

ネオジム磁石リサイクルの 技術と化学ー現状と展望

Technology and chemistry on recycling of neodymium magnet –
current status and future

竹田 修
Osamu Takeda

東北大学 大学院工学研究科 金属フロンティア工学専攻(准教授)
Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University (Associate Professor)

KEYWORD ▶ ネオジム磁石 リサイクル 環境調和型プロセス

はじめに

01

希土類金属(Rare earth metals:REM)は蛍光材料やレーザー素子、水素吸蔵合金などに使用される。中でも永久磁石への応用は生産量・生産金額の観点から最大規模で、工業的に最も重要な用途である。しかし、その資源の供給構造は脆弱である。2010年には、尖閣諸島沖での漁船衝突事件に端を発し、中国は外交問題の対抗措置の一つとして希土類素材の輸出を一時停止し、供給障害が起きた。その結果、希土類の輸入価格は異常な高騰を見せた。2000～2020年代にかけての金属ネオジム(Nd)と金属ジスプロシウム(Dy)の輸入価格を図1^{1, 2)}に示す。2005年1月にはNdは約9ドル/kg、Dyは約50ドル/kgであったが、

2011年7月にはNdが約470ドル/kg、Dyが約3700ドル/kgまで上昇した。その後、米モリコプ社や豪ライナス社など、中国以外から輸入が開始されたことによる供給増加や、省資源化技術・代替材料開発の進展によって価格は徐々に低下した。ただし、2023年3月時点でNdは約122ドル/kg、Dyは約441ドル/kgであり、2005年1月時点と比較すると10倍前後の水準にある。2011年の供給障害の日本における衝撃は非常に大きかったが、潜在的なリスクが顕在化しただけとも言える。

供給障害の発生後、日本の企業は資源の調達先を多様化させ、使用量を低減させることで、一見、供給問題は落ち着いたかに見える。しかし、耐熱性が高い高性能磁石に不可欠なDyなどの重希土類については、現在でも中国やベトナムなど、少数の国にしか有力な鉱床が存在しない。また、資源価格の乱高下のため

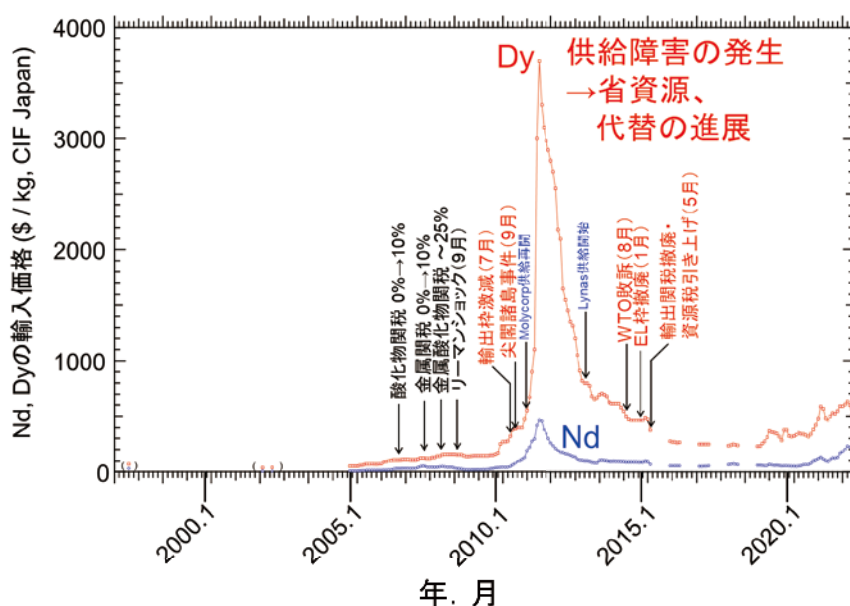


図1 NdとDyの輸入価格の推移^{1, 2)}

に鉱山会社の収益が悪化、破産するなど、供給網の乱れは頻発している。省資源・代替のための材料開発は、現在も重要な課題であり、また、リサイクル技術の開発は、資源政策の観点から益々重要になっている。

本稿では、希土類金属含有製品の代表格であるネオジウム(Nd)－鉄(Fe)－ボロン(B)系焼結磁石(Nd磁石)のリサイクル技術の研究開発について、現状と展望を述べる。

Nd磁石の製造と廃棄物

02

Nd磁石のリサイクルを考える上では、資源の供給構造^{3, 4)}や希土類金属の製錬法^{5, 6)}を理解することが重要であるが、各所で解説があるのでここでは割愛する。

Nd磁石は、希土類金属含有製品の中で最大の産業規模を有し、工業的に重要なデバイスである。Nd磁石は、1983年に佐川

眞人氏らによって開発されて以来⁷⁾、市場に急速普及した。特に、1997年のハイブリッド自動車の生産開始から、Nd磁石の製造量は急増した。本稿では希土類含有廃棄物の代表例としてNd磁石のリサイクルについて取り上げる。Nd磁石の製造と廃棄物、リサイクルの詳細については、著者らの解説^{3, 4)}だけでなく、優れた解説⁸⁾、成書⁹⁾があるので、そちらも参照されたい。希土類含有廃棄物全体のリサイクル法については解説^{10, 11)}を参照されたい。

Nd磁石の製造のために、現在、日本ではNdなどの希土類金属や希土類合金を中国から輸入し、磁石原料として用いている。それを、Fe、Bなどと混合、熔融・ casting、磁石合金を製造する。磁石メーカーにおいて合金を粉砕して粉末冶金法により磁石焼結体を製造する。

磁石製造工程では、発生源や汚染状態の異なる様々な廃棄物が発生する。例えば、焼結体を切削加工する際に生じる切削屑(スラッジ)など、酸素や炭素による汚染が深刻な廃棄物や、形状検査で規格外となった焼結体スクラップなど、酸素などの汚染

表1 希土類磁石を含む希土類金属のリサイクル方法(一例)³⁾

大分類	中分類	小分類	検討例
1. 素材再生法	湿式法	①フッ化物沈殿法	Lymanら(1993)
		②シュウ酸塩沈殿法	三徳(1987), 住友金属鉱山(1993)
		③硫酸塩晶析分離法	佐藤ら(1997)
		④硝酸塩沈殿法	
		⑤選択浸出法	小山ら(2009) ¹²⁾
	乾式法	⑥化学気相輸送	Adachiら(1992) ¹³⁾ ; Miuraら(2008) ¹⁴⁾
		⑦選択還元蒸留法	Udaら(2000) ¹⁵⁾
		⑧選択塩化法	Uda(2002) ¹⁶⁾ ; Itohら(2009) ¹⁷⁾ ; Mochizukiら(2013) ¹⁸⁾
		⑨熔融塩抽出法	白山, 岡部(2008) ¹⁹⁾ ; Huaら(2014); Abbasalizadehら(2017)
		⑩熔融金属抽出法	Xuら(2000) ²⁰⁾ ; Okabeら(2003) ²¹⁾ ; Chaeら(2014); Mooreら(2015); Akaoliら(2017)
		⑪電気化学的抽出法	Konishiら(2001); 大石ら(2010) ²²⁾ ; Kamimotoら(2017)
		⑫スラグ抽出法	Saitoら(2003); Nakamotoら(2012); 関本ら(2014); 星ら(2014); Abrahamiら(2015); Bianら(2016); Maroufiら(2017)
2. 合金再生法	電解再生法	①電解再生	信越化学工業(2002)
	溶解再生法	②フラックス溶解法	住友モリコープ(1996); 廣田ら(2001); 信越化学工業(2002); Takedaら(2014) ²³⁾
		③電子ビーム溶解法	
		④ゾーンメルティング法	
	脱酸法	⑤水素/Ca還元・脱酸	Asabeら(2001) ²⁴⁾
		⑥Ca・ハライドフラックス脱酸法	Okabeら(2001)
		⑦電気化学的脱酸法	Okabeら(1998)
3. 磁石再生法		①合金再生法	Kimら(2004); Zakotnik(2009); Liら(2014) ²⁵⁾
		②カスケード利用	Machidaら(2003); Itohら(2008) ²⁶⁾ ; Gutfleischら(2013) ²⁷⁾ ; Sheridan(2014) ²⁸⁾

が少ない廃棄物がある。合金原料から最終製品までの歩留まりは低く、6〜7割とされ、大量の廃棄物が発生している。しかし、工程内で発生した廃棄物は高い回収率でリサイクルされている。

一方、市中スクラップからNd磁石は、ほとんど回収されていない。製品からの希土類のリサイクルが進まない主な理由はコストの問題である。しかし、世界的にカーボンニュートラルへの動きが加速している中、ハイブリッド自動車や電気自動車、風力発電機などが急速に普及しており、大型モーター由来の磁石廃棄物が大量に発生するのは間近である。したがって、磁石廃棄物を効率よく回収する社会システム、リサイクル技術の開発が急がれる。

属合金として再生するものである(図2 (b))。

現在、工業的に行われているのは廃棄物を全量、鉱酸で溶解し鉱石処理の過程に戻す湿式法である。固形スクラップやスラッジは、粉碎、焙焼などを経て、酸で溶解させ、鉄を沈殿分離する。得られた溶液から溶媒抽出で希土類を相互分離する。シュウ酸塩を経て酸化物を得るか、フッ酸(HF)を加えフッ化物を得る。それを、熔融塩電解工程に送り、希土類金属を得る。湿式法は、高濃度不純物の除去や希土類の相互分離が確実にできる。しかし、金属状態の希土類だけでなく主成分の鉄も溶解するため、多量の廃液が生成する問題がある。また、天然鉱石原料と一緒に電解するため、再生に要するエネルギー消費が大きい。その結果、現状では、中国など、環境規制が緩くエネルギーコストが低い国外でリサイクルが実施されている。

Nd磁石のリサイクルの現状

03

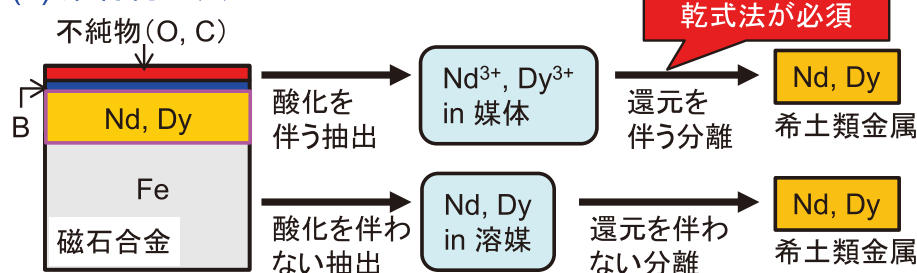
Nd磁石のリサイクル技術の分類を表1^{3, 12-28)}に示す。これらは、(1)希土類製錬の上工程に原料として戻す「素材再生法」、(2)磁石合金の原料へ再生する「合金再生法」、さらに(3)磁気材料としてそのまま利用する「磁石再生法」に大別される。素材再生法は、希土類金属を種々の方法で抽出し、希土類純金属、あるいは希土類金属合金として再生するものである(図2 (a))。また、合金再生法は、不純物の酸素や炭素を除去して精製された希土類金

Nd磁石の乾式リサイクル技術の研究開発

04

Nd磁石のリサイクル技術の研究開発は、初期は特に日本で進展した。現在は、世界中で研究が展開されている。その中で、著者の専門である乾式リサイクル(水溶液を用いない、高温での化学反応によるリサイクル法)の分野で重要かつ代表的な研究について述べる。

(a) 素材再生法



(b) 合金再生法

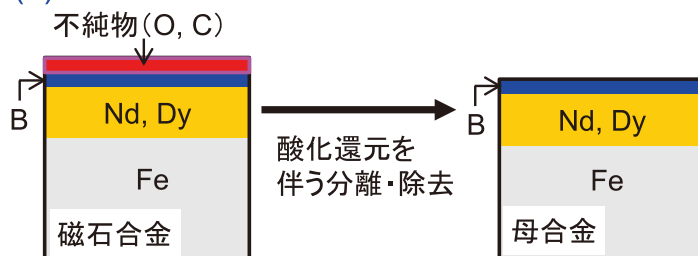
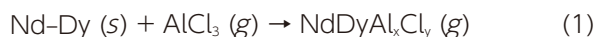


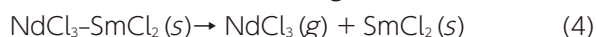
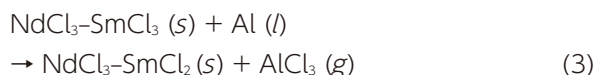
図2 ネオジム磁石の乾式リサイクルにおける(a) 素材再生法と(b) 合金再生法の概略

Adachiらは、化学気相輸送法と名付けられた新しい分離・回収法を開発した(表1の1-⑥)¹³⁾。この方法では、まずNd磁石合金スクラップに塩化アルミニウム(AlCl_3)の蒸気を高温で作用させ、希土類を含む蒸気圧の高い錯体を合成する(式1)。その後、それぞれの錯体の蒸気圧の差を利用して各成分を分離・回収する(式2)。



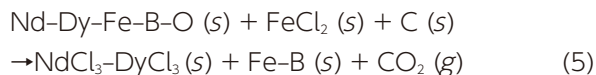
希土類化合物は化学的性質が非常に似ているため相互分離が容易でない。本法は、比較的単純な方法で相互分離能を向上させた意味で画期的である。

Udaらは、希土類の塩化物やヨウ化物の酸化数の違いによる蒸気圧の差を利用する選択還元蒸留法を開発した(表1の1-⑦)¹⁵⁾。この方法では、塩化ネオジム(NdCl_3)と塩化サマリウム(SmCl_3)の希土類ハライド混合物に還元剤としてアルミニウム(Al)を作用させ、 SmCl_3 を選択的に還元する(式3)。その後、それぞれの成分の蒸気圧の差を利用して分離・回収する(式4)。



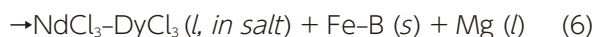
蒸気圧の差を上手く利用する点は化学気相輸送法と同じであるが、希土類ハライドの蒸気圧が2価(RECl_2)と3価(RECl_3)で大きく異なることに着目し、分離効率を飛躍的に高めた点で革新的である。希土類金属の相互分離に対して、工業的に実施されている溶媒抽出法では数十から数百段のプロセスが必要である。一方で、本法を用いると1～数段のプロセスで効率よく希土類の相互分離ができる可能性が示されている。

Udaは、塩化鉄(FeCl_2)を塩化剤として利用し、高温の炭素共存下で磁石スラッジ中の希土類を選択的に塩化して分離・回収する選択塩化法を考案した(表1の1-⑧、式5)¹⁶⁾。



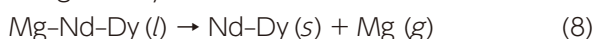
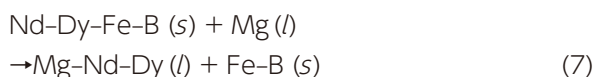
本法は、原理的には水と炭素のみが消費される塩素循環型のリサイクルプロセスの構築が可能と主張されている¹⁶⁾。さらに、副生成物は CO_2 、 H_2 、鉄合金であり人体に無害である。希土類塩化物を酸化して得られる希土類酸化物は、酸化物電解の原料として利用できる。

白山らは、Nd磁石を塩化マグネシウム(MgCl_2)やヨウ化亜鉛(ZnI_2)などのハライド系溶融塩に浸漬することで、希土類金属を選択的に塩化あるいはヨウ化して溶融塩中に浸出・分離する溶融塩抽出法を提案した(表1の1-⑨、式6)¹⁹⁾。



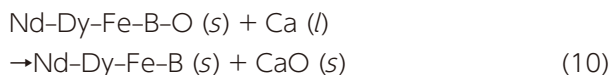
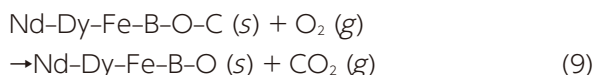
本プロセスは反応生成物が希土類金属のハライドであるため、各化合物の蒸気圧の差を利用して希土類化合物と抽出媒体の分離だけでなく、希土類化合物同士の分離も可能である。また、多量かつ複雑形状のスクラップの処理にも適しているため、電動車用モーターのリサイクルへ応用できる可能性がある。

Xuら²⁰⁾、Okabeら²¹⁾はNd磁石を溶融マグネシウム(Mg)や溶融銀(Ag)に浸漬することで、金属Ndを酸化させずに抽出する溶融金属抽出法を開発した(表1の1-⑩、式7)。



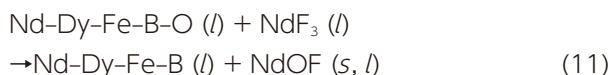
この方法は、抽出剤である Mg や Ag についてもスクラップ材を利用できることが特筆すべき点である。Nd磁石や Mg などのスクラップ同士をうまく組み合わせることにより、有価な希土類金属を効率よく分離・回収する新技術の開発は今後の発展が期待される。

Asabeら²⁴⁾は、Nd磁石スラッジを酸化脱炭(式9)した後、金属カルシウム(Ca)で還元・脱炭(式10)する方法を提案している(表1の2-⑤)。



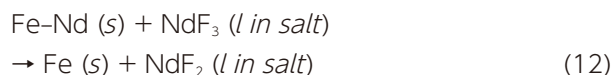
一般的にスラッジから炭素のみを除去することは容易でないため、本法は工業的な実効性が高いと考えられる。

Takedaら²³⁾は、廃Nd磁石合金を溶融フッ化物に浸漬させ、含有希土類酸化物を酸化フッ化物として除去する方法を検討している(表1の2-②、式11)。



酸化物を除去して精製された合金は、磁石の母合金として利用する。また、フッ化物に抽出された希土類酸化物は、溶融塩電解により希土類金属として再生する。本法は、比較的単純であり、磁石合金を酸化させずに再生するためエネルギー消費が少なく、工業的な実行性が高い。廃棄物を製錬工程の上工程へ戻さない、循環経路の短いリサイクル法として今後の発展が期待される。

Yangら²⁹⁾は、溶融塩化物中でネオジムが3価のイオン(Nd^{3+})だけでなく2価のイオン(Nd^{2+})も形成することを利用して、 Fe-Nd 合金からNdを抽出する方法を検討した(式12)。



さらに、生成したNdF₂が不均化反応(式13)を起こすことを利用して、金属ネオジウムを回収するプロセスを提案している。



生成するネオジウムが微粉末なため、酸化を避けた回収が容易でないようだが、ネオジウムイオンの性質を巧みに利用した方法として注目される。

上述した研究は、あくまで実験室規模の研究であり、現実のリサイクルは、湿式法を主体としている。しかし、日本のように環境規制が厳しく廃液を極力排出しないプロセスが必要な場合や、社会システムが上手く利用でき、まとまった量の均一なスクラップが多量に手に入る場合は、本稿で紹介したような乾式法が優位になる可能性がある。

おわりに

05

日本人によるNd磁石の発明と産業化は、日本における希土類金属素材関連産業の飛躍的な発展を導いた。しかし、近年、原料コストや環境コストなどの経済的な理由から希土類金属やその合金の生産拠点は中国に移っている。希土類資源の多くを中国に依存し、輸入素材からハイテク製品を製造して世界各地に輸出している日本にとって、希土類の資源セキュリティの強化は継続課題であった。さらに、世界的なカーボンニュートラルへの動きによって、希土類金属のリサイクルは資源・環境政策の観点から益々重要な課題になっている。基礎から応用に至る広い分野で、今後一層の研究開発の進展が望まれる。

参考文献

1. 白山栄, 岡部徹. レアアースの現状とリサイクル技術 (特集 自動車を取巻く資源・エネルギー問題). 自動車技術. 2011, 65, 11, 87-94.
2. 工業レアメタル Annual Review. No. 139, アルム出版社, 2023, 34-36 他.
3. 竹田修, 岡部徹. 希土類供給の現状と課題 (特集 自動車の電動化・電子化を支える磁性材料; 資源問題). 工業材料, 2018, 66, 8, 58-63.
4. O. Takeda and T. H. Okabe. Current Status on Resource and Recycling Technology for Rare Earths. Metall. Mater. Trans. E. 2014, 1A, 160-173.
5. 竹田修, 中村英次, 佐藤譲. レアメタル便覧 Vol. I, 丸善出版, 2011, 217-230.
6. O. Takeda, T. Uda and T. H. Okabe. Treatise on Process Metallurgy. Vol. 3, Elsevier Inc., 2014, 995-1069.
7. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and M. Matsuura. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited). J. Appl. Phys. 1984, 55, 6, 2083-2087.
8. 町田憲一. 希土類磁石材料のエコマテリアル化. 金属. 2004, 74, 4, 45-51.
9. 中村英次. レアメタルの代替材料とリサイクル. シーエムシー出版, 2006, 296-304.
10. M. Tanaka, T. Oki, K. Koyama, H. Narita, and T. Oishi. Recycling of Rare Earths from Scrap. Handb. Phys. Chem. Rare Earths, 2013, 43, 159-211.
11. K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain, T. V. Gerven, Y. Yang, A. Walton and M. Buchert. Recycling of rare earths: a critical review. J. Clean. Prod. 2013, 51, 1-22.
12. 小山和也, 北島明子, 田中幹也. ネオジウム磁石からの希土類元素の選択抽出. 希土類. 2009, 54, 36-37.
13. G. Adachi, K. Murase, K. Shinozaki and K. Machida. Mutual separation characteristics for lanthanoid elements via gas phase complexes with alkaline chlorides. Chem. Lett. 1992, 21, 4, 511-514.
14. K. Miura, M. Itoh, and K. Machida. Extraction and recovery characteristics of Fe element from Nd-Fe-B sintered magnet powder scrap by carbonylation. J. Alloys Compd. 2008, 466, 228-232.
15. T. Uda, K. T. Jacob and M. Hirasawa. Technique for enhanced rare earth separation. Science. 2000, 289, 5488, 2326-2329.
16. T. Uda. Recovery of rare earths from magnet sludge by FeCl₂. Mater. Trans. 2002, 43, 1, 55-62.
17. M. Itoh, K. Miura and K. Machida. Novel rare earth recovery process on Nd-Fe-B magnet scrap by selective chlorination using NH₄Cl. J. Alloys Compd. 2009, 477, 484-487.
18. Y. Mochizuki, N. Tsubouchi and K. Sugawara. Selective Recovery of Rare Earth Elements from Dy containing NdFeB Magnets by Chlorination. ACS Sustain. Chem. Eng. 2013, 1, 655-662.
19. 白山栄, 岡部徹. 資源・素材学会平成20年度春季大会講演集 (2) 素材編 (東京, 2008-3-27/28, 資源・素材学会), 69-70.
20. Y. Xu, L. S. Chumbley and F. C. Laabs. Liquid metal extraction of Nd from NdFeB magnet scrap. J. Mater. Res. 2000, 15, 11, 2296-2304.
21. T. H. Okabe, O. Takeda, K. Fukuda and Y. Umetsu. Direct extraction and recovery of neodymium metal from magnet scrap. Mater. Trans. 2003, 44, 4, 798-801.
22. 大石哲雄, 小西和, 野平俊之, 田中幹也, 碓井建夫. 溶融塩電解と合金隔膜を用いた希土類金属の分離回収プロセス. 化学工学論文集. 2010, 36, 299-303.
23. O. Takeda, K. Nakano and Y. Sato. Recycling of rare earth magnet waste by removing rare earth oxide with molten fluoride. Mater. Trans. 2014, 55, 2, 334-341.
24. K. Asabe, A. Saguchi, W. Takahashi, R. O. Suzuki and K. Ono. Recycling of rare earth magnet scraps: Part I carbon removal by high temperature oxidation. Mater. Trans. 2001, 42, 12, 2487-2491.
25. C. Li, W. Liu, M. Yue, Y. Liu, D. Zhang and T. Zuo. Waste Nd-Fe-B Sintered Magnet Recycling by Doping With Rare Earth Rich Alloys. IEEE Trans. Magn. 2014, 50, 2105403.
26. M. Itoh, K. Nishiyama, F. Shogano, T. Murota, K. Yamamoto, M. Sasada and K. Machida. Recycle of rare earth sintered magnet powder scraps as electromagnetic wave absorbers in gigahertz

- range. *J. Alloys Compd.* 2008, 451, 507-509.
27. O. Gutfleisch, K. Güth, T. G. Woodcock and L. Schultz. Recycling used Nd-Fe-B sintered magnets via a hydrogen-based route to produce anisotropic, resin bonded magnets. *Adv. Energ. Mater.* 2013, 3, 2, 151-155.
28. R. S. Sheridan, A. J. Williams, I. R. Harris and A. Walton, Improved HDDR processing route for production of anisotropic powder from sintered NdFeB type magnets. *J. Magn. Magn. Mater.* 2014, 350, 114-118.
29. Y. Yang, Y. Qin, T. Wang, Y. Zhang, T. Shi, J. Li, H. Xu, Z. Xia, H. Sun and Z. Zhao. Separation of neodymium from FeNd alloy and the preparation of porous iron alloy by chemical dealloying in molten chlorides: Application to the recovery of NdFeB wastes. *Sep. Pure. Tech.* 2023, 311, 123185.