要な課題を含んでいる。

1.2. 溶媒抽出法

溶媒抽出法は金属イオン分離の主要な分離技術であり、In(III)およびGa(III)の分離に関する多くの研究が報告されている。抽出剤としてはホスホン酸系⁵⁾、ホスフィン酸系⁶⁾、オキシム系⁷⁾、カルボン酸系およびアミン系などが挙げられる。この他にも、協同抽出試薬として一級アミン、三級アミンおよび3,5-ジクロロフェノール⁸⁾などを用いた、In(III)およびGa(III)の協同抽出に関する研究が報告されている。これらの研究では亜鉛精錬残渣に含まれるIn(III)およびGa(III)の分離について述べているものが多く、In(III)およびGa(III)の相互分離は可能であるが、Zn(II)、In(III)およびGa(III)をワンステップで分離するには難しい状況である。また抽出剤の問題点も指摘されており、オキシム系では平衡到達時間が遅いこと、加水分解に対する耐性の低さなどが挙げられ、カルボン酸系およびアミン系では水相への溶解性が高いなどの問題がある。一方、ホスホン酸系およびホスフィン酸系抽出剤については化学的安定性も高く、In(III)およびGa(III)の選択的抽出剤とし

て適している。中でもDi-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA)および2-ethylhexyl phosphoric acid mono 2-ethylhexyl ester (PC-88A)は工業的にも広く使用されている。しかしながら、In(III)/Ga(III)/Zn(II)の3元素の相互分離は難しく、特に省エネルギーのためにワンステップで分離・回収できる抽出剤の開発が望まれている。

そこで筆者らは、ホスホン酸およびホスフィン酸にアルキルアミンを導入し、In(III)、Ga(III)およびZn(II)の選択性を検討した。また同様にカルボン酸にアルキルアミンを導入し、その抽出選択性を検討した。

1.3. 吸着法

一次産業である農林水産業、水産加工業や食品加工業から大量のバイオマス廃棄物が発生しており、我が国は、2002年に「バイオマス日本総合戦略」が閣議決定され、バイオマス資源のより広範な有効利用が推奨されている。これまでバイオマスは廃棄物として海洋投棄、または飼料として利用されてきた。しかしながら、1972年に締結されたロンドン条約により、海洋投棄が禁止され現在、バイオマス廃棄物の有効活用が開発が望まれている⁹⁾。

そこで筆者らは、金属資源を高効率的に分離・回収するために「吸着法」に注目し、吸着材の基体として各種のバイオマス廃棄物の中から、現在産業廃棄物として廃棄されている海老や蟹の殻に大量に含まれるキチンおよびキトサンを選択し、それを活用した新規吸着材の開発を開始した^{10,11)}。キトサンはキチンを脱アセチル化（アルカリ処理）することにより得ることができ、第一級アミンを有する天然高分子であり、有機酸に容易に溶解し、その形状を繊維、膜、スポンジ、ビーズなど、さまざまに加工することができる。加えて、反応活性な一級アミンを有していることから、工業用の高機能性材料としての応用が期待される。生体物質を使用する金属分離・回収技術は、近年、鉱工業分野においても世界的にも注目され、*Biohydrometallurgy* という新たな領域として国際的にも高く評価されている。バイオマス廃棄物を原料とし、簡単な細孔構造設計および化学修飾によって高機能化を行い、高い吸着選択性を有する新規吸着材を創製し、高選択性・高吸着容量・高速吸着の三拍子揃ったレアメタルの分離・回収を行い、環境保全型循環社会の構築を目指す。

2. 溶媒抽出法

2.1. 実験

2.1.1 新規抽出剤 DEHAA¹⁴⁾、DEAPP¹⁵⁾および BEAMP¹⁶⁾の調製

アミノカルボン酸(グリシン型)系抽出剤(DEHAA)をワンストップで合成した。またホスホン酸もしくはホスフィン酸とアミンを有する新規抽出剤 Bis(2-ethylhexyl)amino]methylphosphonic acid monobutyl ester (BEAMP) および [N,N-di(2-ethylhexyl)amino]methylphenylphosphonic acid (DEAPP)をマンニッヒ反応により合成した。抽出剤の構造式を Fig. 1 に示す。

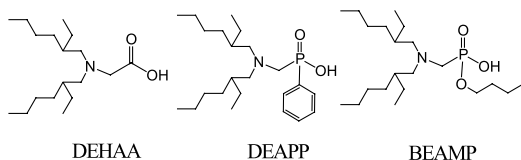


Fig. 1 Structures of DEHAA, DEAPP and BEAMP

2.1.2 抽出剤含浸樹脂の調製

抽出剤 DEAPP 2 g を量り取りアセトン 100 cm³ に溶解させ、HP2MGS(メタクリル酸系) 3 g をアセトン溶液中に入れ、常温で 2 時間撹拌させた。その後、アセトンを減圧留去し、抽出剤含浸樹脂を調製した。

2.1.3 高分子包接膜(Polymer Inclusion Membrane : PIM)の調製および膜輸送実験

任意の重量の抽出剤 BEAMP および可塑剤 NPOE をサンプル管に量り取り、10 cm³ のクロロホルムを加え溶解させた。その後、スターラーを用いて強撹拌下で任意の重量のトリ酢酸セルロース (CTA) を加え完全に溶解させた。この混合溶液を水平な場所に静置したガラス板上の直径 7 cm のガラスリングに流し込み、溶媒の急激な揮発を防ぐために隙間を作ったガラスシャーレで覆った後、室温で 24 時間かけてクロロホルムを留去した。溶媒が完全に揮発した後、ガラス板上に生成した透明で柔軟性のある膜を剥がし PIM とし、Fig. 2 のような装置を用いて金属イオンの膜輸送について検討した。

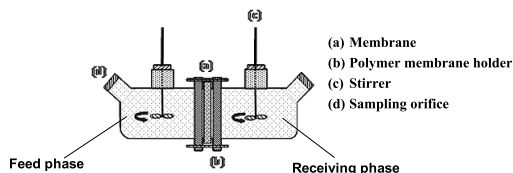


Fig. 2 Membrane transport device

2.2. 結果および考察

2.2.1 DEHAA を用いた金属イオンの抽出選択性

Fig. 3 に DEHAA による抽出選択性の結果を示す。抽出序列は In(III)>Ga(III)>Cu(II)>Al(III)>Zn(II)>Co(II)=Ni(II)であり、市販抽出剤 Versatic10 と比較すると DEHAA の方が In(III)および Ga(III)の分離能は増加し、より低 pH から抽出し始める結果が得られた。これはアミノ基を導入することでカルボン酸の pKa が低下したこと、アミノ基およびカルボキシル基によるキレートを形成していることが考えられる。ここで HSAB 則 (Hard and Soft Acids and Bases) によると硬い酸は硬い塩基と親和性が高く、軟らかい酸は軟らかい塩基と親和性が高いことが知られている。DEHAA は脂肪族アミンを有しており、これは硬い塩基に分類されており、In(III)および Ga(III) (硬い酸) と Zn(II) (中間の酸) との分離能を上げると考えられる。

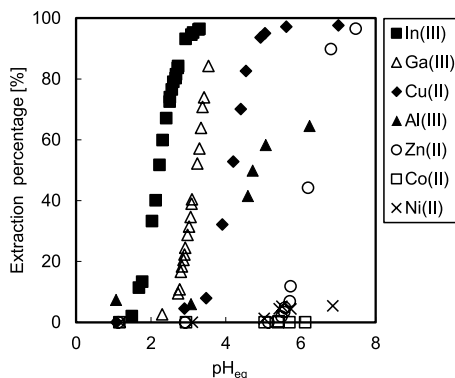


Fig. 3 Effect of equilibrium pH on the extraction percentage of metal ions in 1.0 mol dm³ aqueous ammonium nitrate solution with 0.05 mol dm³ DEHAA

2.2.2 DEAPP および BEAMP による金属イオンの抽出選択性

Fig. 4 の (a) および (b) にそれぞれ DEAPP および BEAMP による抽出選択性の結果を示す。DEAPP 抽出序列は In(III)>Ga(III)>Al(III)>Zn(II)>Cu(II)>Co(II)>Ni(II)となり、BEAMP では In(III)>Al(III)=Ga(III)>Zn(II)>Cu(II)>Co(II)>Ni(II)となった。この結果より、DEAPP および BEAMP を用いた場合、太陽電池廃パネルからの In(III)および Ga(III)の選択的回収が可能であることが示唆され、DEAPP では In(III)、Ga(III)および Al(III)の三価の金属間での分離が示唆された。In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出選択性を DEAPP および BEAMP と市販の抽出剤である PC-88A を比較すると、三金属の分離能は配位子にアミンを含む DEAPP および BEAMP の方が高いことが明らかとなった。これは DEHAA の場合と同様に、アミノ基を導入

することによるホスホン酸およびホスフィン酸のpKaの低下、アミノ基とホスホン酸およびホスフィン酸によってキレート形成していることが考えられる。

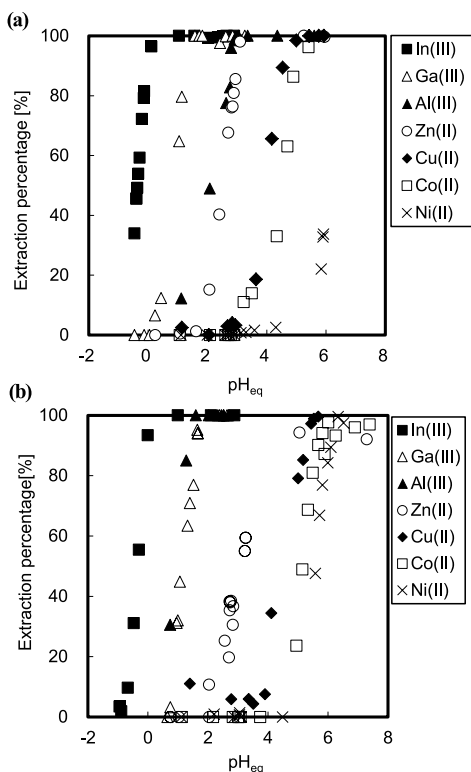
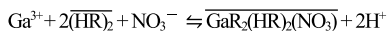
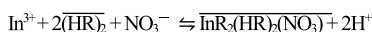


Fig. 4 Effect of equilibrium pH on the extraction percentage of metal ions in 1.0 mol dm⁻³ aqueous ammonium nitrate solution with 0.05 mol dm⁻³ DEAPP (a) and BEAMP (b).

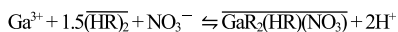
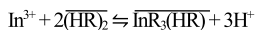
2.2.3 DEHAA、DEAPP および BEAMP による In(III) および Ga(III) の抽出平衡の定量的考察

各抽出剤における In(III) および Ga(III) の抽出平衡を下記に示す。

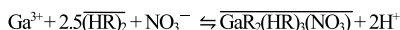
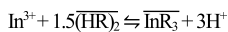
DEHAA の場合



DEAPP の場合



BEAMP の場合



Ga(III) においてはどの抽出剤においても硝酸イオンが関与することが明らかとなった。そのため硝酸イオンの関与の有

無も In(III) および Ga(III) の抽出選択性に関与していると考えられる。

2.2.4 高分子包接膜 (Polymer Inclusion Membrane : PIM) の調製および膜輸送実験

キャリアーとして BEAMP を使用した PIM による In(III) および Zn(II) の金属イオンの輸送結果を Fig. 5 に示す。その結果 In(III) のみが受容相 (receiving phase) に移動し、Zn(II) は供給相 (feed phase) にとどまったままで「能動輸送」が発現した。これにより PIM を用いた In(III) および Zn(II) の分離・濃縮が容易にできることが明らかとなった。

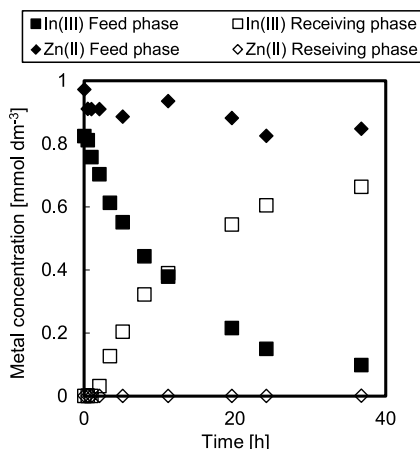


Fig. 5 Transient concentration of metal ions in the feed and receiving phase during a transport experiment across a PIMs containing 35 wt% CTA, 25 wt% NPOE and 40 wt% BEAMP. Feed solution: initial concentration of metals = 1 mM and initial pH 3.1.

2.2.5 抽出剤含浸樹脂 (DEAPP-HP2MGS) による Zn(II) からの In(III) の選択的回収

抽出剤 DEAPP を HP2MGS (メタクリル酸系) に含浸させた樹脂 (DEAPP-HP2MGS) を用いて各種金属イオンに対する吸着選択性の結果を Fig. 6 に示す。抽出剤を含浸した DEAPP-HP2MGS は抽出実験と比べて、各種金属イオンが吸着される pH 領域が高くなるものの抽出実験と同様の吸着選択性を示すことが明らかとなった。このことは、カラム法による分離濃縮が可能となり、大量の有機溶媒を使用せずに済み、しかも抽出剤の大きな特長である抽出選択性を発現できるとすれば、今後の展開が大いに期待できるところである。

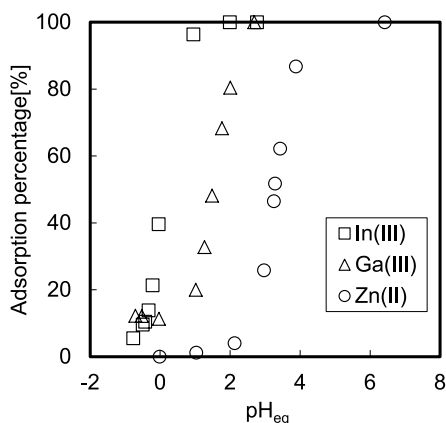


Fig. 6 Effect of equilibrium pH on the adsorption percent of metal ions from 1 mol dm⁻³ aqueous ammonium nitrate solution with DEAPP-HP2MGS.

3. 吸着法

3.1. エマルション法を利用した貫通孔を有する超多孔性キトサン微粒子(OWOC)の調製

キトサンを出発原料とし、従来の吸着速度の10-100倍を実現する高速処理が可能なパーフュージョンクロマトグラフィー用の充填材として「貫通孔」を有する超多孔性キトサン微粒子(OWOC)を創製した。その詳細な調製方法については既に報告している¹⁷⁾。本法はキトサン溶液を水相としO/W/Oを調製し、一方では、15 wt%塩化ナトリウム溶液を内水相とした高濃度塩化ナトリウム W/O エマルションを調製した。調製した高濃度塩化ナトリウム W/O エマルションを撹拌しているキトサン O/W/O エマルションへ加えると、これらのエマルション間で生じた浸透圧差を駆動力とした水の移動が起こり¹⁸⁾、キトサン O/W/O エマルション内のキトサン溶液が濃縮・脱水され、真球状体のキトサン微粒子が生成する。その際にO/W/O エマルションの内油相中の微細な油滴が合一し、外油相中へ押し出されることによって大きな貫通孔が形成されることが考えられる。OWOC のSEM 画像を Fig. 7 に示す。Fig. 7 より、OWOC は大きな貫通孔を有する超多孔性微粒子であることがわかる。その粒径は約 400 μm、細孔直径は2-6 μm である¹⁷⁾。これは前述したようにO/W/O エマルション中の微細な内油相滴が合一することで滴径がつながった内油相が形成され、大きな貫通孔を形成するためと考えられる。

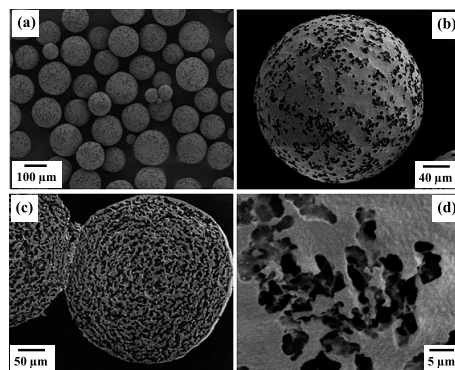


Fig. 7 SEM images of OWOC. (a) Zoomed out (b) Zoomed in (c) Cross-section (d) Pores on surface

3.2. 超多孔性キトサン真球状体(OWOC)を基体としたキトサン誘導体の開発とその金属イオン吸着特性

3.2.1. 8-キノリノールを配位子とするキトサン誘導体の合成とその金属イオン吸着特性¹⁹⁾

In(III)およびGa(III)の選択的な分離・回収を目的とし、配位基として環境負荷が低いN、O 配位原子を有する8-キノリノールをマンニッヒ反応を利用してOWOC に導入した。Fig. 8 に8-キノリノール(8-HQ)を配位子とするキトサン誘導体(QNOC)の構造を示す。

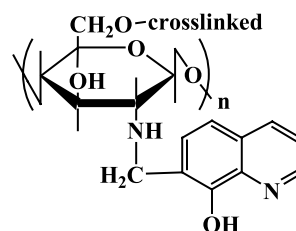


Fig. 8 Structure of QNOC.

吸着実験はすべてバッチ法により行った。OWOC に導入された8-キノリノールの量を測定するために、QNOC による水酸化ナトリウムの吸着等温線を測定し、その飽和吸着量を算出することによって導入量を決定した。QNOC に導入された8HQ の量は、5.01 mmol g⁻¹であった。

Fig. 9 に架橋キトサン(CLAC)¹³⁾およびQNOC による各金属イオン吸着率に及ぼすpH の影響を示す。Fig. 9 より、QNOC の吸着序列はCu(II)>Ga(III)>In(III)>Se(VI)を示した。QNOC はすべての金属について、CLAC の吸着結果 (Fig. 9(a)) と比較して、各金属イオン吸着の立ち上がりが低pH 側にシフトしていることが確認された。これは、配位子として導入した8-

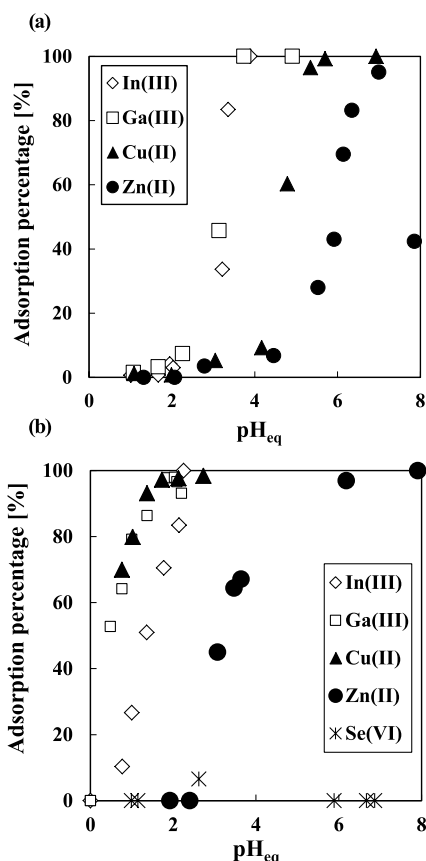


Fig. 9 Effect of pH on the adsorption percentage of metal ions from 1 mol dm⁻³ aqueous ammonium nitrate solution on (a) CLAC and (b) QNOC.

キノリノールの影響であると考えられる。8-キノリノールはキトサンが有するアミノ基の pK_a よりも小さいために、より低 pH で金属イオンに対して配位的に吸着できるためであると考えられる。さらに QNOC の特長として低 pH 領域において In(III) および Ga(III) の吸着の立ち上がりが異なっており、CLAC では不可能であった In(III) と Ga(III) の相互分離が可能であることが示唆された。これらの結果より、QNOC は亜鉛精錬残渣、あるいは太陽電池廃パネルからの Ga(III) および In(III) の相互分離が可能であることが明らかとなった。現在、In(III) および Ga(III) の相互分離・回収において、リン酸系抽出剤 (PC-88A、D2EHPA など) が用いられているが、これらのリン酸系抽出剤の抽出序列は In(III) > Ga(III) である²⁰⁾。QNOC は、Ga(III) に対してより高い吸着選択性を発現する。これは、配位子として用いている 8-キノリノールが有する N、O 配位原子が金属イオンを吸着する際に、イオン半径 (In(III) ... 0.80

Å, Ga(III) ... 0.64 Å) の差により Ga(III) への吸着選択性が発現していると考えられる²⁰⁾。しかしながら、Fig. 9 に示された吸着段階での In(III) および Ga(III) の選択性は十分でなく、また一方、QNOC は Ga(III) および Cu(II) の吸着において同じ立ち上がりを示し、吸着のステップでこれらの相互分離は十分ではないと推測される。

そこで In(III) および Ga(III) の分離するために、吸着のステップではなく、脱離のステップで Ga(III)、In(III) および Zn(II) の分離を検討した。脱離剤として塩酸溶液および水酸化ナトリウム溶液を用いて、QNOC による In(III) および Ga(III) の脱着を検討した。QNOC からの各脱離剤による In(III) および Ga(III) の脱着率を Table 1 に示す。

Table 1 Eluent and desorption percentage of In(III) and Ga(III) using QNOC.

Conc. [mol dm ⁻³]	Eluent	Desorption percentage [%]	
		In (III)	Ga (III)
1.0	HCl	95.0	93.6
	NaOH	0.0	95.1

脱離剤として塩酸溶液を用いることで、QNOC は In(III) および Ga(III) を定量的に脱着した。一方、脱離剤として水酸化ナトリウムを用いることで、QNOC は Ga(III) のみを選択的に脱着した。これは、Ga が両性元素であるためである。したがって、脱離剤として水酸化ナトリウム溶液を用いることによって、脱着工程で In(III) および Ga(III) の選択的な分離・回収が可能であることが明らかとなった。

3.2.2. フェニルホスフィン酸キトサン誘導体(DPAC)による In(III)、Ga(III) および Zn(II) の吸着特性²²⁾

In(III) および Ga(III) の選択的な分離・回収を目的とし、配位基として In(III) および Ga(III) に親和性が高いフェニルホスフィン酸を有する DPAC を創製した。DPAC は、フェニルホスフィン酸の導入量を増加させるために、始めに OWOC にポリアミンを導入させる。OWOC を出発原料とし、架橋剤としてクロロメチルオキシランおよびポリアミンであるジエチレントリアミンを導入した。この反応は、架橋とジエチレントリアミンのようなポリアミン導入を同時に達成できる。次に、マンニッヒ反応を利用してポリアミンであるジエチレントリアミンにフェニルホスフィン酸を導入し、DPAC を創製した。

Fig. 10 に DPAC の構造を示す。

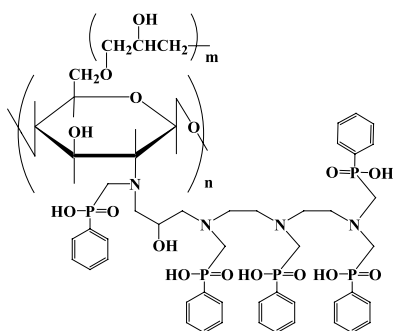


Fig. 10 Structure of DPAC.

OWOC に導入されたフェニルホスフィン酸の量を測定するために、前述したように DPAC による水酸化ナトリウムの吸着等温線を測定し、DPAC による水酸化ナトリウムの飽和吸着量は、 5.92 mmol g^{-1} を示した。

Fig. 11 に DPAC による In(III) 、 Ga(III) および Zn(II) の吸着率に及ぼす pH の影響を示す。Fig. 11 より、DPAC の吸着序列は $\text{In(III)} > \text{Ga(III)} > \text{Zn(II)}$ を示した。DPAC は、CLAC の吸着結果 (Fig. 9(a)) と比較して、 In(III) および Ga(III) を低 pH 領域で吸着していることが確認された。これは、配位子として導入したフェニルホスフィン酸の影響であると考えられる。DPAC は In(III) に対して高い吸着選択性が発現した。この吸着挙動は、キトサン由来のアミノ基の配位に加え、ホスフィン酸の水素イオンと金属イオンの陽イオン交換反応を伴ったキレート反応による吸着であると考えられる。これらの結果より、亜鉛精錬残渣からの In(III) 、 Ga(III) および Zn(II) の 3 成分の相互分離・回収、あるいは太陽電池廃パネルからの In(III) および Ga(III) の相互分離・回収が期待される。

In(III) を吸着した DPAC から酸性溶離液を用いて脱離実験を行い、DPAC の再利用に関する検討を行った。多くの酸溶液において比較的高い脱離率を示したことから、DPAC の再生および In(III) の回収が可能であると考えられる。

3.2.3. DPAC 充填カラムを用いた In(III) の高速回収システムの構築

各空間速度における DPAC による In(III) の吸着破過曲線を Fig. 12 に示す¹⁰⁾。その結果、空間速度が 343 h^{-1} のような超高速の場合でも、吸着層体積の約 430 倍のインジウム(III)溶液を破過することなく処理可能であり、さらに 116 h^{-1} では約 780 倍と非常に大量のインジウム(III)溶液の処理が可能であった。また、空間速度が減少するにつれて傾斜の急な理想的な破過

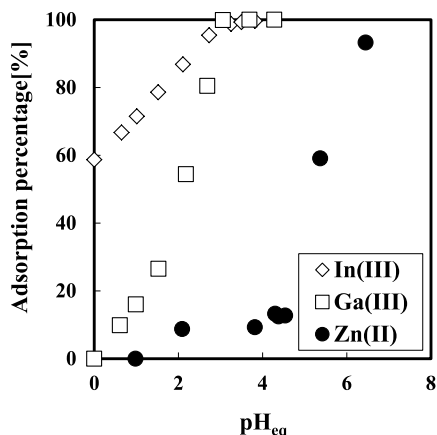


Fig. 11 Effect of pH on the adsorption percentage of metal ions from $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ solution on DPAC.

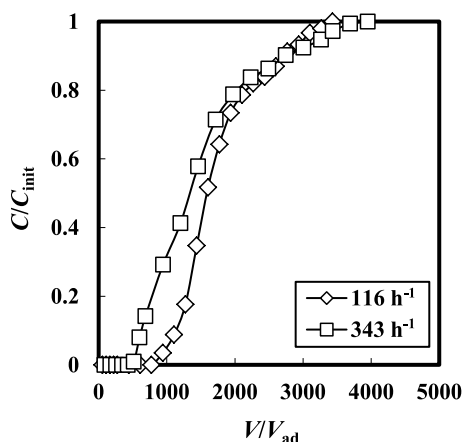


Fig. 12 Breakthrough curve for adsorption of In(III) on DPAC at different space velocities.

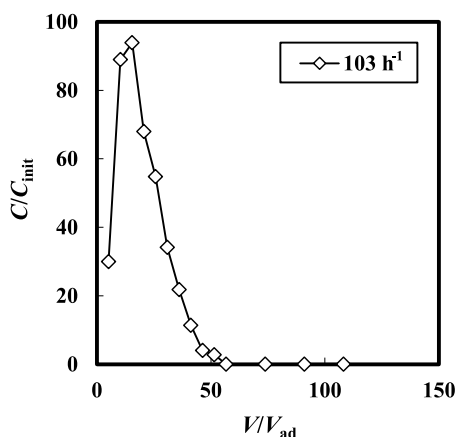


Fig. 13 Desorption of In(III) from DPAC column.

曲線が得られた。通常、固定相吸着における空間速度は速い場合でも 1-10 h⁻¹ 程度で行われることが多いことから考えても、DPAC は非常に迅速なクロマト分離が可能であることが分かる。

次に、DPAC を充填した固定相に吸着された In(III)の回収を行うための溶離剤として 1.0 mol dm⁻³ 塩酸溶液を用いて脱着を行った。その結果を Fig. 13 示す。溶離剤として 1.0 mol dm⁻³ 塩酸溶液を用いることで、103 h⁻¹ と流速が非常に速いにもかかわらず、初期 In(III)溶液の約 93 倍と非常に高い濃縮が可能であった。

4. 結 言

亜鉛精錬残渣、あるいは太陽電池廃パネルから In および Ga の分離・回収プロセスの構築を目指し、溶媒抽出法および吸着法を用い工業的な分離・回収プロセスへの応用について述べた。溶媒抽出法ではアミンおよびリン酸もしくはカルボン酸を有する抽出剤を新たに開発することにより、従来の抽出剤では実現できなかった亜鉛に対する In(III)および Ga(III)の高い選択性が示され、膜輸送および含浸樹脂においてもその選択性は発現し、カラムや膜によるこれらのレアメタルの分離濃縮への工業的な応用が期待される。吸着法においても浸透圧差を利用した大きな貫通孔を有する超多孔性キトサン微粒子 (OWOC) を創出することができた。キトサン自身も弱陰イオン交換体として挙動するが、さらにキトサンが一級アミノ基をもっていることから、容易な化学修飾によって目的金属イオンに対して高い選択性と高い吸着容量をもつキトサン誘導体を分子設計することができる。また多孔性であり、しかも「貫通孔」をもったマイクロスフェアを創出できたことにより、従来のクロマトグラフィーの 10-500 倍の「迅速な吸着速度が実現したことを明らかにした。特に配位子としてホスフィン酸やヒドロキシキノリンを導入した超多孔性キトサン微粒子は、亜鉛に対して In(III)および Ga(III)の吸着選択性を発現した。これらのことは水産加工工場などから大量に廃棄されているバイオマス廃棄物である海老や蟹の殻に 30%も含まれるキチン・キトサンのさらなる高機能性吸着材への展開が期待される。

References

- 1) T. Shiratori, T. Nakamura: *Shigen-to-Sozai*, **122**, pp.325-329 (2006)
- 2) S. Owada, T. Nakamura: *Journal of the Japan Society of Material Cycles and Waste Management*, **22(1)**, pp.28-32 (2011)
- 3) H. Itoh: *Journal of MMLJ*, **129**, pp.97-106 (2013)
- 4) F. Yoshida: *Journal of MMLJ*, **126**, pp.166-171 (2010)
- 5) S. Nishihama, A. Hino, T. Hirai, I. Komasaawa: *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **31**, pp.818-827 (1998).
- 6) B. Gupta, N. Mudhar, S. N. Tandon: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**, pp.1922-1927 (2005)
- 7) F.J. Alguacil: *Hydrometallurgy*, **51**, pp.97-102 (1999)
- 8) H. Imura, A. Oshiro, K. Ohashi: *Analytical Sciences*, **14**, pp. 1093-1098 (1998)
- 9) K. Inoue: *Journal of MMLJ*, **123**, pp.59-67 (2007)
- 10) P. Tong, Y. Baba, Y. Adachi, K. Kawazu: *Chemistry Letters*, pp.1529-1532 (1991)
- 11) Y. Baba, H. Hirakawa: *Chemistry Letters*, pp.1905-1908 (1992)
- 12) Y. Baba, H. Hirakawa, Y. Kawano: *Chemistry Letters*, pp.117-120 (1994)
- 13) Y. Baba: *Journal of Ion Exchange*, **20(1)**, pp.2-15 (2009)
- 14) Y. Sasaki, M. Uto, T. Oshima, Y. Baba: *Solvent Extraction Research and Development, Japan.*, in press.
- 15) Y. Sasaki, N. Matsuo, T. Oshima, Y. Baba: *Chinese Journal of Chemical Engineering*, in press.
- 16) A. Koshimoto, T. Oshima, Y. Baba: *Solvent Extraction Research and Development, Japan.*, **18**, pp.137-147 (2011)
- 17) Y. Kanai, T. Oshima, Y. Baba: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**, pp.3114-31120 (2008)
- 18) M. Shimizu, T. Nakashima, M. Kukizaki: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **28(3)**, pp.304-309 (2002)
- 19) M. Toda, T. Oshima, Y. Baba: to be submitted
- 20) S. Nishihama, T. Hirai, I. Komasaawa: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **38**, pp.1032-1039 (1999)
- 21) R. Doi, K. Oh, T. Oshima, Y. Baba: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **40(6)**, pp.475-480 (2014)
- 22) R. Tomimatsu, T. Oshima, Y. Baba: to be submitted

マグネシウムリサイクルへの種々の乾式分離法の適用¹竹中 俊英^{2*}, 森重 大樹²

Application of some dry separation methods on magnesium recycling

Toshihide TAKENAKA and Taiki MORISHIGE

Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University

Abstract

Some elemental dry processes to remove unnecessary elements from Mg scrap were investigated for efficient Mg recycling. To eliminate Fe from Mg melt, carbonization processes were attempted; the existence of the element stabilizing Fe carbide, such as Al, was helpful for better purification, and the Fe content below 50ppm was achieved by CO₂ gas injection. Copper in Mg melt could be absorbed to Ti metal. The existence of Al also accelerated the absorption, but the removing power was insufficient. The rough separation of Al from Mg by a vibrating particulate bed was tried as treatment before Mg scrap remelting. Some parameters, such as bulk density, strongly influenced the separation, and Al was separated from Mg efficiently under a suitable condition. It was also shown that Cu and SUS could be sorted from Mg by changing the material of a particulate bed.

Key words: Mg, recycle, Fe, Cu, Al, carbanization, vibrating particulate bed

1. はじめに

Mg 合金 (以下、Mg 材料) は、軽量・高比強度など種々の優れた特性を有している。耐食性や燃焼性、冷間加工性などの面では課題はあるが、これらの課題も著しく改善されつつある。このような状況から、Mg 材料の生産・消費量も急速に増加しているものの、いまだに Al 材料の 100 分の 1 程度 (Al 合金添加用等を除く) に過ぎず、今後さらに増加するものと期待される。

Mg 材料はリサイクル性が良く、金属 Mg 一次地金の数%の消費エネルギーで、再生地金を製造することが可能であるとされている。実際に、Mg 材料の工場内スクラップのリサイクルは進んでおり、Mg 材料として再生される他、Al 材料への添加剤 (合金元素) や鉄鋼製錬における脱硫剤として有効に利用されている。

エンドユーザーからの Mg 材料スクラップ、例えば自動車リサイクル工場ではシュレッダー破碎されたスクラップ中の Mg 材料については、これまでは大きな問題とはなっていない。すなわち、現状の処理プロセスでは、Mg 材料スクラップは Al 材料スクラップに混合して回収される。これま

では Mg 材料使用量が Al 材料スクラップに比べて圧倒的に少ないため、Al 再生地金製造時に塩化処理等により除去され、あるいは燃焼助剤等として利用されてきた。しかしながら、Mg 材料の需要の拡大に伴って、このような処理プロセスに伴う問題が顕在化しつつある。今後 Mg 材料の用途をさらに拡大するためには、工場内スクラップのリサイクル法も含めて、Mg 材料スクラップから再生 Mg 材料を効率的に製造するプロセスの確立が必要不可欠である。

前述のように、Mg 材料はリサイクル性が良いとされる一方で、良質な再生材料とするために混入に注意が必要な元素がある。該当する主要な元素と注意点は以下のとおりである。

Al	○ 合金元素であり、微量の混入は許容 × 使途が競合。多量の混入は問題
Fe	○ 磁力選別で分離可能 × 微量でも耐食性に大きな悪影響 ¹⁾
Cu	○ 比重差は大きい × 微量でも耐食性に大きな悪影響 ¹⁾
SUS	○ 比重差は大きい × Ni は微量でも耐食性に大きな悪影響 ¹⁾

Mg は比較的蒸気圧が高いため、蒸留精製する方法は有効である²⁾。また、熔融塩電解精製による不純物除去も報告されている³⁾。一方、我々の研究グループでは、より単純な Fig. 1 のような Mg 材料リサイクルプロセスを想定し、溶解した Mg から冶金学的に有害元素を除去する、乾式精製プ

1. 平成 27 年 11 月 26 日 本会第 134 回学術講演会において発表

2. 関西大学化学生命工学部

* ttakenak@kansai-u.ac.jp

平成 27 年 10 月 1 日受理

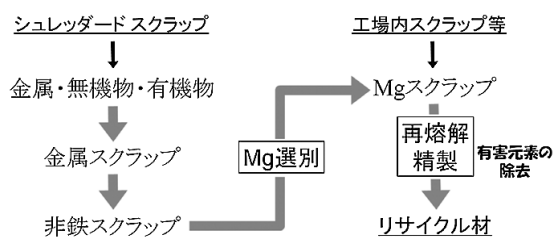


Fig. 1 Recycle process image in this study.

ロセスに関する研究を行っている。具体的には、Mg 材料の使用環境で多く利用され、Mg 材料スクラップに随伴しやすいと考えられる Fe と Cu を当面の対象元素としている。また、最近では、再溶解に先行する Mg 材料スクラップと他の金属スクラップ、特に Al 材料スクラップの簡便な選別プロセスに関する研究を行っている。

2. Mg 溶湯からの有害元素の除去

2-1. 炭化法による Fe 除去^{4,5)}

Mg 中への Fe の固溶量は小さいものの、多くの Mg 材料中の Fe 許容量は 50 ppm とされており、固溶量よりさらに小さい。Mg 材料の使用環境では Fe も多く使用されているため、Mg 材料スクラップへの少量の Fe の混入は避けられない。Mg は Fe より酸化されやすく、金属精製で多用される選択酸化法は用いることができない。逆に、鉄さびなどの Fe 酸化物が付着した Mg 材料を再溶解すれば、Fe 酸化物が Mg 還元され、Mg 溶湯中の Fe 濃度を上昇させてしまう。このため、エンドユーザーからの Mg 材料スクラップだけでなく、工場内スクラップのリサイクルにおいても Fe 除去は必要とされる。実際に Mg 中の Fe 除去法として、Mn 添加により Al-Mn-Fe 化合物を晶析させて除去する方法⁶⁾があるが、スラッジ状の廃棄物が相当量発生する問題がある。

Mg はほとんどの非金属元素に対して強い化学親和性を持ち、酸化物、ハロゲン化物、硫化物は化学的に非常に安定である。しかし、C (炭素) だけは Mg と反応して炭化物を形成せず、Mg 中への C の固溶量も小さい。一方、Fe は炭化物を形成することが知られていることから、我々の研究グループでは、炭化物形成による Fe 除去が可能ではないかと考え、検討を行っている。

Fig. 2 に実験装置図を模式的に示す。Ar 雰囲気電気炉 (700~800 °C) 内で Fe を含む Mg、または Mg- 3mass%Al を溶解して、炭素添加し、一定時間後に試料を冷却して铸塊とした。得られた铸塊を切断後、铸塊各部位を、OM, SEM で観察するとともに、XRD, ICP-AES で分析した。これまで

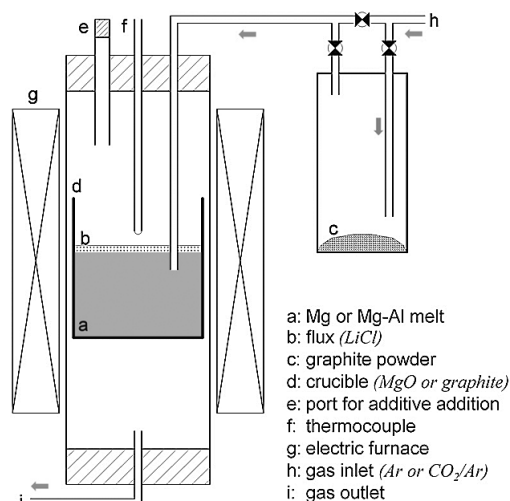


Fig.2 Schematic illustration of apparatus for Fe elimination from Mg melt.

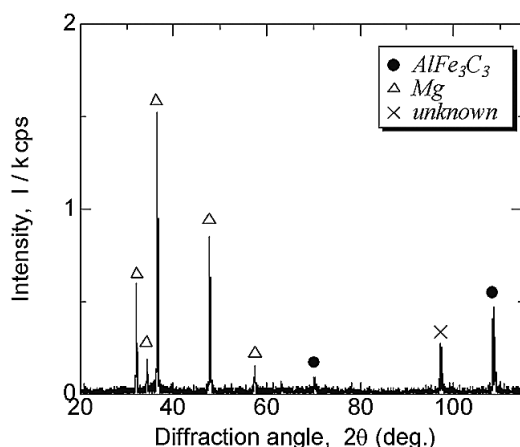


Fig.3 XRD pattern around bottom of Mg-Al ingot containing Fe with graphite powder injection.⁴⁾

に、いくつかの炭素添加法。すなわち、Mg 溶湯を黒鉛ルツボで保持する方法、黒鉛粉を吹き込む方法、CO₂ ガスを吹き込む方法を比較検討してきた。

Fe を含む Mg 溶湯に黒鉛を添加しても、実験後の铸塊中に鉄の炭化物は検出されず、Fe 含有量もあまり変化しなかった。一方、Fe を含む Mg-Al 溶湯に黒鉛粉を吹き込んだ場合、Fig. 3 に示されるように AlFe₃C₃ のような複合炭化物が検出された。Fe 炭化物は室温付近ではあまり安定ではないため、Al のような安定な炭化物を形成する元素の存在が Fe の炭化物形成に必要であると考えられる。

冷却後の铸塊中央部付近、底部での Fe 濃度はそれぞれ 60 ppm, 400 ppm 程度と、中央部付近では Fe 濃度が下がっていた。断面観察をしたところ、

Fe 系炭化物は底部、および上部の引け巣付近に多く析出しており、Fe 濃度分布と符合した。ただし、鋳塊中央部にも Fe 系炭化物析出物が観察され、この付近での Fe 濃度が下がりきらない理由であると考えられた。

Fe を含む Mg-Al 溶湯に CO₂ を吹き込んで得られた鋳塊中の Fe 濃度を Fig. 4 に示す。鋳塊中の Fe 濃度は CO₂ 吹込時間とともに減少して、50 ppm 程度にまで下がった。特に、CO₂ 吹込による方法では、鋳塊底部での Fe 濃度も時間とともに大きく下がり、鋳塊全体としての Fe 濃度の低減に効果的であることがわかった。これは、生成した Fe 系炭化物が同時に生成する MgO に伴ってスラグ部に移動したためと考えられ、実際に実験後のスラグ部に Fe が濃縮していることが確かめられた。さらに CO₂ 吹込量の調整等を行うことにより、鋳塊中央部の Fe 濃度は 30ppm 程度と、Mg 材料の Fe 許容量以下に減少させることがわかった。

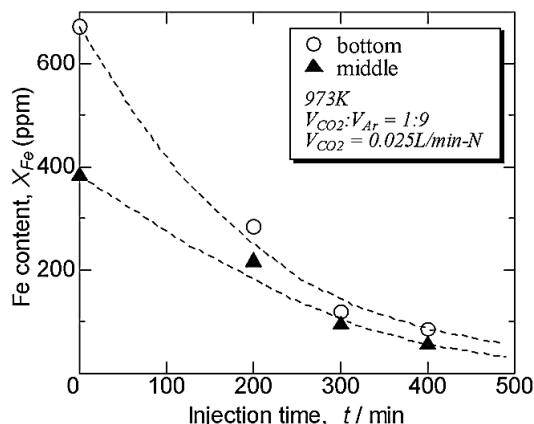


Fig. 4 Change in Fe content in solidified Mg-3%Al ingot with CO₂ injection.

CO₂ 吹込は、Mg 材料中の Fe の除去に非常に効果的であることが確かめられた。ただし、現状では MgO 発生に伴う Mg ロスが大きく⁴⁾、十分な Fe 除去を最低限の MgO 発生で行わせるような最適条件を特定するべく研究を行っている。

2-2. 金属への Cu 吸収⁷⁾

電子機器や自動車に Mg 材料を用いた場合、シュレッター処理後の Mg 材料スクラップには、Cu も随伴するものと考えられる。多くの Mg 材料中において、Cu 許容量は Fe 許容量よりは高いものの、100 ppm 程度が目安であり、除去プロセスの必要性は高い。

Fe とは異なり、Cu は Mg と親和性が高く、金属間化合物を形成する上、Mg 溶湯中への Cu 溶解度

も大きい。Mg 中の Cu 除去法としては、Mg とはあまり親和性が高くなく、Cu と親和性の高い元素を用いて化合物を形成させる方法が有力であるが、主な非金属元素に該当するものは見つけれなかった。一方、条件を満たす金属元素として、Mn、Fe、Mo を選び、実際に Cu を含む Mg、Mg-Al 溶湯にこれらを添加してみたが、有意な Cu 除去効果は見られなかった。現在までのところ、Mg 溶湯中の Cu 除去に効果があった金属元素は Ti である。

Cu を含む Mg 溶湯、Mg-3mass%Al 溶湯に Ti 板を浸漬し、浸漬後の Ti 板を XRD 分析したところ、Mg 溶湯では TiCu が、Mg-Al 溶湯では TiCu、TiAlCu₂、TiAl が検出された。Ti 板断面を観察・分析したところ、Ti 板表面には Cu が検出されたが、表面から少し深い位置では Cu はほとんど検出されなかった。

Fig. 5 に Mg 溶湯、および Mg-Al 溶湯中に Ti 板を浸漬した際の Cu 減少量を、Ti 板浸漬面積あたりに換算した値を示す。Mg-Al 溶湯での Cu 除去量は、Mg 溶湯での除去量より遙かに大きかった。また、Mg 溶湯での Cu 除去量は、浸漬時間の平方根に比例する、いわゆる放物線則に従い、Ti 中の Cu の拡散が律速になっていることを示唆した。一方、Mg-Al 溶湯での Cu 除去量は放物線則には従わず、時間に対してほぼ比例する傾向を示した。Mg-Al 溶湯に浸漬した Ti 板では TiAl も検出しており、Al が Ti 中に吸収されることが Cu の吸収を促進しているものと考えられる。

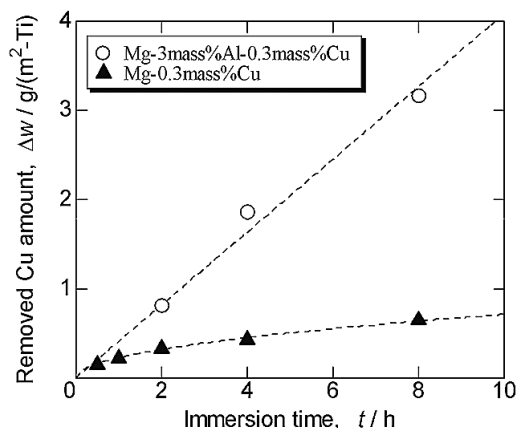


Fig. 5 Removed amount of Cu by Ti immersion from Mg and Mg-3%Al melt at 973K

Mg-3mass%Al-0.3mass%Cu 溶湯 (973K) での Cu 除去速度は、0.42 g/(h・m²-Ti) と見積もられ、比表面積の大きい Ti 金属スポンジを用いれば、ある程度の Cu 除去が可能である。Cu 吸収後の Ti 材から酸洗等で Al を除去し、熱処理で Cu を Ti 表面から内部に移動させれば、Ti 材の再利用も可能である。

と考えられる。ただし、除去速度が必ずしも速くないこと、Ti 材が高価であることなど課題も大きく、より実用的な除去材料の選定が必要であると考えている。また、Mg 材料スクラップの再溶解前にできる限り Cu を除去しておくことも必要である。

3. 粒子振動層を用いた Mg 材料の乾式分離⁸⁾

Al 材料において Mg は主な合金元素であり、Mg 材料においても Al は主な合金元素である。ただし、Al 材料中の Mg 含有量は高々数 mass%、Mg 材料中の Al 含有量は高々10 mass%程度であり、例えば Al と Mg を同重量比で含むような合金は必要とされない。現状の Al 材料と Mg 材料の使用量の差から、ほとんど問題が顕在化していないが、今後は Al (基) 材料と Mg (基) 材料を分離する必要性が増すものと考えられる。

Mg と Al は化学的な親和性が高く、融点も比較的似ていることから、スクラップの再溶解時や溶解後に分離することは難しく、再溶解前に分離する必要がある。Al 材料と Mg 材料の密度差を利用した湿式比重分離法による分離が可能であるが、広範囲に利用されていない。最近では、XRF 分析やレーザー照射発光分析や、3D 形状認識技術を利用した先進的な識別技術⁹⁾が提案され、成果をあげつつある。一方、我々のグループでは、高度な技術を用いない簡便な分離法として、粒子振動層を用いた乾式比重分離法が適用できないかと考え、研究を行っている。

Fig. 6 に概念図を示す。Fig. 6 中の粒子層に自由な運動が許されれば、系全体の位置エネルギーの差に従って、上図から下図の状態に移行するはず、というごく単純な発想である。試料が粒子層に用いる粒子より大きいことを前提にしているため、処理後の試料と粒子も篩等で容易に分離が可能である。ただし、粒子は外部から加える振動に影響された制約された運動をし、粒子径と試料サイズや形状にも影響を受けるものと考えられ、検討すべき因子は多い。

ガラスビーズ ($\rho = 2.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\phi 1 \text{ mm}$) 層上に Mg 金属片と Al 金属片をおき、縦方向に加振したところ、Al は沈降する傾向を、Mg は上面に残留する傾向を示し、適切な条件では両者が良く分離できた。ただし、良好な分離が行える条件はかなり限定されていた。すなわち、振動エネルギーが十分でない場合には、粒子層全体が振動せず、一方、過大に加振すると、粒子層のマクロな動き、すなわち対流が生じた。対流が生じると、Mg, Al ともに対流に巻き込まれ、浮上・沈降を繰り返すようになり、分離が十分行えなくなった。対流の

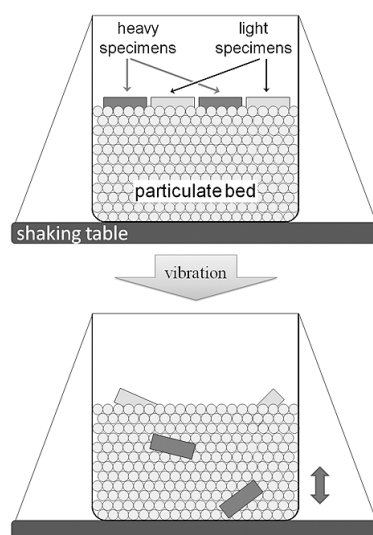


Fig. 6 Concept of dry sorting by vibrating particulate bed.

発生は、容器の形状や大きさにも影響を受けた。

試料の浮上・沈降は、粒子の真密度ではなく、かさ密度と試料密度によって決まるものと考えられる。便法であるが、ガラスビーズとアルミナビーズ (ともに $\phi 1 \text{ mm}$) を混合した粒子層を用い、かさ密度と分離効率の関連を調べたところ、Fig. 7 に示すように大きな影響があることが確かめられた。なお、この図でのかさ密度は静止状態の球体の最密状態を仮定して求め、分離効率 S は下式で求めた値である。

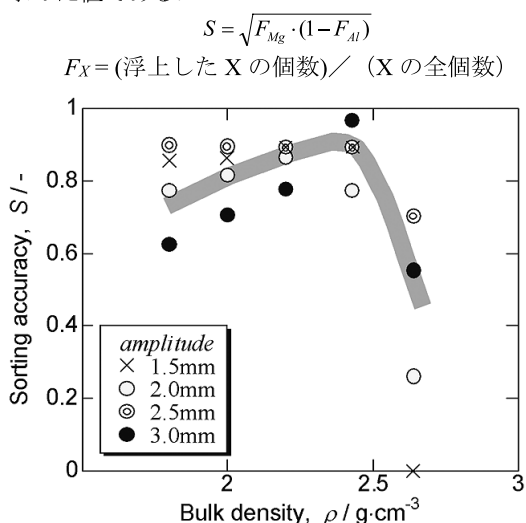


Fig. 7 Relationship between bulk density of particulate bed and sorting accuracy.⁸⁾

粒子層のかさ密度を変えれば、他の金属の分離にも粒子振動層を適用できる可能性がある。前述のように、Cu は Mg 材料スクラップの溶解前にできるだけ除去することが望ましい。また、ステンレス(SUS)鋼も同様である。実際に、ZrO₂ ビーズ ($\rho = 6.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\phi 1 \text{ mm}$) を用いて試験を行ったところ、Mg や Al は浮上し、Cu や SUS304 は沈降する傾向があることが確かめられた。

4. まとめ

本研究グループでは、Mg 材料のリサイクルという視点から、いくつかの乾式処理法の検討を行っている。いずれもまだ研究途上であり、さらによりプロセスの開発を目指して研究を行っていく予定である。

References

- 1) J. D. Hanawalt, C. E. Nelson, J. A. Peloubet, *Trans. AIME*, **147**, pp.273-299 (1942).
- 2) M. Inoue, M. Iwai, S. Kamado, H. Kojima, *J. Japan Inst. Light Metal*, **51**, pp.285-289 (2001).
- 3) 竹中俊英, *までりあ*, 46 巻, 665-672 頁 (2007).
- 4) T. Takenaka, R. Morikawa, T. Morishige, *Proc. Materials Science & Technology 2013*, pp.1550-1554 (2013).
- 5) T. Morishige, K. Kurino, T. Takenaka, *Materials Transactions*, **56**, pp.454-456 (2015).
- 6) H. E. Friedrich, B. L. Mordike, ed., *Magnesium Technology*, Springer(Berlin), pp.116-119 (2006).
- 7) T. Morishige, Y. Konishi, A. Shimomura, T. Takenaka, *Proc. 8th Pacific Rim Intern. Congress on Advanced Materials and Processing*, pdf in CD (2013).
- 8) T. Morishige, K. Tsujita, S. Murasa, T. Takenaka, *Materials Transactions*, **56**, pp.1756-1758 (2015)..
- 9) 古屋仲茂樹, *J MMLJ*, **129**, pp.615-625 (2013).

特 別
講 演

リサイクルの新規発展

希土類ペロブスカイト触媒を用いた鉄-空気電池¹室田忠俊^{2*} 松田基史

Layered perovskite La-Sr-Fe-O oxide for rechargeable Fe-Air batteries

Tadatoshi MUROTA and Motofumi MATSUDA

Santoku corporation, 4-14-34, Fukae-Kitamachi, Higashinadaku, Kobe-shi, Hyogo 658-0013 Japan

Abstract

As rare earth products increases, recycle technologies for rare earth and their applications become more important and a number of studies for recycling of RE magnets have been carried out. On the contrary, number of study for usage of Fe, main byproducts of recycling of RE magnets, is limited. Electrodes for rechargeable batteries are one of the most attractive applications for re-cycled Fe. We developed an iron-air rechargeable batteries using Ruddlesden-Popper-type perovskite oxide ($\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$) as a positive electrode catalyst. $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ oxide possesses excellent ORR characteristics. Iron oxides were obtained through recycle process of RE magnets and used as anode material. 2032 type coin cell consisting with anode case filled with kneaded ferrous residue, carbon black and KOH solution was prepared. The fabricated cell was capable of charge-discharge cycles, and the 1st discharge capacity was 14.7 mAh.

Key words: Iron-air battery, $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ Ruddlesden-Popper-type perovskite, Recycle technology

1. 緒 言

2014 年の世界の希土類製品の生産量は酸化物換算で約 11 万トン。その 40 %近くが磁石。その他 FCC 触媒、研磨剤と続く。世界的に生産量は増加し 2020 年には 30 %程度の生産量の伸びを予測している。業界で望まれている新規アイテムの登場は難しいが、現状アイテムの生産量に比べそれぞれ増加すると予想している。レアアースを使用した製品が伸びる日本におけるレアアース自体の需要はレアアースショックを機に省レアアース化と海外生産が進み国内の需要は減っている。そのような中で中国以外のレアアース鉱石処理プロジェクトも進み、世界のレアアースの生産が大きく変わろうとしている。国内ではリサイクルの必要性がますます増大し多くの研究がなされている。

1.平成 27 年 11 月 26 日 本会第 134 回学術講演会において発表

2.株式会社 三徳

*tmurota@santoku-corp.co.jp

平成 27 年 9 月 24 日受理

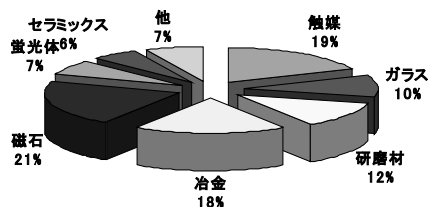


Fig. 1 Worldwide demand for rare earth

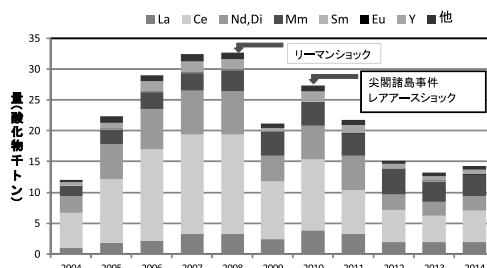


Fig. 2 Demand for rare earth in Japan

Fig. 2に日本の需要変化を示す。レアアースショック前後で大きく変化している事が良く解る。Ceの激減は研磨剤用途で1/4まで低下した。その他、磁石の省Dyが希土の使用低減を大きく印象付けた。今後の需要予測では磁石と触媒関係が増加し、Ndのますますの需要の拡大とDy逼迫感が予測されている。そのような中でCe,La,Yの余剰が問題視されはじめ、これら元素の新材料の開発とバランスの良い使用が希土類全体の発展のためにも期待されている。

2. 希土類リサイクルの歴史・特許

2011年以降でリサイクルに関する特許出願件数が飛躍的に伸びている。世界各国でレアアース鉱石処理のプロジェクトが始まるとともに日本でのリサイクルに関する研究開発が激しく進められた。多くの出願はリサイクルのソースとし磁石を用いたものである。組成が明確で量が多く管理がしやすいためにリサイクルが進めやすい。

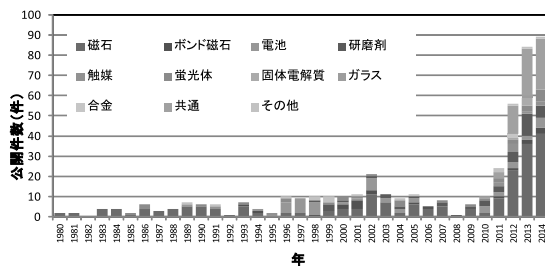


Fig. 3 Number of national patent application

リサイクル法としては大きく分けて湿式法と乾式法に分類できる。湿式法は希土類をイオン化し化合物で回収する為、溶媒抽出工程等を組み込みやすく希土成分を容易に分離できるため、リサイクル希土の純度が高く高性能な材料に展開しやすい。一方、乾式法では工程が少なく簡略化出来るが、ほとんどが脱炭・脱酸を行った後に磁石合金の溶解に戻し合金の一部として薄めて使用するのが特徴である。湿式法を用い純度が高く高機能性の材料にリサイクルするか乾式法を用い合金の中に薄めて使用するかは用途によって使い分けされている様である。湿式法の主な例をFig. 4に示す。

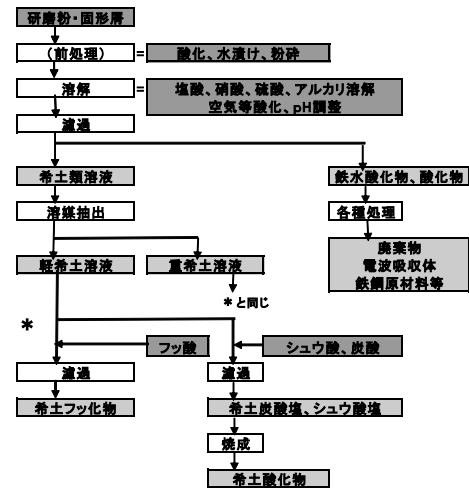


Fig. 4 Wet recycling system

磁石のリサイクル原料である研磨粉は前処理の後、pHを管理しながら酸溶解することで酸に不溶な鉄化合物と溶解した希土に分離する。分離された希土溶液は軽希土はF化物で、中重希土はシュウ酸塩および炭酸塩で回収し焼成の後希土酸化物として回収する。

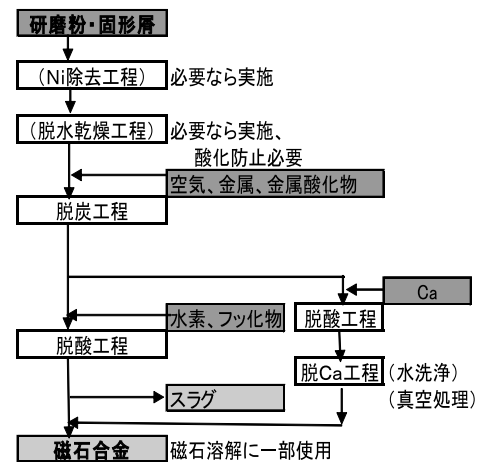


Fig. 5 Dry recycling system

一方乾式法では希土成分をスラグとして鉄と分離し、混合希土金属として磁石の原料の一部として使用する方法が一般的である。この場合、組成のバランス、不純物等によって投入するリサイクル原料に制限が加わる。乾式法としてはその他Mg抽出法^{1,2}、ガラススラグ法^{3,4}、酸化ホウ素フラックス法^{5,6}、酸化還元法^{7,8}、炭素還元法^{9,10}、塩化物法¹¹⁻¹⁹など数々のリサイクル法が提案されている。

3. 新しい用途とリサイクルの活用

3.1 鉄-空気電池への展開

高容量を達成しうる次世代電池として金属-空気二次電池が注目されている。特に、鉄を負極活物質に用いる鉄-空気二次電池はデンドライトが形成されないことなどから、その実用化が期待されている。空気二次電池用の触媒として、Ruddlesden-Popper-type ペロブスカイト構造を有する $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ (LSFO) が知られており、充電 / 放電時に進行する、酸素還元反応(ORR) / 酸素発生反応(OER)の過電圧が、極めて小さいことが報告されている。²⁰

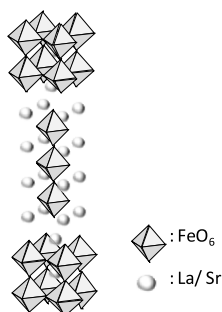


Fig. 6 $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ (n=3 Ruddlesden-Popper type)

一方、当社で所有する希土類磁石のリサイクル工程に於いて、 Fe_3O_4 微粉末が残渣として発生する。資源循環の観点から、この残渣鉄を蓄電材料に用いることには意義がある。本研究では、鉄-空気二次電池の実用可能性を示すことを目的として、空気極触媒に LSFO を、負極材料に残渣鉄を用いて 2032 型コインセルを作製して評価した。

3.2 実験方法

3.2(1) RP- $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ の ORR 測定

ORR 測定には固相法により LSFO を作製した。 La_2O_3 粉末と、 SrCO_3 粉末と、 Fe_2O_3 粉末とを、 La, Sr, Fe の元素比が 1 : 3 : 3 となるようにボールミルに投入し、混合した。混合した粉末を 1400 °C で 3 時間焼成して、Ruddlesden-Popper 型層状ペロブスカイトである $\text{LaFe}_3\text{Sr}_3\text{O}_{10}$ 粉末 (正極触媒) を得た。得られた粉末を粉碎した後、金型を用いて 1 MPa の圧力で直径 10 mm、厚さ 3 mm のディスク状に成型した。得られた酸化物粉末は、10分間15 MPaでプレスし、10時間900 °Cで焼成した。得られたペレットは厚さ3.0 mmで直径10 mmだった。Fig. 7に示す通り、酸化物ペレットを直径10 mmのテフロン円筒に取り付け、熱収縮チューブを用いて密封した。筒の内部に白金メッシュを充填することで、酸化物ペレットと測定電極端子を接続した。

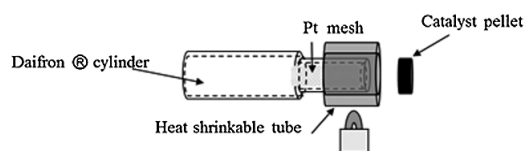


Fig. 7 Illustration of Rotating electrode

ORR活性の測定はFig. 8に示す通り、ポテンシオスタット (Iviumstat, Ivium Technologies) を用いて三電極電気ジャケットセルを用いたRDE法により行った。比較のために、46.5 wt%Pt / C (TEC10E50E、田中貴金属) を従来のRDE法で測定した。蒸留水2.0 mLとエタノール (関東化学CICA-試薬) 3.0 mL混合溶液にPt / C試料を超音波分散させた (VCX-130PB、Sonic and Materials)。分散した触媒インク10 μL は、GC電極 (北斗電工) 上に滴下し、電極上に載せられたPt / C触媒は40 $\mu\text{g cm}^{-2}$ だった。GC電極上の触媒層が乾燥した後、触媒層の上にNafion 4 μL を滴下した。参照極は、市販のアルカリ/酸化水銀電極とし、対極は白金を用いた。作用電極の回転数は制御装置 (HR-200、北斗電工社製) によって1500 rpmに設定した。電解液は、純水 (18 M Ωcm) と水酸化ナトリウム (和光純薬工業株式会社試薬特級) から0.1 MのNaOH溶液を調製し、バブリングにより O_2 (99.5 %エア・ウォーター社) 飽和条件とした。すべての測定は室温で、掃引速度10 mV S^{-1} で行った。

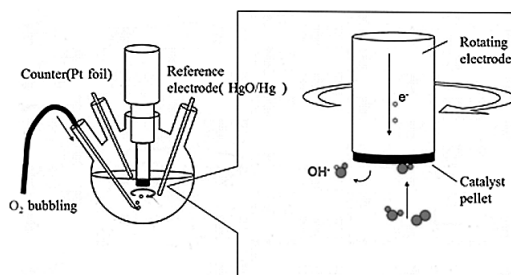


Fig. 8 Illustration of the device for measuring ORR activity

3.2(2) リサイクル鉄を用いた鉄空気電池

鉄-空気電池のセルの構成をFig. 9に示す。異なった粒子径のLSFOを得るために共沈法により粒子径の異なる2種類の $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ (LSFO) を作製した。LSFO : Carbon black (CB) : PVDFの重量比が2 : 0.05 : 0.1 となるよう秤量し、適宜NMPを加えて粘度を調整しながら、スターラを用いて2時間混合して触媒スラリーを得た。直径14 mmに切りだした発泡ニッケルを触媒スラリーに浸漬塗布し、ホットプレート上で乾燥させ、1 tonでプレスして触媒層

を得た(LSFO-L, LSFO-S)。作製前後の重量差およびスラリー混合比より、触媒層に含まれるLSFOは 155 mg cm^{-2} だった。触媒スラリーを作製する際に、CBまたはLSFOを除いたものも同様の方法で作製した。また MnO_2 (東ソー製HMH)とPVDFを2:0.1で混合した触媒スラリーを用いた触媒層を同様の手順で作製した。負極合剤はCB 0.16 gと Fe_3O_4 (残渣) 1.04 gと5 M KOH水溶液0.4 mlを乳鉢で混練して作製した。集電用銅箔を敷いた2032型負極セルケースに負極合剤を充填し、セパレータ(5C濾紙)、触媒層、正極セルケースを順に積層させてセルを作製した。セルは 25°C 飽和加湿下に置き、充電レートは 19.5 mA cm^{-2} で1 h、放電レートは 6.5 mA cm^{-2} でサイクル試験を実施した。共沈法でLSFO-LとLSFO-Sの2種類のサンプルを得た。LSFOはLSFO:Carbon black (CB):PVDFの重量比が2:0.05:0.1となるよう混合した触媒スラリーを発泡ニッケルに浸漬塗布し、乾燥後、プレスして触媒層を得た(LSFO-L, LSFO-S)。

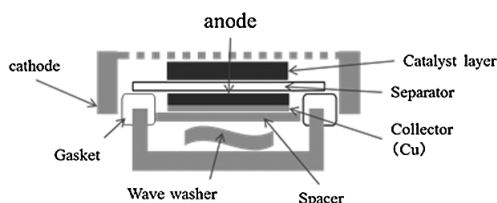


Fig. 9 Illustration of the cell for Fe-Air battery

3.3 結果と考察

3.3(1) RP-LaSr₃Fe₃O₁₀のORRの測定結果

Fig. 10 (a)に測定結果の全プロファイルを示す。電流開始電位を比較するため、(b)に電流値-20から $-40 \mu\text{A cm}^{-2}$ の範囲を拡大した図を示す。RP-LaSr₃Fe₃O₁₀の電流開始電位はすべてのサンプルのなかでもっとも大きい。さらにその値はほぼ1.23 Vを示し、水の電気分解に必要な電位と一致する。このことはRP-LaSr₃Fe₃O₁₀がほとんど過電圧なくORR触媒として機能することを意味する。開回路電圧は、実験誤差の範囲内で理論的な電圧とほぼ同じである1.23 Vだった。Fig. 11に示す通りORRとOERテストとRDE測定の結果は、RP-LaSr₃Fe₃O₁₀の活性が $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ と $\text{LaMnO}_3/\text{LaNiO}_3$ の基準値よりもはるかに高いことを示している。 $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ と $\text{LaMnO}_3/\text{LaNiO}_3$ はOERとORRのための大きな過電圧を持っているので、充放電反応効率のかなりの損失が生じる。LSFOはほとんど過電圧なく1.23 Vと同等の電位でORRとOERの両方の可逆空気極触媒として機能する事がわかった。この結果についてはReference 20.で詳しく議論した。

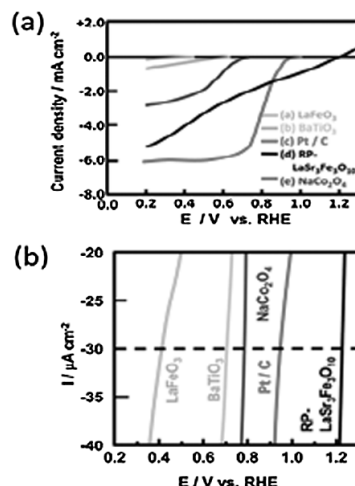


Fig. 10 (a) ORR activities of various transition-metal oxides and Pt/C in O_2 -saturated 0.1 M NaOH at a scan rate of 10 mV s^{-1} and rotation rate of 1500 rpm. (b) Specific activities of various transition-metal oxide and Pt/C at $-30 \mu\text{A cm}^{-2}$

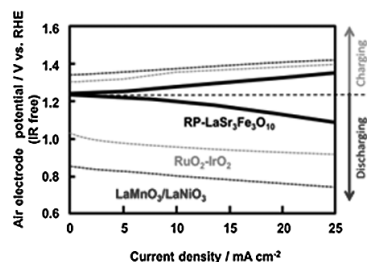


Fig. 11 ORR and OER activities of various transition-metal oxides

3.3(2) リサイクル鉄を利用した鉄-空気電池

次に鉄-空気電池の触媒に使用したLSFO、CB、PVDFの混合スラリーより得た触媒層のプレス面のSEM像をFig. 12にXRD測定結果をFig. 13に示す。細孔容積はLSFO-L > LSFO-S となった。SEM像より、LSFO-Lは平板状の粒子が不規則に重なり合い、LSFO-Sよりも触媒粒子間の空隙が大きいことがわかる。XRD測定結果より、サンプルはすべてRuddlesden-Popper型の酸化物であった。共沈法で結晶性に優れた粒子形状の異なる酸化物が得られる事が出来ている。本実験では粒子径とそれに伴う細孔の大きさが及ぼす触媒相の特性差を観察した。

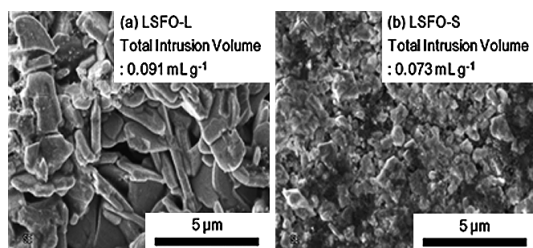


Fig. 12 SEM images of the catalyst layer surface and the total intrusion volumes of (a) LSFO-L and (b) LSFO-S.

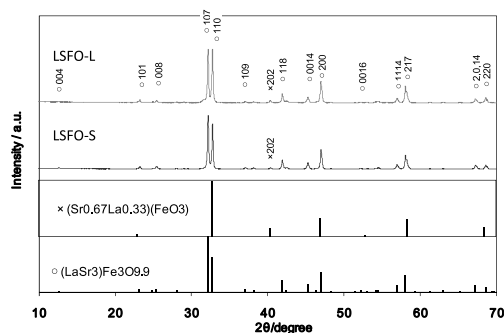


Fig. 13 X-ray diffraction and structure for $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$

次にFig. 14に三徳のリサイクル工程図を示す。実施しているリサイクル法の中で湿式法を紹介する。湿式法のメリットは純度の高い希土類の化合物を得る事が出来る。希土類間の分離が出来ると言うメリットがある。鉄はリサイクル原料となる磁石合金より鉄のみを酸化鉄として酸に不溶化させ希土類のみを溶解させた溶解残渣として得られる。得られた希土類は炭酸塩・シウ酸塩等の塩類として高い純度で回収される。回収された希土類塩類は焼成して酸化物として得られ、その後電気分解にて希土類金属として磁石原料としてリサイクルされる。湿式処理された希土類は元素ごとの分離ができるため、複雑な磁石組成の調整に有効でさまざまな要求にこたえる事が可能である。溶解工程の残渣として発生する鉄は廃棄処分されるか大量に用いられる製鉄の原料の一部として使用されるなどほとんど付加価値がない。本検討ではこの鉄を付加価値の高い充放電可能な鉄-空気電池の負極活物質として利用検討を行った。

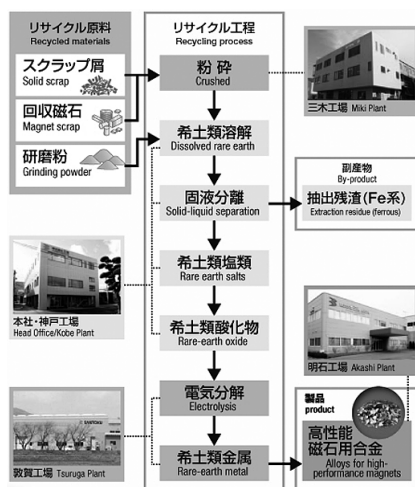


Fig. 14 Recycling system of santoku corporation

リサイクルで得られた酸化鉄の表面には希土類溶液が薄く存在し、結晶の粗大化を防ぎFig. 15に示すようにナノ粒子化が可能となった。使用した酸化鉄の粒度分布およびSEM写真をFig. 15に示す。結晶成長が抑制された1 μm以下の微細粒子として得られた。

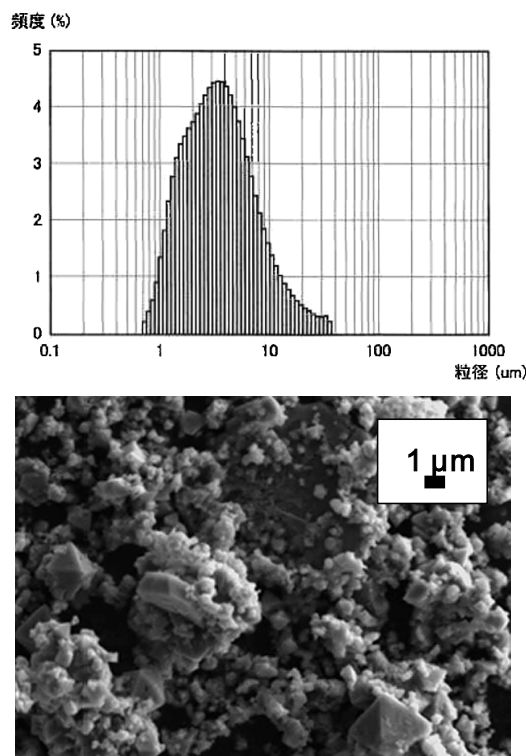


Fig. 15 SEM and particle size distribution data for Fe sample.

次に鉄-空気電池の充放電結果を示す。LSFO を用いたセルは、他のセルと比較して放電電圧が大きく、空気極の過電圧低下によると考えられる。一方、CB を含む触媒層では放電容量が大きくなり、導電性や反応面積の向上によると推察される。LSFO-L の放電容量は LSFO-S よりも大きくなった。細孔容積の差より、LSFO-L では電解液や空気拡散経路が、より良好に確保されたためと考えられる。作製したセルのサイクル特性を Fig. 16 に示す。CB のみを用いたセルでは初回以降はほとんど放電容量を示さず、または不安定な挙動であり、カーボンの腐食が原因と考えられる。LSFO および MnO_2 を用いた触媒層では充放電サイクルが可能だった。

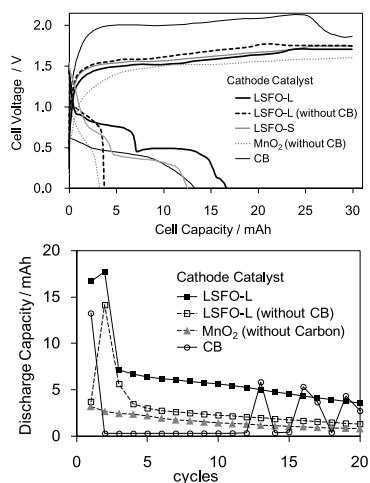


Fig. 16 (a) Charge-Discharge curves in 1st cycle of Fe-air cells using various cathode catalysts.
(b) Discharge capacity retentions of Fe-air cells using various cathode catalysts.

4. 結言

リサイクルの新規展開として、リサイクルで発生する鉄残渣を利用した、希土類ペロブスカイト触媒を用いた鉄-空気電池の開発を行い、以下に得られた知見を示す。
(1)優れたORR特性を示す $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ を使用した触媒層は細孔容積を大きくし拡散経路を確保することで充放電可能な鉄-空気電池として作用する。
(2)希土類磁石よりリサイクルによって微細で活性の高い酸化鉄が得られ、新しい展開が期待される。

謝辞

本研究の遂行にあたり、岩手大学 竹口竜弥教授、京都大学 内本喜晴教授、折笠有基 助教に助言をいただきました。深く感謝致します。

References

1. T.H.Okabe,O.Takeda, K.Fukuda and Y.Umetsu, Mater. Trans., 44, 798(2003)
2. T.Akabori,Yu Miyamoto,T.Saeki,M.Okamoto,T.H.Okabe Magnesium Technology, 35-38. (2014)
3. T.Saito,H.Sato , S.Ozawa,J.Yu andT.Motegi, J.Alloys Compd.,353,189(2003)
4. 茂木徹一,齋藤哲治, 日本特許第4243461号(特開2004-68082)
5. 関本英弘,久保貴寛,山口勉功, J.MMIJ, 130,494(2014).
F. Malherbe, C. Forano, J. Besse: Journal of Materials Science Letters, 18, pp.1217-1219 (1999)
6. 山口勉功,関本英弘, 特開2013-227639
7. M.Nakamoto,K.Kubo,Y.Katayama,T.Tanaka and T.Yamamoto, Metall.Mater. Trans. B,43,468(2012)
8. 中本将嗣,山本高郁,久保憲司,香月太,
日本特許第5273241号
9. 星裕之,宮本雄,古澤克佳, 日本金属学会誌, 78,258(2014)
10. 星裕之,菊川篤,日本特許第 5327409 号.
11. 足立吟也,邑瀬邦明,深見輝明,町田憲一, 特開平6-184659.
12. K.Murase,K.Machida,G.Adachi, J.Alloys Compd.,217,218(1995).
13. T. Uda :Mater. Trans., 43,1-55 (2002)
14. 宇田哲也,広沢政広,特開 2003-073754
15. 宇田哲也、広沢政広、岡部徹、特開 2001-303149
16. T.Uda, S. Komarov, M.Hirasawa, Mater.Trans: 42, 8, 1813 (2001)
17. 山本浩貴,沢井裕一,宮田素之,村上元,宇田哲也, 特開2013-139617.
18. 山本浩貴、古澤克佳、宇田哲也、特開 2012-219326
19. 宮田素之、山本浩貴、村上元、宇田哲也、特開 2014-77169
20. T. Takeguchi, et al. J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 11125

特 別
講 演

脱硫廃触媒からのレア金属の湿式回収に関する研究¹

— アルカリ浸出残渣からの Ni および Al の硫酸浸出性について —

新苗 正和^{2*}・金子 直矢²・眞鍋 亨太²・藤 亜季子²・鈴木 祐麻²・芝田 隼次³

Hydrometallurgical Recovery of Rare Metals from Spent Hydrosulphurization Catalysts — Sulfuric Acid Leaching Efficiency of Ni and Al from Alkaline Leaching Residue —

Masakazu NIINAE^{2*}, Naoya KANEKO², Kota MANABE², Akiko FUJI²
Tasuma SUZUKI² and Junji SHIBATA³

² Department of Environmental Science and Engineering, Yamaguchi University

³ Department of Chemical and Environmental Engineering, Kansai University

Abstract

Spent hydrosulphurization (HDS) catalysts are treated with hydrometallurgical leaching processes such as caustic leaching and acid leaching with roasting as a pre-treatment step. In the alkaline leaching processes such as sodium carbonate roasting followed by water leaching, most of the molybdenum and vanadium are selectively leached and most of nickel is left in the residue after the alkaline leaching of spent HDS catalysts. Therefore, it is important to recover nickel from the residue. The main form of nickel in the residue is spinel, therefore, it is difficult to extract nickel from the residue using mineral acids. In this study, the effect of grinding conditions and oxidative roasting on the leaching efficiency of nickel and aluminum from the alkaline leaching residue with sulfuric acid was investigated.

Key words: Spent HDS catalysts, Alkaline leaching residue, Rare metals, Hydrometallurgical recovery
Sulfuric acid leaching

1. 諸 言

石油脱硫触媒は、使用するにつれて、石油中に含まれる V, Ni などが硫黄と共に触媒表面や細孔に付着することで劣化し、廃触媒となる。触媒寿命は、直接脱硫触媒で約 1 年、間接脱硫触媒で 2~4 年と短期間で使用済みとなる¹。短期間で使用済みとなる脱硫触媒には高濃度の Mo, V, Ni などが含まれ、しかも、大量に使用済みとして排出されることになる。また、2014 年 1 月から日本の最大の Ni 資源輸入先であったインドネシアの鉱石の輸出禁止に見られるように、資源ナショナリズムの高まるなか、国内で発生する二次資源から Ni を回収することが、ますます重要となっている。このように、Ni をはじめと

したレア金属を使用済み脱硫触媒から効率的に回収することは、天然のレア金属資源を保有しないわが国にとって重要である。使用済み脱硫触媒からこれらレア金属を回収するには、焙焼後にアルカリ条件下で Mo と V を選択的に浸出し、それ以外の金属を残渣に残すことで Mo と V を回収する方法が一般的であり、代表的な処理法にソーダ焙焼法がある。ソーダ焙焼法は、炭酸ナトリウムなどを加えて、923 K~1173 K で焙焼を行い、Mo, V を可溶性の塩にしてから温水で浸出を行い、両金属を水に溶解したイオンの状態で回収する方法である。この方法では、Ni は担体のアルミナ (Al₂O₃) とスピネル (NiAl₂O₄) を形成し、固体のままで浸出液には溶出せず、Mo と V を比較的簡単に、かつ、安価に回収できるという利点がある。しかし、浸出残渣には Ni が Al₂O₃ と安定なスピネル構造をとって保持されるため、酸浸出による湿式製錬法では Ni を効果的に回収できず、現在ではフェロニッケルの原料として乾式製錬に回されているのが現状である。しかも、P 等の不純物を含有するため原料としての使用量に上限がある¹。

著者らは、これまでに、ソーダ焙焼法で Mo と V を選

1.平成 27 年 11 月 26 日 本会第 134 回学術講演会において発表

2.山口大学大学院理工学研究科環境共生系専攻

* niinae@yamaguchi-u.ac.jp

平成 27 年 9 月 25 日受理

択的に溶出した浸出液からの Mo と V の効果的な相互分離に溶媒抽出ー晶析逆抽出法を適用し、Mo と V の相互分離および回収が可能であることを報告している²³。

本報告では、ソーダ焙焼ー温水浸出法により、使用済み脱硫触媒から Mo と V を選択的に浸出したアルカリ浸出残渣を重要な Ni 資源として捉え、Ni の湿式回収を目的に、Ni および Al の硫酸浸出性に与える粉碎および酸化焙焼の影響を検討したので、その結果について報告する。

2. 溶媒抽出ー晶析逆抽出法による Mo および V の分離回収プロセス

著者らが提案しているソーダ焙焼法で Mo と V を選択的に溶出した浸出液からの Mo と V の溶媒抽出ー晶析逆抽出法による分離回収プロセスを Fig. 1 に示す。このプロセスは、抽出剤としてトリ-n-オクチルアミン (Tri-n-octylamine, TOA) を用いることで Mo と V を同時に抽出し、抽出後の有機相から塩化アンモニウムや硝酸アンモニウム水溶液でメタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) として晶析し、晶析せずにイオンとして水相に逆抽出された Mo を、塩化バリウムあるいは塩化カルシウムでモリブデン酸バリウム (BaMoO_4) やモリブデン酸カルシウム (CaMoO_4) として回収するプロセスである²³。

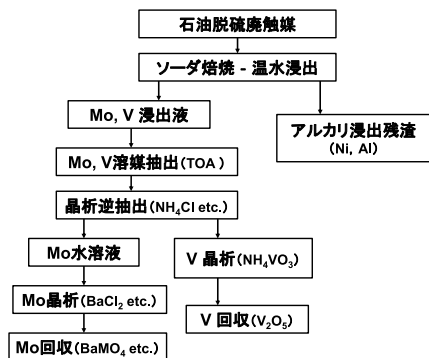


Fig. 1 Recovery process of Mo and V

3. 実験方法

太陽鉱工 (株) から提供を受けたソーダ焙焼ー温水浸出法により石油脱硫廃触媒から Mo と V を浸出した後の残渣 (アルカリ浸出残渣) を実験に使用した。アルカリ浸出残渣に含まれる Ni および Al の含有量は、残渣をアルカリ融解法により全溶解し、溶液中に含まれる Ni および Al の濃度を原子吸光法により定量して求めた。

粉碎操作は、特に断らない限り、383 K で 360 分間乾燥させたアルカリ浸出残渣 5 g を、遊星ボールミル (ドイツブリッチュ社製 P-6) 専用の 80 cm³ のクローム鋼製容器

の中に入れ、径 20 mm のクローム鋼製ボール 5 個と一緒にあらかじめ設定した粉碎回転速度、粉碎時間でアルカリ浸出残渣を粉碎した。ただし、ここで示す粉碎回転速度は公転回転数である。また、粉碎前後のアルカリ浸出残渣に対して XRD 分析を行った。さらに、ナノ粒子径分布測定装置により粒度分布を測定した。また、粉碎前にアルカリ浸出残渣を酸化焙焼する場合は、電気炉を使用して空气中で未粉碎のアルカリ浸出残渣 6 g を所定温度、所定時間で焙焼し粉碎に供した。

浸出実験は、硫酸濃度 3.0 mol/dm³ 一定の水溶液 500 cm³ をウォーターバスに保持した 1,000 cm³ のセパラブルフラスコに入れ、水溶液が 353 K になるまで保持した後、未粉碎あるいは粉碎後のアルカリ浸出残渣および焙焼産物を 0.5 g 投入し、強力マグネットスターラーにより攪拌速度 700 rpm で攪拌することにより行った。所定時間毎に浸出液を分取し、0.2 μm のメンブレンフィルターでろ過を行った後、ろ液中に含まれる Ni および Al 濃度を原子吸光法により定量した。また、硫酸浸出後の残渣についても XRD 分析を行った。

4. 実験結果および考察

4・1 粉碎回転速度が Ni および Al の浸出性に与える影響

粉碎時間を 180 分一定とし、粉碎回転速度を 400 rpm, 500 rpm および 650 rpm と変化させて粉碎したアルカリ浸出残渣を 3.0 mol/dm³ の硫酸溶液で浸出した場合の、Ni および Al の浸出率の経時変化を、各々 Fig. 2 および Fig. 3 に示す。Ni の浸出性は、粉碎回転速度を 400 rpm から 500 rpm に増加した場合は高くなるが、500 rpm 以上では浸出率が大きく増加する傾向は見られなかった。一方、Al の浸出性は Ni と傾向が大きく異なり、粉碎回転速度 500 rpm をピークに 650 rpm では逆に浸出率が大きく減少する傾向が見られた。

4・2 粉碎時間が Ni および Al の浸出性に与える影響

粉碎回転速度を 650 rpm 一定とし、粉碎時間を 90 分, 180 分および 360 分と変化させて粉碎したアルカリ浸出残渣を、3.0 mol/dm³ の硫酸溶液で浸出した場合の Ni および Al の浸出率の経時変化を、各々 Fig. 4 および Fig. 5 に示す。Ni の浸出率は、粉碎時間の増加と共に高くなる傾向が見られた。一方、Al の浸出率は、粉碎時間の増加と共に減少し、Ni の浸出性とは全く逆の傾向が見られた。

4・3 粉碎に供したアルカリ浸出残渣量が Ni および Al の浸出性に与える影響

粉碎回転速度 500 rpm, 粉碎時間 180 分一定の条件下、粉碎に供したアルカリ浸出残渣量を 1 g, 3 g および 5 g と変化させて粉碎して得られた試料を、3.0 mol/dm³ の硫酸溶液で浸出した場合の Ni と Al の浸出率の経時変化を、各々 Fig. 6 および Fig. 7 に示す。Fig. 6 から分かるように、

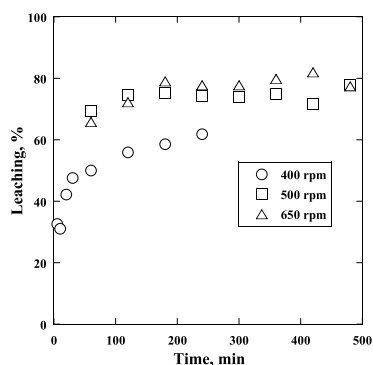


Fig. 2 Effect of grinding speed on leaching of Ni

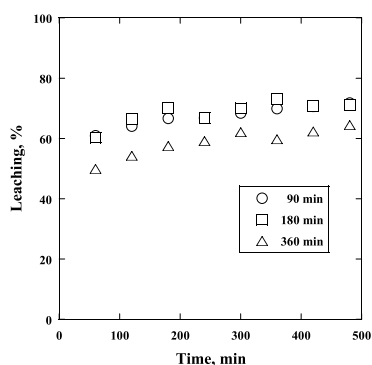


Fig. 5 Effect of grinding time on leaching of Al

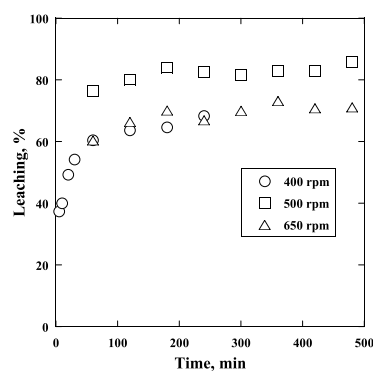


Fig. 3 Effect of grinding speed on leaching of Al

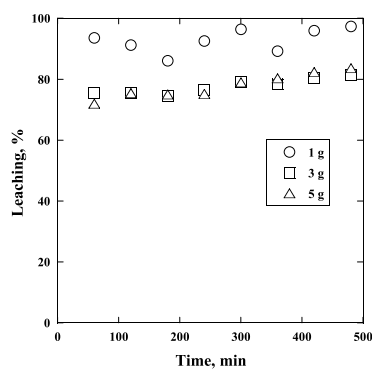


Fig. 6 Effect of amount of alkaline leaching residue fed in grinding on leaching of Ni

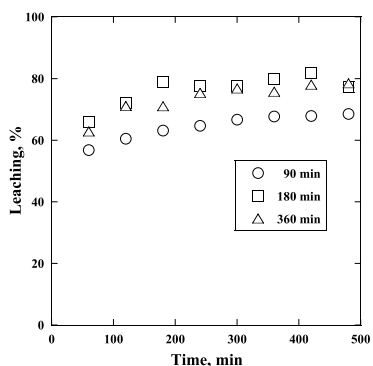


Fig. 4 Effect of grinding time on leaching of Ni

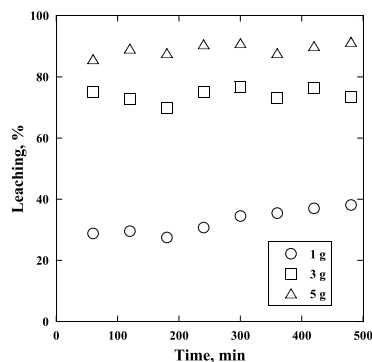


Fig. 7 Effect of amount of alkaline leaching residue fed in grinding on leaching of Al

Ni の浸出率は、粉碎に供したアルカリ浸出残渣量の減少と共に増加し、アルカリ浸出残渣量が 1 g の場合には 90 % を超える高い浸出率が得られた。一方、Fig. 7 から分かるように、Al の浸出率は、粉碎に供したアルカリ浸出残渣量が減少すると Ni の浸出性とは逆に顕著に減少する傾向が見られた。Al の浸出性に関しては、先の 4・1 節および 4・2 節でも示したように、より強い粉碎条件下において低下する傾向が見られる。これは、粉碎過程でアルカ

リ浸出残渣の再凝集が起こり、その結果として粒子径の増大、しいては比表面積が減少したために Al の硫酸浸出性が低下したものと考えられる。

4・4 XRD 分析および粒度分布測定

未粉碎のアルカリ浸出残渣および粉碎に供したアルカリ浸出残渣量が1gと5gの場合の粉碎回転速度500rpm、粉碎時間180分で粉碎して得られた試料のXRDパターンをFig. 8に示す。粉碎後のアルカリ浸出残渣は、未粉碎のアルカリ浸出残渣のXRDパターンと比較すると、1gおよび5gいずれの場合も粉碎により回折ピーク強度が全体的に低下している。特に、 γ - Al_2O_3 の回折ピークが粉碎により観察されなくなった。これは、粉碎による粒子径の減少にもよるが、非晶質化によることも原因と考えられる。 γ - Al_2O_3 は、粉碎により相転移を起こして非晶質化することが報告されている⁴⁵。5gの場合は、粉碎後も NiAl_2O_4 の回折ピークが観察されるが、1gの場合は、粉碎により NiAl_2O_4 の回折ピークが顕著には見られなかった。これは、粉碎により NiAl_2O_4 の結晶の非晶質化が進行したものと考えられる。一方、硫酸浸出後の残渣のXRD分析結果を見ると、5gの場合は、 α - Al_2O_3 および NiAl_2O_4 の回折ピークが共に顕著に見られるが、1gの場合では、 NiAl_2O_4 の回折ピークは不明瞭であった。このことから1gを粉碎した場合は、 NiAl_2O_4 の非晶質化がよりいっそう進行し、その結果、1gでのNiの浸出率が顕著に高くなったものと考えられる。Niは、触媒という性質上、触媒粒子表面に担持されること、また、石油精製過程で原油から吸着したNiも触媒表面に吸着し、表面近傍に濃縮している傾向が強いことから、再凝集効果よりも NiAl_2O_4 の結晶性の低下を含めた粉碎効果をより強く受けたものと考えられる。また、1gと5gの粉碎後の平均粒子径は、各々 $5.92\text{ }\mu\text{m}$ （メディアン径 $7.05\text{ }\mu\text{m}$ ）および $3.88\text{ }\mu\text{m}$ （メディアン径 $3.51\text{ }\mu\text{m}$ ）であった。このことから、1gの試料を粉碎した場合、粉碎により逆に再凝集が起こり、粒子径が大きくなったことが分かる。したがって、1gの試料を粉碎した場合および650rpmの粉碎回転速度で粉碎した場合にAlの硫酸浸出性が低下した原因は、粉碎過程での再凝集が原因と考えられる。

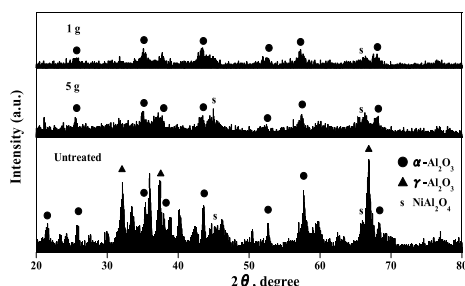


Fig. 8 XRD patterns of untreated residue and ground residue
Grinding condition: grinding speed; 500 rpm, grinding time; 180 min

4. 5 酸化焙焼がNiおよびAlの浸出性に与える影響

Alの浸出性を抑制する上で、 γ - Al_2O_3 を α - Al_2O_3 に変換することが重要と考え、酸化焙焼後のアルカリ浸出残渣からのNiとAlの硫酸浸出性について検討した。焙焼していないアルカリ浸出残渣および1173K、1373Kで120分間焙焼したアルカリ浸出残渣を硫酸浸出した場合のAlおよびNiの浸出率と浸出時間の関係を、Fig. 9およびFig. 10に示す。ただし、粉碎する場合は、試料5gを粉碎回転速度650rpm、180分間の粉碎に供した。Fig. 9から分かるように、焙焼後に粉碎した残渣の浸出結果を見た場合、Alは焙焼温度の増加と共に浸出率が減少し、焙焼によりAlの浸出性を大きく抑制できることが分かる。これは、焙焼により γ - Al_2O_3 が酸に難溶性、かつ、粉碎による非晶質化が起こり難い α - Al_2O_3 に変化したためと考えられる。また、焙焼しないで粉碎するとAlの浸出性は高く、Alの浸出性を抑制する上で、焙焼操作は重要と言える。一方、Fig. 10から分かるように、Niについては、焙焼後に粉碎した残渣の浸出結果を見た場合、Niの浸出性は、焙焼温度によって大きな変化は見られなかった。

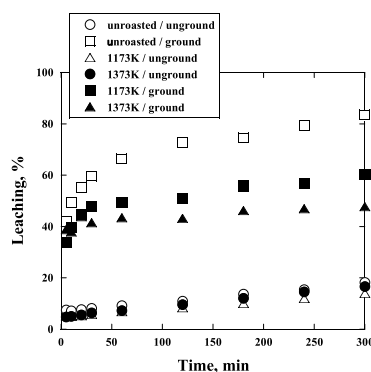


Fig. 9 Effect of roasting temperature on leaching of Al

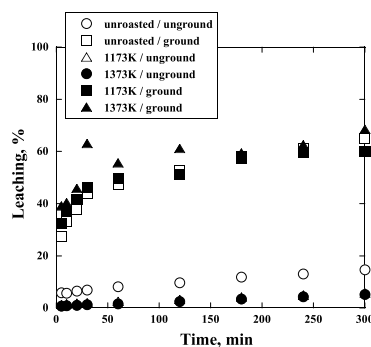


Fig. 10 Effect of roasting temperature on leaching of Ni

次に、1373K、120分間で酸化焙焼した産物1gおよび5gを粉碎に供した。粉碎は、粉碎回転速度650rpm、粉碎時間180分間で実施し、硫酸浸出実験に供した。Alと

Ni の硫酸浸出結果を、Fig. 11 および Fig. 12 に各々示す。Fig. 11 から分かるように、Al は、粉碎に供する焙焼産物量が 5 g から 1 g に減少すると浸出率が大きく減少し、浸出率を 30 %未満に抑えることが可能であった。これは、粉碎量の減少に伴って、粉碎過程での粒子の再凝集が進んだためと考えられる。乾式粉碎では、粉碎の進行とともに粉碎物の再凝集が顕著になるため、担体である Al_2O_3 には再凝集の効果が強く表れ、Al の浸出性が減少したものと考えられる。そこで、粉碎量 1 g および 5 g の粉碎後の粒度分布を測定した結果、1 g の場合は平均粒子径 $11.3\ \mu\text{m}$ (メディアン径 $8.71\ \mu\text{m}$)、また、5 g の場合は $3.91\ \mu\text{m}$ (メディアン径 $3.79\ \mu\text{m}$) という値が得られた。このことから、1 g の試料を粉碎した場合、粉碎により粉碎物の逆に再凝集が起こり、粒子径が大きくなったことが考えられる。一方、Fig. 12 から分かるように、Ni の浸出率は最終的には粉碎量の影響がほとんど見られない。また、初期の浸出速度は 1 g のほうが大きく、粉碎量の減少による粒子表面近傍に存在する Ni への粉碎効果の影響がより強く見られる。しかし、粉碎回転速度が 650 rpm の場合、180 分以上の粉碎で NiAl_2O_4 の結晶性の低下を含めた粉碎効果よりも粉碎粒子の再凝集の影響が強く出現したものと考えられ、Ni の浸出性が低下する現象が見られた。また、650 rpm で粉碎した場合の平均粒子径は、270 分の粉碎で $11.0\ \mu\text{m}$ (メディアン径 $13.5\ \mu\text{m}$)、さらに、360 分の粉碎で $16.5\ \mu\text{m}$ (メディアン径 $19.5\ \mu\text{m}$) と先に示した 180 分の粉碎より粒子径が大きくなっていることから再凝集の影響が強いことが考えられる。ただし、Ni の浸出率が最大で約 70 %と低い値を示したのは、4・4 節までに使用したアルカリ浸出残渣とロットの異なる試料を使用したため、Ni の分布状態に起因するものと考えられる。

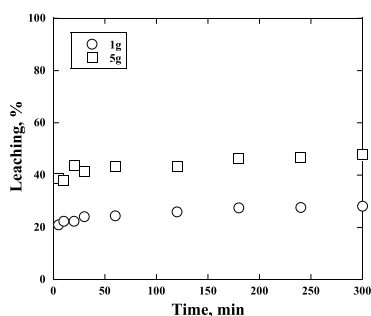


Fig. 11 Effect of amount of roasted residue fed in grinding on leaching of Al
Roasting condition: roasting temperature; 1373K, roasting time; 120min
Grinding condition: grinding speed; 650rpm, grinding time; 180min

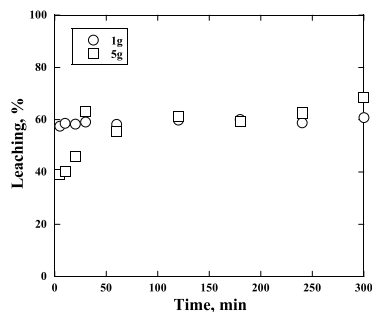


Fig. 12 Effect of amount of roasted residue fed in grinding on leaching of Ni
Roasting condition: roasting temperature; 1373 K, roasting time; 120 min
Grinding condition: grinding speed; 650 rpm, grinding time; 180 min

5. 結 言

ソーダ焙焼—温水浸出法により、脱硫廃触媒から Mo および V を選択的に浸出した後のアルカリ浸出残渣からの Ni の回収を目的に、硫酸浸出法の適用を検討した。その結果、硫酸浸出前の処理として酸化焙焼および粉碎条件を適当に設定することで、Al の浸出性を極力抑えて Ni を優先的に浸出できる可能性が得られた。

謝 辞

本研究の一部は、独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JOGMEC) の平成 24・25 年度の「金属資源の生産技術に関する基礎研究」および平成 26 年度の「レアメタル製錬・回収技術調査」の補助を受けて実施した。ここに付記して謝意を表する。

References

1. H. Yoshinaga: Journal of MMIJ, **123**, pp. 768-771(2007)
2. M. Niinae, T. Suzuki, A. Fuji, N. Matsunaga, J. Shibata: Journal of MMIJ, **128**, pp. 633-637(2012)
3. M. Niinae, T. Suzuki, A. Fuji, N. Matsunaga, J. Shibata: Resources Processing, **60**, pp. 151-156(2013)
4. L. Zeng, C. Y. Cheng: Hydrometallurgy, **98**, pp. 1-9(2009)
5. F. Saito: *Funsaijijyutsu to Eco・Recycle*, p.54, NGT, Tokyo(2010)