

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5854202号
(P5854202)

(45) 発行日 平成28年2月9日(2016.2.9)

(24) 登録日 平成27年12月18日(2015.12.18)

(51) Int. Cl.	F 1	
C 2 2 B 9/02 (2006.01)	C 2 2 B 9/02	Z A B
C 2 2 B 59/00 (2006.01)	C 2 2 B 59/00	
C 2 2 B 7/00 (2006.01)	C 2 2 B 7/00	F
C 2 2 B 9/04 (2006.01)	C 2 2 B 9/04	
B 0 9 B 3/00 (2006.01)	B 0 9 B 3/00	3 0 3 A
請求項の数 15 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2011-227818 (P2011-227818)	(73) 特許権者	000003285 千代田化工建設株式会社
(22) 出願日	平成23年10月17日(2011.10.17)		神奈川県横浜市西区みなとみらい4丁目6番2号
(65) 公開番号	特開2013-87317 (P2013-87317A)	(73) 特許権者	505374783 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
(43) 公開日	平成25年5月13日(2013.5.13)		茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地1
審査請求日	平成26年10月15日(2014.10.15)	(73) 特許権者	000241485 豊田通商株式会社
			愛知県名古屋市中村区名駅4丁目9番8号
		(74) 代理人	100095463 弁理士 米田 潤三
		(74) 代理人	100132207 弁理士 太田 昌孝
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 目的物質の分離・回収方法及び分離・回収システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一種の目的物質と、他種物質とを含有する固体状物から、前記目的物質を分離し、回収する方法であって、

減圧雰囲気下で前記固体状物を当該固体状物の一の面側から加熱して固液共存物とし、前記固体状物中の前記目的物質を選択的に蒸発させる減圧加熱工程と、

前記減圧加熱工程により蒸発した前記目的物質を固体状で捕集する捕集工程とを含み、

前記減圧加熱工程において、前記固液共存物における加熱面の温度が、前記目的物質の蒸気圧が前記他種物質の蒸気圧よりも高くなる温度であって、前記目的物質は蒸発するが、前記他種物質は実質的に蒸発しない温度になるように加熱するとともに、前記固液共存物に少なくとも一方向の温度勾配を付与するように前記固体状物の一の面側から加熱することを特徴とする分離・回収方法。

【請求項 2】

前記減圧加熱工程において、酸素分圧が 1.0×10^{-2} Pa 以下の雰囲気中で前記固体状物の一の面側から加熱することを特徴とする請求項 1 に記載の分離・回収方法。

【請求項 3】

前記目的物質が、希土類元素であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の分離・回収方法。

【請求項 4】

10

20

前記固体状物が、前記目的物質としての希土類元素及び前記他種物質としての鉄族元素を含有する使用済希土類焼結磁石であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の分離・回収方法。

【請求項5】

前記固体状物の加熱面に析出してなる前記希土類元素の酸化物を回収する工程をさらに含むことを特徴とする請求項3又は4に記載の分離・回収方法。

【請求項6】

前記固体状物の加熱面に析出してなる前記希土類元素の酸化物をハロゲン化して、前記希土類元素のハロゲン化物を回収する工程をさらに含むことを特徴とする請求項5に記載の分離・回収方法。

10

【請求項7】

前記希土類元素のハロゲン化物に脱ハロゲン化処理を施す脱ハロゲン化工程をさらに含み、

前記脱ハロゲン化工程により得られたハロゲンを用いて前記希土類元素の酸化物をハロゲン化することを特徴とする請求項6に記載の分離・回収方法。

【請求項8】

前記目的物質の融点が、前記他種物質の融点よりも低く、

前記減圧加熱工程における前記固液共存物中に含まれる液状物の温度が、前記目的物質の融点よりも高く、かつ前記他種物質の融点よりも低い状態において、前記固液共存物から液状物を回収する工程をさらに有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の分離・回収方法。

20

【請求項9】

少なくとも一種の目的物質と、他種物質とを含有する固体状物から、前記目的物質を固体状で分離・回収するシステムであって、

減圧雰囲気下で前記固体状物を当該固体状物の一の面側から加熱することのできる加熱手段を有する減圧加熱炉と、

前記固体状物から前記目的物質を選択的に蒸発させるように、かつ前記固体状物を固液共存物とし、当該固液共存物に少なくとも一方向の温度勾配を付与するように前記加熱手段を制御する制御部と、

前記減圧加熱炉内に設けられ、前記固体状物から選択的に蒸発させた前記目的物質を捕集する捕集部材と

30

を備えることを特徴とする分離・回収システム。

【請求項10】

前記目的物質が、希土類元素であることを特徴とする請求項9に記載の分離・回収システム。

【請求項11】

前記固体状物が、前記目的物質としての希土類元素及び前記他種物質としての鉄族元素を含有する使用済希土類焼結磁石であることを特徴とする請求項9又は10に記載の分離・回収システム。

【請求項12】

40

前記減圧加熱炉内で加熱された前記固体状物の加熱面側に析出した前記希土類元素の酸化物をハロゲン化するハロゲン化処理部をさらに備えることを特徴とする請求項10又は11に記載の分離・回収システム。

【請求項13】

前記ハロゲン化処理部によりハロゲン化された前記希土類元素を回収するハロゲン化物回収部をさらに備えることを特徴とする請求項12に記載の分離・回収システム。

【請求項14】

前記ハロゲン化物回収部により回収された前記希土類元素のハロゲン化物を脱ハロゲン化処理する脱ハロゲン化処理部と、

前記脱ハロゲン化処理部と前記ハロゲン化処理部とを連通する連通管と

50

を備えることを特徴とする請求項 1 3 に記載の分離・回収システム。

【請求項 1 5】

前記目的物質の融点が、前記他種物質の融点よりも低く、

前記加熱手段による加熱により前記固体状物を固液共存物とし、当該固液共存物中に含まれる液状物の温度が、前記目的物質の融点よりも高く、かつ前記他種物質の融点よりも低い状態において、前記固液共存物から液状物を回収する液状物回収手段をさらに有することを特徴とする請求項 9 ~ 1 4 のいずれかに記載の分離・回収システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、目的物質を含む固体状物から当該目的物質を分離し、回収する方法及び当該方法を実施するためのシステムに関し、特に希土類元素等の有価元素を回収する方法及び当該方法を実施するためのシステムに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、希土類（レアアース）元素は、永久磁石（希土類磁石）、蛍光体、触媒等の材料として幅広い分野で使用されており、今後もその需要が拡大する傾向にある。この希土類元素は、我が国の産業にとって極めて重要な資源であるにもかかわらず、我が国からはほとんど産出されないため、専ら外国資源に依存している。そして、今後も世界的に希土類元素の需要が拡大することが予想される中、省資源化、資源の安定供給等の観点から、希土類元素が材料として用いられた製品、当該製品の生産時に発生する屑や不良スクラップから、非常に高価な希土類元素を分離・回収して再利用するリサイクル技術が盛んに開発されている。

【0003】

このような希土類元素の分離・回収技術としては、従来、抽出剤を含有する有機相と、抽出すべき希土類元素を含有する水相とを接触させることにより特定の希土類元素を有機相に抽出し、その後有機相を酸水溶液にて逆抽出することで選択的に特定の希土類元素を分離する方法が提案されている（特許文献 1 ~ 4 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2011-1583 号公報

【特許文献 2】特開 2011-1584 号公報

【特許文献 3】特開 2011-1586 号公報

【特許文献 4】特開 2009-249674 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献 1 ~ 4 に記載のような、いわゆる湿式リサイクル法においては、希土類元素を抽出するために用いられる抽出剤を含有する有機溶媒や、酸、アルカリ等の廃液が大量に発生してしまうため、その廃液処理に要するエネルギーやコストが増大し、分離・回収された希土類元素が非常に高価なものになってしまうという問題がある。

【0006】

このように、市中から製品等を回収して当該製品に含まれる希土類元素を分離・回収し、当該希土類元素を再利用する、いわゆるリサイクル技術が盛んに開発されているものの、リサイクル費用の観点等から実用化には至っていないという現状がある。

【0007】

このような状況に鑑みて、本発明は、目的物質（例えば希土類元素等）を含む製品（例えば希土類磁石等）等から当該目的物質を低エネルギー及び低コストで分離・回収する方法及び当該方法を実施するための分離・回収システムを提供することを目的とする。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するために、本発明は、少なくとも一種の目的物質と、他種物質とを含有する固体状物から、前記目的物質を分離し、回収する方法であって、減圧雰囲気下で前記固体状物を当該固体状物の一の面側から加熱して固液共存物とし、前記固体状物中の前記目的物質を選択的に蒸発させる減圧加熱工程と、前記減圧加熱工程により蒸発した前記目的物質を固体状で捕集する捕集工程とを含み、前記減圧加熱工程において、前記固液共存物における加熱面の温度が、前記目的物質の蒸気圧が前記他種物質の蒸気圧よりも高くなる温度であって、前記目的物質は蒸発するが、前記他種物質は実質的に蒸発しない温度になるように加熱するとともに、前記固液共存物に少なくとも一方向の温度勾配を付与するように前記固体状物の一の面側から加熱することを特徴とする分離・回収方法を提供する（発明1）。

10

【0009】

上記発明（発明1）によれば、固体状物を一の面側から、当該加熱面の温度が、他種物質よりも目的物質の蒸気圧が高くなる温度であって、他種物質が実質的に蒸発しない温度になるように加熱することで、他種物質よりも当該加熱温度での蒸気圧の高い目的物質を選択的に蒸発させることができ、その蒸発物が冷却されて固体状で捕集されることで、当該目的物質を高純度で回収することができる。また、上記発明（発明1）のように、有機溶媒や酸等を用いない乾式処理により目的物質を分離し、回収することで、それらの廃液処理に要するエネルギーやコストが不要となるため、低エネルギー及び低コストでの目的物質の分離・回収が可能となる。さらに、固体状物の加熱面から目的物質を選択的に蒸発させることで、当該加熱面側における目的物質濃度が低下し、そのまま加熱を続けてもそれ以上の目的物質の回収を見込めないばかりか、他種物質が蒸発してしまい、捕集された目的物質の純度が低下してしまうおそれがあるが、上記発明（発明1）によれば、加熱中の固液共存物に温度勾配を付与することで、目的物質濃度の低下した加熱面側に向けて当該目的物質が拡散及び対流するため、目的物質を高純度で回収することができるとともに、目的物質の回収率を向上させることができる。

20

【0010】

なお、本発明において「固液共存物」とは、固体状物の一部が溶融（熔融）して液体と固体とが共存している状態の物を意味し、液体中に固体が分散した状態の物のほか、固体状物の一部が溶融（熔融）して液相と固相とに分離した状態の物も含むものとする。

30

【0011】

また、本発明において「他種物質が実質的に蒸発しない」とは、固体状物中の目的物質と他種物質との合計量に対する他種物質量（原子%）を100%としたときに、蒸発物中の目的物質と他種物質との合計量に対する他種物質量（原子%）が15%以下、好ましくは5%以下であることを意味するものとする。

【0012】

さらに、本発明において「他種物質」とは、固体状物中に含まれる目的物質以外の物質であって目的物質とは異なる種類の物質（成分）であって、固体状物を構成する物質（成分）のうち的主要な物質（成分）を意味するものである。例えば、本発明における固体状物がネオジム磁石等の希土類磁石である場合、ネオジム、ジスプロシウム等の希土類元素が目的物質であって、鉄やホウ素等が他種物質であるが、ネオジム磁石等に含まれ得る酸素（主に希土類酸化物や酸化鉄として含まれ得る酸素）は、他種物質には含まれないものとする。

40

【0014】

上記発明（発明1）においては、前記減圧加熱工程において、酸素分圧が 1.0×10^{-2} Pa以下の雰囲気中で前記固体状物の一の面側から加熱するのが好ましい（発明2）。

【0015】

上記発明（発明1, 2）においては、前記目的物質が、希土類元素であるのが好ましく（発明3）、前記固体状物が、前記目的物質としての希土類元素及び前記他種物質として

50

の鉄族元素を含有する使用済希土類焼結磁石であるのが好ましい（発明4）。

【0016】

上記発明（発明3、4）においては、前記固体状物の加熱面に析出してなる前記希土類元素の酸化物を回収する工程をさらに含むのが好ましい（発明5）。かかる発明（発明5）によれば、加熱後の固体状物の表面（加熱面）には、目的物質の拡散による偏析が起こり、目的物質の酸化物が析出するため、かかる目的物質の酸化物を回収することで、目的物質の回収率を向上させることができる。

【0017】

上記発明（発明5）においては、前記固体状物の加熱面に析出してなる前記希土類元素の酸化物をハロゲン化して、前記希土類元素のハロゲン化物を回収する工程をさらに含むのが好ましい（発明6）。かかる発明（発明6）によれば、希土類酸化物よりも希土類ハロゲン化物の方が所定温度における蒸気圧が高いため、希土類酸化物をハロゲン化することで、気体状の希土類ハロゲン化物として希土類元素を容易に回収することができる。

10

【0018】

上記発明（発明6）においては、前記希土類元素のハロゲン化物に脱ハロゲン化処理を施す脱ハロゲン化工程をさらに含み、前記脱ハロゲン化工程により得られたハロゲンを用いて前記希土類元素の酸化物をハロゲン化するのが好ましい（発明7）。かかる発明（発明7）によれば、ハロゲンを排出することのないクローズドシステムとして希土類元素を分離・回収することができる。

20

【0019】

上記発明（発明1～7）においては、前記目的物質の融点が、前記他種物質の融点よりも低く、前記減圧加熱工程における前記固液共存物中に含まれる液状物の温度が、前記目的物質の融点よりも高く、かつ前記他種物質の融点よりも低い状態において、前記固液共存物から液状物を回収する工程をさらに有するのが好ましい（発明8）。

【0020】

また、本発明は、少なくとも一種の目的物質と、他種物質とを含有する固体状物から、前記目的物質を固体状で分離・回収するシステムであって、減圧雰囲気下で前記固体状物を当該固体状物の一の面側から加熱することのできる加熱手段を有する減圧加熱炉と、前記固体状物から前記目的物質を選択的に蒸発させるように、かつ前記固体状物を固液共存物とし、当該固液共存物に少なくとも一方向の温度勾配を付与するように前記加熱手段を制御する制御部と、前記減圧加熱炉内に設けられ、前記固体状物から選択的に蒸発させた前記目的物質を捕集する捕集部材とを備えることを特徴とする分離・回収システムを提供する（発明9）。

30

【0022】

上記発明（発明9）においては、前記目的物質が、希土類元素であるのが好ましく（発明10）、前記固体状物が、前記目的物質としての希土類元素及び前記他種物質としての鉄族元素を含有する使用済希土類焼結磁石であるのが好ましい（発明11）。

【0023】

上記発明（発明10、11）においては、前記減圧加熱炉内で加熱された前記固体状物の加熱面側に析出した前記希土類元素の酸化物をハロゲン化するハロゲン化処理部をさらに備えるのが好ましく（発明12）、かかる発明（発明12）においては、前記ハロゲン化処理部によりハロゲン化された前記希土類元素を回収するハロゲン化物回収部をさらに備えるのが好ましく（発明13）、かかる発明（発明13）においては、前記ハロゲン化物回収部により回収された前記希土類元素のハロゲン化物を脱ハロゲン化処理する脱ハロゲン化処理部と、前記脱ハロゲン化処理部と前記ハロゲン化処理部とを連通する連通管とを備えるのが好ましい（発明14）。

40

【0024】

上記発明（発明9～14）においては、前記目的物質の融点が、前記他種物質の融点よりも低く、前記加熱手段による加熱により前記固体状物を固液共存物とし、当該固液共存物中に含まれる液状物の温度が、前記目的物質の融点よりも高く、かつ前記他種物質の融

50

点よりも低い状態において、前記固液共存物から液状物を回収する液状物回収手段をさらに有するのが好ましい（発明 15）。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、目的物質を含む製品等から当該目的物質を低エネルギー及び低コストで分離・回収する方法及び当該方法を実施するための分離・回収システムを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明の一実施形態に係る目的物質の分離・回収システムを示す構成及び処理フローを示す概略図である。

10

【図2】実施例における捕集板の表面に形成された皮膜の原子組成を示すグラフである。

【図3】実施例における加熱後に残存した希土類磁石の断面写真である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、本発明の一実施形態に係る目的物質の分離・回収方法について説明する。なお、本実施形態においては、目的物質としての希土類元素（ネオジウム（Nd）、ジスプロシウム（Dy）、プラセオジウム（Pr）、テルビウム（Tb）等）と他種物質としての鉄族元素（鉄等）とを含む希土類磁石（例えば、ネオジウム磁石等）から、希土類元素を分離し、回収する方法を例に挙げて説明するが、本発明はこの方法に限定されるものではなく、例えば、市中から回収したアルミスクラップより他種物質としてのアルミニウム（Al）よりも蒸気圧の高い目的物質（Mg、Zn等の添加物等）を分離し、回収する方法等が挙げられる。なお、本実施形態における希土類磁石には、市中から回収した各種製品（ハイブリッド車等のモータ、発電機、ボイスコイルモータ（VCM）等）に含まれる希土類磁石の他、希土類磁石の製造過程（磁石加工工程、研削工程等）にて発生する固形スクラップ、スラッジ（加工、研削屑等）等も含まれる。

20

【0028】

本実施形態に係る希土類元素の分離・回収方法は、減圧雰囲気下で固体状の希土類磁石の一面から加熱して希土類磁石中の希土類元素を選択的に蒸発させる減圧加熱工程と、減圧加熱工程により蒸発した希土類元素を固体状で捕集する捕集工程とを含む。

30

【0029】

まず、減圧雰囲気下で固体状の希土類磁石の一面から加熱して固液共存状態とする。すなわち、希土類磁石を局所的に加熱する。減圧雰囲気下で加熱することで、低エネルギーで希土類磁石から希土類元素を蒸発させることができる。このとき、減圧加熱工程における雰囲気酸素分圧が、 1.0×10^{-2} Pa 以下であるのが好ましく、 1.0×10^{-4} Pa 以下であるのがより好ましい。このような酸素分圧の雰囲気希土類磁石を加熱することで、希土類磁石から蒸発させた希土類元素の酸化を可能な限り抑制することができる。

【0030】

なお、減圧加熱工程における雰囲気酸素分圧を上記範囲に設定する方法としては、従来公知の方法を用いることができ、例えば、アルゴン、窒素等の乾燥不活性ガスで雰囲気中の酸素を置換する方法等が挙げられる。

40

【0031】

希土類磁石の一面から加熱する際に、希土類磁石の加熱面の表面温度が、希土類元素の蒸気圧が鉄族元素の蒸気圧よりも高くなるような温度であって、希土類元素は蒸発するが、鉄族元素は実質的に蒸発しない温度（200℃以下）になるようにする。このような条件で加熱することで、希土類元素を高純度で分離・回収することができる。

【0032】

また、希土類磁石の加熱面から当該加熱面の対向面に向けて当該希土類磁石に温度勾配を付与するように希土類磁石の一面側から加熱するのが好ましい。希土類磁石の加熱面から希土類元素を選択的に蒸発させることによって、当該加熱面の近傍における希土類元素

50

濃度が低減し、鉄族元素濃度が相対的に増大するため、そのまま加熱を継続すると鉄族元素の蒸発量が増大し、高純度での希土類元素の回収が困難となるおそれがある。しかしながら、希土類磁石に温度勾配を付与することによって、希土類元素濃度の低下した加熱面側に向けて希土類元素を拡散・対流させることができる。その結果、鉄族元素の実質的な蒸発を抑制しつつ、希土類元素を選択的に蒸発させることができ、高純度での希土類元素の回収が可能となる。

【0033】

なお、市中から回収された製品等に含まれる希土類磁石は、表面にめっき、塗料、接着剤等が付着していたり、着磁されたままの状態であったりするため、当該希土類磁石を減圧加熱工程に付する前に、所定の前処理工程に付することが好ましい。具体的には、前処理工程は、回収された希土類磁石をキュリー温度以上で加熱して脱磁（消磁）する工程、ショットブラスト等により希土類磁石の表面の付着物（めっき、塗料、接着剤等）を除去する工程、希土類磁石を所定の粒度に粉砕する工程等を含むのが好ましい。

10

【0034】

続いて、上記のようにして加熱された希土類磁石から蒸発した希土類元素を固体状で捕集する。具体的には、希土類磁石の上方や、必要に応じて側方にステンレス製の捕集板等を設置することで、希土類磁石から蒸発した希土類元素からなる薄膜を当該捕集板表面に成膜することができる。

【0035】

かかる捕集板表面の成膜物は、希土類元素の純度が高く、鉄族元素を実質的に含まないものであるため、当該成膜物を、例えば機械的に切削することにより、高純度の希土類元素を回収することができる。

20

【0036】

本実施形態における減圧加熱工程において、希土類磁石の一の面（上面）側から加熱して、加熱中の希土類磁石に加熱面から当該加熱面の対向面に向けて温度勾配を付与することで、加熱後の希土類磁石の表面（上面、加熱面）に希土類元素（希土類酸化物）が偏析する。そのため、本実施形態においては、希土類磁石の表面（上面、加熱面）に偏析した希土類酸化物を回収する工程をさらに含むのが好ましい。これにより、希土類元素の回収率をさらに向上させることができる。

【0037】

希土類酸化物を回収する方法として、例えば、加熱後の希土類磁石の表面（上面、加熱面）に析出した希土類酸化物層をスクレーパ等で切削する方法；希土類磁石の表面に析出した希土類酸化物をさらに加熱して蒸発させ、回収する方法；希土類酸化物をハロゲン化し、当該ハロゲン化物を回収する方法等が挙げられる。これらのうち、希土類酸化物層を切削する方法は、希土類磁石の表面（上面、加熱面）に析出する希土類酸化物層が極めて薄膜であると、切削処理が困難になるおそれがある。また、希土類酸化物を蒸発・回収する方法については、希土類酸化物は希土類元素単体等比べて所定温度における蒸気圧が極めて低いため、当該希土類酸化物を蒸発させるのも困難である。

30

【0038】

一方、希土類酸化物は、ハロゲンとの接触により、下記反応式（1）に示すようにハロゲン化されるものと考えられる。

40



【0039】

上記反応式（1）による反応に関するギブス自由エネルギー変化（ ΔG ）を、熱力学平衡計算ソフトウェア（FactSage, 研鑽力学研究センター社製）を用いて算出したところ、当該 ΔG は負の値を示した。この結果から、上記反応式（1）に示す反応は、希土類酸化物とハロゲンとの接触により自発的に進行するものと考えられる。

【0040】

そのため、希土類酸化物を、当該希土類酸化物よりも所定温度における蒸気圧の高いハロゲン化物とした上で、当該ハロゲン化物を回収する方法が好ましい。すなわち、本実施

50

形態に係る希土類元素の分離・回収方法は、加熱後の希土類磁石の表面（上面、加熱面）に析出した希土類酸化物をハロゲン化するハロゲン化工程と、希土類ハロゲン化物を回収するハロゲン化物回収工程とをさらに含むのが好ましい。

【0041】

ハロゲン化工程においては、例えば、希土類磁石の表面に析出した希土類酸化物にフッ素ガス等を、所定の温度条件下（1000～2000℃程度）及び所定の圧力条件下（酸素分圧：0.101325～101325Pa）で接触させることにより、希土類酸化物を気体状の希土類ハロゲン化物とすることができる。

【0042】

そして、ハロゲン化物回収工程において、この気体状の希土類ハロゲン化物をコールドトラップ等により冷却して回収する。

10

【0043】

本実施形態においては、このようにして回収された希土類ハロゲン化物から脱ハロゲン化する脱ハロゲン化工程をさらに含むのが好ましい。かかる脱ハロゲン化工程においては、例えば、希土類ハロゲン化物と金属カルシウムとを混合し、当該混合物に熱処理を施す方法（熱還元法）；希土類ハロゲン化物を溶融させて電解する方法（溶融電解法）等を用いることにより、希土類元素を得ることができる。

【0044】

なお、脱ハロゲン化工程において得られるハロゲン（フッ素ガス）、又は脱ハロゲン化工程において得られたハロゲン化カルシウムから所望の方法により単離されたハロゲン（フッ素ガス）を、ハロゲン化工程におけるハロゲン化剤として再利用するのが好ましい。これにより、ハロゲン化工程、ハロゲン化物回収工程及び脱ハロゲン化工程においてハロゲンのクロズドフローとして処理することができる。

20

【0045】

上述した本実施形態に係る希土類元素の分離・回収方法によれば、希土類磁石から希土類元素を選択的に蒸発させることにより、高純度で希土類元素を分離・回収することができる。しかも、加熱後の希土類磁石の表面（上面、加熱面）に析出する希土類元素の酸化物を回収することで、希土類元素の回収率をさらに向上させることができる。

【0046】

次に、上述した本実施形態に係る希土類元素の分離・回収方法を実施するためのシステムの一構成例について、図面を参照しながら説明する。図1は、本実施形態における希土類元素の分離・回収システムの構成及び処理フローを示す概略図である。

30

【0047】

図1に示すように、本実施形態における希土類元素の分離・回収システム1は、希土類元素を含有する希土類磁石RMを減圧雰囲気下で加熱し得る減圧加熱炉2と、減圧加熱炉2にて加熱後の希土類磁石RMにハロゲン化処理を施し得るハロゲン化処理部3と、ハロゲン化処理部3にハロゲン化剤を供給するハロゲン化剤供給部4と、ハロゲン化処理が施された希土類磁石から希土類元素ハロゲン化物を回収するハロゲン化物回収部5と、ハロゲン化物回収部5において回収された希土類元素ハロゲン化物に脱ハロゲン化処理を施し得る脱ハロゲン化処理部6と、脱ハロゲン化処理部6とハロゲン化処理部4とを連通する連通管7とを備える。

40

【0048】

減圧加熱炉2は、希土類磁石RMを保持するための試料ホルダ21と、試料ホルダ21に保持された希土類磁石RMの一の面（上面）から加熱し得る加熱手段22と、希土類磁石RMから蒸発した希土類元素を捕集する捕集板23とを有する。

【0049】

加熱手段22としては、希土類磁石RMの一の面（上面）から加熱し得るもの、すなわち希土類磁石RMを局所的に加熱し得るものであれば特に限定されるものではなく、例えば、電子線照射装置、真空アーク溶解炉、プラズマアーク溶解炉、高周波誘導加熱溶解炉等が挙げられ、特に照射スポット径を容易に調整し得る電子線照射装置が好適である。

50

【0050】

捕集板23は、本実施形態においては希土類磁石RMの上方に設けられてなる、略平板上のものであるが、捕集板23の形状は、希土類磁石RMから蒸発した希土類元素を捕集し得る限り特に制限されるものではない。

【0051】

また、本実施形態に係る希土類元素の分離・回収システム1は、加熱手段22を制御する制御部8を備える。この制御部8が加熱手段22を制御することで、希土類磁石RMの加熱面(上面)の表面温度を、希土類元素の蒸気圧が鉄族元素(Fe等)の蒸気圧よりも高くなる温度であって、希土類磁石RMから希土類元素を選択的に蒸発させるが、鉄族元素等を実質的に蒸発させることのない温度にすることができる。具体的には、制御部8は、加熱中の希土類磁石RMにその加熱面(上面)から下方に向けて温度勾配を付与するように、加熱手段22を制御する。例えば、加熱手段22として電子線ビーム加熱装置を用いる場合、制御部8は、当該電子線ビーム加熱装置に通電される電流値を制御して、希土類磁石RMの加熱面の表面温度を制御することができる。

10

【0052】

ハロゲン化処理部3は、希土類磁石の表面に偏析した希土類酸化物を希土類ハロゲン化物ガスとし得るような機能を有する装置であれば、その装置構成が限定されるものではない。このような装置としては、例えば、所望により粉碎した、表面に希土類酸化物が偏析してなる希土類磁石を内部に収容し、減圧加熱条件下でハロゲンガス(フッ素ガス)を通気することにより、希土類酸化物を気体状の希土類ハロゲン化物とし得る気相流通反応装置等が挙げられる。

20

【0053】

ハロゲン化物回収部5は、ハロゲン化処理部3からの希土類ハロゲン化物ガスを冷却して回収し得る機能を有する装置であれば、その装置構成が限定されるものではない。このような装置としては、例えば、希土類ハロゲン化物ガスを冷却して液体状又は固体状の希土類ハロゲン化物として捕集し得るコールドトラップ等が挙げられる。

【0054】

脱ハロゲン化処理部6は、ハロゲン化物回収部5にて回収(捕集)された希土類ハロゲン化物を脱ハロゲン化し得る機能を有する装置であれば、その装置構成が限定されるものではない。このような装置としては、例えば、希土類ハロゲン化物と金属カルシウムとの混合物を加熱することにより希土類ハロゲン化物を熱分解し得る熱分解装置、希土類ハロゲン化物を熔融電解させ得る熔融電解装置等が挙げられる。

30

【0055】

このような構成を有する分離・回収システム1において、所定の前処理が施された希土類磁石RMを試料ホルダ21に保持させ、加熱手段22により希土類磁石RMの上面を加熱する。このとき、制御部8により加熱手段22が制御されることで、希土類磁石RMから希土類元素が選択的に蒸発し、鉄族元素が実質的に蒸発しないことになる。そして、希土類磁石RMから蒸発した希土類元素は、捕集板23の表面に析出するため、当該捕集板23表面から希土類元素を回収することができる。

【0056】

また、減圧加熱炉2にて加熱された希土類磁石RMの加熱面には、希土類元素の酸化物が偏析するため、かかる希土類磁石RM表面の希土類酸化物をハロゲン化処理部3にて希土類ハロゲン化物とし、得られた希土類ハロゲン化物をハロゲン化物回収部5にて回収する。回収された希土類ハロゲン化物は、脱ハロゲン化処理部6にて脱ハロゲン化処理に付され、これにより希土類元素を回収することができる。一方、脱ハロゲン化処理部6にて得られたハロゲン(ハロゲンガス)は、連通管7を介してハロゲン化処理部3に供給され、ハロゲン化剤として用いられる。したがって、ハロゲン化処理部3、ハロゲン化物回収部5及び脱ハロゲン化処理部6を、ハロゲンが環境中へ排出されることのないクローズドシステムとして機能させることができる。

40

【0057】

50

以上説明した実施形態は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであって、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって、上記実施形態に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更や均等物をも含む趣旨である。

【0058】

上記実施形態においては、減圧加熱工程における加熱後の希土類磁石の表面に析出した希土類酸化物をハロゲン化し、得られた希土類ハロゲン化物から脱ハロゲン化することにより希土類元素を回収しているが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば、希土類ハロゲン化物から脱ハロゲン化しなくてもよい。例えば、希土類磁石から回収された希土類ハロゲン化物を、そのまま蛍光体等の原料として再利用してもよい。

【0059】

また、上記実施形態の減圧加熱工程において、希土類磁石の加熱面の温度を、希土類元素が選択的に蒸発し得る温度で所定の時間維持するように希土類磁石を加熱する加熱工程、及び加熱後の希土類磁石を冷却し、当該希土類磁石の加熱面の温度が、希土類磁石の固相部分から加熱面側に希土類元素が拡散し得る温度で所定の時間希土類磁石を保温する保温工程を複数回繰り返して行ってもよい。これにより、希土類磁石の加熱面側に希土類元素を拡散・対流させることができるため、希土類元素の蒸発による回収量を増大させることができる。

【0060】

さらに、上記実施形態においては、減圧加熱中の希土類磁石の熔融物（液状物）の温度が、希土類元素の融点以上、鉄族元素の融点未満であるときに、希土類磁石の熔融物（液状物）を回収する工程を有していてもよい。希土類元素の融点は鉄族元素の融点に比して低いことから、かかる熔融物（液状物）は希土類元素を高純度で含むものである。そのため、当該熔融物を回収することで、希土類元素の回収量（回収率）を増大させることが可能となる。かかる工程を実施すべく、上記実施形態における希土類元素の分離・回収システム1においては、減圧加熱炉2内又は減圧加熱炉2外に熔融物槽と、当該熔融物槽及び試料ホルダ21を連通する熔融物流出路とが設けられていてもよく、これにより、試料ホルダ21内で加熱された希土類磁石の熔融物（液状物）が熔融物流出路を通じて熔融物槽に取り出され得る。

【実施例】**【0061】**

以下、実施例等を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例等に何ら限定されるものではない。

【0062】

〔実施例1〕

市中より回収したネオジウム磁石をキュリー温度以上に加熱して消磁した後、表面を研磨して試料とした（厚さ：6mm，ネオジウム磁石0.1kg相当）。電子ビーム照射装置を有する真空加熱装置（ALD Vacuum Technologies社製，製品名：ELECTRON BEAM MELTING FURNACE）であって、坩堝の側方から上方に向けて立設したステンレス製の捕集板を折曲して、坩堝の上方にも捕集板が位置するように、捕集板を設けた真空加熱装置を用い、当該真空加熱装置内の坩堝に試料を収容し、真空加熱装置内の初期圧力条件を 3.0×10^{-2} Pa（酸素分圧： 6.3×10^{-3} Pa程度）として、15分間、電子ビーム照射装置から試料の上面に向けて電子ビームを照射した。なお、電子ビームへの出力電流を制御することで、試料の加熱面の温度を段階的に上昇させ（試料の加熱面の温度が1330℃で5分間、1470℃で5分間、1570℃で5分間加熱（1570℃（試料の加熱面の温度）におけるネオジウムの蒸気圧：11Pa、ジスプロシウムの蒸気圧： 1.3×10^2 Pa、鉄の蒸気圧：1.4Pa））、試料に加熱面から下方に向けて温度勾配を付与するように加熱した。

【0063】

そして、捕集板の表面に形成された皮膜の組成分析を、全自動走査型X線光電子分光分析装置（PHI社製，製品名：Quantera SXM）を用いて行った。結果を図2に示す。

10

20

30

40

50

【0064】

図2は、捕集板の表面に形成された皮膜の原子組成を示すグラフであり、縦軸が原子濃度、横軸が皮膜の膜厚を示し、グラフ中に記載された縦線の左側が皮膜表面を、右側が捕集板を表す。図2から明らかなように、捕集板の表面に形成された皮膜は、ネオジム酸化物とジスプロシウム酸化物とを含むが、鉄をほとんど含まないものであった。このことから、希土類元素を選択的に蒸発させ、鉄族元素を実質的に蒸発させないように試料を減圧下で加熱することで、希土類元素を高純度で回収可能であることが確認された。

【0065】

また、加熱後に残存した希土類磁石の断面写真を図3に示す。図3中、上方が加熱面である。図3から明らかなように、希土類磁石の加熱面に希土類酸化物が偏析していた。このことから、偏析した酸化物を回収することで、希土類元素の回収率のさらなる向上が可能であると確認された。

10

【産業上の利用可能性】

【0066】

本発明の分離・回収方法は、希土類磁石のリサイクル産業において有用である。

【符号の説明】

【0067】

- 1 … 分離・回収システム
- 2 … 減圧加熱炉
 - 2 2 … 加熱手段
 - 2 3 … 捕集板（捕集部材）
- 3 … ハロゲン化処理部
- 5 … ハロゲン化物回収部
- 6 … 脱ハロゲン化処理部
- 7 … 連通管
- 8 … 制御部

20

【図1】

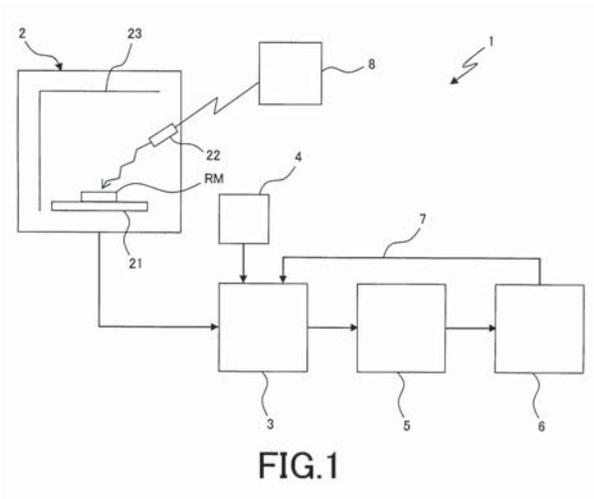
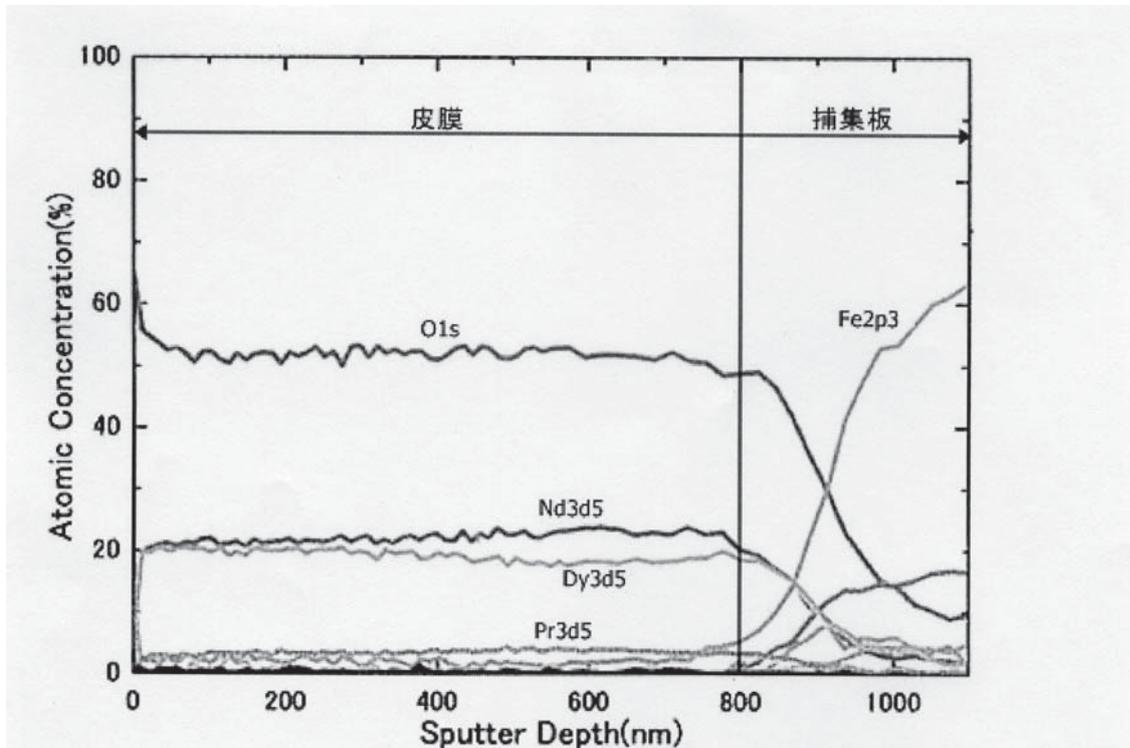
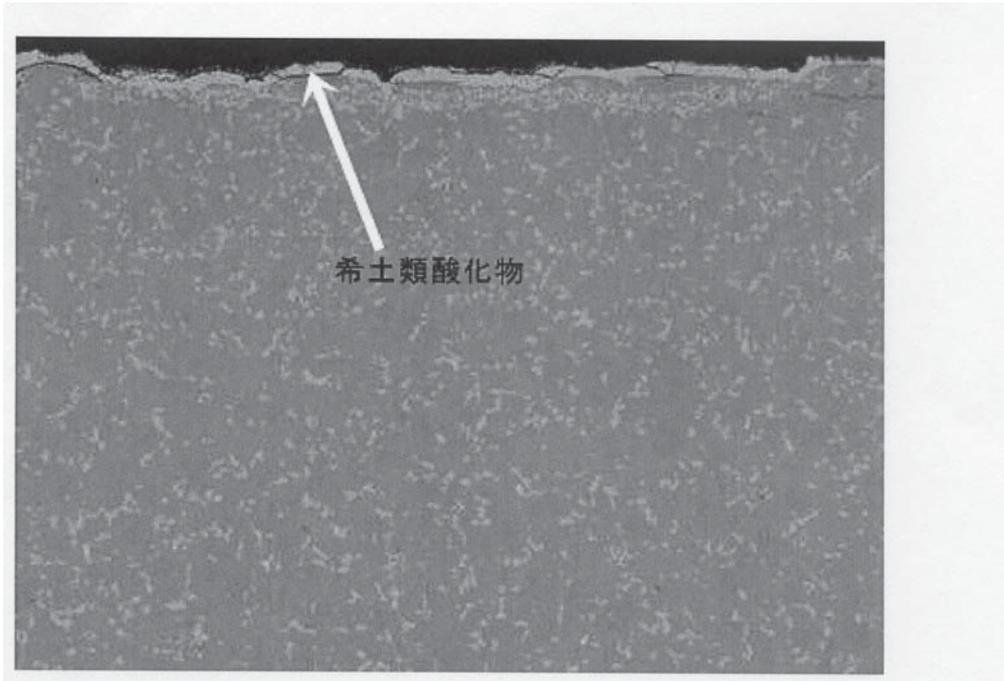


FIG.1

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 9 B 3/00 3 0 4 J

(74)代理人 100098006

弁理士 皿田 秀夫

(72)発明者 小木曾 良治

神奈川県横浜市神奈川区新浦島町一丁目1番地25 千代田アドバンスト・ソリューションズ株式会社内

(72)発明者 亀井 響子

神奈川県横浜市神奈川区新浦島町一丁目1番地25 千代田アドバンスト・ソリューションズ株式会社内

(72)発明者 伊東 真理子

神奈川県横浜市神奈川区新浦島町一丁目1番地25 千代田アドバンスト・ソリューションズ株式会社内

(72)発明者 阿部 哲也

茨城県那珂郡東海村白方白根二番地4 独立行政法人日本原子力研究開発機構東海研究開発センター原子力科学研究所内

(72)発明者 秦野 歳久

茨城県那珂郡東海村白方白根二番地4 独立行政法人日本原子力研究開発機構東海研究開発センター原子力科学研究所内

(72)発明者 平塚 一

茨城県那珂郡東海村白方白根二番地4 独立行政法人日本原子力研究開発機構東海研究開発センター原子力科学研究所内

審査官 越本 秀幸

(56)参考文献 特開2005-097648 (JP, A)
特開2003-073754 (JP, A)
特開2011-074408 (JP, A)
特開2012-041588 (JP, A)
国際公開第2012/137727 (WO, A1)
特開昭61-133331 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 2 B 7/00- 7/04

C 2 2 B 9/00- 9/22

C 2 2 B 59/00

B 0 9 B 3/00

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)