

環境研究総合推進費補助金  
循環型社会形成推進研究事業  
総合研究報告書

廃ネオジム磁石からのレアアースのリサイクルシステムの開発  
(3K143008)

平成 26 年度～平成 28 年度

Development of Recycle System of Rare Earths from Neodymium Magnet Scrap

平成 29 年 5 月

公立大学法人北九州市立大学 吉塚 和治

廃ネオジム磁石からのレアアースのリサイクルシステムの開発  
(3K143008)

|                   |              |
|-------------------|--------------|
| I. 成果の概要          | ・・・・・・・・・・ i |
| 1. はじめに (研究背景等)   |              |
| 2. 研究目的           |              |
| 3. 研究方法           |              |
| 4. 結果及び考察         |              |
| 5. 本研究により得られた主な成果 |              |
| 6. 研究成果の主な発表状況    |              |
| 7. 研究者略歴          |              |
| II. 成果の詳細<br>要旨   | ・・・・・・・・・・ 1 |
| 1. はじめに           | ・・・・・・・・・・ 1 |
| 2. 研究目的           | ・・・・・・・・・・ 3 |
| 3. 研究方法           | ・・・・・・・・・・ 3 |
| 4. 結果及び考察         | ・・・・・・・・・・ 4 |
| 5. 本研究により得られた成果   | ・・・・・・・・ 3 6 |
| 6. 国際共同研究等の状況     | ・・・・・・・・ 3 6 |
| 7. 研究成果の発表状況      | ・・・・・・・・ 3 6 |
| 8. 引用文献           | ・・・・・・・・ 3 7 |
| 研究概要図             | ・・・・・・・・ 3 8 |
| 英文概要              | ・・・・・・・・ 3 9 |
| データ集              | ・・・・・・・・ 4 0 |



**補助事業名** 環境研究総合推進費補助金循環型社会形成推進研究事業（平成 26 年度～平成 28 年度）

**所管** 環境省

**研究課題名** 廃ネオジム磁石からのレアアースのリサイクルシステムの開発

**課題番号** 3K143008

**研究代表者名** 吉塚和治（公立大学法人北九州市立大学）

**国庫補助金** 36,098,000 円（うち平成 28 年度：7,798,000 円）

**研究期間** 平成 26 年 5 月 30 日～平成 29 年 3 月 31 日

**本研究のキーワード** 廃ネオジム磁石、ディスプロシウム、ネオジム、吸着、浸出

**研究分担者** 西浜章平（公立大学法人北九州市立大学）

## 研究概要

### 1. はじめに（研究背景等）

近年の中国によるレアアースの輸出税の引き上げや輸出許可量の削減に伴い、我が国ではレアアース代替材料やレアアースのリサイクルプロセスに関する技術開発に加え、中国以外の国にある鉱山からの新規採掘あるいは採掘再開により対応を行ってきた。しかし、中国以外のレアアース鉱山は、軽希土類が主体であり、中・重希土類については中国依存からの脱却は困難である。したがって、リサイクルのさらなる推進による国内資源の循環利用は、我が国においてレアアース資源の戦略的確保のための必須課題である。

ネオジム磁石は、電気自動車やハイブリッド車の駆動モーターやエアコンや冷蔵庫等のコンプレッサーのモーター等に使用されており、レアアースのリサイクル対象として極めて有望であるが、一部の事業所において工程スクラップを元素単体までリサイクルする事業が開始されたばかりである。これは、経済性が成立したリサイクルシステムが開発されていないことに起因する。

湿式精錬法により、廃棄物から有価金属を分離回収する場合、有価金属を浸出した後に、沈殿法により共雑金属を除去してから、溶媒抽出法やイオン交換法などの分離精製プロセスを適用する一連のシステムを採用することが多い。しかし、このシステムでは、

- ① 浸出プロセスにおいては、強酸や強アルカリを使用する必要がある
- ② 沈殿プロセスにおいては、目的とする金属が共沈するため回収率が低下する
- ③ 溶媒抽出プロセスにおいては、事業所の規模によっては設置場所やコストの面から採用できない
- ④ イオン交換プロセスにおいては、分離材料自体の分離性能が低い

などの問題点が指摘されており、これらの課題解決が望まれている。

### 2. 研究開発目的

以上の背景から、本研究では、廃ネオジム磁石からレアアースであるネオジムとディスプロシウムを分離回収するリサイクルシステムの開発を目的として、（１）磁石を粉碎した微粉末からのレアアースの選択的浸出技術、および、（２）浸出溶液からのレアアースの分離回収技術の開発を行う。

ネオジム磁石のスクラップには、工程スクラップ（工程くず）および市中スクラップ（廃棄物）があるが、市場スクラップでは製品の種類によって組成が大きく異なるため、本研究事業では、まず、工程スクラップを対象としたリサイクルシステムを開発した後に、市中スクラップへの発展拡張を行っていく研究開発を３年間で実施する。

#### （１）レアアースを 90 %以上の効率で選択的に浸出する技術



ネオジム磁石中には、各種のレアアースに加えて、夾雑物である鉄が大量に含有されている。そこで、鉄の浸出を抑制しながら、レアアースを高効率に浸出する手法について研究を行う。加えて、浸出液中に含まれる鉄を分離除去する手法についても研究を行う。

## (2) 浸出された溶液中からレアアースを 99 %以上の純度で分離回収する技術

上記の浸出液中からレアアースを単体元素まで分離する技術開発を行う。具体的には、申請者らがこれまでに開発してきた抽出剤含浸型吸着剤（SIR）をカラム法へ適用し、先端分離法および溶離分離法を駆使して分離精製を行う技術を開発する。加えて、繰り返し実験による吸着分離剤の耐久性の評価を行う。

## 3. 研究方法

本課題においては、上記の研究目的を達成するために、以下の項目について研究開発を行った。

### 1) 廃ネオジム磁石の粉碎と組成分析

- ① 市中スクラップ（MRI 用、冷蔵庫のコンプレッサー用、プリウスのローター用）の粉碎方法の開発
- ② 工程スクラップならびに市中スクラップの組成分析

### 2) レアアースを 90 %以上の効率で選択的に浸出する技術

- ① 工程スクラップおよび市中スクラップからのバッチ法によるレアアースの浸出技術開発
- ② 流動層型浸出装置の開発と、バッチ法で最適化した条件に基づいた流動層型浸出手法の開発
- ③ 沈殿法を用いた、浸出液中からのレアアースと鉄の粗分離手法の開発

### 3) 浸出された溶液中からレアアースを 99 %以上の純度で分離回収する技術

- ① コーティング型抽出剤含浸樹脂の調製と、Nd/Dy の二成分溶液を用いた吸着性能の評価
- ② 実浸出液からレアアースと鉄を粗分離した沈殿物を再溶解した液からのカラム吸着法による Dy の分離回収技術開発
- ③ 実再溶解液から Dy 分離後の溶液からの Nd の分離回収技術開発
- ④ Dy および Nd の溶離液からレアアース酸化物として回収する技術開発

## 4. 結果及び考察

### (1) 廃ネオジム磁石の粉碎と組成分析

核磁気共鳴画像装置（MRI）、冷蔵庫のコンプレッサー、プリウスのローターに使用されていた廃ネオジム磁石を入手し、粉碎を行った後、全浸出を行った。

- ① ハンマー・打撃棒による打撃粉碎により粒子径 3 mm 以下まで粉碎
- ② 全容積 3 L のアルミナ製ポットに粉碎した廃磁石粉 410 g、水 410 g、ジルコニアボール 4 kg を入れ 15 時間粉碎

により、100  $\mu\text{m}$  以下程度の微粒子へと粉碎可能であった。また、粉碎した廃ネオジム磁石の組成分析の結果を表 1 に示す。MRI 用ネオジム磁石と比較して、コンプレッサー用ネオジム磁石はニッケルメッキに起因するニッケルの浸出量が高い。加えて、磁石の耐熱性が必要とされるため、ディスポロシウムの浸出量が極めて高いことが明らかとなった。また、プリウスのローター用ネオジム磁石においても、耐熱性のため、ディスポロシウムの浸出量が高かった。

表 1 廃ネオジム磁石粉末の全浸出結果<sup>†</sup>

| 金属      | B    | Fe  | Pr   | Nd  | Sm   | Dy   | Ni   |
|---------|------|-----|------|-----|------|------|------|
| MRI     | 10.4 | 621 | 68.8 | 194 | 7.65 | 10.6 | 4.69 |
| コンプレッサー | 8.24 | 632 | 62.1 | 135 | 5.98 | 89.3 | 26.7 |
| プリウス    | 9.78 | 673 | 65.3 | 197 | 7.77 | 52.8 | 7.27 |

<sup>†</sup>単位: mg/g

### (2) レアアースを 90 %以上の効率で選択的に浸出する技術

ネオジム磁石からレアアースを 90%以上の効率で浸出するプロセスについて研究した結果、磁石粉においては、過硫酸ナトリウムを添加しない 0.1 mol/L 硫酸を用い、0.1 g/100 mL、25℃、1 時間で浸出する条件、スラッジにおいては、過硫酸ナトリウムを重量比 1 で添加した 0.1 mol/L 硫酸を用い、0.1 g/100 mL、80℃、24 時間浸



出する条件が最適であることが示された。最適条件によっても、Fe が大量に浸出しており、レアアースと鉄の分離が必要であることが示された。

最適条件で浸出した浸出液にシュウ酸ナトリウムをレアアースの 2 倍当量加え、レアアースのみの沈殿分離を試みた結果、 $\text{pH} = 0.75$  程度において、Fe のほぼ全量を溶液中に残存させながら、レアアースを沈殿分離可能であることが示された。

### (3) 浸出された溶液中からレアアースを 99 %以上の純度で分離回収する技術

プリウスのローターからの浸出液からシュウ酸塩沈殿により Fe とレアアースを粗分離した沈殿物を溶解した溶液からの Dy の分離回収について検討した。シュウ酸塩沈殿を  $400^{\circ}\text{C}$  で焼成したものを  $0.1 \text{ mol/L}$  硝酸で溶解した溶解液からのディスプロシウム（Dy）の分離回収について、コーティング型抽出剤含浸樹脂を充填したカラム吸着法により検討した。吸着-スクラビング-溶離を行った際の、破過曲線および溶離曲線を図 1 に示す。溶離液中のディスプロシウムの純度は 99 %を達成した。また回収率は 95.6 %となった。

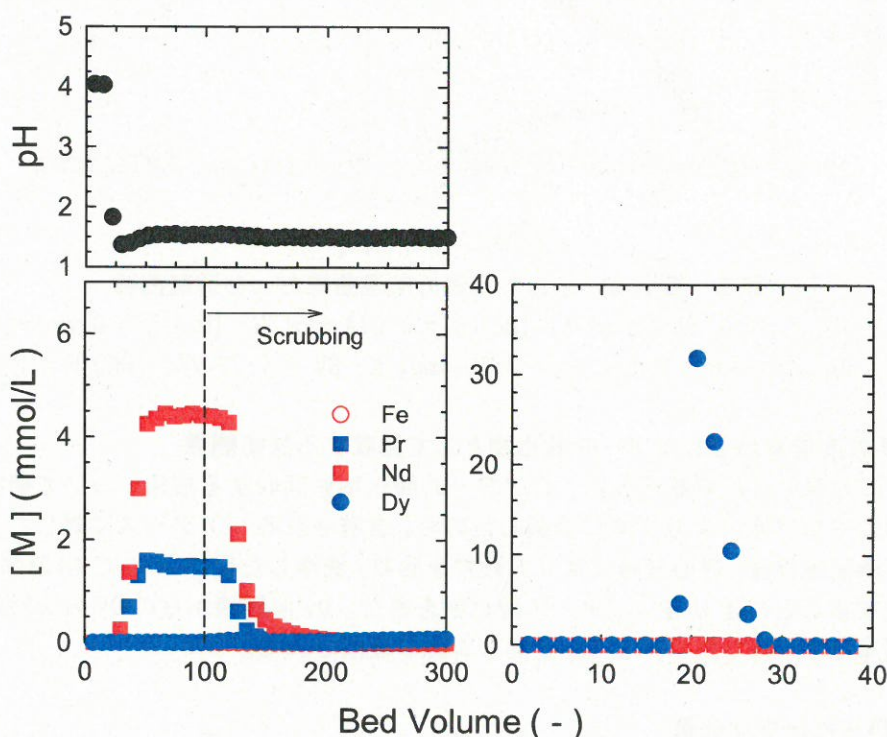


図 1 プリウスのローターの実浸出液を粗分離-再溶解した溶液からの各元素の破過曲線および溶離曲線

( $[\text{B}]_{\text{feed}} = 0 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Fe}]_{\text{feed}} = 0.0702 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Pr}]_{\text{feed}} = 1.35 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Nd}]_{\text{feed}} = 4.15 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Dy}]_{\text{feed}} = 0.95 \text{ mmol/L}$ 、 $\text{pH}_{\text{feed}} = 1.50$ 、 $[\text{Dy}]_{\text{sc, feed}} = 0.25 \text{ mmol/L}$ 、 $\text{SV} = 7.5 \text{ /h}$ 、 $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol/L}$ )

ディスプロシウムのカラム吸着試験時には、ネオジウムを豊富に含む水溶液が流出される。そこで、この流出液からのネオジウムの分離回収について検討した。吸着-スクラビング-溶離を行った際の、破過曲線および溶離曲線を図 2 に示す。溶離液中のネオジウムの純度は 91 %であり、回収率は 45.2 %に留まった。分離プロセスにかかるコストを鑑みて、Nd の更なる高純度化は検討しなかった。



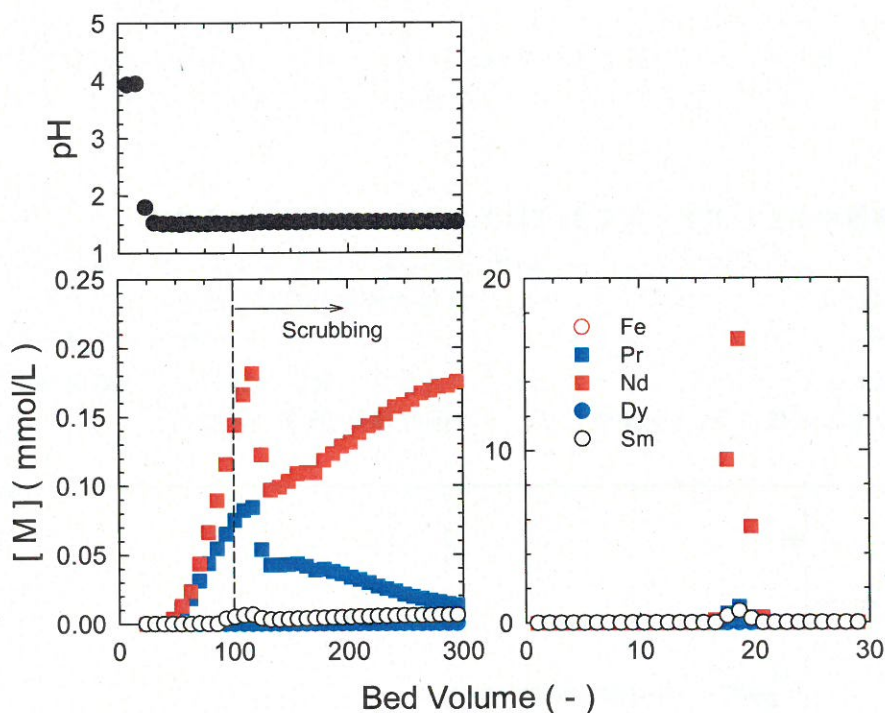


図2 模擬液からの各元素の破過曲線および溶離曲線

$(\text{Fe})_{\text{feed}} = 0 \text{ mmol/L}$ 、 $(\text{Pr})_{\text{feed}} = 0.0958 \text{ mmol/L}$ 、 $(\text{Nd})_{\text{feed}} = 0.273 \text{ mmol/L}$ 、 $(\text{Dy})_{\text{feed}} = 0 \text{ mmol/L}$ 、 $(\text{Sm})_{\text{feed}} = 0.00991 \text{ mmol/L}$ 、 $\text{pH}_{\text{feed}} = 1.52$ 、 $(\text{Nd})_{\text{sc, feed}} = 0.20 \text{ mmol/L}$ 、 $\text{SV} = 7.76 \text{ /h}$ 、 $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol/L}$

#### (4) Dy および Nd の溶離液からレアアース酸化物として回収する技術開発

図1および図2にて得られた溶離液から、レアアース酸化物を回収する技術について研究を行った。得られた溶離液のpHをアンモニア水により2.0に調製したのち、含有されるレアアースに対して3倍当量の無水シュウ酸を添加した。1時間攪拌後、遠心分離により沈殿物を回収・洗浄した後に70℃で48時間乾燥した。その後、900℃で5時間焼成することにより各レアアース酸化物を得た。Dy溶離液からのDyの沈殿率は99.9%、Nd溶離液からのNdの沈殿率は98.4%であり、ほぼ定量的な沈殿が達成された。

### 5. 本研究により得られた主な成果

#### (1) 科学的意義

本研究課題において得られた知見および科学的意義は、以下の通りである。

- 1) 廃ネオジム磁石の粉碎手法を確立した。ネオジム磁石は大量の鉄を含有していることから、粉碎時に発火する危険性が高い。本研究開発にて確立した湿式粉碎法により、廃ネオジム磁石を安全に微粒子状へと粉碎することを可能にした。
- 2) レアアースを90%以上の効率で選択的に浸出し、かつ大量に含有されている鉄と粗分離する手法を確立した。ネオジム磁石中に含有されている鉄はその後のレアアースの分離工程に影響を及ぼすことから、浸出液中から可能な限り除去しておくことが望ましい。本研究開発で確立した、希硫酸による浸出-シュウ酸塩沈殿を利用したレアアースと鉄の粗分離により、レアアースを90%以上の効率で浸出しながら、同時に浸出された鉄の95%以上をレアアースから分離除去可能であることを示した。
- 3) ディスプロシウムを99%以上の純度で分離回収する手法を確立した。ネオジム磁石の浸出液中には、難分離で知られるレアアースが多く含有されている。本研究開発にて確立したコーティング型抽出剤含浸樹脂をカラムへ適用して、吸着-スクラビング-溶離を行うことによりディスプロシウムを99%以上の純度で分離回収することを可能にした。
- 4) カラム溶離液からレアアースを酸化物として回収する手法を確立した。レアアースは酸化物として流通していることから、溶離液中のレアアースをシュウ酸塩として沈殿させた後に酸化物として回収する手法を確立した。



## (2) 環境政策への貢献

### <行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

### <行政が活用することが見込まれる成果>

- 1) ネオジム磁石からレアアースを 90%以上の効率で浸出するプロセスの開発について、浸出および沈殿分離の併用により、レアアースを 90%以上の効率で浸出しながら、大量の夾雑物である鉄との粗分離が可能となる手法を開発した。
- 2) 浸出された溶液中からレアアースを 99%以上の純度で分離回収するプロセスの開発について、コーティング型抽出剤含浸樹脂を充填したカラムを用いて先端分離法とスクラビング法を併用することにより、特に、ディスプロシウムを純度 99%以上で分離回収可能となる手法を開発した。

## 6. 研究成果の主な発表状況

### (1) 主な誌上発表

#### <査読付論文>

特に記載すべき事項はない。

#### <査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

### (2) 主な口頭発表 (学会等)

- (1) 村上宏紀、西浜章平、吉塚和治 : " Selective Recovery of Dy From Waste Nd Magnet Using Coated Solvent Impregnated Resin" : 3rd International Conference of Methods and Materials for Separation Processes : 2015 年 9 月 7 日
- (2) 山田映見、西浜章平、吉塚和治 : " コーティング型抽出剤含浸樹脂を用いた廃ネオジム磁石からの希土類金属の分離回収" : 第 35 回溶媒抽出討論会 : 2016 年 11 月 28 日
- (3) 山田映見、西浜章平、吉塚和治 : " Separation and Recovery of Rare Earths from Waste Nd Magnet Using Coated Solvent Impregnated Resin" : The 29th International Symposium on Chemical Engineering : 2016 年 12 月 3 日

## 7. 研究者略歴

研究代表者 : 吉塚 和治

九州大学大学院工学研究科博士課程修了、工学博士、  
現在、北九州市立大学国際環境工学部教授

研究分担者

1) 西浜 章平

大阪大学大学院基礎工学研究科後期課程修了、博士 (工学)  
現在、北九州市立大学国際環境工学部教授



## 3K143008 廃ネオジム磁石からのレアアースのリサイクルシステムの開発

## [要旨]

本研究では、廃ネオジム磁石からレアアースであるネオジムとディスプロシウムを分離回収するリサイクルシステムの開発を目的として、①廃ネオジム磁石の粉碎と組成分析、②レアアースを 90%以上の効率で選択的に浸出する技術、③浸出された溶液中からレアアースを 99%以上の純度で分離回収する技術について研究を行った。

廃ネオジム磁石の粉碎と組成分析においては、核磁気共鳴画像装置 (MRI)、冷蔵庫のコンプレッサー、プリウス (ハイブリッド車) のローターに使用されていた市中スクラップの粉碎法を確立した。また、これら 3 種類の粉末の組成分析を行ったところ、レアアースの中でもディスプロシウムの含有量が、ネオジム磁石の用途により大きく異なることが明らかとなった。

廃ネオジム磁石からのレアアースの浸出について、バッチ法により検討した結果、過硫酸ナトリウムを添加しない 0.1 mol/L 硫酸を用い、0.1 g/100 mL、25°C、1 時間で浸出する条件が最適であることが示された。また、流動層型浸出装置を作成し、最適化した条件をもとに検討を行ったところ、特に閉回路型浸出装置では、バッチ浸出よりも短時間で、高いレアアース浸出率が得られることが明らかとなった。加えて、浸出液にシュウ酸を添加することにより、大量に共存する鉄を浸出液中へ残存させたまま、レアアースをシュウ酸塩沈殿として粗分離可能であることを見いだした。

鉄と粗分離したレアアースからディスプロシウムとネオジムの分離回収する手法については、抽出剤含浸樹脂による吸着分離を併用して検討した。2-エチルヘキシルホスホン酸-モノ-2-エチルヘキシルエステルを含浸した抽出剤含浸型吸着剤をカラムへ充填し、吸着-スクラビング-溶離を行うことで、99%以上の純度のディスプロシウムを分離可能となった。ネオジムに関しては純度 90%程度であった。

得られた溶離液中のレアアースをシュウ酸により沈殿させた後、焼成を行うことで、それぞれの酸化物として回収可能であることを明らかにした。

## 1. はじめに

近年の中国によるレアアースの輸出税の引き上げや輸出許可量の削減に伴い、我が国ではレアアース代替材料やレアアースのリサイクルプロセスに関する技術開発に加え、中国以外の国にある鉱山からの新規採掘あるいは採掘再開により対応を行ってきた。しかし、中国以外のレアアース鉱山は、軽希土類が主体であり、中・重希土類については中国依存からの脱却は困難である。したがって、リサイクルのさらなる推進による国内資源の循環利用は、我が国においてレアアース資源の戦略的確保のための必須課題である。

ネオジム磁石は、電気自動車やハイブリッド車の駆動モーターやエアコンや冷蔵庫等のコンプレッサーのモーター等に使われており、レアアースのリサイクル対象として極めて有望であるが、一部の事業所において工程スクラップを元素単体までリサイクルする事業が開始されたばかりである。これは、経済性が成立したリサイクルシステムが開発されていないことに起因する。

湿式精錬法により、廃棄物から有価金属を分離回収する場合、有価金属を浸出した後に、沈殿法により共雑金属を除去してから、溶媒抽出法やイオン交換法などの分離精製プロセスを適用する一連のシステムを採用することが多い。しかし、このシステムでは、

- ① 浸出プロセスにおいては、強酸や強アルカリを使用する必要がある
- ② 沈殿プロセスにおいては、目的とする金属が共沈するため回収率が低下する



③ 溶媒抽出プロセスにおいては、事業所の規模によっては設置場所やコストの面から採用できない

④ イオン交換プロセスにおいては、分離材料自体の分離性能が低い

などの問題点が指摘されており、これらの課題解決が望まれている。具体的に、溶媒抽出法とイオン交換法について以下に述べる。

### (1) 溶媒抽出法

溶媒抽出法は、希土類元素回収プロセスとして広く用いられている手法の一つであり、互いに混ざり合わない二種類の液体（通常は水と有機溶媒）を振り混ぜて、一方の液相に目的成分を抽出分離する方法であり、液-液分配とも呼ばれる。この方法は、簡単な操作で高い分離効率と再現性を得ることができ、また超微量からマクロ量までの物質を扱うことができ、分析のための分離のみならず、湿式冶金や核燃料再処理などの工業的な分離・精製にも広く利用されている<sup>7)</sup>。また、希土類元素の分離の場合では、二種類の流体と一種類の溶質の組み合わせによる単純な系ではなく、有機溶媒に適当な薬剤を添加した有機相と希土類元素イオンを含んだ水相を接触させることで、化合物を形成して有機相側へ分配される。一例として、リン酸からの希土類の抽出では抽出剤 2-エチルヘキシルエステルリン酸 (D2EHPA) やビス 2,4,4-トリメチルペンチルホスフィン酸 (Cyanex272) が用いられる。また、抽出剤は、そのままでは粘度が高く取り扱い難いため無極性溶媒で希釈して使用する。希釈溶剤としてはクロシンやベンゼン、トルエン、キシレンなどが使用されている。一方で、溶媒抽出法での抽出操作自体は大きなエネルギーを必要としないものの、抽出は通常単独では使われず、抽出後の抽出液は蒸留あるいは逆抽出操作で溶剤と溶質を分離する必要があり、抽残液中の溶剤も回収しなければならない。これらの操作はいずれもエネルギー消費型であり、全体として消費エネルギーを低くするようなプロセス及び溶剤の選定が必要となる。加えて、この回収方法は大量の有機溶媒を用いるため環境への負荷が高く、また、低濃度金属の回収効率が低いといった欠点を有している。

### (2) イオン交換法

イオン交換法は固定電荷をもつ固相と電解質溶液の液相の間で起こる可逆的なイオンのやり取りの反応である。イオン交換能を持つ固相をイオン交換体といい、イオン交換体には固定された電荷を持つ官能基がある。イオン交換体内には、このイオン交換基の電荷と反対符号の電荷を持つイオンが電気的中性を保つように保持されている。このようなイオン交換体が電解質溶液に浸されると、イオン交換体内の対イオンがこれと同符号の溶液中のイオンと入れ代わる。このような性質を利用してイオン交換体はイオンの分離や濃縮に利用されている。一例として、希土類の分離にはエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) やヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸 (HEDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) 等のキレート試薬を移動相として担持したイオン交換樹脂を用いて混合希土類を展開する方法が行われている。また、溶媒抽出法と比較して操作が簡単であり、湿式精錬工程をはじめとして微量金属イオンの濃縮や特性の類似したイオンの相互分離に応用されている。一方で、レアメタルの分離・精製をはじめ、高純度金属の製造など、難分離物質の分離課題に対応するためには、従来に比べてより高性能のイオン交換体の開発が望まれている。

### (3) 溶媒抽出とイオン交換を組み合わせたハイブリッド技術による金属イオンの回収

上記の溶媒抽出法とイオン交換法の欠点から低エネルギー、高効率、低コスト、低環境負荷である金属イオンの回収技術が求められている。そこで、多孔性ポリマー樹脂に抽出剤を担持させた抽出剤含浸樹脂 (Solvent Impregnated Resin, SIR) が注目されてきた。SIR は疎水性のキレート試薬や抽出試薬を多孔質母体に含浸担持することにより簡便に調製された材料であり、金属イオン吸着能を持った樹脂である。この場



合、試薬が十分に疎水的であれば、母体からの溶出が抑えられ、イオン交換樹脂やキレート樹脂と同等の吸着材料として使用することができる。また、疎水性試薬を選ぶことにより、目的金属イオンの分離に適した吸着材料を得ることが可能であり、基本的に溶媒抽出法で用いられるほとんどの試薬と金属の組み合わせを応用することができる。そのため、SIR はカラム濃縮やクロマト分離など、イオン交換樹脂と同等の取り扱いができる。また、この回収方法は見方を変えれば不溶性の担体を媒体とする溶媒抽出法とも見なせる。従って、SIR は溶媒抽出法の特徴とイオン交換法の特徴を兼備した方法である。一例として、希土類に選択性を有する 2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシルエステル (PC-88A) を含浸した SIR を用いた La と Ce の分離や、メチルトリ-n-オクチルアンモニウムクロリド (Aliquat 336) を含浸させた SIR を用いたクロム酸塩の除去等が行われている。しかし、SIR は抽出剤が水相中で浸出することが問題となっており、このような抽出剤の漏出は金属イオンの吸着容量を減少させ、それによって SIR の繰り返し利用が困難という欠点を有している。そこで近年では、SIR から抽出剤が漏出するのを防ぐためにポリスルホンフィルム、グリシジルメタクリレートと N,N-メチレンビスアクリルアミド、3wt/v% ポリビニルアルコール(PVA) 等を用いて SIR の表面を半透明の膜でコーティングする研究が進められている。その中でも PVA を用いたコーティングは他の方法と比べて操作が簡単であり、大量の有機溶媒を使用しないため注目されている。

## 2. 研究目的

以上の背景から、本研究では、廃ネオジム磁石からレアアースであるネオジムとディスプロシウムを分離回収するリサイクルシステムの開発を目的として、① 磁石を粉砕した微粉末からのレアアースの選択的浸出技術、および、② 浸出溶液からのレアアースの分離回収技術の開発を行う。

ネオジム磁石のスクラップには、工程スクラップ (工程くず) および市中スクラップ (廃棄物) があるが、市場スクラップでは製品の種類によって組成が大きく異なるため、本研究事業では、まず、工程スクラップを対象としたリサイクルシステムを開発した後に、市中スクラップへの発展拡張を行っていく研究開発を 3 年間で実施する。

### ① レアアースを 90 %以上の効率で選択的に浸出する技術

ネオジム磁石中には、各種のレアアースに加えて、夾雑物である鉄が大量に含有されている。そこで、鉄の浸出を抑制しながら、レアアースを高効率に浸出する手法について研究を行う。加えて、浸出液中に含まれる鉄を分離除去する手法についても研究を行う。

### ② 浸出された溶液中からレアアースを 99 %以上の純度で分離回収する技術

上記の浸出液中からレアアースを単体元素まで分離する技術開発を行う。具体的には、申請者らがこれまでに開発してきた抽出剤含浸型吸着剤 (SIR) をカラム法へ適用し、先端分離法および溶離分離法を駆使して分離精製を行う技術を開発する。加えて、繰り返し実験による吸着分離剤の耐久性の評価を行う。

## 3. 研究方法

本課題においては、上記の研究目的を達成するために、以下の項目について研究開発を行った。

### (1) 廃ネオジム磁石の粉砕と組成分析

① 市中スクラップ (MRI 用、冷蔵庫のコンプレッサー用、プリウスのローター用) の粉砕方法の開発

② 工程スクラップならびに市中スクラップの組成分析

### (2) レアアースを 90 %以上の効率で選択的に浸出する技術



- ① 工程スクラップおよび市中スクラップからのバッチ法によるレアアースの浸出技術開発
- ② 流動層型浸出装置の開発と、バッチ法で最適化した条件に基づいた流動層型浸出手法の開発
- ③ 沈殿法を用いた浸出液中からのレアアースと鉄の粗分離手法の開発
- (3) 浸出された溶液中からレアアースを 99 %以上の純度で分離回収する技術
  - ① コーティング型抽出剤含浸樹脂の調製と、Nd/Dy の二成分溶液を用いた吸着性能の評価
  - ② 実浸出液からレアアースと鉄を粗分離した沈殿物を再溶解した液からのカラム吸着法による Dy の分離回収技術開発
  - ③ 実再溶解液から Dy 分離後の溶液からの Nd の分離回収技術開発
  - ④ Dy および Nd の分離液からレアアース酸化物として回収する技術開発

#### 4. 結果及び考察

##### (1) 廃ネオジム磁石の粉碎と組成分析

核磁気共鳴画像装置 (MRI)、冷蔵庫のコンプレッサー、プリウスのローターに使用されていた廃ネオジム磁石を入手し、粉碎を行った後、全浸出を行った。粉碎は以下の手順で行った。

MRI 用磁石については、

- ① ハンマー・打撃棒による打撃粉碎により粒子径 5 mm 以下まで粉碎
- ② 全容積 3 L のアルミナ製ポットに粉碎した廃磁石粉 750 g、水 750 g、ジルコニアボール 4 kg を入れ 15 時間粉碎
- ③ 15 時間粉碎後、粒子径 2 mm 以上の未粉碎粒子が多く残存したため、再度ハンマーで打撃粉碎し、粒子径 3 mm 以下まで粉碎
- ④ 粒子径 3 mm の磁石粉を再度ポットミルへ入れ、5 時間粉碎

で操作した。このときの状況を図 1 に示す。

コンプレッサー用、およびプリウスのローター用磁石については、

- ① ハンマー・打撃棒による打撃粉碎により粒子径 3 mm 以下まで粉碎
- ② 全容積 3 L のアルミナ製ポットに粉碎した廃磁石粉 410 g、水 410 g、ジルコニアボール 4 kg を入れ 15 時間粉碎

で操作した。

コンプレッサー用磁石はニッケルメッキされているが、打撃粉碎後の篩い分けにより、大半が 3 mm 以上に残留した。ポットミルによる粉碎操作後、内圧は上昇したが、温度上昇は確認されなかった。ボールを分離した後、180  $\mu$ m の金網で篩い分けした後に、50℃で 15 時間乾燥した。気泡の発生が確認されたため、ドラフトチャンバー内にて 2 日間静置した。





図1 MRI用磁石の粉碎過程

得られた廃ネオジム磁石分の粒子径分布を図2に示す。いずれのネオジム磁石についても、本手法により  $100\ \mu\text{m}$  以下に粉碎可能であることが示された。

次に、上記で得られた廃ネオジム磁石粉末を王水により全浸出し、組成分析を行った。ここでは、磁石粉末  $0.5\ \text{g}$  と王水（濃塩酸：濃硝酸 = 3 : 1） $20\ \text{mL}$  を耐圧容器へ入れ、 $80^\circ\text{C}$  で一晩加熱した。冷却後、 $50\ \text{mL}$  にメスアップし、ICP-AESにより含有金属濃度を定量した。 $50\ \text{mL}$  にメスアップ後の各金属の濃度を表1に示す。

MRI用ネオジム磁石と比較して、コンプレッサー用ネオジム磁石はニッケルメッキに起因するニッケルの浸出量が高い。加えて、磁石の耐熱性が必要とされるため、ディスプロシウムの浸出量が極めて高いこと

が明らかとなった。また、プリウスのローター用ネオジウム磁石においても、耐熱性のため、ディスプロシウムの浸出量が高かった。

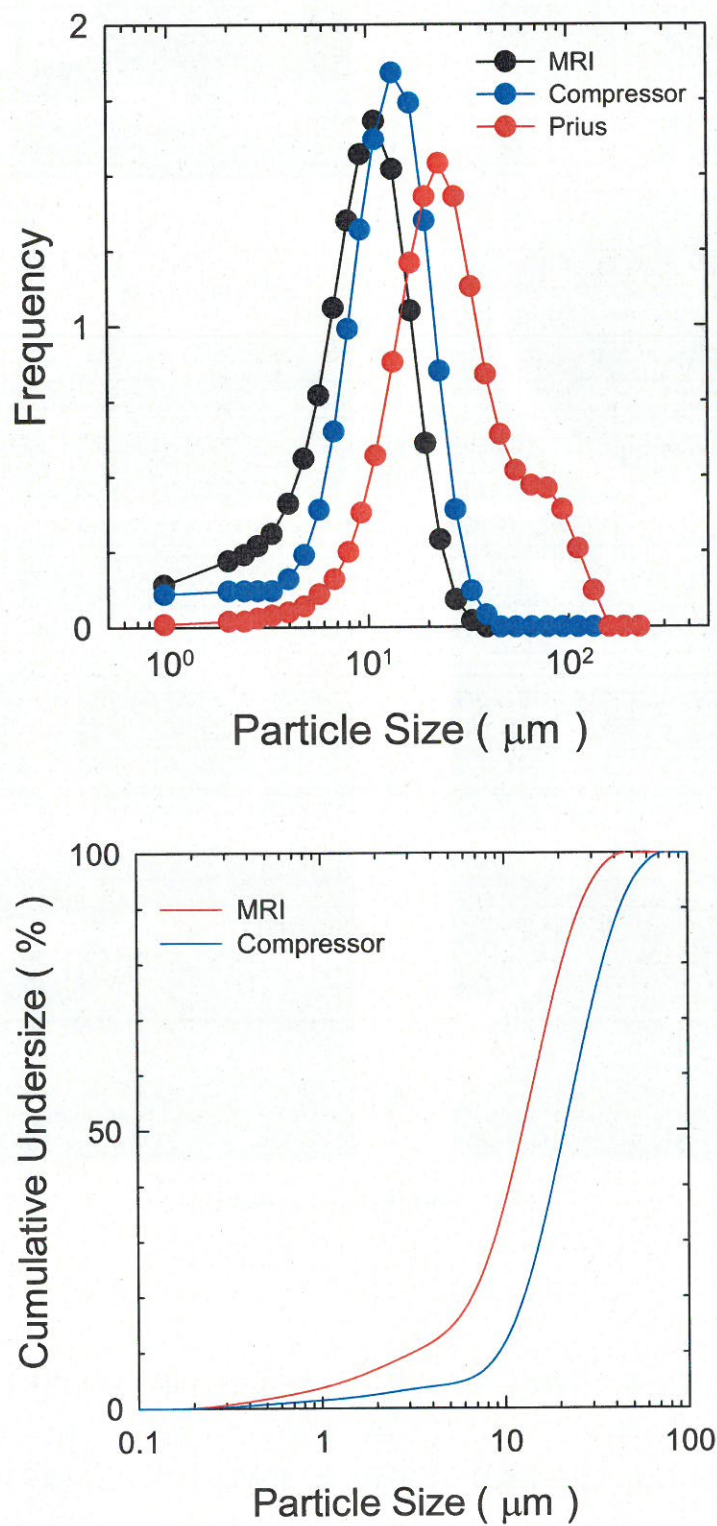


図2 得られた廃ネオジウム磁石の積算篩下体積基準の粒子径分布  
(上：粒子径分布、下：粒子径の積算分布)



表1 廃ネオジム磁石粉末の全浸出結果<sup>†</sup>

| 金属      | B    | Fe  | Pr   | Nd  | Sm   | Dy   | Ni   |
|---------|------|-----|------|-----|------|------|------|
| MRI     | 10.4 | 621 | 68.8 | 194 | 7.65 | 10.6 | 4.69 |
| コンプレッサー | 8.24 | 632 | 62.1 | 135 | 5.98 | 89.3 | 26.7 |
| プリウス    | 9.78 | 673 | 65.3 | 197 | 7.77 | 52.8 | 7.27 |

<sup>†</sup>単位: mg/g

## (2) レアアースを 90 %以上の効率で選択的に浸出する技術

## 1) バッチ浸出法に関する研究開発

ネオジム磁石からレアアースを 90%以上の効率で浸出するプロセスについて研究した。ここでは、A 社製のネオジム磁石粉末（以後、磁石粉）および工程スクラップを焼成処理して安定化した粉末（以後、スラッジ）を用いた。加えて、A 社製の VCM 用、FA モーター用、エアコン用のネオジム磁石粉末についても使用した。

硫酸による磁石粉およびスラッジの浸出挙動について検討した。図 3 に硫酸濃度の影響を示す。いずれの条件においても、磁石粉の方がスラッジよりも浸出されやすいことが示された。これは、スラッジは安定化のための焼成処理により酸化物へと変換されたためであると考えられる。浸出液が硫酸の場合は、低濃度の硫酸の方が浸出率が高いことが示された。したがって、浸出に用いる硫酸濃度は 0.1 mol/L が適切であることが示された。

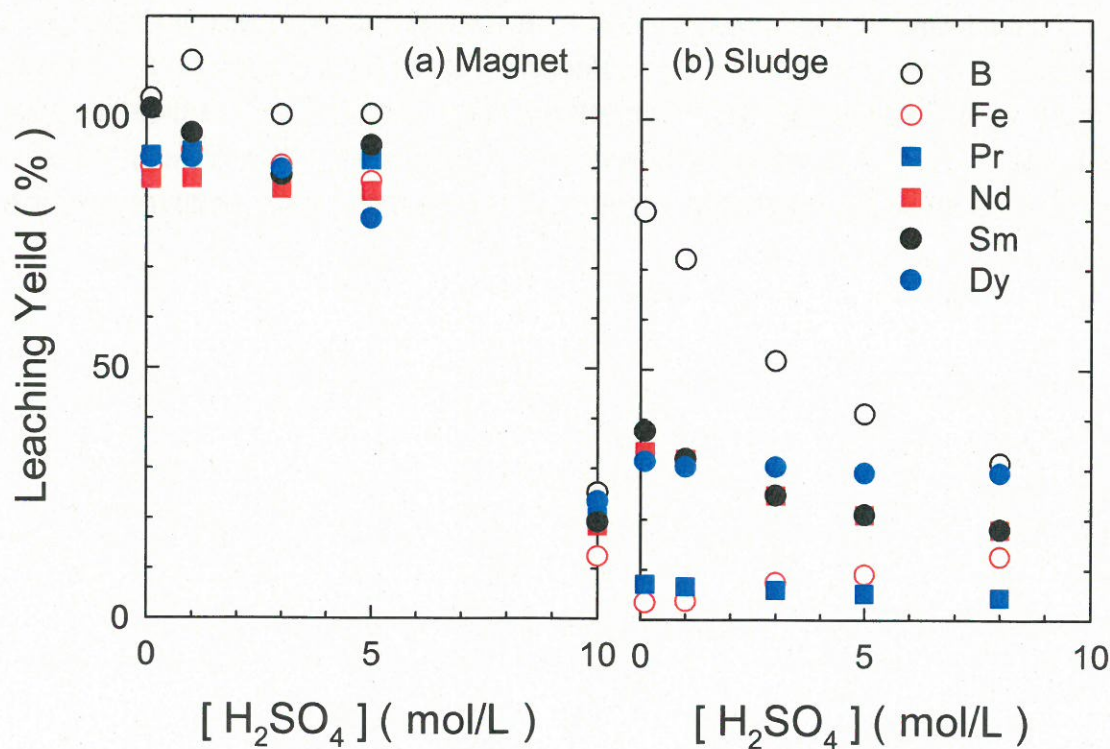


図3 (a) 磁石粉、(b) スラッジからの浸出に対する硫酸濃度の影響

(浸出条件: 0.1 g/20 mL、25°C、24 時間)

図4に VCM 用、FA モーター用、およびエアコン用のネオジム磁石のそれぞれの浸出率に及ぼす硫酸濃度の影響を示す。いずれの磁石粉についても、図3(a)とほぼ同等の浸出挙動となった。したがって、いずれの磁石粉についても、0.1 mol/L の硫酸により浸出が可能であることが示された。

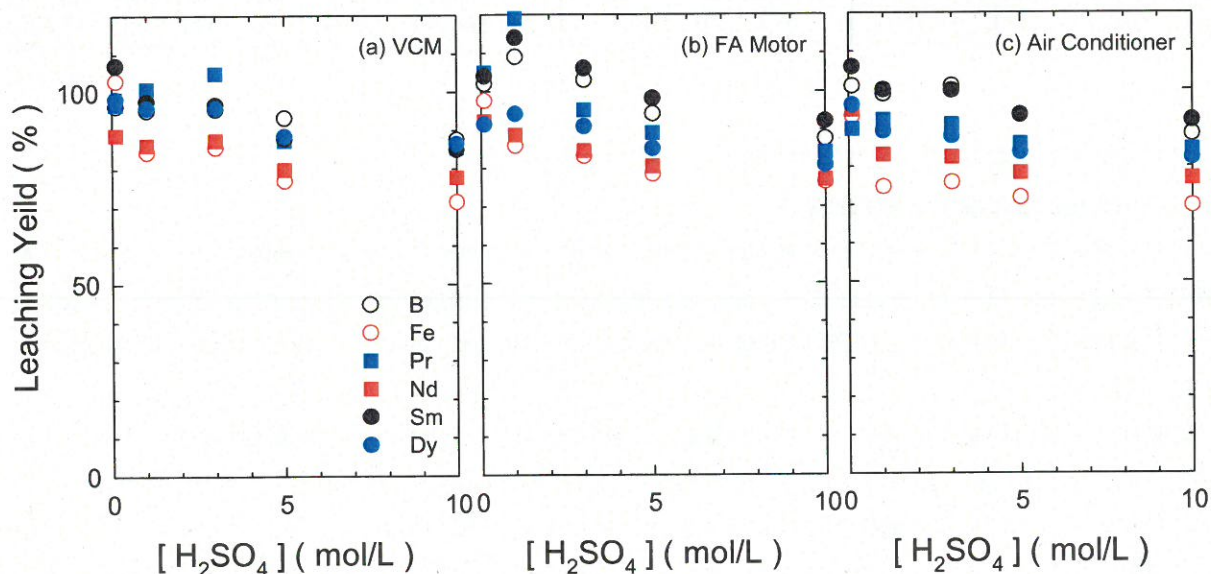


図4 (a) VCM 用、(b) FA モーター用、(c) エアコン用の磁石粉からの浸出に対する硫酸濃度の影響  
(浸出条件：0.1 g/100 mL、25℃、24 時間)

図5に0.1 mol/L 硫酸による浸出の経時変化を示す。磁石粉の場合は、全ての元素が1時間程度で定量的に浸出された。一方、スラッジにおいては、浸出時間は元素によって大きく異なり、BとNdは1時間程度、DyとSmは9時間程度、FeとPrは24時間程度必要であった。以上より、浸出時間は磁石粉については1時間、スラッジについては24時間が適切であることが示された。また、VCM 用、FA モーター用およびエアコン用のネオジム磁石の粉末の浸出については、磁石粉と同様に1時間以内で終了することが示された。



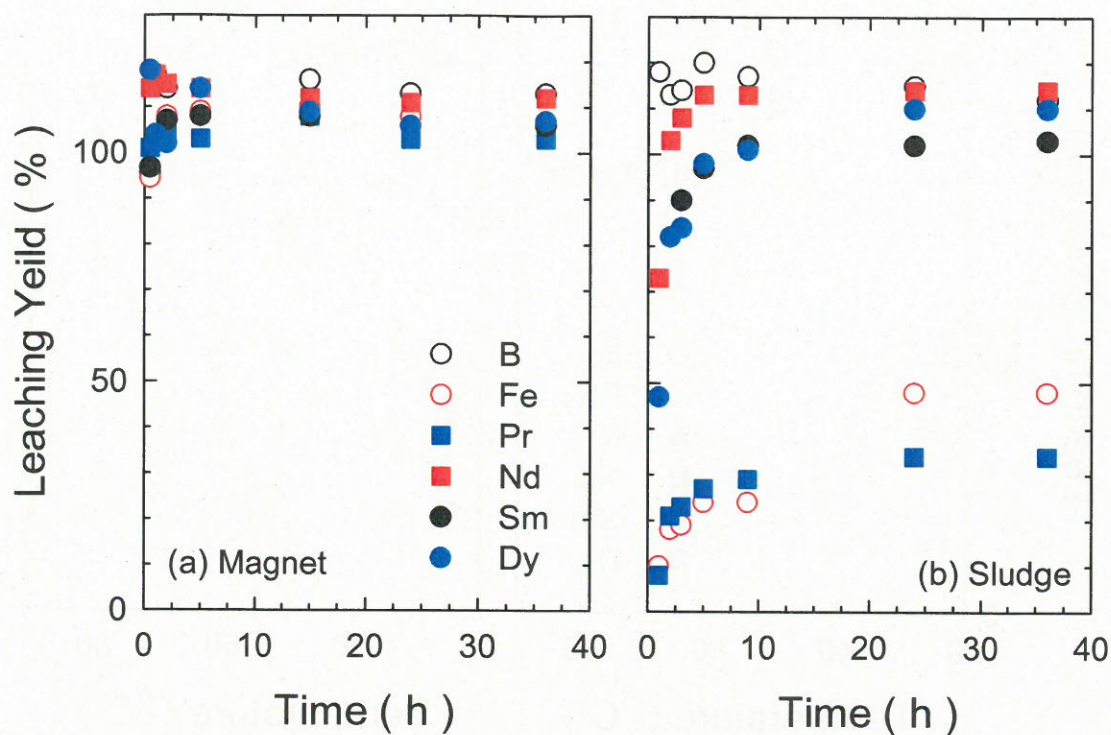


図5 (a) 磁石粉、(b) スラッジからの浸出の経時変化  
(浸出条件 : 0.1 g/100 mL、 $[H_2SO_4] = 0.1 \text{ mol/L}$ )

図6に0.1 mol/L 硫酸を用いた場合の浸出に対する温度の影響を示す。磁石粉については、25℃から高い浸出率を示したが、スラッジの浸出率は温度と共に増加した。これは、スラッジが安定化のための燃焼処理により酸化物へと変換されているためと考えられる。また、VCM用、FA モーター用、およびエアコン用のネオジム磁石の粉末の浸出についても、同様に25℃から高い浸出率を示した。

次に、浸出における過硫酸ナトリウム ( $Na_2S_2O_8$ ) の添加効果を検討した。0.1 mol/L 硫酸を用いて80℃で浸出する際に、過硫酸ナトリウムを添加し、24時間浸出した。過硫酸ナトリウムの添加量による浸出率の変化を図7に示す。この結果、磁石粉については、過硫酸ナトリウムを添加しても、浸出挙動は全く変化しないことが示された。一方スラッジにおいては、過硫酸ナトリウムとスラッジを重量比1にて添加した場合は、レアアースの浸出を維持したまま、鉄の浸出を抑制することが可能であったが、重量比2以上ではレアアースの浸出も抑制されることが示された。

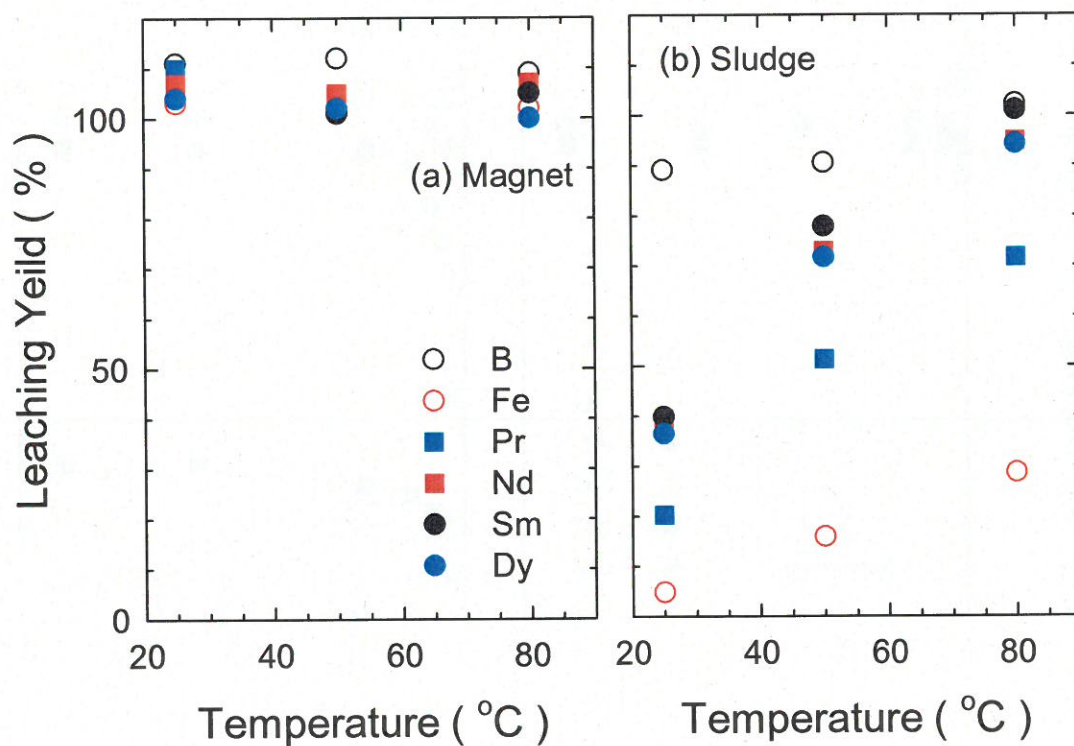


図6 (a) 磁石粉、(b) スラッジからの浸出に対する温度の影響  
 (浸出条件 : 0.1 g/100 mL、 $[H_2SO_4] = 0.1$  mol/L、磁石粉 1 時間、スラッジ 24 時間)



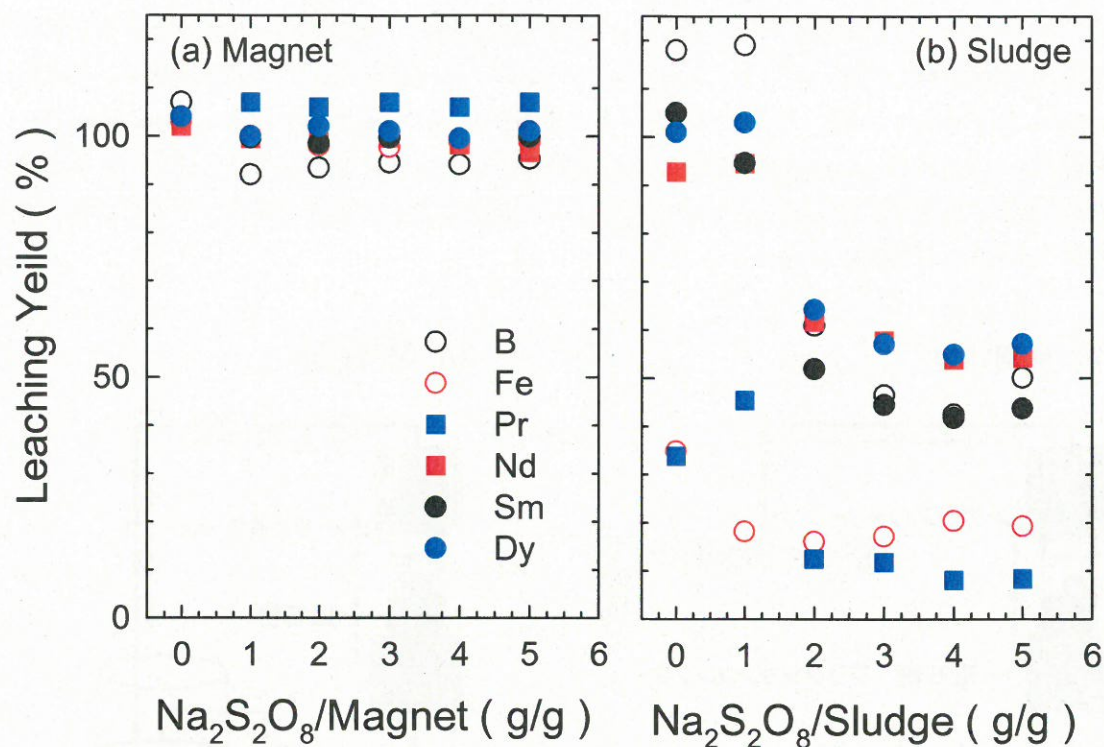


図7 (a) 磁石粉、(b) スラッジからの浸出に対する過硫酸ナトリウムの添加効果  
(浸出条件：0.1 g/100 mL、 $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ mol/L}$ 、80°C、24 時間)

以上の結果から、磁石粉においては、過硫酸ナトリウムを添加しない 0.1 mol/L 硫酸を用い、0.1 g/100 mL、25°C、1 時間で浸出する条件が、スラッジにおいては、過硫酸ナトリウムを重量比 1 で添加した 0.1 mol/L 硫酸を用い、0.1 g/100 mL、80°C で 24 時間浸出する条件が最適であることが示された。この最適条件により浸出した際の浸出液中の各元素の濃度を表 2 に示す。最適条件によっても、Fe が大量に浸出されており、レアアースと鉄の分離が必要であることが示された。

表 2 最適条件による磁石粉およびスラッジの浸出率†

|          | B    | Fe   | Pr   | Nd   | Sm   | Dy   |
|----------|------|------|------|------|------|------|
| 磁石粉      | 115  | 99.7 | 109  | 103  | 101  | 99.2 |
| スラッジ     | 105  | 20.2 | 50.0 | 90.7 | 87.1 | 94.5 |
| VCM 用    | 96.2 | 98.5 | 104  | 93.9 | 98.3 | 86.9 |
| FA モーター用 | 97.5 | 93.8 | 109  | 94.4 | 105  | 98.7 |
| エアコン用    | 94.3 | 97.4 | 93.7 | 92.6 | 92.0 | 97.6 |

単位：† %

## 2) 流動層型浸出装置に関する研究開発

上記で最適化した条件をもとに、流動層型浸出装置を用いた浸出について検討を行った。ここでは、磁石粉末のサンプルとして VCM 用磁石粉を用いた。VCM 用磁石粉は、遊星型ボールミルにより 2 時間粉碎した後、 $250\ \mu\text{m}$  の篩を用いて篩い分けした後のサンプルを用いた。流動層型カラム浸出実験は、内径  $8.0\ \text{mm}$ 、長さ  $100\ \text{mm}$  のガラスカラムに、粉碎後篩い分けした磁石粉サンプルを  $0.1\ \text{g}$  封入し、 $6.0\ \text{mL/min}$  で  $0.1\ \text{mol/L}$  硫酸を通液することで行った。流動層型カラム浸出装置の模式図を図 8 に示す。ここでは、新しい浸出液を連続的に通液する開回路型（図 8a）、およびカラムから溶出した浸出液をサイドカラムへリサイクルする閉回路型（図 8b）の二種類の手法を試みた。

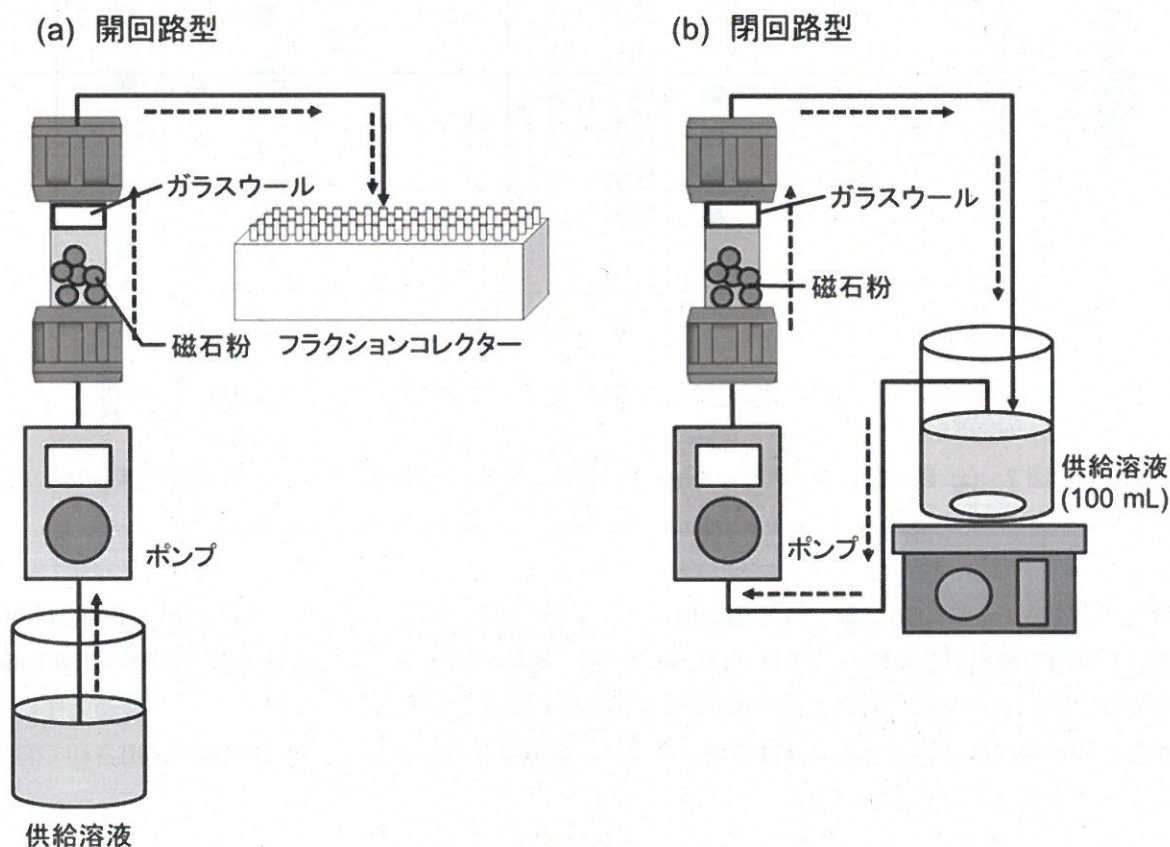


図 8 (a) 開回路型、(b) 閉回路型流動層型浸出装置の模式図

図 9 に開回路型、および閉回路型の流動層型浸出装置による各金属の浸出の経時変化を示す。開回路型においては、常に新しい浸出液が通液されることから、時間と共に浸出液中の金属濃度が増加した後に減少した。閉回路型においては、浸出液が循環していることから、時間と共に浸出液中の金属濃度が増加し、浸出の終了と共に一定値となった。いずれの場合においても、浸出は 30 分程度で終了した。表 3 に、流動層型浸出装置による VCM 用磁石粉からの各元素の浸出率、およびバッチ浸出での浸出率を示す。特に閉回路型浸出装置では、バッチ浸出よりも短時間で、高いレアアース浸出率が得られており、最適な浸出装置であることが示された。



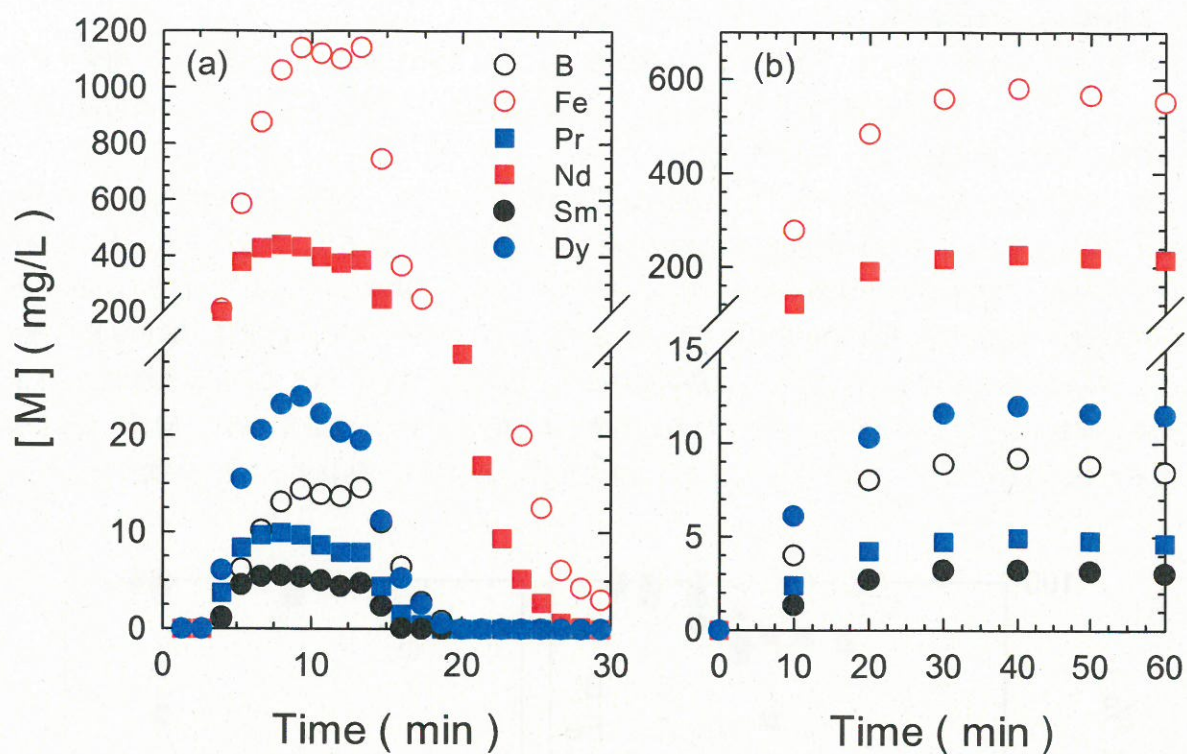


図9 (a) 開回路型、(b) 閉回路型の流動層型浸出装置による VCM 用磁石粉の浸出  
(浸出条件:  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ mol/L}$ 、室温、磁石粉量 0.1 g、a の浸出液量 100 mL)

表3 バッチ浸出および流動層型浸出装置による VCM 用磁石粉の浸出率

|                      | B    | Fe   | Pr   | Nd   | Sm   | Dy   |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|
| バッチ浸出 <sup>†</sup>   | 96.2 | 98.5 | 104  | 93.9 | 98.3 | 86.9 |
| 開回路型流動層 <sup>‡</sup> | 85.1 | 89.2 | 67.8 | 90.7 | 95.4 | 91.6 |
| 閉回路型流動層 <sup>‡</sup> | 117  | 94.8 | 94.2 | 94.4 | 109  | 106  |

<sup>†</sup> $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ mol/L}$ 、1 h、25°C、<sup>‡</sup> $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ mol/L}$ 、0.5 h、室温

以上を踏まえて、FA モーター用磁石およびエアコン用磁石の粉末についても、同様に閉回路型浸出装置により浸出を行った結果を表 4 に示す。いずれの磁石粉末についても、流動層型浸出装置により高い浸出率が得られることが示された。

表4 閉回路型浸出装置による各磁石粉の浸出率

|          | B   | Fe   | Pr   | Nd   | Sm   | Dy   |
|----------|-----|------|------|------|------|------|
| VCM 用    | 117 | 94.8 | 94.2 | 94.4 | 109  | 106  |
| FA モーター用 | 117 | 100  | 111  | 95.7 | 88.8 | 109  |
| エアコン用    | 112 | 90.0 | 95.0 | 91.9 | 92.9 | 98.1 |

### 3) 沈殿法による浸出液中からのレアアースの粗分離

いずれの浸出結果においても、浸出液中にはFeが大量に含有されており、後の分離工程を簡略化するためには鉄とレアアースの粗分離が必要である。そこで、浸出液中からの粗分離について、水酸化物沈殿法、およびシュウ酸塩沈殿法を用いて検討した。

まず、表2の磁石粉およびスラッジからの浸出液に水酸化ナトリウム（固体）を添加し、鉄の水酸化物沈殿による除去を試みた。図10にpHと各元素の沈殿率の関係を示す。磁石粉、スラッジのいずれの場合においてもpH=2程度から鉄の沈殿が始まった。一方、レアアースの沈殿はpH<4ではほとんど進行せず、pH=4.5程度から急激に沈殿率が増加することが示された。したがって、pH=4.5程度で鉄の沈殿分離を行うことが適切であると考えられる。表5に最適条件による浸出およびpH=4.5での沈殿処理を行った後の各元素の回収率を示す。スラッジについては焼成処理による酸化のため、浸出率が低く、回収率も低い結果となったが、磁石粉については、レアアースを目標の90%以上の効率で回収することが可能であった。

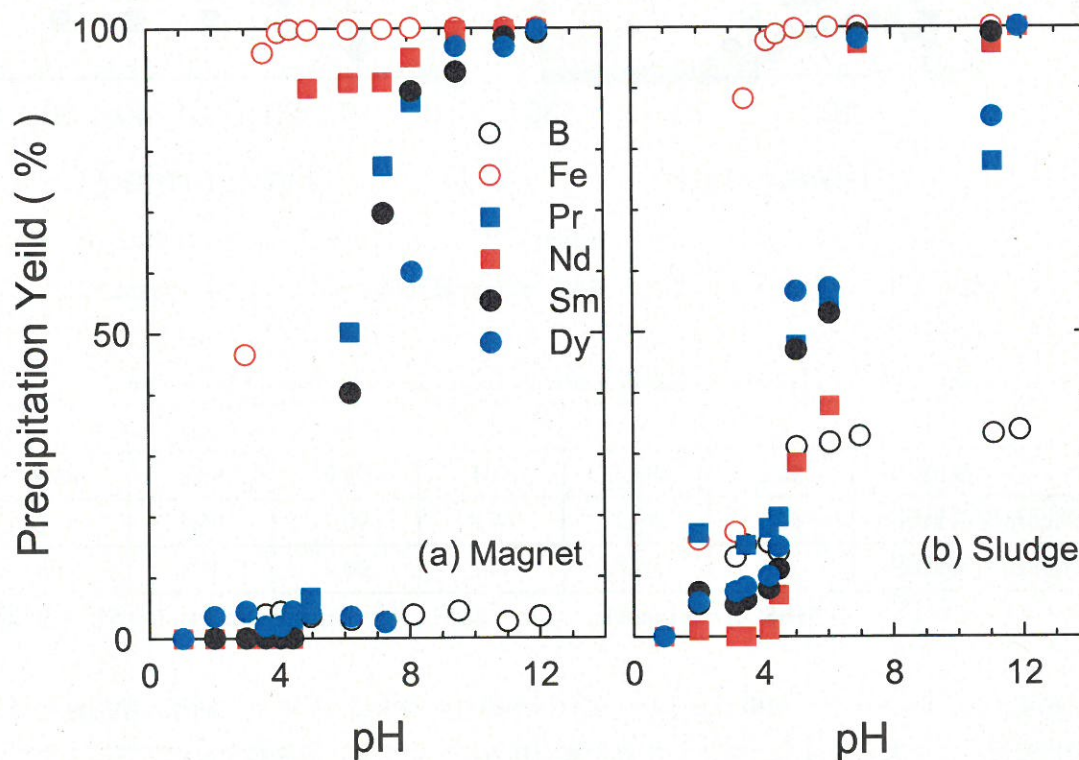


図10 pHと各元素の沈殿率の関係

表5 浸出-沈殿処理による磁石粉およびスラッジの回収率

| 金属   | B    | Fe   | Pr   | Nd   | Sm   | Dy   |
|------|------|------|------|------|------|------|
| 磁石粉  | 92.9 | 0.21 | 107  | 103  | 101  | 94.7 |
| スラッジ | 91.3 | 0.22 | 40.1 | 84.5 | 77.5 | 80.7 |

†単位：%

次に、表3で示したバッチ浸出法によるVCM用磁石粉末からの浸出液をpH調整した後に、シュウ酸ナトリウムをレアアースの2倍当量加え、レアアースのみの沈殿分離を試みた。図11にpHと各元素の沈殿



率を示す。これより pH=0.75 程度の場合、Fe のほぼ全量を溶液中に残存させながら、レアアースを沈殿分離可能であることが示された。そこで、pH = 0.75 にて同様のシュウ酸塩沈殿分離を、表 4 で示した閉回路型の流動層型浸出装置により得られた浸出液に適用した。表 6 に各磁石粉における沈殿率、沈殿物中に含有されている金属量、および浸出-沈殿処理による回収率を示す。鉄とレアアースの粗分離が達成され、沈殿物中の Fe 含有量は約 1 mg/g まで低減することができた。加えて、浸出-沈殿操作の回収率は、含有量の低い Pr を除き、目標の 90%以上を達成した。

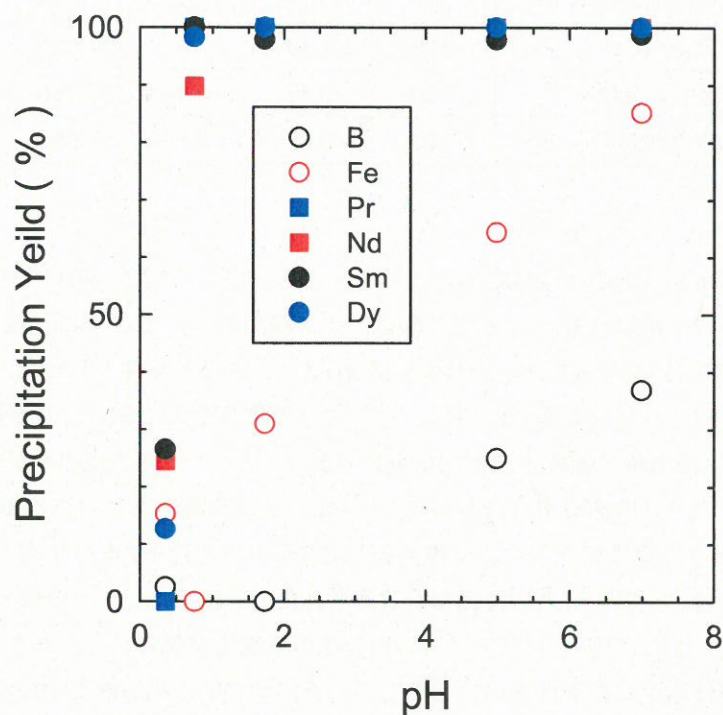


図 11 VCM 用磁石粉からの浸出液からの各元素のシュウ酸塩沈殿の pH 依存性  
 (浸出条件 : 0.1 g/100 mL、 $[H_2SO_4] = 0.1$  mol/L、25°C、1 時間  
 沈殿条件 : 0.1 g  $Na_2C_2O_4$ /100 mL 浸出液、25°C、24 時間)

表 6 閉回路型浸出装置により得られた浸出液からのシュウ酸塩沈殿分離

|          |                          | B    | Fe   | Pr   | Nd   | Sm   | Dy   |
|----------|--------------------------|------|------|------|------|------|------|
| VCM 用    | 沈殿率 <sup>†</sup>         | 0.00 | 3.40 | 94.1 | 98.9 | 100  | 98.9 |
|          | 沈殿物中の金属量 <sup>‡</sup>    | 0.00 | 1.01 | 5.76 | 375  | 6.22 | 19.3 |
|          | 浸出-沈殿処理の回収率 <sup>†</sup> | 0.00 | 3.22 | 88.6 | 93.4 | 109  | 105  |
| FA モーター用 | 沈殿率 <sup>†</sup>         | 0.00 | 3.73 | 100  | 96.5 | 100  | 94.6 |
|          | 沈殿物中の金属量 <sup>‡</sup>    | 0.00 | 1.34 | 5.23 | 262  | 9.11 | 40.0 |
|          | 浸出-沈殿処理の回収率 <sup>†</sup> | 0.00 | 3.73 | 111  | 92.4 | 88.8 | 103  |
| エアコン用    | 沈殿率 <sup>†</sup>         | 0.00 | 4.30 | 100  | 95.8 | 100  | 92.7 |
|          | 沈殿物中の金属量 <sup>‡</sup>    | 0.00 | 0.82 | 5.16 | 366  | 14.8 | 65.4 |
|          | 浸出-沈殿処理の回収率 <sup>†</sup> | 0.00 | 3.87 | 95.0 | 88.0 | 92.9 | 90.9 |

単位：<sup>†</sup>%、<sup>‡</sup>mg/g

市中スクラップの廃ネオジム磁石（MRI 用、コンプレッサー用、プリウスのローター用）の粉末についても、同様に浸出-シュウ酸塩沈殿による粗分離について検討した。ここでは、浸出はバッチ法にて 0.1 mol/L 硫酸を用い、50℃・1 g/100 mL あるいは 0.5 g/100 mL・1 時間の条件で行った。浸出液 30 mL に、pH 調整は行わず、シュウ酸ナトリウムを 0.1 g 加え、25℃で 1 時間振盪した後に、沈殿率を測定した。結果を表 7 および表 8 に示す。浸出時の固液比が 1 g/100 mL の場合、レアアースの浸出率が低い結果となったが、シュウ酸添加時のレアアースの沈殿率は高かった。しかし、シュウ酸ナトリウムの添加時に pH 調整をしていないことから、pH が 3 程度まで上昇し、夾雑金属の沈殿率も高くなった。一方で、浸出時の固液比を 0.5 g/100 mL とした場合では、レアアースの浸出率が改善されたことに加え、シュウ酸ナトリウム添加時の pH が 1.6 程度となったことから、Fe とレアアースの粗分離の可能性が見られた。したがって、市中スクラップにおいても、上記で最適化した条件を用いることで、更に効率的に粗分離が達成されると期待できる。

表 7 市中スクラップ浸出液からのシュウ酸塩沈殿分離（浸出時の固液比：1 g/100 mL）

|         |                          | B    | Fe   | Pr   | Nd   | Sm   | Dy   | Ni   | pH   |
|---------|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| MRI     | 浸出率 <sup>†</sup>         | 65.5 | 69.9 | 55.2 | 33.7 | 22.2 | 38.2 | 51.6 | -    |
|         | 沈殿率 <sup>†</sup>         | 49.8 | 35.1 | 99.5 | 98.9 | 98.7 | 99.4 | 99.0 | 3.01 |
|         | 浸出-沈殿処理の回収率 <sup>†</sup> | 32.6 | 24.5 | 54.9 | 33.3 | 21.9 | 38.0 | 51.1 |      |
| コンプレッサー | 浸出率 <sup>†</sup>         | 82.5 | 72.4 | 65.3 | 80.3 | 27.4 | 60.4 | 33.0 | -    |
|         | 沈殿率 <sup>†</sup>         | 25.7 | 31.5 | 95.9 | 98.2 | 96.7 | 96.2 | 95.0 | 3.40 |
|         | 浸出-沈殿処理の回収率 <sup>†</sup> | 21.2 | 22.8 | 62.6 | 78.9 | 26.5 | 58.1 | 31.4 | -    |
| ローター    | 浸出率 <sup>†</sup>         | 72.8 | 66.9 | 72.9 | 68.5 | 26.3 | 62.9 | 70.0 | -    |
|         | 沈殿率 <sup>†</sup>         | 36.6 | 35.5 | 95.8 | 98.0 | 97.7 | 96.0 | 95.2 | 3.40 |
|         | 浸出-沈殿処理の回収率 <sup>†</sup> | 26.6 | 23.7 | 69.8 | 67.1 | 25.7 | 60.4 | 66.6 | -    |

単位：<sup>†</sup>%



表 8 市中スクラップ浸出液からのシュウ酸塩沈殿分離（浸出時の固液比：0.5 g/100 mL）

|         |                          | B     | Fe   | Pr   | Nd    | Sm   | Dy   | Ni   | pH   |
|---------|--------------------------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|
| コンプレッサー | 浸出率 <sup>†</sup>         | 100.7 | 97.6 | 86.9 | 112.3 | 75.6 | 99.5 | 89.5 | -    |
|         | 沈殿率 <sup>†</sup>         | 0.00  | 3.80 | 66.5 | 77.2  | 70.2 | 57.2 | 32.2 | 1.60 |
|         | 浸出-沈殿処理の回収率 <sup>†</sup> | 0.00  | 3.71 | 57.8 | 86.7  | 53.1 | 56.9 | 28.8 | -    |
| ローター    | 浸出率 <sup>†</sup>         | 89.0  | 91.1 | 97.6 | 99.7  | 66.7 | 99.4 | 99.1 | -    |
|         | 沈殿率 <sup>†</sup>         | 13.5  | 2.50 | 60.2 | 73.8  | 71.9 | 54.9 | 52.4 | 1.68 |
|         | 浸出-沈殿処理の回収率 <sup>†</sup> | 12.0  | 2.28 | 58.8 | 73.6  | 48.0 | 54.6 | 51.9 | -    |

単位：<sup>†</sup>%

### (3) 浸出された溶液中からレアアースを 99 %以上の純度で分離回収する技術

#### 1) コーティング型抽出剤含浸樹脂の調製と性能の評価

水溶液中からのレアアースの分離回収は、レアアースに対して高い選択性を有することで知られる 2-エチルヘキシルホスホン酸モノ 2-エチルヘキシルエステル (PC-88A) をメタクリレート系の高分子ビーズ (HP2MG) に含浸させた抽出剤含浸樹脂 (SIR) を、架橋したポリビニルアルコール (PVA) でコーティングしたコーティング型 SIR を用いて行った。

コーティング型 SIR は以下の様に調製した。メタノールで洗浄した母体樹脂 HP2MG (2.5 g) を 0.1 mol/L の PC-88A-トルエン溶液 (50 mL) に浸漬した後に、トルエンをエバポレーションで除去することで SIR を調製した。次に、アセトアミド 1 g を溶解させた 3%PVA 水溶液 (50 mL) に調製した SIR を懸濁させ、17 時間振盪した後に 1 mol/L の KCl 水溶液 (10 mL) を加え、24 時間振盪した。ろ過後の SIR に 0.32 mol/L 硫酸水溶液 (10 mL) で再度懸濁し 1 時間放置後、0.32 mol/L グルタルアルデヒド水溶液 (10 mL) を加え、24 時間振盪して行った。

調製したコーティング型 SIR による Nd と Dy の吸着特性の評価は以下のように行った。

#### a. Dy、Nd 吸着における経時変化

##### [実験方法]

吸着剤 0.05 g と各金属溶液 ( $C_{Dy} = 1.05 \text{ mmol/L}$ ,  $\text{pH} = 2.82$ ,  $C_{Nd} = 1.18 \text{ mmol/L}$ ,  $\text{pH} = 2.86$ ) 20 mL を 50 mL 三角フラスコに入れ 1~65 時間浸とう、ろ過後得られた溶液の金属濃度を誘導プラズマ発光分光分析装置を用いて測定した。また、SIR への金属の吸着量  $q$  (mmol/g) は式(1)を用いて算出した。

$$q_M = ([M]_{\text{feed}} - [M]_{\text{eq}}) / W \times V \quad (1)$$

ここで、 $[M]_{\text{feed}}$  は水溶液中の初期金属濃度 (mmol/L)、 $[M]_{\text{eq}}$  は水溶液中の平衡金属濃度 (mmol/L)、 $W$  は SIR の量 (g)、 $V$  は水溶液の体積 (L) である。

##### [実験結果]

SIR における Dy および Nd の吸着量の経時変化を図 12 に示す。縦軸に吸着量  $q$  (mmol/L)、横軸に時間 (h) を示す。図 12 より、どちらの金属においても 24 時間で平衡に到達することが明らかとなった。



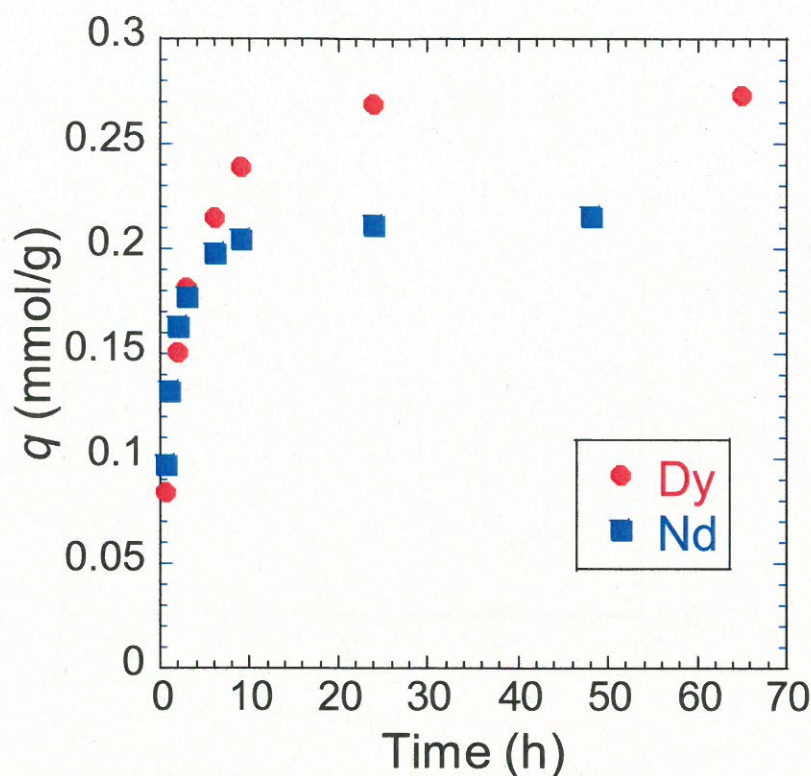


図 12 SIR における Dy と Nd の吸着量の経時変化

#### b. pH 依存性実験

##### [実験方法]

##### (単独系)

吸着剤 0.02 g と pH 調整剤( $\text{HNO}_3$  溶液、 $\text{NaOH}$  溶液)を用いてさまざまな pH に調整した各金属溶液 ( $C_{\text{Dy}} = 0.62 \text{ mmol/L}$ 、 $C_{\text{Nd}} = 0.69 \text{ mmol/L}$ ) 20 mL を 50 mL 三角フラスコに入れ 24 時間浸とう、ろ過後得られた溶液の pH を pH メーター(Horiba F-23)を用いて測定し、金属濃度を ICP-AES を用いて測定した。

##### (混合系)

吸着剤 0.02 g と pH 調整剤( $\text{HNO}_3$  溶液、 $\text{NaOH}$  溶液)を用いてさまざまな pH に調整した各金属溶液 ( $C_{\text{Dy}} = C_{\text{Nd}} = 1.00 \text{ mmol/L}$ ) 20 mL を 50 mL 三角フラスコに入れ 24 時間浸とう、ろ過後得られた溶液の pH を pH メーターを用いて測定し、金属濃度を ICP-AES を用いて測定した。また、SIR への金属の吸着量  $q$  (mmol/g)は式(1)を用いて算出した。

##### [実験結果]

単独系および混合系における各金属の吸着量の変化を図 13 および図 14 に示す。図 13 より、単独系においては Dy と Nd の吸着挙動は類似しており、吸着は共に  $\text{pH}=3.1$  で最大となり、吸着量は共に約  $0.3 \text{ mmol/g}$  であった。一方、図 14 より、混合系においては Dy の吸着は pH の上昇に伴って上昇し、 $\text{pH}=2.00$  のとき、Dy の吸着量は最大となり、Nd の吸着は見られなかった。また、 $\text{pH}=2.00$  以降では Nd の吸着に伴って Dy の吸着量は低下した。以上の結果から、PC-88A を含浸した SIR において、 $\text{pH}<2.00$  の供給液を用いた条件でカラム分離操作を行うことによって Dy を分離回収可能であることが明らかになった。

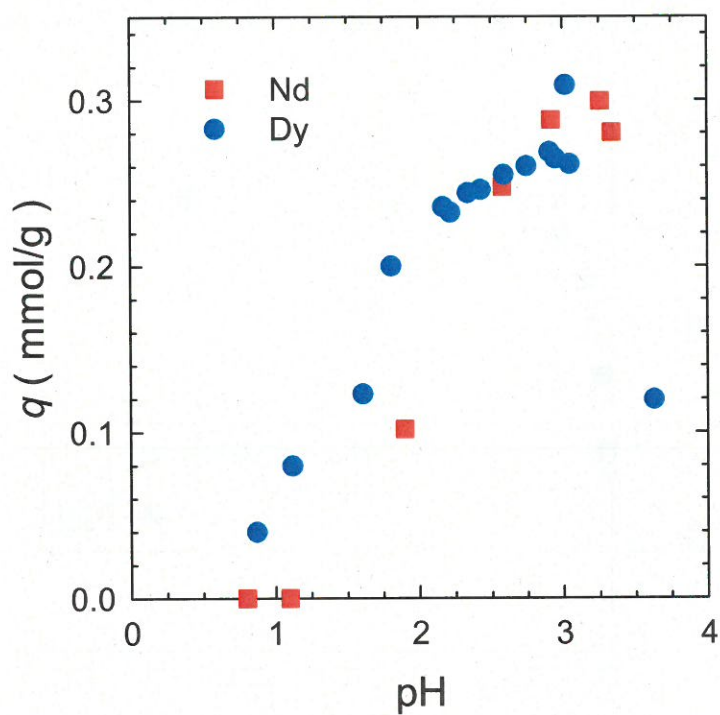


図 13 コーティング型 SIR による Nd および Dy の単独金属系での吸着挙動  
 ( $[\text{Nd}]_{\text{feed}} = 0.69 \text{ mmol/L}$ ,  $[\text{Dy}]_{\text{feed}} = 0.62 \text{ mmol/L}$ , 吸着剤 20 mg、水溶液 20 mL、振盪  $25^{\circ}\text{C} \cdot 24 \text{ 時間}$ )

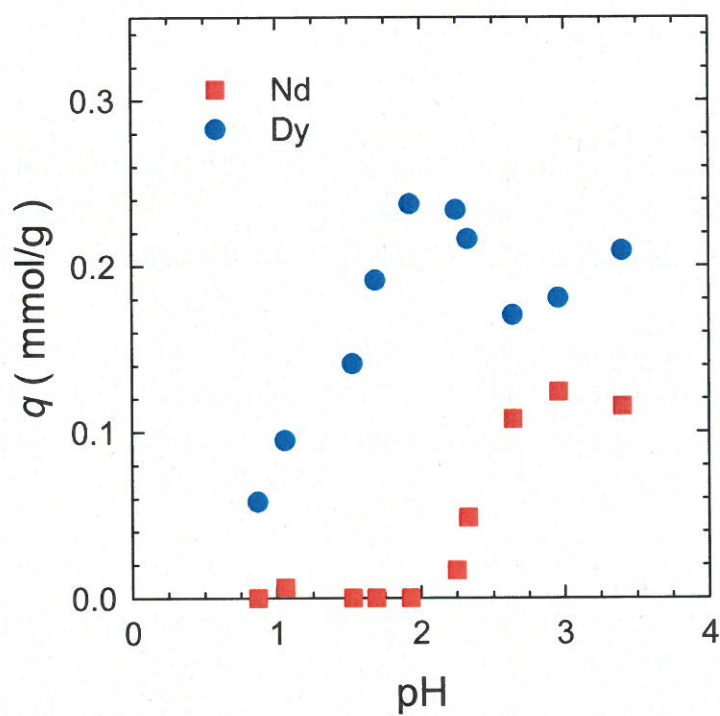


図 14 コーティング型 SIR による Nd および Dy の混合系での吸着挙動  
 ( $[\text{Nd}]_{\text{feed}} = [\text{Dy}]_{\text{feed}} = 1 \text{ mmol/L}$ , 吸着剤 20 mg、水溶液 20 mL、振盪  $25^{\circ}\text{C} \cdot 24 \text{ 時間}$ )



### c. 吸着等温実験

#### [実験方法]

吸着剤 0.02 g と平衡後の pH が $\pm 0.05$  となるように pH を調整した各金属溶液 ( $C_{\text{Dy}} = C_{\text{Nd}} = 0.03 \sim 2.00$  mmol/L) 20 mL を 50 mL 三角フラスコに入れ 24 時間浸とう、ろ過し得られた溶液の pH を pH メーターで測定し、金属濃度を ICP-AES を用いて測定した。また、SIR への金属の吸着量  $q$  (mmol/g) は式(1)を用いて算出した。

#### [実験結果]

Dy (平衡後 pH =  $2.57 \pm 0.05$ ) と Nd (平衡後 pH =  $2.64 \pm 0.04$ ) の吸着等温線を図 15 に示す。また、それぞれの Langmuir プロットを図 16、図 17 に示す。ここで Langmuir の式を (2) に示す。

$$[M]/q = (1/q_0) \cdot [M] + (1/q_0 \cdot K) \quad (2)$$

ここで、 $[M]$  は水溶液中の各金属の平衡濃度 (mmol/L)、 $q_0$  は SIR への金属の飽和吸着量 (mmol/g)、 $K$  は吸着平衡定数 (L/mmol) である。

図 16 および図 17 より、各金属の吸着は線形関係式に従っていることから、Dy および Nd の吸着はラングミュア型で進行することが明らかとなった。さらに、この直線式の傾きより算出される最大吸着量は Dy が 0.311 mmol/g、Nd が 0.230 mmol/g となった。また、吸着平衡定数はそれぞれ 152.0 L/mmol、81.30 L/mmol となった。

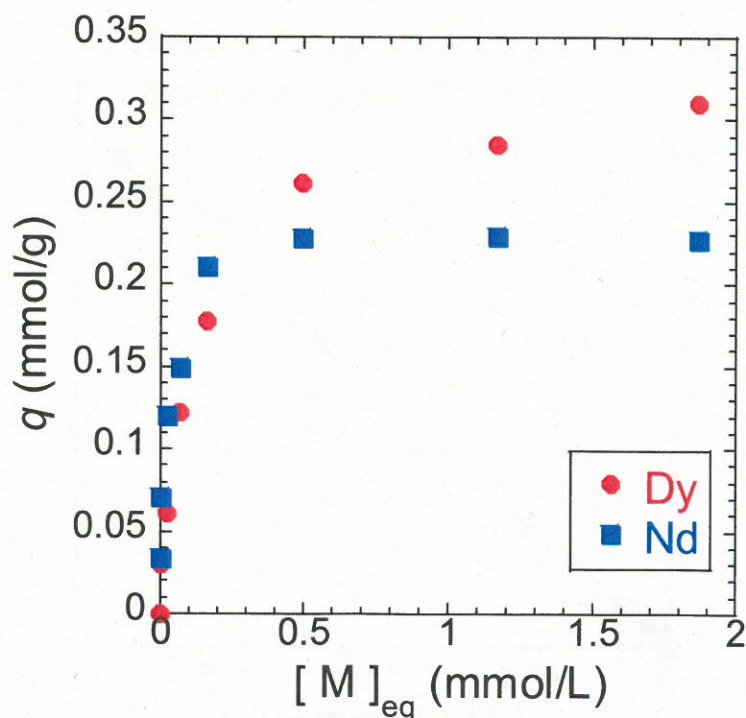


図 15 コーティング型 SIR における各金属の吸着等温線

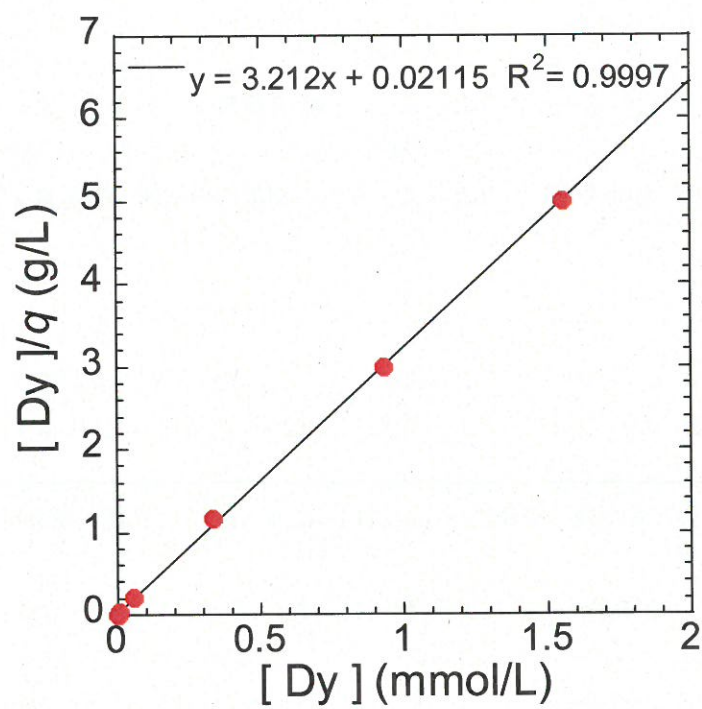


図 16 コーティング型 SIR による Dy の Langmuir プロット

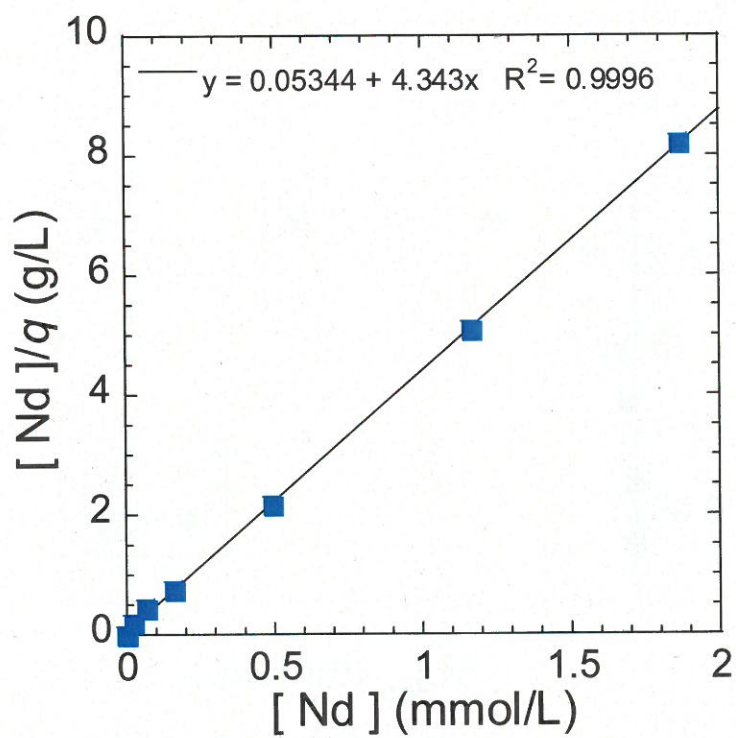


図 17 コーティング型 SIR による Nd の Langmuir プロット



#### d. カラム吸着分離実験

以上の結果より、コーティング型 SIR をカラムへ充填し、Nd/Dy のカラム吸着分離について検討した。

##### [実験方法]

吸着剤 1.0 g (湿潤体積 : 0.8mL) を内径 8 mm、長さ 100 mm のカラムに充填し両端にはガラスウールを詰めた。次にイオン交換水を一晚通液させたのち Dy/Nd の模擬溶液 ( $C_{Dy} = 1.00\text{mmol/L}$ 、 $C_{Nd} = 4.85\text{mmol/L}$ 、 $\text{pH} = 2.00$ ) を  $0.10\text{mL/min}$  ( $\text{S.V.} = 7.5\text{h}^{-1}$ ) で通液し金属を吸着させた。吸着が破過に達した後、再びイオン交換水を通液し、最後に溶離液 ( $1.0\text{mmol/L HNO}_3$ ) を通液させ、吸着した金属を溶離した。得られた溶液を ICP-AES を用いて金属濃度を測定した。また、ベッドボリューム(B.V.)は式(3)を、溶離液中の Dy の純度は式(4)を、回収率は式(5)を用いて算出した。

$$\text{B.V.} = v \cdot t / V \quad (3)$$

ここで、 $v$  は流速[mL/min]、 $t$  は通液時間[min]、 $V$  は吸着剤の湿潤体積である。

$$\text{純度 (\%)} = [M]_{Dy} / ([M]_{Dy} + [M]_{Nd}) \times 100 \quad (4)$$

ここで、 $[M]_{Dy}$  および  $[M]_{Nd}$  はそれぞれ溶離液中の金属濃度(mg/L)である。

$$\text{回収率 (\%)} = \text{回収量 (mmol)} / \text{供給量 (mmol)} \times 100 \quad (5)$$

##### [実験結果]

$[\text{Nd}]_{\text{feed}} = 5\text{mmol/L}$ 、 $[\text{Dy}]_{\text{feed}} = 1.0\text{mmol/L}$  の水溶液を用いて、供給液の pH を変化させ、溶離液中の Dy の純度に及ぼす影響を検討した。表 9 にそれぞれの供給液 pH における Nd および Dy の溶離量および Dy の純度を示す。検討した pH 範囲においては、供給 pH の低下により Dy の吸着－溶離量の減少も若干生じるものの、Nd の吸着－溶離量を大幅に低減することができた。特に、 $\text{pH} = 1.50$  においては、溶離液中の Dy 純度を 96.3wt% まで高めることが可能となった。図 18 に供給液 pH を 1.5 とした場合の破過曲線および溶離曲線を示す。

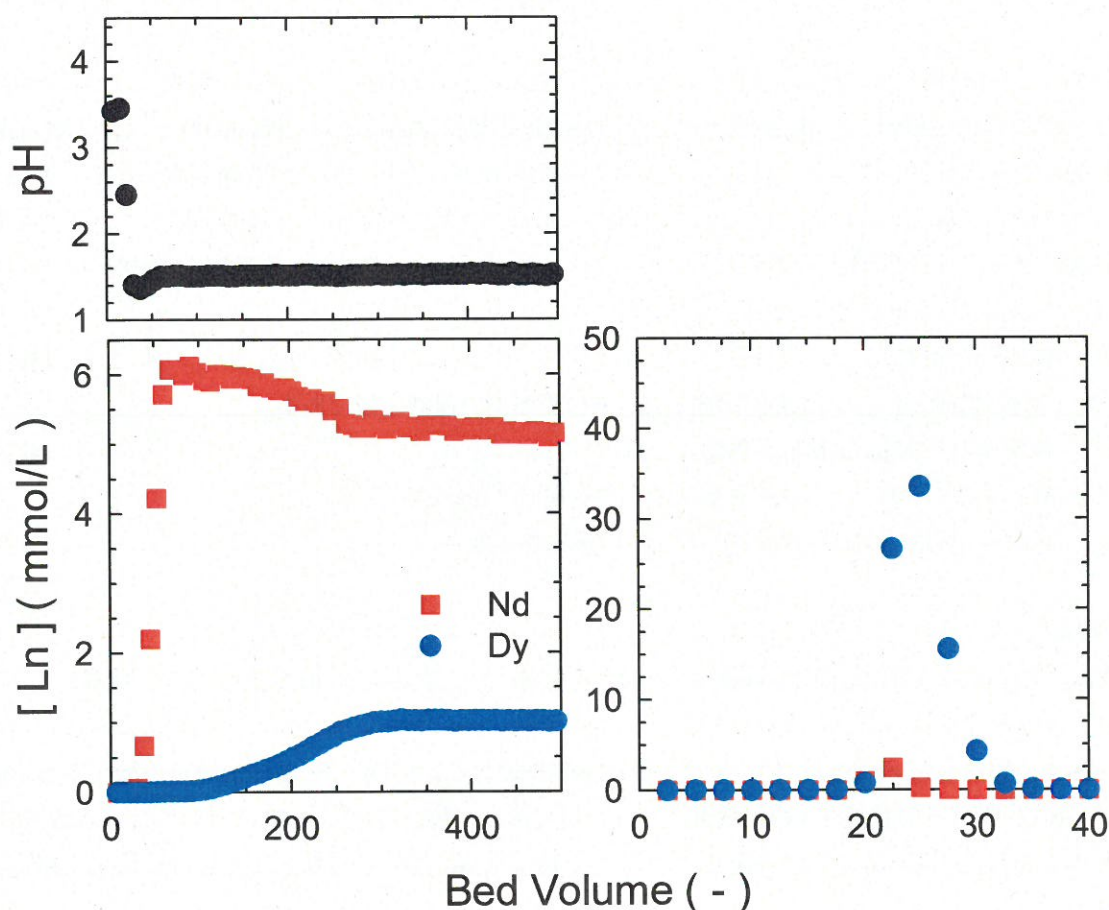


図 18 Nd/Dy の破過曲線および溶離曲線

( $[\text{Nd}]_{\text{feed}} = 5 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Dy}]_{\text{feed}} = 1 \text{ mmol/L}$ 、 $\text{pH}_{\text{feed}} = 1.5$ 、 $\text{SV} = 7.5 \text{ /h}$ 、 $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol/L}$ )

表 9 供給液 pH による Nd・Dy の溶離量および Dy 純度

| 供給液 pH | Nd 溶離量<br>(mmol/g) | Dy 溶離量<br>(mmol/g) | Dy 純度 <sup>†</sup><br>(wt%) |
|--------|--------------------|--------------------|-----------------------------|
| 2.00   | 0.0337             | 0.208              | 87.4                        |
| 1.90   | 0.0198             | 0.204              | 92.0                        |
| 1.80   | 0.0160             | 0.239              | 94.4                        |
| 1.50   | 0.00721            | 0.167              | 96.3                        |

<sup>†</sup>重量基準の純度

#### e. スクラビング操作の併用

溶離液中の Dy の純度を更に向上させるため、吸着後のカラムのスクラビング操作について検討した。

##### [実験方法]

吸着剤 1.0 g (湿潤体積 : 0.8mL) を内径 8 mm、長さ 100 mm のカラムに充填し両端にはガラスウールを詰めた。次にイオン交換水を一晚通液させたのち金属溶液 ( $C_{\text{Dy}} = 1.0 \text{ mmol/L}$ 、 $C_{\text{Nd}} = 5.0 \text{ mmol/L}$ 、 $\text{pH} = 1.50$ )



を 0.10 mL/min (S.V. = 7.5 h<sup>-1</sup>) で通液し金属を吸着させた。スクラビング操作は、吸着操作を B.V.= 300 または 100 まで行った後に、スクラビング溶液 ( $C_{Dy} = 1.0$  mmol/L、pH = 1.50) を通液することにより行った。最後に溶離液 (1.0 mmol/L HNO<sub>3</sub>) を通液させ、吸着した金属を溶離した。得られた溶液を ICP-AES を用いて金属濃度を測定した。また、ベッドボリューム (B.V.) は式(3)を、溶離液中の Dy の純度は式(4)を、Dy の回収率は式(5)を用いて算出した。

#### [実験結果]

B.V. = 100 からスクラビングを行った場合での破過曲線と溶離曲線を図 19 に示す。スクラビング操作時において、吸着している Nd とスクラビング液中の Dy の交換反応が効率的に進行し、Dy の純度が向上した。溶離液中の Nd 量は  $3.23 \times 10^{-4}$  mmol/g、Dy 量は 0.148 mmol/g となり、重量基準の Dy 純度は 99.8wt% まで向上した。また、吸着－スクラビング－溶離における Dy の回収率は 94.7% であった。

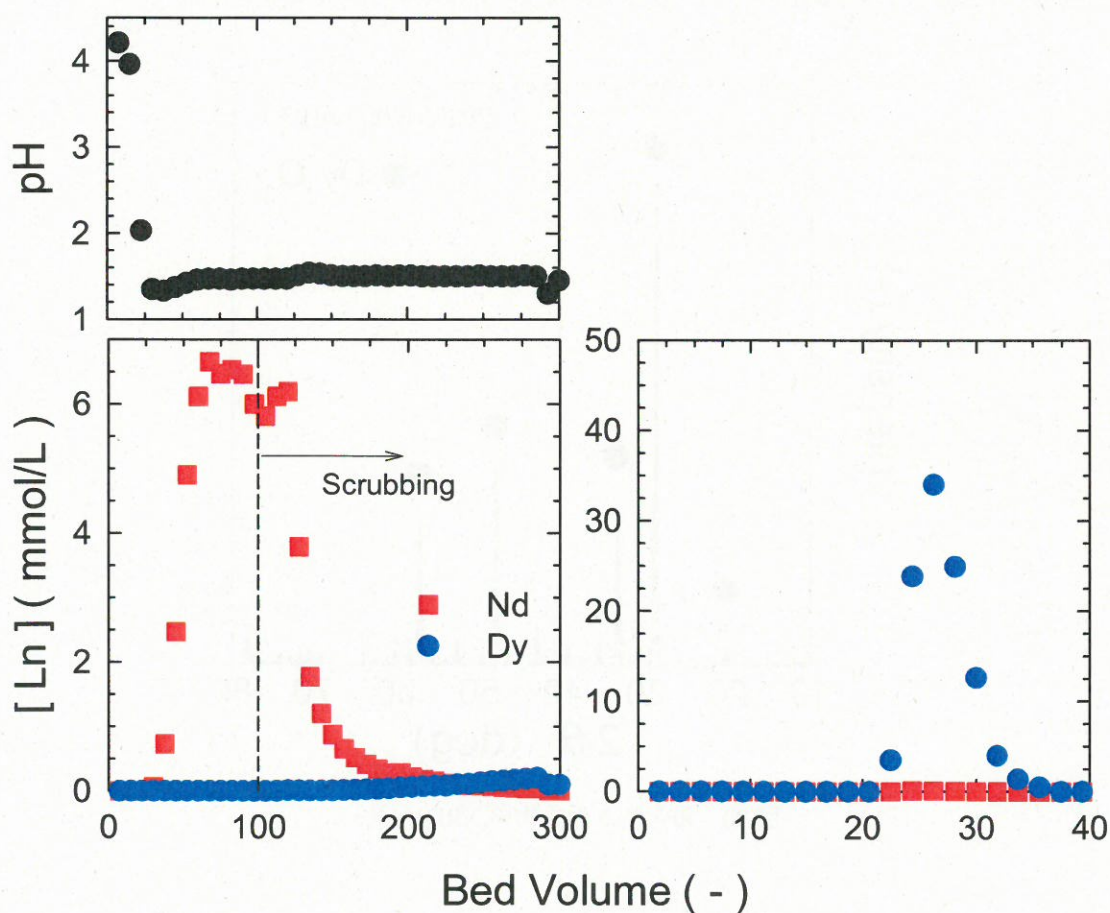


図 19 スクラビング操作併用時の Nd/Dy の破過曲線および溶離曲線

( $[Nd]_{\text{feed}} = 5$  mmol/L、 $[Dy]_{\text{feed}} = 1$  mmol/L、 $pH_{\text{feed}} = 1.5$ 、 $[Dy]_{\text{sc,feed}} = 0.5$  mmol/L、SV = 7.5 /h、 $[HNO_3] = 1$  mol/L)

#### f. 溶離液からの Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の回収

## [実験方法]

25%アンモニアを用いて  $\text{pH} = 1.97$  に調整した模擬溶離液（e. 得られた溶離液と同等濃度）30 mL に無水シュウ酸を 0.107 g(溶離液中のレアアースに対して 3 モル当量)添加し、遠心分離、水洗及び乾燥によってシュウ酸塩沈殿を得た。その後、得られた沈殿物を  $900^{\circ}\text{C}$ 、5 時間で焼成することによって金属酸化物へと変換した。得られた生成物は X 線回折装置を用いて同定し、純度は溶解した後に ICP-AES を用いて金属濃度を測定することで決定した。純度は式(4)を用いて算出した。

## [実験結果]

得られた生成物の XRD パターンを図 20 に示す。図より、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$  のピークのみが検出されたため、生成物は  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  であることが示された。また、得られた生成物中の Dy の純度は模擬溶離液と同等の 99.8% となり、回収率は 96.4% となった。この回収率の減少は水洗の際に生じたと考えられる。

以上より、カラム吸着実験で得られた溶離液からの  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  の回収は、Dy をシュウ酸塩として沈殿させた後に、焼成することによって高純度、高回収率で回収できることが明らかとなった。

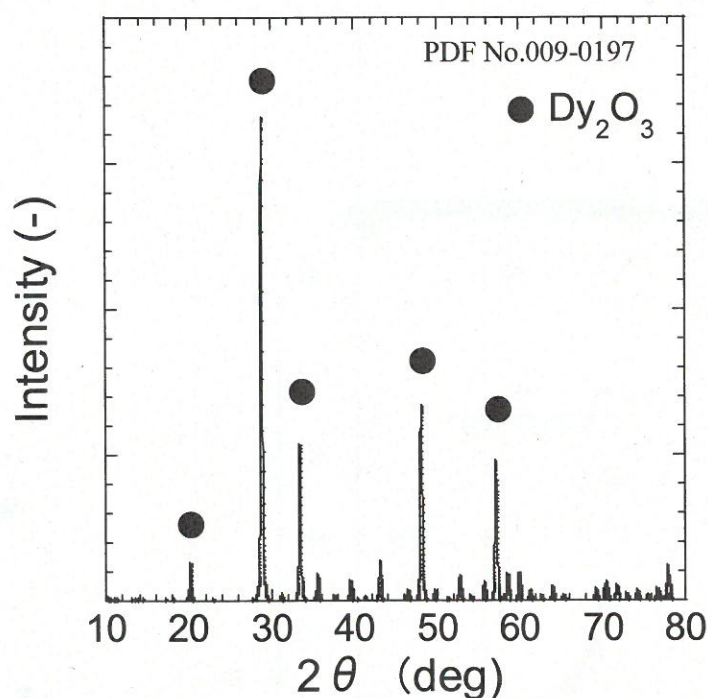


図 20 得られた生成物の XRD パターン



## 2) 実浸出液からレアアースと鉄を粗分離した沈殿物を再溶解した液からのカラム吸着法による Dy の分離回収技術の開発

上記で確立した Dy の分離回収技術の有効性を確認するため、表 9 で得られたプリウスのローターのネオジム磁石の粉末の浸出液から、シュウ酸塩沈殿により Fe とレアアースを粗分離した沈殿物からの Dy の分離回収について検討した。

### a. シュウ酸塩沈殿物の浸出

#### [実験方法]

廃ネオジム磁石（プリウスモーター用）から得られたシュウ酸塩沈殿物 0.1 g を 300℃～500℃で 5 時間焼成し、得られた金属酸化物を硝酸（0.1～3.0 mmol/L）20mL で溶解させた。その後、ろ過を行い、実浸出液を得た。得られた溶液の金属濃度は ICP-AES を用いて測定した。また、浸出率は式(6)を用いて算出した。

$$\text{浸出率 (\%)} = \text{浸出量 (mg/L)} / \text{最大浸出量 (mg/L)} \quad (6)$$

ここで、最大浸出量はシュウ酸塩沈殿物を 5.0 mol/L 硝酸で溶解させることによって決定した。

#### [実験結果]

各金属の全浸出量、硝酸濃度を変化させたときの浸出量及び焼成温度を変化させたときの浸出量をそれぞれ表 10～12 に示す。また、図 21 に溶解に対する硝酸濃度の影響（焼成 900℃）、および焼成温度の影響（硝酸濃度 0.1 mol/L）の影響を示す。図 21 より、レアアースは全ての硝酸濃度範囲で完全に浸出されているのに対して、不純物であるホウ素と鉄は硝酸濃度の減少に伴って浸出率も減少していることがわかる。また 400℃以上で焼成することによって、不純物の浸出を抑えつつ、レアアースを効率的に浸出できることが明らかとなった。

以上の結果から、シュウ酸塩沈殿物の溶解における条件は 400℃で焼成後、0.1mol/L 硝酸で浸出させることが最適であることが明らかとなった。

表 10 シュウ酸塩からの各金属の全浸出量

| 全浸出量 (mg/g-シュウ酸塩) |     |      |      |        |
|-------------------|-----|------|------|--------|
| Dy                | Nd  | Fe   | Pr   | B      |
| 63.8              | 241 | 35.2 | 73.4 | 0.0700 |

表 11 硝酸濃度に対する各金属の浸出量 (焼成温度 = 900 ℃)

| [HNO <sub>3</sub> ]<br>(mol/L) | 浸出量 (mg/g-シュウ酸塩) |     |       |      |        |
|--------------------------------|------------------|-----|-------|------|--------|
|                                | Dy               | Nd  | Fe    | Pr   | B      |
| 0.1                            | 65.3             | 241 | 0.806 | 74.6 | 0.00   |
| 0.5                            | 67.0             | 244 | 3.18  | 75.9 | 0.0127 |
| 1.0                            | 65.6             | 240 | 6.78  | 74.8 | 0.0603 |
| 3.0                            | 67.4             | 247 | 13.63 | 77.3 | 0.0697 |

表 12 焼成温度に対する各金属の浸出量 (硝酸濃度 = 0.1 mol/L)

| 焼成温度<br>(°C) | 浸出量 (mg/g-シュウ酸塩) |      |       |      |        |
|--------------|------------------|------|-------|------|--------|
|              | Dy               | Nd   | Fe    | Pr   | B      |
| 300          | 19.3             | 60.3 | 11.8  | 21.5 | 0.0229 |
| 400          | 63.7             | 234  | 1.15  | 73.1 | 0      |
| 500          | 65.2             | 240  | 1.10  | 75.0 | 0      |
| 600          | 65.2             | 241  | 1.04  | 75.2 | 0      |
| 700          | 65.8             | 241  | 1.02  | 75.5 | 0      |
| 900          | 65.3             | 242  | 0.793 | 74.8 | 0      |

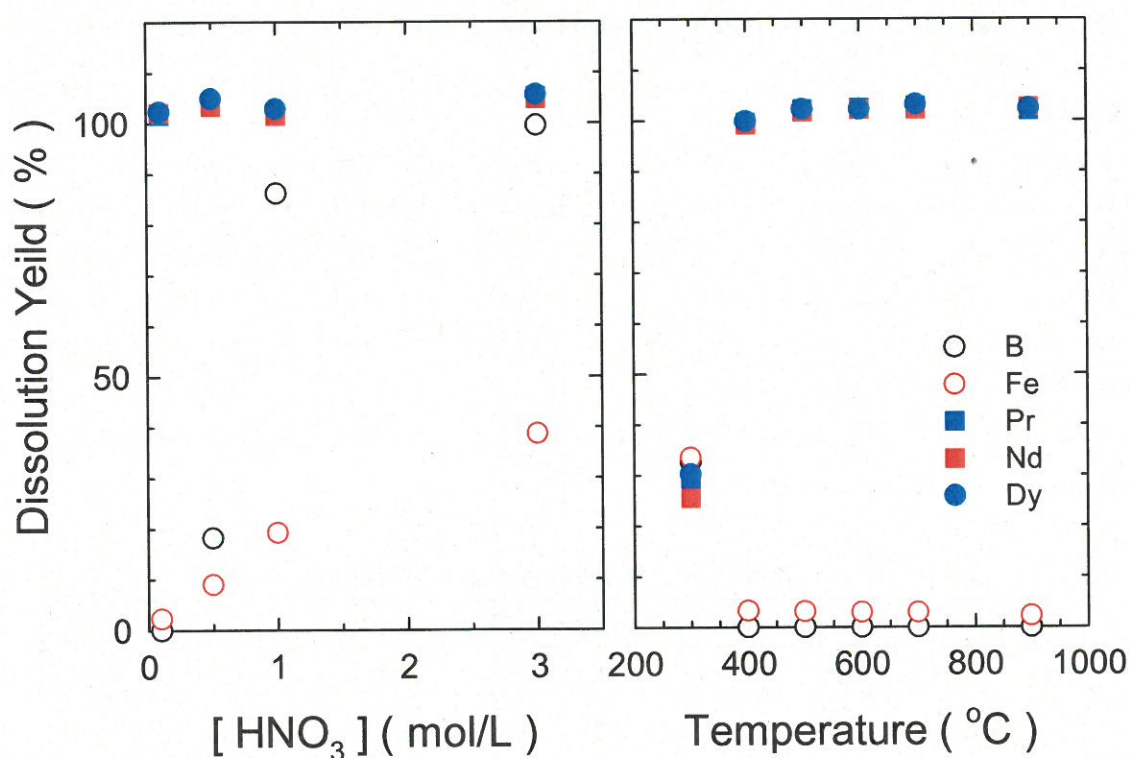


図 21 浸出液のシュウ酸塩沈殿物からの各元素の溶解率に対する硝酸濃度の影響 (焼成温度 900°C)  
および焼成温度の影響 (硝酸濃度 0.1 mol/L)

#### b. 実浸出液からの Dy のカラム吸着分離

表 12 で示した組成の実溶解液 ( $[\text{B}]_{\text{feed}} = 0 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Fe}]_{\text{feed}} = 0.0702 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Pr}]_{\text{feed}} = 1.35 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Nd}]_{\text{feed}} = 4.15 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Dy}]_{\text{feed}} = 0.95 \text{ mmol/L}$ 、 $\text{pH}_{\text{feed}} = 1.50$ ) からの Dy の分離回収について検討した。

##### [実験方法]

吸着剤 1.0 g (湿潤体積 : 0.8mL) を内径 8 mm、長さ 100 mm のカラムに充填し両端にはガラスウールを詰めた。次にイオン交換水を一晚通液させたのち実浸出液 ( $C_{\text{Dy}} = 0.95 \text{ mmol/L}$ 、 $C_{\text{Nd}} = 4.15 \text{ mmol/L}$ 、 $C_{\text{Fe}} = 0.0702 \text{ mmol/L}$ 、 $C_{\text{Pr}} = 1.35 \text{ mmol/L}$ 、 $\text{pH} = 1.50$ ) を 0.10mL/min (S.V. = 7.5 h<sup>-1</sup>) で通液し金属を吸着させた。



スクラビング操作は、吸着操作を B.V.= 100 まで行った後に、スクラビング溶液 ( $C_{Dy} = 0.5 \text{ mmol/L}$  または  $0.25 \text{ mmol/L}$ 、 $\text{pH} = 1.50$ ) を通液することにより行った。最後に溶離液 ( $1.0 \text{ mmol/L HNO}_3$ ) を通液させ、吸着した金属を溶離した。得られた溶液を ICP-AES を用いて金属濃度を測定した。また、ベッドボリューム (B.V.) は式(3)を、溶離液中の Dy の純度は式(4)を、Dy の回収率は式(5)を用いて算出した。

#### [実験結果]

スクラビング溶液として  $0.5 \text{ mmol/L}$  の Dy 溶液を用いた場合の破過曲線および溶離曲線を図 22 に示す。図より、吸着段階においては、Dy と Fe の吸着が選択的に進行していることが示された。一方で Nd と Pr は B.V.=30 で破過に達した。その後、B.V.100 においてスクラビングを行ったところ、Dy の吸着に伴って、Nd と Pr が置換され、Nd は B.V.=300 まで、Pr は B.V.=200 まで溶出され、Dy 純度は実浸出液を用いた場合でも目標純度である 99% を達成した。その一方で、回収率は目標以下である 88.6% となった。これは、スクラビング操作に用いた Dy が効率的に吸着されなかったためだと考えられる。次に、この回収率を改善するためにスクラビング溶液濃度を低くした条件で、同様の実験を行った。

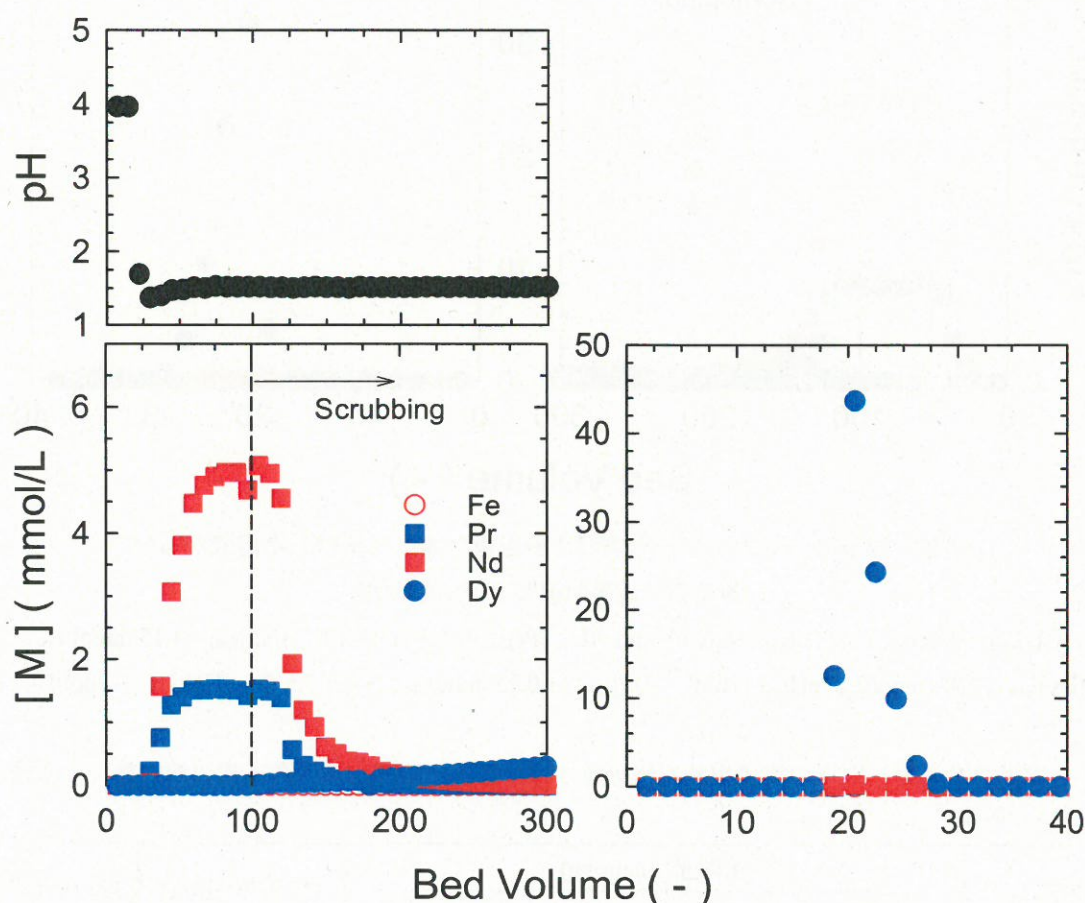


図 22 プリウスのローターの実浸出液を粗分離－再溶解した溶液からの  
各元素の破過曲線および溶離曲線

( $[B]_{\text{feed}} = 0 \text{ mmol/L}$ 、 $[Fe]_{\text{feed}} = 0.0702 \text{ mmol/L}$ 、 $[Pr]_{\text{feed}} = 1.35 \text{ mmol/L}$ 、 $[Nd]_{\text{feed}} = 4.15 \text{ mmol/L}$ 、 $[Dy]_{\text{feed}} = 0.95 \text{ mmol/L}$ 、 $\text{pH}_{\text{feed}} = 1.50$ 、 $[Dy]_{\text{sc, feed}} = 0.5 \text{ mmol/L}$ 、 $\text{SV} = 7.5 \text{ /h}$ 、 $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol/L}$ )

そこで、スクラビング時の Dy 濃度を 0.25 mmol/L と低くして同様の実験を行った。カラム実験における破過曲線および溶離曲線を図 23 に、溶離液中の各元素の溶離量、Dy の回収率および純度を表 13 に示す。その結果、スクラビング溶液中の Dy 濃度を低くした場合においても、溶離液中の純度は目標値の 99% を達成した。また、回収率は 95.6% となった。

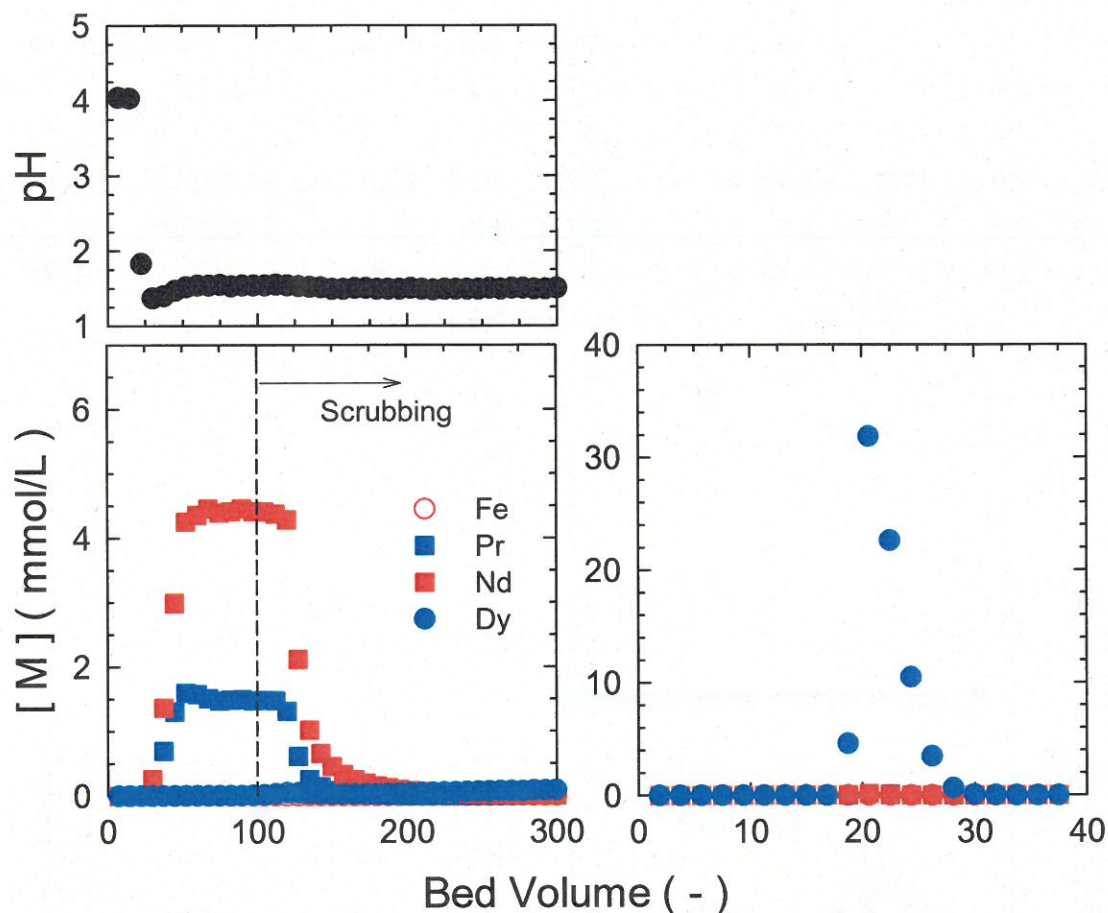


図 23 プリウスのローターの実浸出液を粗分離－再溶解した溶液からの  
各元素の破過曲線および溶離曲線

( $[B]_{\text{feed}} = 0 \text{ mmol/L}$ ,  $[Fe]_{\text{feed}} = 0.0702 \text{ mmol/L}$ ,  $[Pr]_{\text{feed}} = 1.35 \text{ mmol/L}$ ,  $[Nd]_{\text{feed}} = 4.15 \text{ mmol/L}$ ,  
 $[Dy]_{\text{feed}} = 0.95 \text{ mmol/L}$ ,  $pH_{\text{feed}} = 1.50$ ,  $[Dy]_{\text{sc,feed}} = 0.25 \text{ mmol/L}$ ,  $SV = 7.5 \text{ /h}$ ,  $[HNO_3] = 1 \text{ mol/L}$ )

表 13 プリウスのローターの実浸出液を粗分離－再溶解した溶液からの各元素の溶離量、および Dy の純度と回収率

| $[Dy]_{\text{sc,feed}}$ | 溶離量 (mmol/g) |                       |                       |       | Dy 純度 <sup>†</sup> (wt%) | Dy 回収率(%) |
|-------------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|-------|--------------------------|-----------|
|                         | Fe           | Pr                    | Nd                    | Dy    |                          |           |
| 0.5 mmol/L              | 0.00         | $3.92 \times 10^{-4}$ | $7.11 \times 10^{-4}$ | 0.148 | 99.3                     | 88.6      |
| 0.25 mmol/L             | 0.00         | $4.67 \times 10^{-4}$ | $4.23 \times 10^{-4}$ | 0.111 | 99.3                     | 95.6      |

<sup>†</sup>重量基準の純度



### c. 実浸出液からの Dy の分離回収の繰り返し性能の評価

コーティング型 SIR による Dy の分離回収の繰り返し性能の評価を行った。ここでは、プリウスのローターからの浸出液にシュウ酸ナトリウムを加えることにより鉄と粗分離したシュウ酸塩沈殿物 1.0 g を 400℃ で 7 時間焼成したものを 0.1 mol/L 硝酸で溶解した液 ( $[B]_{\text{feed}} = 0$  mmol/L、 $[Fe]_{\text{feed}} = 0.030$  mmol/L、 $[Pr]_{\text{feed}} = 1.36$  mmol/L、 $[Nd]_{\text{feed}} = 4.09$  mmol/L、 $[Dy]_{\text{feed}} = 0.94$  mmol/L、 $[Sm]_{\text{feed}} = 0.12$  mmol/L、 $pH_{\text{feed}} = 1.50$ ) をコーティング型 SIR 充填カラムへ Bed Volume = 100 まで通液； $[Dy]_{\text{sc,feed}} = 0.5$  mmol/L のスクラビング溶液 ( $pH = 1.50$ ) をカラムへ通液し吸着された Nd のスクラビング；1.0 mol/L 硝酸を用いて Dy の溶離；カラム内をイオン交換水で洗浄、の吸着－スクラビング－溶離操作を 5 回繰り返し行った。5 回繰り返しにおける Dy の溶離曲線を図 24 に示す。2 回目までの繰り返しにおいては、Dy の溶離曲線に大きな差は見られなかったが、3 回目以降 Dy の溶離量が減少する結果となった。5 回の繰り返しにおける各元素の溶離率は、Dy においてはほぼ 100%であったが、Pr、Nd、Sm の溶離率が低かった。したがって、Dy の溶離量の減少は、完全に溶離できていない他元素がコーティング型 SIR 上に残留していることに伴う被毒に起因すると考えられる。他元素も含めて、完全に溶離可能な条件を見いだすことができれば、コーティング型 SIR の繰り返し使用が可能になるものと考えられる。

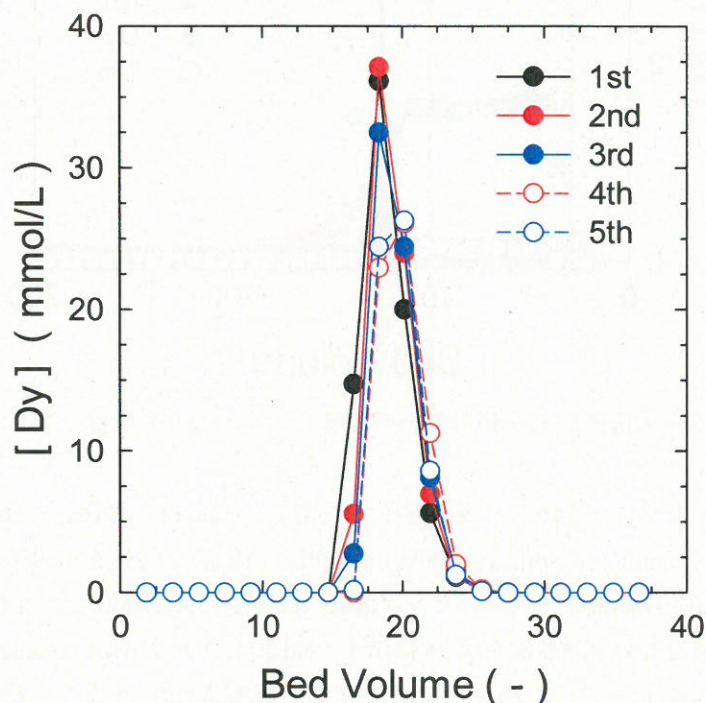


図 24 プリウスのローターの実浸出液を粗分離－再溶解した溶液からの吸着－スクラビング－溶離の 5 回繰り返し試験時における Dy の溶離曲線（他の元素の溶離曲線は省いた）

( $[B]_{\text{feed}} = 0$  mmol/L、 $[Fe]_{\text{feed}} = 0.030$  mmol/L、 $[Pr]_{\text{feed}} = 1.36$  mmol/L、 $[Nd]_{\text{feed}} = 4.09$  mmol/L、 $[Dy]_{\text{feed}} = 0.94$  mmol/L、 $[Sm]_{\text{feed}} = 0.12$  mmol/L、 $pH_{\text{feed}} = 1.50$ 、 $[Dy]_{\text{sc,feed}} = 0.25$  mmol/L、 $SV = 7.76$  /h、 $[HNO_3] = 1$  mol/L)

### 3) 実浸出液から Dy 分離後の溶液からの Nd の分離回収技術の開発

実浸出液を粗分離－再溶解した溶液からの Dy の吸着時には、Nd はほとんど吸着されず溶出液として溶出される。1 回目の吸着－スクラビングの際の破過曲線を図 25 に示す。Bed Volume = 29.3 から 125 までの流出液を収集したところ、組成は、 $[\text{Fe}] = 0 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Pr}] = 1.32 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Nd}] = 3.55 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Dy}] = 0.0014 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Sm}] = 0.103 \text{ mmol/L}$  となった。そこで、この流出液の模擬溶液を調製し、コーティング型 SIR を用いた Nd の分離回収について研究した。

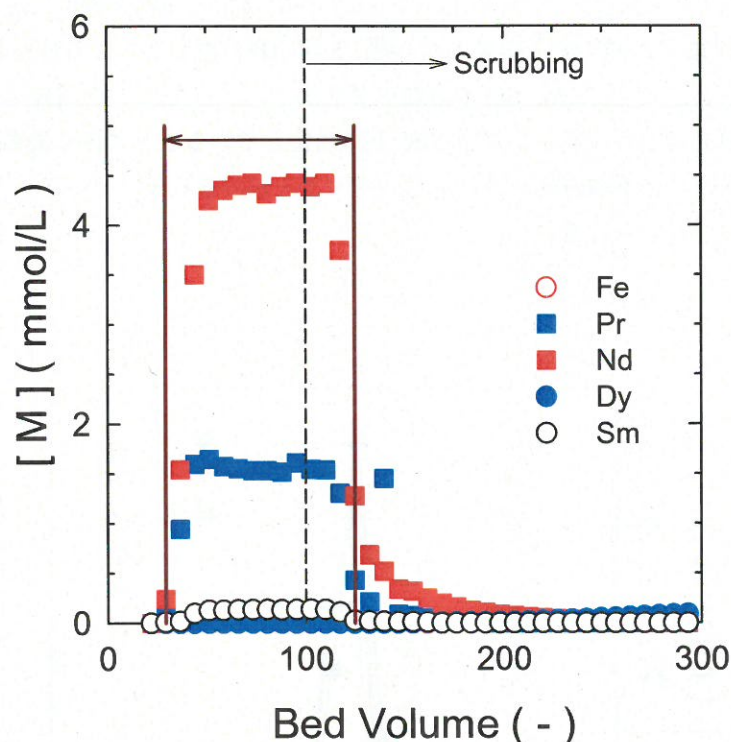


図 25 プリウスのローターの実浸出液を粗分離－再溶解した溶液からの吸着－スクラビング時の破過曲線

コーティング型 SIR をカラムへ充填し、模擬溶液 ( $[\text{Fe}]_{\text{feed}} = 0 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Pr}]_{\text{feed}} = 0.0958 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Nd}]_{\text{feed}} = 0.273 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Dy}]_{\text{feed}} = 0 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Sm}]_{\text{feed}} = 0.00991 \text{ mmol/L}$ 、 $\text{pH}_{\text{feed}} = 1.52$ ) を Bed Volume = 100 まで通液した。その後、 $[\text{Nd}]_{\text{sc,feed}} = 0.20 \text{ mmol/L}$  のスクラビング溶液 ( $\text{pH} = 1.52$ ) を通液し、吸着された Pr のスクラビングを行った。破過曲線および溶離曲線を図 26 に示す。Nd および Pr は Bed Volume  $\approx 50$  まで吸着された。加えて Sm の吸着も確認された。スクラビングにおいては、吸着された Pr とスクラビング液中の Nd の交換反応が進行した。溶離液中の各元素の溶離量、Nd の回収率および純度を表 14 示す。Nd/Pr が難分離性の隣接希土類であることに加え、重希土側の Sm のスクラビング効果が得られなかったため、溶離液中の Nd の純度は 91.0 wt% となった。また、スクラビング時の Nd の吸着率が低かったことから、回収率も 45.2% に留まった。



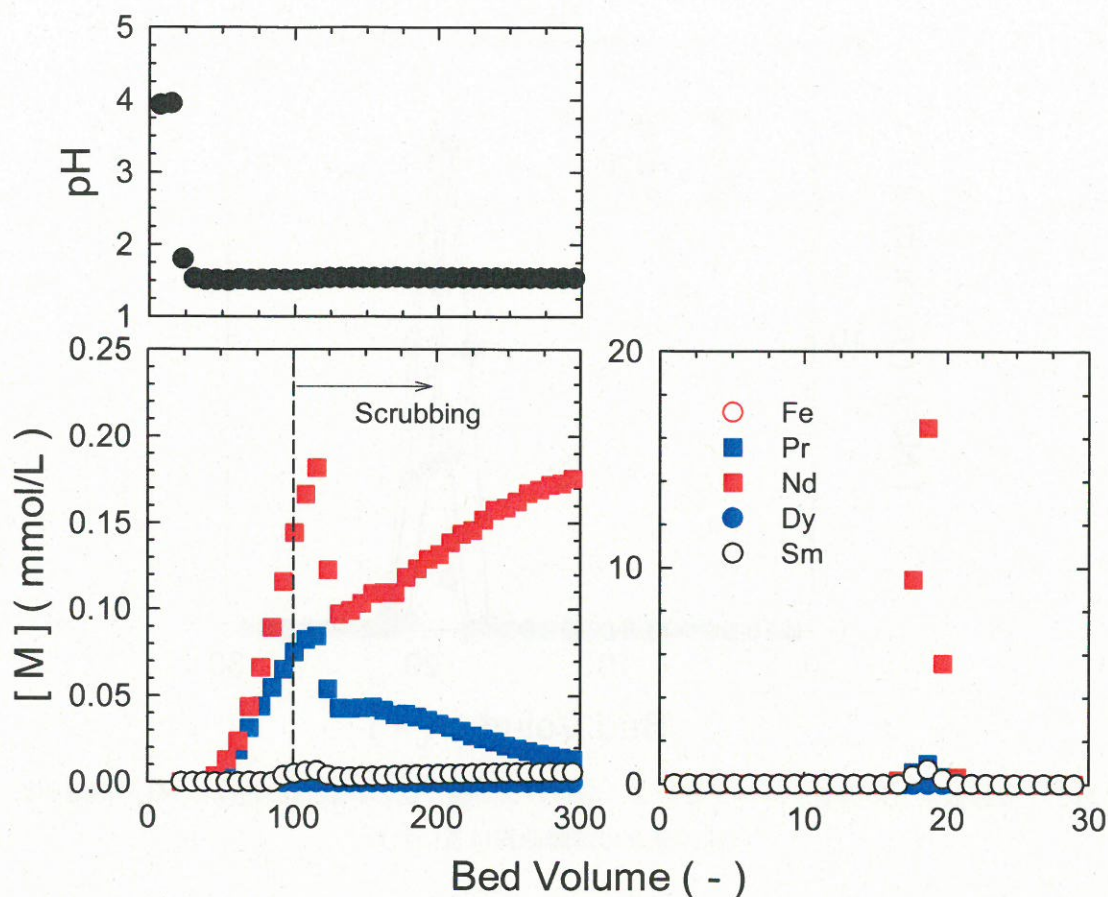


図 26 模擬液からの各元素の破過曲線および溶離曲線

( $[\text{Fe}]_{\text{feed}} = 0 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Pr}]_{\text{feed}} = 0.0958 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Nd}]_{\text{feed}} = 0.273 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Dy}]_{\text{feed}} = 0 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{Sm}]_{\text{feed}} = 0.00991 \text{ mmol/L}$ 、 $\text{pH}_{\text{feed}} = 1.52$ 、 $[\text{Nd}]_{\text{sc,feed}} = 0.20 \text{ mmol/L}$ 、 $\text{SV} = 7.76 \text{ /h}$ 、 $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol/L}$ )

表 14 模擬液からの各元素の溶離量、および Nd の純度と回収率

| 溶離量 (mmol/g) |                       |                       |                       |                       | Nd 純度†(wt%) | Nd 回収率(%) |
|--------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------|-----------|
| Fe           | Pr                    | Nd                    | Dy                    | Sm                    |             |           |
| 0            | $6.76 \times 10^{-3}$ | $2.81 \times 10^{-2}$ | $2.11 \times 10^{-5}$ | $1.15 \times 10^{-3}$ | 91.0        | 45.2      |

†重量基準の純度

図 26 で示した吸着－スクラビング－溶離の一連の操作を 3 回繰り返し、コーティング型 SIR による Nd の分離回収の繰り返し性能の評価を行った。3 回繰り返しの Nd の溶離曲線を図 27 に示す。3 回の繰り返しにおける Nd の溶離量に大きな変化はなく、コーティング型 SIR の繰り返し利用が可能であることが示された。Nd の高純度化は図 26 で得られた溶離液を用いて更なる吸着分離操作により達成されることが考えられるが、本研究では、分離プロセスにかかるコストを鑑みて、Nd の更なる高純度化は検討しなかった。

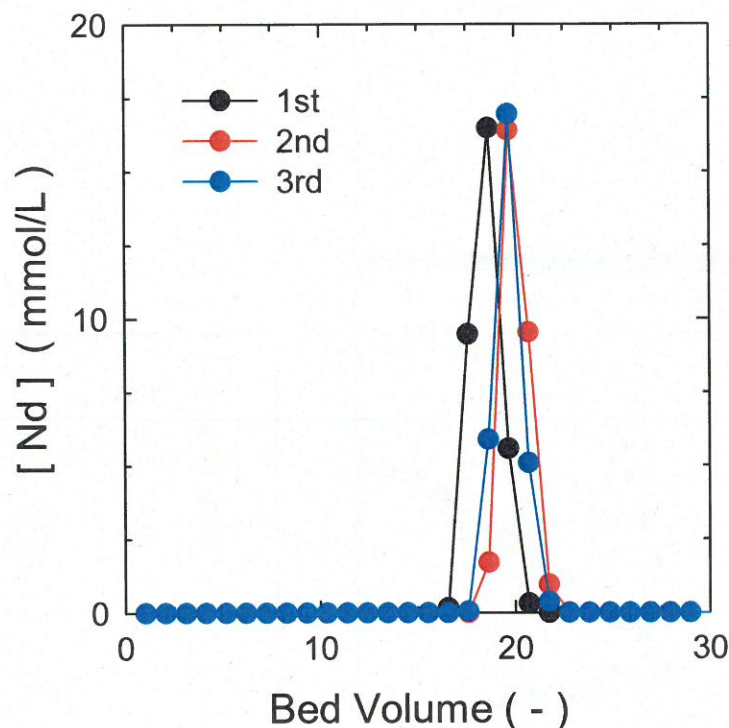


図 27 模擬液からの吸着－スクラビングー溶離の3回繰り返し試験時におけるNdの溶離曲線  
(他の元素の溶離曲線は省いた)

#### 4) DyおよびNdの溶離液からレアアース酸化物として回収する技術開発

Dyを分離した際に得られた溶離液(図24の溶離液)、およびNdを分離した際に得られた溶離液(図27の溶離液)から、レアアース酸化物を回収する技術について研究を行った。得られた溶離液のpHをアンモニア水により2.0に調製したのち、含有されるレアアースに対して3倍当量の無水シュウ酸を添加した。1時間攪拌後、遠心分離により沈殿物を回収・洗浄した後に70℃で48時間乾燥した。その後、900℃で5時間焼成することにより各レアアース酸化物を得た。シュウ酸添加時の沈殿率を表15に示す。Dy溶離液からのDyの沈殿率は99.9%、Nd溶離液からのNdの沈殿率は98.4%であり、ほぼ定量的な沈殿が達成された。

表 15 シュウ酸添加時の沈殿率

|        | Dy    | Nd    | Pr   | Sm   | Fe   |
|--------|-------|-------|------|------|------|
| Dyの溶離液 | 99.9% | N.D.  | N.D. | N.D. | N.D. |
| Ndの溶離液 | 100%  | 98.4% | 100% | 100% | N.D. |

焼成後に得られた酸化物のXRDパターンを図28に示す。XRDパターンより、レアアース酸化物が調製できたことが示された。また、得られた酸化物中の純度は、Dyにおいて98.5wt%、Ndにおいて91.6wt%であった。



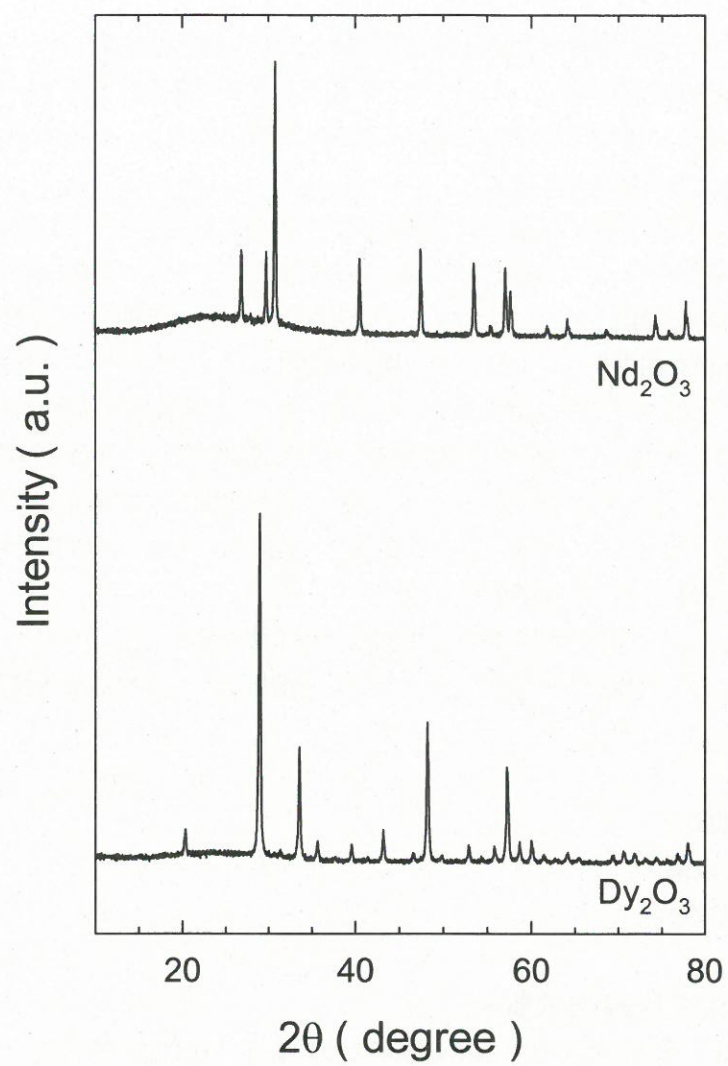


図 28 900°Cで5時間焼成した後の各酸化物の XRD パターン

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

本研究課題において得られた知見および科学的意義は、以下の通りである。

- (1) 廃ネオジム磁石の粉碎手法を確立した。ネオジム磁石は大量の鉄を含有していることから、粉碎時に発火する危険性が高い。本研究開発にて確立した湿式粉碎法により、廃ネオジム磁石を安全に微粒子状へと粉碎することを可能にした。
- (2) レアアースを 90%以上の効率で選択的に浸出し、かつ大量に含有されている鉄と粗分離する手法を確立した。ネオジム磁石中に含有されている鉄はその後のレアアースの分離工程に影響を及ぼすことから、浸出液中から可能な限り除去しておくことが望ましい。本研究開発で確立した、希硫酸による浸出－シュウ酸塩沈殿を利用したレアアースと鉄の粗分離により、レアアースを 90%以上の効率で浸出しながら、同時に浸出された鉄の 95%以上をレアアースから分離除去可能であることを示した。
- (3) ディスプロシウムを 99%以上の純度で分離回収する手法を確立した。ネオジム磁石の浸出液中には、難分離で知られるレアアースが多く含有されている。本研究開発にて確立したコーティング型抽出剤含浸樹脂をカラムへ適用して、吸着－スクラビング－溶離を行うことによりディスプロシウムを 99%以上の純度で分離回収することを可能にした。
- (4) カラム溶離液からレアアースを酸化物として回収する手法を確立した。レアアースは酸化物として流通していることから、溶離液中のレアアースをシュウ酸塩として沈殿させた後に酸化物として回収する手法を確立した。

### (2) 環境政策への貢献

#### <行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

#### <行政が活用することが見込まれる成果>

- (1) ネオジム磁石からレアアースを 90%以上の効率で浸出するプロセスの開発について、浸出および沈殿分離の併用により、レアアースを 90%以上の効率で浸出しながら、大量の夾雑物である鉄との粗分離が可能となる手法を開発した。
- (2) 浸出された溶液中からレアアースを 99%以上の純度で分離回収するプロセスの開発について、コーティング型抽出剤含浸樹脂を充填したカラムを用いて先端分離法とスクラビング法を併用することにより、特に、ディスプロシウムを純度 99%以上で分離回収可能となる手法を開発した。

## 6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

## 7. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

#### <論文（査読あり）>

特に記載すべき事項はない。



### ＜査読付論文に準ずる成果発表＞

特に記載すべき事項はない。

### ＜その他誌上発表（査読なし）＞

特に記載すべき事項はない。

### （２）口頭発表（学会等）

- (1) 村上宏紀、西浜章平、吉塚和治：” Selective Recovery of Dy From Waste Nd Magnet Using Coated Solvent Impregnated Resin”：3rd International Conference of Methods and Materials for Separation Processes：2015 年 9 月 7 日
- (2) 山田映見、西浜章平、吉塚和治：”コーティング型抽出剤含浸樹脂を用いた廃ネオジム磁石からの希土類金属の分離回収”：第 35 回溶媒抽出討論会：2016 年 11 月 28 日
- (3) 山田映見、西浜章平、吉塚和治：”Separation and Recovery of Rare Earths from Waste Nd Magnet Using Coated Solvent Impregnated Resin”：The 29th International Symposium on Chemical Engineering：2016 年 12 月 3 日

### （３）知的財産権

特に記載すべき事項はない。

### （４）「国民との科学・技術対話」の実施

- (1) 北九州産業学術推進機構主催の「第 16 回産学連携フェア」中において、一般公開シンポジウム「メタルリサイクルーほどく技術・つなぐ技術ー」を開催し、本課題研究の成果も含めて講演（2016 年 10 月 20 日、北九州産業学術推進機構、参加者 54 名）
- (2) 日本環境衛生センター主催の平成 28 年度循環型社会形成推進研究発表会「レアメタル等の有用金属資源の再資源化」において、本課題研究の成果も含めて講演（2016 年 12 月 15 日、マイドームおおさか、参加者 46 名）

### （５）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

### （６）その他

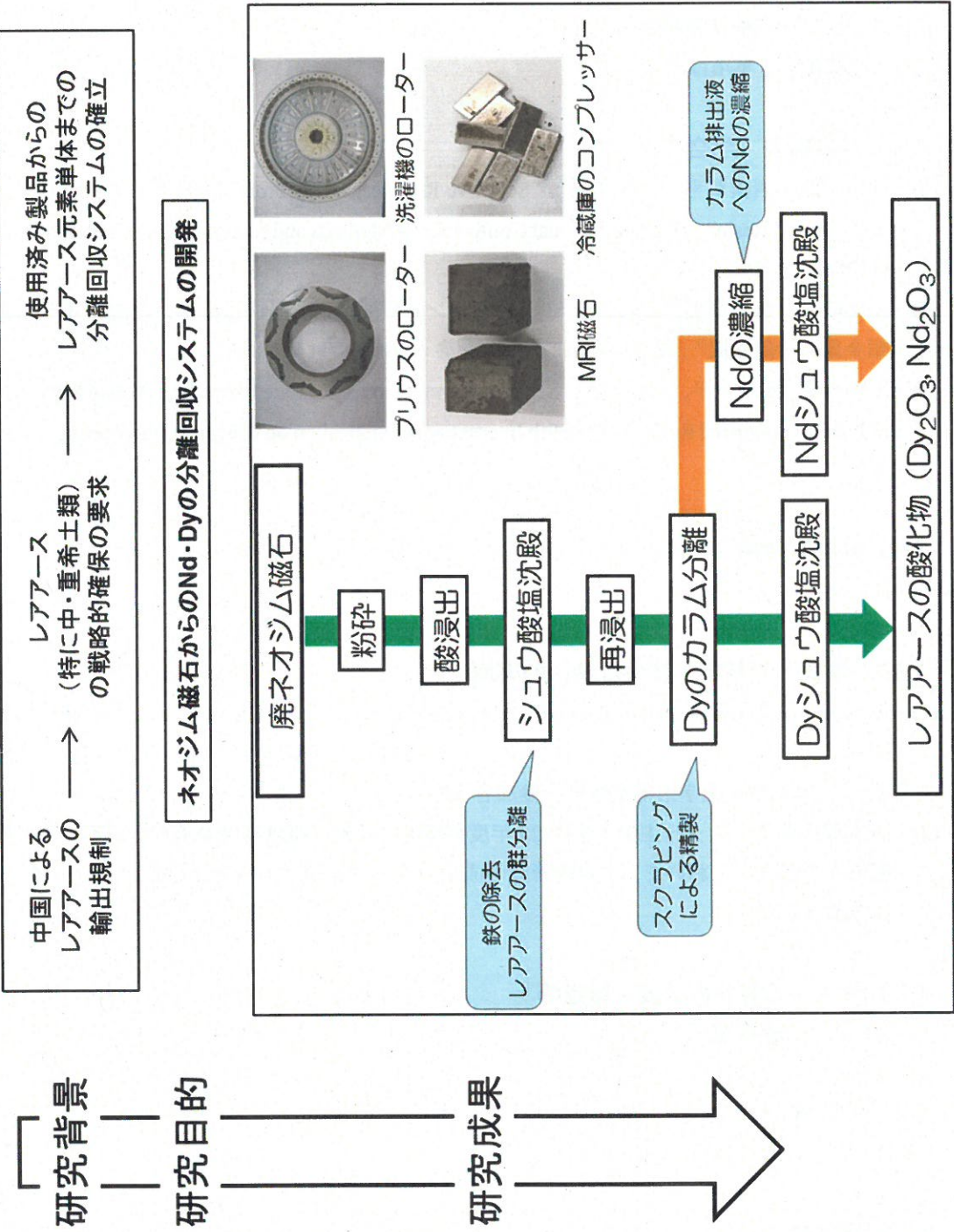
特に記載すべき事項はない。

## 8. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

[研究概要図]

3K143008 「廃ネオジム磁石からのレアアースのリサイクルシステムの開発」  
研究代表者:北九州市立大学 吉塚和治





## [英文概要]

## Development of Recycle System of Rare Earths from Neodymium Magnet Scrap

Principal Investigator: Kazuharu YOSHIZUKA  
Institution: Faculty of Environmental Engineering  
The University of Kitakyushu  
Hibikino 1-1, Kitakyushu 808-0135, JAPAN  
Tel: +81-93-695-3281 / Fax: +81-93-695-3716  
E-mail: yoshizuka@kitakyu-u.ac.jp

## [Abstract]

Key Words: Waste neodymium magnet, Dysprosium, Neodymium, Adsorption, Leaching

Separation and recovery of dysprosium and neodymium were investigated in the present research work. The process developed consists of (1) crush and powderization of the neodymium magnet and composition analysis, (2) selective leaching of rare earths from the magnet powder, and (3) separation of the rare earths from the leaching solution.

The method for crushing and powdering the neodymium magnet was first developed based on wet-milling and fine magnet powder having particle size less than 100  $\mu\text{m}$  was obtained. The waste magnet contains several rare earths such as dysprosium and neodymium, together with large amount of iron. The content of the dysprosium was varied by use of magnet.

The leaching of rare earths from the magnet powder was successfully achieved with 0.1 mol/L sulfuric acid, although large amount of iron was also leached. Rough separation of rare earths from iron in the leaching solution could be achieved using oxalate precipitation of the rare earths. The rare earth solution was thus obtained by re-dissolution of the calcined products of the oxalate precipitates.

Separation and recovery of the rare earths from the resultant solution was investigated using coated solvent impregnated resin containing 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester. Dysprosium was successfully separated from the solution by adsorption – scrubbing – elution processing by using fixed column system. Neodymium-rich solution was obtained from the effluent from the column in the meantime. Separation of neodymium from the effluent was thus investigated. Although rough separation of neodymium having purity of 90% was achieved, the selective separation was difficult due to coexistence of praseodymium and samarium.

Procedure to obtain rare earth oxides was finally investigated. The rare earth oxides were obtained by precipitation of the rare earths with oxalic acid, followed by the calcination.

## データ集

| 得られた廃ネオジム磁石の積算篩下体積基準の粒子径分布（図 2）のデータ |           |         |      |
|-------------------------------------|-----------|---------|------|
| 粒子サイズ<br>( $\mu\text{m}$ )          | Frequency |         |      |
|                                     | MRI       | コンプレッサー | プリウス |
| 0.95                                | 0.14      | 0.11    | 0.01 |
| 1.99                                | 0.22      | 0.12    | 0.02 |
| 2.39                                | 0.24      | 0.12    | 0.02 |
| 2.79                                | 0.27      | 0.12    | 0.03 |
| 3.29                                | 0.31      | 0.12    | 0.04 |
| 3.98                                | 0.41      | 0.16    | 0.05 |
| 4.78                                | 0.56      | 0.24    | 0.07 |
| 5.68                                | 0.77      | 0.39    | 0.11 |
| 6.77                                | 1.06      | 0.65    | 0.16 |
| 7.98                                | 1.35      | 0.99    | 0.25 |
| 9.27                                | 1.57      | 1.32    | 0.38 |
| 10.95                               | 1.68      | 1.62    | 0.57 |
| 13.42                               | 1.52      | 1.84    | 0.88 |
| 16.43                               | 1.05      | 1.74    | 1.21 |
| 19.44                               | 0.61      | 1.35    | 1.43 |
| 22.91                               | 0.29      | 0.85    | 1.54 |
| 27.39                               | 0.09      | 0.39    | 1.43 |
| 32.86                               | 0.02      | 0.12    | 1.13 |
| 38.88                               | 0         | 0.04    | 0.84 |
| 45.83                               | 0         | 0       | 0.64 |
| 54.77                               | 0         | 0       | 0.52 |
| 65.73                               | 0         | 0       | 0.47 |
| 78.69                               | 0         | 0       | 0.46 |
| 93.66                               | 0         | 0       | 0.39 |
| 111.55                              | 0         | 0       | 0.26 |
| 133.46                              | 0         | 0       | 0.12 |
| 159.39                              | 0         | 0       | 0    |
| 189.33                              | 0         | 0       | 0    |
| 225.11                              | 0         | 0       | 0    |



| 磁石粉からの浸出に対する硫酸濃度の影響 (図 3a) のデータ           |         |      |      |      |       |      |
|-------------------------------------------|---------|------|------|------|-------|------|
| [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (mol/L) | 浸出率 (%) |      |      |      |       |      |
|                                           | B       | Fe   | Pr   | Nd   | Sm    | Dy   |
| 0.1                                       | 103.8   | 90.2 | 92.4 | 87.7 | 101.7 | 92.0 |
| 1                                         | 111.2   | 93.4 | 93.2 | 87.8 | 96.9  | 92.0 |
| 3                                         | 100.5   | 90.5 | 86.0 | 85.8 | 88.5  | 89.7 |
| 5                                         | 100.7   | 87.3 | 91.5 | 85.3 | 94.4  | 79.9 |
| 10                                        | 25.2    | 12.5 | 20.3 | 18.5 | 19.3  | 23.5 |

| スラッジからの浸出に対する硫酸濃度の影響 (図 3b) のデータ          |         |      |     |      |      |      |
|-------------------------------------------|---------|------|-----|------|------|------|
| [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (mol/L) | 浸出率 (%) |      |     |      |      |      |
|                                           | B       | Fe   | Pr  | Nd   | Sm   | Dy   |
| 0.1                                       | 81.6    | 3.4  | 7.1 | 33.6 | 37.7 | 31.7 |
| 1                                         | 72.1    | 3.7  | 6.7 | 32.1 | 32.1 | 30.6 |
| 3                                         | 51.8    | 7.5  | 6.0 | 24.9 | 24.9 | 30.6 |
| 5                                         | 41.2    | 9.1  | 5.3 | 21.0 | 21.0 | 29.4 |
| 8                                         | 31.3    | 12.7 | 4.5 | 18.1 | 18.1 | 29.4 |

| VCM 用磁石粉からの浸出に対する硫酸濃度の影響 (図 4a) のデータ      |         |      |      |      |      |      |
|-------------------------------------------|---------|------|------|------|------|------|
| [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (mol/L) | 浸出率 (%) |      |      |      |      |      |
|                                           | B       | Fe   | Pr   | Nd   | Sm   | Dy   |
| 0.1                                       | 96.4    | 103  | 96.9 | 88.9 | 107  | 98.3 |
| 1                                         | 95.4    | 84.4 | 101  | 86.3 | 97.7 | 96   |
| 3                                         | 95.7    | 85.7 | 105  | 87.5 | 96.8 | 96   |
| 5                                         | 93.4    | 77   | 87.5 | 79.9 | 87.9 | 88.6 |
| 10                                        | 87.6    | 71.4 | 85.5 | 77.8 | 85.1 | 86.5 |

| FA モーター用磁石粉からの浸出に対する硫酸濃度の影響 (図 4b) のデータ   |         |      |      |      |      |      |
|-------------------------------------------|---------|------|------|------|------|------|
| [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (mol/L) | 浸出率 (%) |      |      |      |      |      |
|                                           | B       | Fe   | Pr   | Nd   | Sm   | Dy   |
| 0.1                                       | 102     | 97.6 | 105  | 92.3 | 104  | 91.5 |
| 1                                         | 109     | 85.9 | 119  | 88.7 | 114  | 94.2 |
| 3                                         | 103     | 83.2 | 95.2 | 84.6 | 106  | 90.9 |
| 5                                         | 94.2    | 78.5 | 89.2 | 80.5 | 98.2 | 85.1 |
| 10                                        | 87.6    | 76.4 | 84.1 | 77.0 | 92.2 | 80.8 |

| エアコン用磁石粉からの浸出に対する硫酸濃度の影響 (図 4c) のデータ      |         |      |      |      |      |      |
|-------------------------------------------|---------|------|------|------|------|------|
| [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (mol/L) | 浸出率 (%) |      |      |      |      |      |
|                                           | B       | Fe   | Pr   | Nd   | Sm   | Dy   |
| 0.1                                       | 101     | 93.2 | 89.8 | 94.8 | 106  | 96.1 |
| 1                                         | 98.9    | 74.7 | 92.2 | 83.1 | 100  | 89.2 |
| 3                                         | 101     | 75.8 | 90.9 | 82.4 | 99.8 | 87.9 |
| 5                                         | 93.4    | 71.8 | 85.9 | 78.3 | 93.4 | 83.7 |
| 10                                        | 88.4    | 69.7 | 84.4 | 76.9 | 92.0 | 82.3 |

| 磁石粉からの浸出の経時変化 (図 5a) のデータ |         |      |     |     |      |     |
|---------------------------|---------|------|-----|-----|------|-----|
| Time (h)                  | 浸出率 (%) |      |     |     |      |     |
|                           | B       | Fe   | Pr  | Nd  | Sm   | Dy  |
| 0.5                       | 95.5    | 94.5 | 101 | 114 | 96.7 | 118 |
| 1                         | 117     | 103  | 103 | 117 | 104  | 104 |
| 2                         | 114     | 108  | 104 | 115 | 107  | 102 |
| 5                         | 114     | 109  | 103 | 114 | 108  | 114 |
| 15                        | 116     | 110  | 108 | 112 | 108  | 109 |
| 24                        | 113     | 108  | 103 | 111 | 106  | 106 |
| 36                        | 113     | 107  | 103 | 112 | 106  | 107 |



| スラッジからの浸出の経時変化 (図 5b) のデータ |         |    |    |     |     |     |
|----------------------------|---------|----|----|-----|-----|-----|
| Time (h)                   | 浸出率 (%) |    |    |     |     |     |
|                            | B       | Fe | Pr | Nd  | Sm  | Dy  |
| 1                          | 118     | 10 | 8  | 73  | 47  | 47  |
| 2                          | 113     | 18 | 21 | 103 | 82  | 82  |
| 3                          | 114     | 19 | 23 | 108 | 90  | 84  |
| 5                          | 120     | 24 | 27 | 113 | 97  | 98  |
| 9                          | 117     | 24 | 29 | 113 | 102 | 101 |
| 24                         | 115     | 48 | 34 | 114 | 102 | 110 |
| 36                         | 112     | 48 | 34 | 114 | 103 | 110 |

| 磁石粉からの浸出に対する温度の影響 (図 6a) のデータ |         |     |     |     |     |     |
|-------------------------------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Temperature (°C)              | 浸出率 (%) |     |     |     |     |     |
|                               | B       | Fe  | Pr  | Nd  | Sm  | Dy  |
| 25                            | 111     | 103 | 110 | 107 | 104 | 104 |
| 50                            | 112     | 101 | 105 | 105 | 101 | 102 |
| 80                            | 109     | 102 | 106 | 107 | 105 | 100 |

| スラッジからの浸出に対する温度の影響 (図 6b) のデータ |         |      |      |      |      |      |
|--------------------------------|---------|------|------|------|------|------|
| Temperature (°C)               | 浸出率 (%) |      |      |      |      |      |
|                                | B       | Fe   | Pr   | Nd   | Sm   | Dy   |
| 25                             | 89.1    | 4.9  | 20.3 | 39.5 | 39.9 | 36.5 |
| 50                             | 90.5    | 15.9 | 51.3 | 72.9 | 77.9 | 71.7 |
| 80                             | 102     | 28.7 | 71.6 | 94.9 | 101  | 94.3 |

| 磁石粉からの浸出に対する過硫酸ナトリウムの添加効果（図 7a）のデータ                         |         |      |     |      |      |      |
|-------------------------------------------------------------|---------|------|-----|------|------|------|
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> /Magnet (g/g) | 浸出率 (%) |      |     |      |      |      |
|                                                             | B       | Fe   | Pr  | Nd   | Sm   | Dy   |
| 0                                                           | 107     | 103  | 103 | 102  | 104  | 104  |
| 1                                                           | 92      | 100  | 107 | 99.4 | 99.6 | 100  |
| 2                                                           | 93.4    | 98   | 106 | 98.8 | 98.5 | 102  |
| 3                                                           | 94.5    | 97.7 | 107 | 99.6 | 99.7 | 101  |
| 4                                                           | 94.1    | 98.8 | 106 | 98.2 | 99.5 | 99.5 |
| 5                                                           | 95.3    | 98.8 | 107 | 96.6 | 99.9 | 101  |

| スラッジからの浸出に対する過硫酸ナトリウムの添加効果（図 7b）のデータ                        |         |      |      |      |      |      |
|-------------------------------------------------------------|---------|------|------|------|------|------|
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> /Magnet (g/g) | 浸出率 (%) |      |      |      |      |      |
|                                                             | B       | Fe   | Pr   | Nd   | Sm   | Dy   |
| 0                                                           | 118     | 34.8 | 33.8 | 92.8 | 105  | 101  |
| 1                                                           | 119     | 18.2 | 45.4 | 94.5 | 94.6 | 103  |
| 2                                                           | 60.9    | 16.1 | 12.5 | 61.7 | 51.9 | 64.2 |
| 3                                                           | 46.5    | 17.2 | 11.8 | 57.8 | 44.5 | 57.1 |
| 4                                                           | 42.5    | 20.4 | 8.08 | 53.9 | 41.8 | 54.9 |
| 5                                                           | 50.1    | 19.3 | 8.38 | 54.2 | 43.7 | 57.1 |



開回路型の流動層型浸出装置による VCM 用磁石粉の浸出（図 9a）のデータ

| Time (h) | [M] (mg/L) |        |     |       |     |      |
|----------|------------|--------|-----|-------|-----|------|
|          | B          | Fe     | Pr  | Nd    | Sm  | Dy   |
| 1.33     | 0.0        | 0.0    | 0.0 | 0.0   | 0.0 | 0.0  |
| 2.67     | 0.0        | 0.0    | 0.0 | 0.0   | 0.0 | 0.0  |
| 4        | 1.0        | 211.0  | 3.8 | 201.0 | 1.2 | 6.1  |
| 5.33     | 6.2        | 585.0  | 8.4 | 379.0 | 4.6 | 15.5 |
| 6.67     | 10.2       | 876.0  | 9.7 | 429.0 | 5.4 | 20.5 |
| 8        | 13.1       | 1060.0 | 9.9 | 441.0 | 5.5 | 23.2 |
| 9.33     | 14.4       | 1140.0 | 9.7 | 433.0 | 5.4 | 24.0 |
| 10.67    | 13.9       | 1120.0 | 8.7 | 398.0 | 5.0 | 22.2 |
| 12       | 13.7       | 1100.0 | 7.9 | 375.0 | 4.4 | 20.3 |
| 13.33    | 14.6       | 1140.0 | 7.9 | 385.0 | 4.7 | 19.5 |
| 14.67    | 11.0       | 744.0  | 4.4 | 247.0 | 2.4 | 11.2 |
| 16       | 6.4        | 365.0  | 1.5 | 124.0 | 0.1 | 5.3  |
| 17.33    | 2.8        | 247.0  | 0.4 | 82.3  | 0.0 | 2.6  |
| 18.67    | 0.8        | 148.0  | 0.0 | 48.0  | 0.0 | 0.6  |
| 20       | 0.0        | 89.8   | 0.0 | 28.4  | 0.0 | 0.0  |
| 21.33    | 0.0        | 55.8   | 0.0 | 16.9  | 0.0 | 0.0  |
| 22.67    | 0.0        | 33.3   | 0.0 | 9.4   | 0.0 | 0.0  |
| 24       | 0.0        | 20.0   | 0.0 | 5.2   | 0.0 | 0.0  |
| 25.33    | 0.0        | 12.5   | 0.0 | 2.7   | 0.0 | 0.0  |
| 26.67    | 0.0        | 6.1    | 0.0 | 0.7   | 0.0 | 0.0  |
| 28       | 0.0        | 4.3    | 0.0 | 0.2   | 0.0 | 0.0  |
| 29.33    | 0.0        | 3.0    | 0.0 | 0.0   | 0.0 | 0.0  |
| 30.67    | 0.0        | 0.2    | 0.0 | 0.0   | 0.0 | 0.0  |

| 閉回路型の流動層型浸出装置による VCM 用磁石粉の浸出（図 9b）のデータ |            |       |     |       |     |      |
|----------------------------------------|------------|-------|-----|-------|-----|------|
| Time (h)                               | [M] (mg/L) |       |     |       |     |      |
|                                        | B          | Fe    | Pr  | Nd    | Sm  | Dy   |
| 0                                      | 0.0        | 0.0   | 0.0 | 0.0   | 0.0 | 0.0  |
| 10                                     | 4.0        | 278.0 | 2.4 | 121.0 | 1.3 | 6.1  |
| 20                                     | 8.0        | 484.0 | 4.2 | 191.0 | 2.7 | 10.3 |
| 30                                     | 8.9        | 558.0 | 4.7 | 217.0 | 3.2 | 11.6 |
| 40                                     | 9.2        | 581.0 | 5.0 | 227.0 | 3.2 | 12.0 |
| 50                                     | 8.8        | 566.0 | 4.8 | 220.0 | 3.2 | 11.6 |
| 60                                     | 8.5        | 551.0 | 4.7 | 215.0 | 3.0 | 11.5 |

| 磁石粉の浸出液からの各元素の沈殿率と pH の関係（図 10a）のデータ |         |      |      |      |      |      |
|--------------------------------------|---------|------|------|------|------|------|
| pH                                   | 沈殿率 (%) |      |      |      |      |      |
|                                      | B       | Fe   | Pr   | Nd   | Sm   | Dy   |
| 1.04                                 | 0       | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 2.01                                 | 0       | 0    | 0    | 0    | 0    | 3.57 |
| 2.99                                 | 0       | 46.5 | 0    | 0    | 0    | 4.38 |
| 3.58                                 | 3.91    | 96.0 | 0.53 | 0    | 0    | 1.94 |
| 4.04                                 | 4.35    | 99.3 | 0.53 | 0    | 0    | 1.94 |
| 4.41                                 | 4.35    | 99.8 | 1.42 | 0    | 0    | 4.38 |
| 4.96                                 | 3.48    | 99.7 | 6.75 | 90.2 | 3.93 | 4.05 |
| 6.21                                 | 2.97    | 99.8 | 50.2 | 91.1 | 40.2 | 3.50 |
| 7.25                                 | 2.61    | 99.8 | 77.4 | 91.2 | 69.6 | 2.59 |
| 8.12                                 | 3.78    | 100  | 87.9 | 95.2 | 89.6 | 60.0 |
| 9.50                                 | 4.35    | 100  | 98.9 | 99.7 | 92.8 | 97.0 |
| 11.00                                | 2.61    | 100  | 99.8 | 99.8 | 98.5 | 96.9 |
| 12.00                                | 3.48    | 100  | 99.8 | 99.9 | 99.2 | 99.7 |



| スラッジの浸出液からの各元素の沈殿率と pH の関係 (図 10b) のデータ |         |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------------|---------|------|------|------|------|------|
| pH                                      | 沈殿率 (%) |      |      |      |      |      |
|                                         | B       | Fe   | Pr   | Nd   | Sm   | Dy   |
| 0.94                                    | 0       | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 2.01                                    | 5.25    | 15.8 | 17.0 | 0.97 | 7.20 | 5.56 |
| 3.14                                    | 13.0    | 17.1 | 7.13 | 0.00 | 5.06 | 7.32 |
| 3.47                                    | 15.0    | 88.2 | 15.0 | 0.00 | 5.97 | 8.08 |
| 4.17                                    | 15.3    | 97.7 | 17.8 | 1.09 | 7.78 | 9.85 |
| 4.47                                    | 13.8    | 98.8 | 19.6 | 6.83 | 11.0 | 14.7 |
| 5.04                                    | 31.1    | 99.7 | 47.8 | 28.5 | 47.0 | 56.6 |
| 6.07                                    | 31.8    | 99.9 | 55.4 | 37.8 | 53.0 | 57.1 |
| 6.99                                    | 32.8    | 100  | 97.6 | 97.2 | 98.8 | 98.0 |
| 11.10                                   | 33.2    | 100  | 77.9 | 97.2 | 99.0 | 85.2 |
| 11.90                                   | 33.8    | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |

| VCM 用磁石粉からの浸出液からの各元素のシュウ酸塩沈殿の pH 依存性 (図 11) のデータ |         |       |     |      |      |      |
|--------------------------------------------------|---------|-------|-----|------|------|------|
| pH                                               | 沈殿率 (%) |       |     |      |      |      |
|                                                  | B       | Fe    | Pr  | Nd   | Sm   | Dy   |
| 0.35                                             | 2.51    | 15.3  | 0   | 24.5 | 26.5 | 12.7 |
| 0.75                                             | 0       | 0     | 100 | 89.8 | 100  | 98.3 |
| 1.73                                             | 0       | 31.00 | 100 | 98.9 | 97.9 | 100  |
| 4.99                                             | 25.00   | 64.4  | 100 | 99.7 | 97.9 | 100  |
| 6.99                                             | 36.9    | 85.2  | 100 | 100  | 98.8 | 100  |

| コーティング型 SIR における Dy と Nd の吸着量の経時変化（図 12）のデータ |             |        |                |                 |                 |
|----------------------------------------------|-------------|--------|----------------|-----------------|-----------------|
| Dy                                           |             |        |                |                 |                 |
| 振とう時間<br>[h]                                 | 吸着剤量<br>[g] | 平衡後 pH | 初期濃度<br>[mg/L] | 平衡後濃度<br>[mg/L] | 吸着量<br>[mmol/g] |
| 0.5                                          | 0.0502      | 2.68   | 170.0          | 67.7            | 0.0842          |
| 1                                            | 0.0498      | 2.58   |                | 68.3            | 0.132           |
| 2                                            | 0.0497      | 2.56   |                | 68.4            | 0.151           |
| 3                                            | 0.0498      | 2.51   |                | 68.3            | 0.182           |
| 6                                            | 0.0497      | 2.47   |                | 68.4            | 0.215           |
| 9                                            | 0.0499      | 2.45   |                | 68.1            | 0.239           |
| 24                                           | 0.0503      | 2.50   |                | 67.6            | 0.269           |
| 65                                           | 0.0497      | 2.37   |                | 68.4            | 0.274           |
| Nd                                           |             |        |                |                 |                 |
| 振とう時間<br>[h]                                 | 吸着剤量<br>[g] | 平衡後 pH | 初期濃度<br>[mg/L] | 平衡後濃度<br>[mg/L] | 吸着量<br>[mmol/g] |
| 0.5                                          | 0.0496      | 2.59   | 169.8          | 135             | 0.0974          |
| 1                                            | 0.0500      | 2.48   |                | 122             | 0.132           |
| 2                                            | 0.0500      | 2.40   |                | 111             | 0.163           |
| 3                                            | 0.0505      | 2.40   |                | 105.            | 0.177           |
| 6                                            | 0.0502      | 2.36   |                | 98.0            | 0.198           |
| 9                                            | 0.0497      | 2.37   |                | 96.4            | 0.205           |
| 24                                           | 0.0498      | 2.35   |                | 93.9            | 0.211           |
| 48                                           | 0.0502      | 2.37   |                | 91.6            | 0.216           |

| コーティング型 SIR による Nd および Dy の単独金属系での吸着挙動（図 13）のデータ |              |      |              |
|--------------------------------------------------|--------------|------|--------------|
| Nd                                               |              | Dy   |              |
| pH                                               | $q$ (mmol/g) | pH   | $q$ (mmol/g) |
| 0.8                                              | 0            | 0.87 | 0.040        |
| 1.1                                              | 0            | 1.12 | 0.080        |
| 1.9                                              | 0.102        | 1.61 | 0.123        |
| 2.58                                             | 0.248        | 1.81 | 0.200        |
| 2.92                                             | 0.288        | 2.17 | 0.236        |
| 3.26                                             | 0.299        | 2.22 | 0.232        |
| 3.34                                             | 0.280        | 2.34 | 0.244        |
|                                                  |              | 2.43 | 0.246        |



|  |  |      |       |
|--|--|------|-------|
|  |  | 2.59 | 0.255 |
|  |  | 2.75 | 0.260 |
|  |  | 2.91 | 0.268 |
|  |  | 2.95 | 0.265 |
|  |  | 3.05 | 0.261 |
|  |  | 3.02 | 0.309 |
|  |  | 3.63 | 0.119 |

コーティング型 SIR による Nd および Dy の単独  
金属系での吸着挙動 (図 14) のデータ

| pH   | q (mmol/g) |       |
|------|------------|-------|
|      | Nd         | Dy    |
| 0.87 | 0          | 0.058 |
| 1.06 | 0.006      | 0.095 |
| 1.53 | 0          | 0.141 |
| 1.69 | 0          | 0.191 |
| 1.93 | 0          | 0.237 |
| 2.25 | 0.017      | 0.234 |
| 2.33 | 0.049      | 0.216 |
| 2.64 | 0.108      | 0.170 |
| 2.96 | 0.124      | 0.181 |
| 3.4  | 0.115      | 0.209 |

コーティング型 SIR における各金属の吸着等温線 (図 15) のデータ

| Dy           |             |        |                |                 |                 |
|--------------|-------------|--------|----------------|-----------------|-----------------|
| 振とう時間<br>[h] | 吸着剤量<br>[g] | 平衡後 pH | 初期濃度<br>[mg/L] | 平衡後濃度<br>[mg/L] | 吸着量<br>[mmol/g] |
| 24           | 0.0200      | 2.60   | 4.95           | 0               | 0.0305          |
|              | 0.0200      | 2.60   | 9.97           | 0               | 0.0613          |
|              | 0.0201      | 2.61   | 20.0           | 0               | 0.123           |
|              | 0.0201      | 2.62   | 30.1           | 1.08            | 0.178           |
|              | 0.0200      | 2.57   | 51.8           | 9.28            | 0.261           |
|              | 0.0203      | 2.62   | 101            | 54.4            | 0.285           |

|              | 0.0200      | 2.60   | 202            | 151             | 0.311           |
|--------------|-------------|--------|----------------|-----------------|-----------------|
|              | 0.0199      | 2.52   | 303            | 253             | 0.311           |
| Nd           |             |        |                |                 |                 |
| 振とう時間<br>[h] | 吸着剤量<br>[g] | 平衡後 pH | 初期濃度<br>[mg/L] | 平衡後濃度<br>[mg/L] | 吸着量<br>[mmol/g] |
| 24           | 0.0198      | 2.61   | 4.80           | 0               | 0.0336          |
|              | 0.0198      | 2.64   | 10.2           | 0               | 0.0713          |
|              | 0.0199      | 2.63   | 20.7           | 3.37            | 0.121           |
|              | 0.0199      | 2.61   | 31.4           | 9.88            | 0.150           |
|              | 0.0199      | 2.68   | 53.3           | 23.0            | 0.211           |
|              | 0.0201      | 2.68   | 104            | 71.2            | 0.229           |
|              | 0.0200      | 2.67   | 201            | 168             | 0.230           |
|              | 0.0202      | 2.68   | 302            | 269             | 0.228           |

コーティング型 SIR による Dy の Langmuir プロット (図 16) のデータ

| 平衡後の Dy 濃度[mmol/L] | c/q [g/L] |
|--------------------|-----------|
| 0                  | 0         |
| 0                  | 0         |
| 0                  | 0         |
| 0.00666            | 0.0375    |
| 0.0571             | 0.218     |
| 0.335              | 1.17      |
| 0.932              | 3.00      |
| 1.55               | 5.00      |

コーティング型 SIR による Nd の Langmuir プロット (図 17) のデータ

| 平衡後の Nd 濃度[mmol/L] | c/q [g/L] |
|--------------------|-----------|
| 0                  | 0         |
| 0                  | 0         |
| 0.0233             | 0.193     |
| 0.0685             | 0.457     |
| 0.160              | 0.757     |
| 0.493              | 2.16      |
| 1.17               | 5.08      |
| 1.87               | 8.19      |



| Nd/Dy の破過曲線および溶離曲線 (図 18) のデータ |                  |                  |      |      |                  |                  |
|--------------------------------|------------------|------------------|------|------|------------------|------------------|
| 破過                             |                  |                  |      | 溶離   |                  |                  |
| Bed Volume<br>(-)              | [Nd]<br>(mmol/L) | [Dy]<br>(mmol/L) | pH   | BV   | [Nd]<br>(mmol/L) | [Dy]<br>(mmol/L) |
| 7.50                           | 0                | 0                | 3.42 | 2.5  | 0                | 0                |
| 15.00                          | 0                | 0                | 3.45 | 5.0  | 0                | 0                |
| 22.50                          | 0                | 0                | 2.45 | 7.5  | 0                | 0                |
| 30.00                          | 0.06             | 0                | 1.40 | 10.0 | 0                | 0                |
| 37.50                          | 0.66             | 0                | 1.36 | 12.5 | 0                | 0                |
| 45.00                          | 2.20             | 0.002            | 1.40 | 15.0 | 0                | 0                |
| 52.50                          | 4.22             | 0.007            | 1.46 | 17.5 | 0                | 0.00             |
| 60.00                          | 5.71             | 0.011            | 1.50 | 20.0 | 0.93             | 0.77             |
| 67.50                          | 6.07             | 0.012            | 1.50 | 22.5 | 2.45             | 26.67            |
| 75.00                          | 6.07             | 0.012            | 1.51 | 25.0 | 0.22             | 33.51            |
| 82.50                          | 5.99             | 0.013            | 1.51 | 27.5 | 0.00             | 15.56            |
| 90.00                          | 6.12             | 0.017            | 1.50 | 30.0 | 0                | 4.28             |
| 97.50                          | 6.03             | 0.024            | 1.50 | 32.5 | 0                | 0.65             |
| 105.00                         | 5.92             | 0.036            | 1.50 | 35.0 | 0                | 0.07             |
| 112.50                         | 5.90             | 0.057            | 1.51 | 37.5 | 0                | 0.01             |
| 120.00                         | 6.00             | 0.083            | 1.51 | 40.0 | 0                | 0                |
| 127.50                         | 6.00             | 0.112            | 1.51 |      |                  |                  |
| 135.00                         | 5.94             | 0.144            | 1.50 |      |                  |                  |
| 142.50                         | 5.97             | 0.179            | 1.50 |      |                  |                  |
| 150.00                         | 5.96             | 0.214            | 1.51 |      |                  |                  |
| 157.50                         | 5.93             | 0.250            | 1.51 |      |                  |                  |
| 165.00                         | 5.83             | 0.278            | 1.51 |      |                  |                  |
| 172.50                         | 5.88             | 0.318            | 1.51 |      |                  |                  |
| 180.00                         | 5.81             | 0.351            | 1.51 |      |                  |                  |
| 187.50                         | 5.78             | 0.390            | 1.52 |      |                  |                  |
| 195.00                         | 5.80             | 0.438            | 1.51 |      |                  |                  |
| 202.50                         | 5.76             | 0.490            | 1.51 |      |                  |                  |
| 210.00                         | 5.68             | 0.532            | 1.51 |      |                  |                  |
| 217.50                         | 5.62             | 0.584            | 1.52 |      |                  |                  |
| 225.00                         | 5.65             | 0.649            | 1.52 |      |                  |                  |

|        |      |       |      |  |  |  |
|--------|------|-------|------|--|--|--|
| 232.50 | 5.59 | 0.697 | 1.51 |  |  |  |
| 240.00 | 5.61 | 0.757 | 1.51 |  |  |  |
| 247.50 | 5.48 | 0.799 | 1.51 |  |  |  |
| 255.00 | 5.50 | 0.859 | 1.50 |  |  |  |
| 262.50 | 5.29 | 0.883 | 1.50 |  |  |  |
| 270.00 | 5.27 | 0.919 | 1.51 |  |  |  |
| 277.50 | 5.23 | 0.943 | 1.51 |  |  |  |
| 285.00 | 5.23 | 0.967 | 1.51 |  |  |  |
| 292.50 | 5.34 | 0.997 | 1.51 |  |  |  |
| 300.00 | 5.27 | 1.003 | 1.52 |  |  |  |
| 307.50 | 5.21 | 1.003 | 1.51 |  |  |  |
| 315.00 | 5.26 | 1.015 | 1.51 |  |  |  |
| 322.50 | 5.31 | 1.033 | 1.52 |  |  |  |
| 330.00 | 5.23 | 1.021 | 1.51 |  |  |  |
| 337.50 | 5.24 | 1.021 | 1.52 |  |  |  |
| 345.00 | 5.18 | 1.015 | 1.52 |  |  |  |
| 352.50 | 5.26 | 1.027 | 1.51 |  |  |  |
| 360.00 | 5.26 | 1.027 | 1.52 |  |  |  |
| 367.50 | 5.26 | 1.027 | 1.52 |  |  |  |
| 375.00 | 5.26 | 1.021 | 1.52 |  |  |  |
| 382.50 | 5.18 | 1.009 | 1.52 |  |  |  |
| 390.00 | 5.21 | 1.021 | 1.52 |  |  |  |
| 397.50 | 5.19 | 1.015 | 1.52 |  |  |  |
| 405.00 | 5.23 | 1.021 | 1.53 |  |  |  |
| 412.50 | 5.21 | 1.021 | 1.52 |  |  |  |
| 420.00 | 5.19 | 1.015 | 1.53 |  |  |  |
| 427.50 | 5.23 | 1.021 | 1.52 |  |  |  |
| 435.00 | 5.14 | 1.009 | 1.51 |  |  |  |
| 442.50 | 5.17 | 1.015 | 1.51 |  |  |  |
| 450.00 | 5.14 | 1.009 | 1.53 |  |  |  |
| 457.50 | 5.16 | 1.015 | 1.51 |  |  |  |
| 465.00 | 5.13 | 1.009 | 1.51 |  |  |  |
| 472.50 | 5.17 | 1.015 | 1.52 |  |  |  |
| 480.00 | 5.16 | 1.015 | 1.51 |  |  |  |



|        |      |       |      |  |  |  |
|--------|------|-------|------|--|--|--|
| 487.50 | 5.10 | 1.003 | 1.50 |  |  |  |
| 495.00 | 5.15 | 1.009 | 1.52 |  |  |  |
| 502.50 | 5.12 | 1.003 | 1.51 |  |  |  |
| 510.00 | 5.12 | 1.003 | 1.50 |  |  |  |
| 517.50 | 5.11 | 1.003 | 1.51 |  |  |  |
| 525.00 | 5.14 | 1.009 | 1.52 |  |  |  |

| スクラビング操作併用時の Nd/Dy の破過曲線および溶離曲線 (図 19) のデータ |                  |                  |      |                   |                  |                  |
|---------------------------------------------|------------------|------------------|------|-------------------|------------------|------------------|
| 破過                                          |                  |                  |      | 溶離                |                  |                  |
| Bed Volume<br>(-)                           | [Nd]<br>(mmol/L) | [Dy]<br>(mmol/L) | pH   | Bed Volume<br>(-) | [Nd]<br>(mmol/L) | [Dy]<br>(mmol/L) |
| 7.5                                         | 0                | 0                | 4.21 | 1.9               | 0                | 0                |
| 15.0                                        | 0                | 0                | 3.96 | 3.8               | 0                | 0                |
| 22.5                                        | 0                | 0                | 2.03 | 5.6               | 0                | 0                |
| 30.0                                        | 0.06             | 0                | 1.35 | 7.5               | 0                | 0                |
| 37.5                                        | 0.73             | 0                | 1.33 | 9.4               | 0                | 0                |
| 45.0                                        | 2.47             | 0                | 1.37 | 11.3              | 0                | 0                |
| 52.5                                        | 4.90             | 0                | 1.42 | 13.1              | 0                | 0                |
| 60.0                                        | 6.11             | 0                | 1.46 | 15.0              | 0                | 0                |
| 67.5                                        | 6.66             | 0                | 1.47 | 16.9              | 0                | 0                |
| 75.0                                        | 6.47             | 0                | 1.47 | 18.8              | 0                | 0                |
| 82.5                                        | 6.53             | 0                | 1.46 | 20.6              | 0                | 0                |
| 90.0                                        | 6.46             | 0                | 1.47 | 22.5              | 0.02             | 3.48             |
| 97.5                                        | 6.00             | 0                | 1.47 | 24.4              | 0.10             | 23.85            |
| 105.0                                       | 5.81             | 0                | 1.47 | 26.3              | 0.07             | 34.00            |
| 112.5                                       | 6.11             | 0.00             | 1.47 | 28.1              | 0.04             | 24.92            |
| 120.0                                       | 6.19             | 0.01             | 1.47 | 30.0              | 0.01             | 12.62            |
| 127.5                                       | 3.79             | 0.01             | 1.51 | 31.9              | 0                | 3.98             |
| 135.0                                       | 1.77             | 0.00             | 1.54 | 33.8              | 0                | 1.38             |
| 142.5                                       | 1.20             | 0.00             | 1.53 | 35.6              | 0                | 0.50             |
| 150.0                                       | 0.87             | 0.01             | 1.51 | 37.5              | 0                | 0                |
| 157.5                                       | 0.66             | 0.01             | 1.50 | 39.4              | 0                | 0                |
| 165.0                                       | 0.52             | 0.02             | 1.50 |                   |                  |                  |
| 172.5                                       | 0.41             | 0.03             | 1.50 |                   |                  |                  |

|       |      |      |      |  |  |  |
|-------|------|------|------|--|--|--|
| 180.0 | 0.34 | 0.03 | 1.51 |  |  |  |
| 187.5 | 0.28 | 0.04 | 1.50 |  |  |  |
| 195.0 | 0.28 | 0.05 | 1.51 |  |  |  |
| 202.5 | 0.21 | 0.06 | 1.51 |  |  |  |
| 210.0 | 0.18 | 0.07 | 1.50 |  |  |  |
| 217.5 | 0.15 | 0.08 | 1.50 |  |  |  |
| 225.0 | 0.12 | 0.08 | 1.50 |  |  |  |
| 232.5 | 0.11 | 0.10 | 1.50 |  |  |  |
| 240.0 | 0.09 | 0.11 | 1.50 |  |  |  |
| 247.5 | 0.08 | 0.13 | 1.51 |  |  |  |
| 255.0 | 0.07 | 0.15 | 1.50 |  |  |  |
| 262.5 | 0.06 | 0.16 | 1.50 |  |  |  |
| 270.0 | 0.04 | 0.17 | 1.50 |  |  |  |
| 277.5 | 0.04 | 0.19 | 1.51 |  |  |  |
| 285.0 | 0.03 | 0.20 | 1.50 |  |  |  |
| 292.5 | 0.00 | 0.10 | 1.30 |  |  |  |
| 300.0 | 0.00 | 0.10 | 1.45 |  |  |  |

sounyuu

| 浸出液のシュウ酸塩沈殿物からの各元素の溶解率に対する硝酸濃度の影響（図 21a）のデータ |         |      |     |     |     |
|----------------------------------------------|---------|------|-----|-----|-----|
| [HNO <sub>3</sub> ] (mol/L)                  | 溶解率 (%) |      |     |     |     |
|                                              | B       | Fe   | Pr  | Nd  | Dy  |
| 0.1                                          | 0       | 2.3  | 102 | 102 | 102 |
| 0.5                                          | 18.2    | 9.0  | 103 | 103 | 105 |
| 1                                            | 86.2    | 19.3 | 102 | 102 | 103 |
| 3                                            | 99.5    | 38.7 | 105 | 105 | 106 |

| 浸出液のシュウ酸塩沈殿物からの各元素の溶解率に対する焼成温度の影響（図 21b）のデータ |         |      |      |      |      |
|----------------------------------------------|---------|------|------|------|------|
| Temperature (°C)                             | 溶解率 (%) |      |      |      |      |
|                                              | B       | Fe   | Pr   | Nd   | Dy   |
| 300                                          | 32.7    | 33.5 | 29.3 | 25.6 | 30.3 |
| 400                                          | 0       | 3.3  | 100  | 99.2 | 100  |



|     |   |     |     |     |     |
|-----|---|-----|-----|-----|-----|
| 500 | 0 | 3.1 | 102 | 102 | 102 |
| 600 | 0 | 3.0 | 102 | 102 | 102 |
| 700 | 0 | 2.9 | 103 | 102 | 103 |
| 900 | 0 | 2.3 | 102 | 103 | 102 |

プリウスのローターの実浸出液を粗分離－再溶解した溶液からの各元素の破過曲線および溶離曲線（図22）のデータ

| 破過                   |                      |                      |                      |                      |      | 溶離                   |                      |                      |                      |                      |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Bed<br>Volume<br>(-) | [Fe]<br>(mmol/<br>L) | [Pr]<br>(mmol/<br>L) | [Nd]<br>(mmol/<br>L) | [Dy]<br>(mmol/<br>L) | pH   | Bed<br>Volume<br>(-) | [Fe]<br>(mmol/<br>L) | [Pr]<br>(mmol/<br>L) | [Nd]<br>(mmol/<br>L) | [Dy]<br>(mmol/<br>L) |
| 7.5                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 3.96 | 1.9                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 15.0                 | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 3.96 | 3.8                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 22.5                 | 0                    | 0.01                 | 0.00                 | 0                    | 1.69 | 5.6                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 30.0                 | 0                    | 0.22                 | 0.04                 | 0                    | 1.37 | 7.5                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 37.5                 | 0                    | 0.76                 | 1.57                 | 0                    | 1.4  | 9.4                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 45.0                 | 0                    | 1.28                 | 3.07                 | 0                    | 1.47 | 11.3                 | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 52.5                 | 0                    | 1.41                 | 3.81                 | 0                    | 1.48 | 13.1                 | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 60.0                 | 0                    | 1.51                 | 4.48                 | 0                    | 1.51 | 15.0                 | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 67.5                 | 0                    | 1.52                 | 4.76                 | 0                    | 1.5  | 16.9                 | 0                    | 0                    | 0                    | 0.03                 |
| 75.0                 | 0                    | 1.53                 | 4.90                 | 0                    | 1.53 | 18.8                 | 0                    | 0                    | 0.11                 | 12.57                |
| 82.5                 | 0                    | 1.53                 | 4.96                 | 0                    | 1.52 | 20.6                 | 0                    | 0.20                 | 0.25                 | 43.69                |
| 90.0                 | 0                    | 1.51                 | 4.96                 | 0.00                 | 1.52 | 22.5                 | 0                    | 0                    | 0                    | 24.31                |
| 97.5                 | 0                    | 1.43                 | 4.69                 | 0.00                 | 1.52 | 24.4                 | 0                    | 0                    | 0                    | 9.91                 |
| 105.0                | 0                    | 1.53                 | 5.07                 | 0.01                 | 1.52 | 26.3                 | 0                    | 0                    | 0                    | 2.37                 |
| 112.5                | 0                    | 1.50                 | 4.95                 | 0.02                 | 1.51 | 28.1                 | 0                    | 0                    | 0                    | 0.34                 |
| 120.0                | 0                    | 1.39                 | 4.55                 | 0.04                 | 1.51 | 30.0                 | 0                    | 0                    | 0                    | 0.04                 |
| 127.5                | 0                    | 0.57                 | 1.93                 | 0.04                 | 1.5  | 31.9                 | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 135.0                | 0                    | 0.32                 | 1.19                 | 0.04                 | 1.51 | 33.8                 | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 142.5                | 0                    | 0.23                 | 0.93                 | 0.05                 | 1.52 | 35.6                 | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 150.0                | 0                    | 0.14                 | 0.61                 | 0.05                 | 1.51 | 37.5                 | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 157.5                | 0                    | 0.11                 | 0.50                 | 0.06                 | 1.51 | 39.4                 | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 165.0                | 0                    | 0.07                 | 0.39                 | 0.07                 | 1.5  |                      |                      |                      |                      |                      |
| 172.5                | 0                    | 0.07                 | 0.37                 | 0.08                 | 1.52 |                      |                      |                      |                      |                      |

|       |   |      |      |      |      |  |  |  |  |  |
|-------|---|------|------|------|------|--|--|--|--|--|
| 180.0 | 0 | 0.05 | 0.31 | 0.01 | 1.51 |  |  |  |  |  |
| 187.5 | 0 | 0.04 | 0.22 | 0.10 | 1.51 |  |  |  |  |  |
| 195.0 | 0 | 0.03 | 0.19 | 0.11 | 1.51 |  |  |  |  |  |
| 202.5 | 0 | 0.02 | 0.16 | 0.13 | 1.51 |  |  |  |  |  |
| 210.0 | 0 | 0.02 | 0.13 | 0.14 | 1.51 |  |  |  |  |  |
| 217.5 | 0 | 0.01 | 0.11 | 0.15 | 1.52 |  |  |  |  |  |
| 225.0 | 0 | 0.01 | 0.09 | 0.16 | 1.52 |  |  |  |  |  |
| 232.5 | 0 | 0.01 | 0.08 | 0.17 | 1.51 |  |  |  |  |  |
| 240.0 | 0 | 0.01 | 0.07 | 0.19 | 1.52 |  |  |  |  |  |
| 247.5 | 0 | 0.00 | 0.06 | 0.20 | 1.51 |  |  |  |  |  |
| 255.0 | 0 | 0.00 | 0.05 | 0.21 | 1.51 |  |  |  |  |  |
| 262.5 | 0 | 0.00 | 0.04 | 0.22 | 1.52 |  |  |  |  |  |
| 270.0 | 0 | 0.00 | 0.03 | 0.24 | 1.51 |  |  |  |  |  |
| 277.5 | 0 | 0.00 | 0.03 | 0.26 | 1.51 |  |  |  |  |  |
| 285.0 | 0 | 0    | 0.02 | 0.27 | 1.51 |  |  |  |  |  |
| 292.5 | 0 | 0    | 0.02 | 0.29 | 1.52 |  |  |  |  |  |
| 300.0 | 0 | 0    | 0.01 | 0.30 | 1.52 |  |  |  |  |  |

プリウスのローターの実浸出液を粗分離ー再溶解した溶液からの各元素の破過曲線および溶離曲線（図23）のデータ

| 破過                   |                      |                      |                      |                      |      | 溶離                   |                      |                      |                      |                      |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Bed<br>Volume<br>(-) | [Fe]<br>(mmol/<br>L) | [Pr]<br>(mmol/<br>L) | [Nd]<br>(mmol/<br>L) | [Dy]<br>(mmol/<br>L) | pH   | Bed<br>Volume<br>(-) | [Fe]<br>(mmol/<br>L) | [Pr]<br>(mmol/<br>L) | [Nd]<br>(mmol/<br>L) | [Dy]<br>(mmol/<br>L) |
| 7.5                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 4.04 | 1.9                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 15.0                 | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 4.03 | 3.8                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 22.5                 | 0                    | 0.00                 | 0.00                 | 0                    | 1.83 | 5.6                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 30.0                 | 0                    | 0.16                 | 0.26                 | 0                    | 1.37 | 7.5                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 37.5                 | 0                    | 0.70                 | 1.37                 | 0                    | 1.40 | 9.4                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 45.0                 | 0                    | 1.31                 | 3.00                 | 0                    | 1.47 | 11.3                 | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 52.5                 | 0                    | 1.60                 | 4.26                 | 0.00                 | 1.52 | 13.1                 | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 60.0                 | 0                    | 1.58                 | 4.36                 | 0.00                 | 1.54 | 15.0                 | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 67.5                 | 0                    | 1.51                 | 4.46                 | 0.00                 | 1.54 | 16.9                 | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 75.0                 | 0                    | 1.48                 | 4.40                 | 0.00                 | 1.55 | 18.8                 | 0                    | 0                    | 0.03                 | 4.60                 |



|       |   |      |      |      |      |      |   |      |      |       |
|-------|---|------|------|------|------|------|---|------|------|-------|
| 82.5  | 0 | 1.49 | 4.42 | 0.00 | 1.53 | 20.6 | 0 | 0.15 | 0.14 | 31.85 |
| 90.0  | 0 | 1.50 | 4.46 | 0.00 | 1.54 | 22.5 | 0 | 0.09 | 0.05 | 22.62 |
| 97.5  | 0 | 1.48 | 4.42 | 0.01 | 1.54 | 24.4 | 0 | 0    | 0    | 10.48 |
| 105.0 | 0 | 1.48 | 4.41 | 0.01 | 1.54 | 26.3 | 0 | 0    | 0    | 3.46  |
| 112.5 | 0 | 1.48 | 4.37 | 0.03 | 1.55 | 28.1 | 0 | 0    | 0    | 0.63  |
| 120.0 | 0 | 1.31 | 4.28 | 0.04 | 1.54 | 30.0 | 0 | 0    | 0    | 0.06  |
| 127.5 | 0 | 0.61 | 2.11 | 0.04 | 1.53 | 31.9 | 0 | 0    | 0    | 0.00  |
| 135.0 | 0 | 0.25 | 1.02 | 0.03 | 1.52 | 33.8 | 0 | 0    | 0    | 0     |
| 142.5 | 0 | 0.14 | 0.66 | 0.03 | 1.51 | 35.6 | 0 | 0    | 0    | 0     |
| 150.0 | 0 | 0.08 | 0.45 | 0.02 | 1.49 | 37.5 | 0 | 0    | 0    | 0     |
| 157.5 | 0 | 0.05 | 0.33 | 0.02 | 1.49 |      |   |      |      |       |
| 165.0 | 0 | 0.03 | 0.25 | 0.02 | 1.50 |      |   |      |      |       |
| 172.5 | 0 | 0.02 | 0.19 | 0.03 | 1.50 |      |   |      |      |       |
| 180.0 | 0 | 0.01 | 0.15 | 0.03 | 1.49 |      |   |      |      |       |
| 187.5 | 0 | 0.01 | 0.12 | 0.03 | 1.49 |      |   |      |      |       |
| 195.0 | 0 | 0.00 | 0.09 | 0.03 | 1.49 |      |   |      |      |       |
| 202.5 | 0 | 0    | 0.08 | 0.04 | 1.50 |      |   |      |      |       |
| 210.0 | 0 | 0    | 0.06 | 0.04 | 1.49 |      |   |      |      |       |
| 217.5 | 0 | 0    | 0.05 | 0.04 | 1.48 |      |   |      |      |       |
| 225.0 | 0 | 0    | 0.04 | 0.05 | 1.49 |      |   |      |      |       |
| 232.5 | 0 | 0    | 0.03 | 0.05 | 1.49 |      |   |      |      |       |
| 240.0 | 0 | 0    | 0.02 | 0.06 | 1.49 |      |   |      |      |       |
| 247.5 | 0 | 0    | 0.02 | 0.06 | 1.49 |      |   |      |      |       |
| 255.0 | 0 | 0    | 0.01 | 0.06 | 1.50 |      |   |      |      |       |
| 262.5 | 0 | 0    | 0.01 | 0.07 | 1.49 |      |   |      |      |       |
| 270.0 | 0 | 0    | 0.01 | 0.07 | 1.50 |      |   |      |      |       |
| 277.5 | 0 | 0    | 0.00 | 0.07 | 1.50 |      |   |      |      |       |
| 285.0 | 0 | 0    | 0.00 | 0.08 | 1.49 |      |   |      |      |       |
| 292.5 | 0 | 0    | 0    | 0.08 | 1.49 |      |   |      |      |       |
| 300.0 | 0 | 0    | 0    | 0.08 | 1.50 |      |   |      |      |       |

プリウスのローターの実浸出液を粗分離ー再溶解した溶液からの吸着ースクラビングー溶離  
の5回繰り返し試験時における  $D_y$  の溶離曲線 (図 24) のデータ

| Bedo Volume (-) | 1 回目 | 2 回目 | 3 回目 | 4 回目 | 5 回目 |
|-----------------|------|------|------|------|------|
|-----------------|------|------|------|------|------|

|       |       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1.83  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 3.66  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 5.5   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 7.33  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 9.16  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 10.99 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 12.83 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 14.66 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 16.49 | 14.71 | 5.54  | 2.75  | 0     | 0.16  |
| 18.32 | 36.12 | 37.11 | 32.49 | 22.95 | 24.43 |
| 20.15 | 20.00 | 24.00 | 24.43 | 26.09 | 26.28 |
| 21.99 | 5.61  | 6.95  | 8.12  | 11.26 | 8.62  |
| 23.82 | 1.10  | 1.15  | 1.47  | 1.98  | 1.24  |
| 25.65 | 0.12  | 0.10  | 0.20  | 0.21  | 0.11  |
| 27.48 | 0     | 0     | 0.02  | 0     | 0     |
| 29.32 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 31.15 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 32.98 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 34.81 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 36.64 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |

プリウスのローターの実浸出液を粗分離－再溶解した溶液からの吸着－スクラビング時の破過曲線（図25）のデータ

| Bed Volume (-) | [Fe] (mmol/L) | [Pr] (mmol/L) | [Nd] (mmol/L) | [Dy] (mmol/L) | [Sm] (mmol/L) |
|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 22.0           | 0             | 0.00          | 0.00          | 0             | 0             |
| 29.3           | 0             | 0.19          | 0.24          | 0             | 0.01          |
| 36.7           | 0             | 0.94          | 1.54          | 0             | 0.02          |
| 44.0           | 0             | 1.60          | 3.50          | 0             | 0.10          |
| 51.3           | 0             | 1.65          | 4.25          | 0.00          | 0.13          |
| 58.7           | 0             | 1.58          | 4.35          | 0.00          | 0.13          |
| 66.0           | 0             | 1.55          | 4.40          | 0.00          | 0.13          |
| 73.3           | 0             | 1.53          | 4.42          | 0.00          | 0.13          |
| 80.7           | 0             | 1.53          | 4.32          | 0.00          | 0.14          |
| 88.0           | 0             | 1.52          | 4.39          | 0.00          | 0.13          |



|       |   |      |      |      |      |
|-------|---|------|------|------|------|
| 95.3  | 0 | 1.61 | 4.42 | 0.00 | 0.13 |
| 102.7 | 0 | 1.55 | 4.39 | 0.00 | 0.14 |
| 110.0 | 0 | 1.54 | 4.42 | 0.00 | 0.13 |
| 117.3 | 0 | 1.31 | 3.75 | 0    | 0.11 |
| 124.7 | 0 | 0.43 | 1.28 | 0    | 0.02 |
| 132.0 | 0 | 0.21 | 0.69 | 0    | 0.02 |
| 139.3 | 0 | 1.46 | 0.52 | 0    | 0.02 |
| 146.7 | 0 | 0.09 | 0.34 | 0    | 0.01 |
| 154.0 | 0 | 0.07 | 0.32 | 0.00 | 0.01 |
| 161.3 | 0 | 0.05 | 0.25 | 0.00 | 0.01 |
| 168.7 | 0 | 0.04 | 0.20 | 0.01 | 0    |
| 176.0 | 0 | 0.03 | 0.16 | 0.01 | 0    |
| 183.3 | 0 | 0.02 | 0.13 | 0.01 | 0    |
| 190.7 | 0 | 0.02 | 0.11 | 0.01 | 0    |
| 198.0 | 0 | 0    | 0.09 | 0.01 | 0    |
| 205.3 | 0 | 0    | 0.07 | 0.02 | 0    |
| 212.7 | 0 | 0    | 0.06 | 0.02 | 0    |
| 220.0 | 0 | 0    | 0.05 | 0.02 | 0    |
| 227.3 | 0 | 0    | 0.04 | 0.03 | 0    |
| 234.7 | 0 | 0    | 0.04 | 0.03 | 0    |
| 242.0 | 0 | 0    | 0.03 | 0.04 | 0    |
| 249.3 | 0 | 0    | 0.03 | 0.05 | 0    |
| 256.7 | 0 | 0    | 0.02 | 0.05 | 0    |
| 264.0 | 0 | 0    | 0.02 | 0.06 | 0    |
| 271.3 | 0 | 0    | 0.01 | 0.07 | 0    |
| 278.7 | 0 | 0    | 0.01 | 0.08 | 0    |
| 286.0 | 0 | 0    | 0.01 | 0.08 | 0    |
| 293.3 | 0 | 0    | 0.01 | 0.09 | 0    |
| 300.7 | 0 | 0    | 0.01 | 0.10 | 0    |

模擬液からの各元素の破過曲線および溶離曲線（図 26）のデータ

| 破過 | 溶離 |
|----|----|
|----|----|

| Bed<br>Volum<br>e (-) | [Fe]<br>(mmol<br>/L) | [Pr]<br>(mmol<br>/L) | [Nd]<br>(mmol<br>/L) | [Dy]<br>(mmol<br>/L) | [Sm]<br>(mmol<br>/L) | pH   | Bed<br>Volum<br>e (-) | [Fe]<br>(mmol<br>/L) | [Pr]<br>(mmol<br>/L) | [Nd]<br>(mmol<br>/L) | [Dy]<br>(mmol<br>/L) | [Sm]<br>(mmol<br>/L) |
|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 7.8                   |                      |                      |                      |                      |                      | 3.93 | 1.0                   | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 15.5                  |                      |                      |                      |                      |                      | 3.95 | 2.1                   | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 23.3                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 1.8  | 3.1                   | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 31.1                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 1.53 | 4.1                   | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 38.8                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 1.51 | 5.2                   | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 46.6                  | 0                    | 0.00                 | 0.00                 | 0                    | 0                    | 1.51 | 6.2                   | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 54.4                  | 0                    | 0.01                 | 0.01                 | 0                    | 0                    | 1.5  | 7.3                   | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 62.1                  | 0                    | 0.02                 | 0.02                 | 0                    | 0                    | 1.52 | 8.3                   | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 69.9                  | 0                    | 0.03                 | 0.04                 | 0                    | 0.00                 | 1.51 | 9.3                   | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 77.7                  | 0                    | 0.04                 | 0.07                 | 0                    | 0                    | 1.51 | 10.4                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 85.4                  | 0                    | 0.05                 | 0.09                 | 0                    | 0                    | 1.52 | 11.4                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 93.2                  | 0                    | 0.07                 | 0.12                 | 0                    | 0.00                 | 1.51 | 12.4                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 100.9                 | 0                    | 0.08                 | 0.14                 | 0                    | 0.00                 | 1.51 | 13.5                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 108.7                 | 0                    | 0.08                 | 0.17                 | 0                    | 0.01                 | 1.52 | 14.5                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 116.5                 | 0                    | 0.08                 | 0.18                 | 0                    | 0.01                 | 1.53 | 15.5                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 124.2                 | 0                    | 0.05                 | 0.12                 | 0                    | 0.00                 | 1.54 | 16.6                  | 0                    | 0                    | 0.16                 | 0                    | 0                    |
| 132.0                 | 0                    | 0.04                 | 0.10                 | 0                    | 0.00                 | 1.54 | 17.6                  | 0                    | 0.54                 | 9.47                 | 0                    | 0.40                 |
| 139.8                 | 0                    | 0.04                 | 0.10                 | 0                    | 0.00                 | 1.54 | 18.6                  | 0                    | 0.94                 | 16.48                | 0                    | 0.68                 |
| 147.5                 | 0                    | 0.04                 | 0.10                 | 0                    | 0.00                 | 1.54 | 19.7                  | 0                    | 0.32                 | 5.58                 | 0                    | 0.23                 |
| 155.3                 | 0                    | 0.04                 | 0.11                 | 0                    | 0.00                 | 1.54 | 20.7                  | 0                    | 0.01                 | 0.31                 | 0.01                 | 0                    |
| 163.1                 | 0                    | 0.04                 | 0.11                 | 0                    | 0.00                 | 1.54 | 21.7                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0.01                 | 0                    |
| 170.8                 | 0                    | 0.04                 | 0.11                 | 0                    | 0.00                 | 1.55 | 22.8                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0.01                 | 0                    |
| 178.6                 | 0                    | 0.04                 | 0.12                 | 0                    | 0.00                 | 1.54 | 23.8                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 186.4                 | 0                    | 0.04                 | 0.12                 | 0                    | 0.00                 | 1.54 | 24.9                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 194.1                 | 0                    | 0.04                 | 0.13                 | 0                    | 0.00                 | 1.54 | 25.9                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 201.9                 | 0                    | 0.03                 | 0.13                 | 0                    | 0.00                 | 1.54 | 26.9                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 209.7                 | 0                    | 0.03                 | 0.14                 | 0                    | 0.00                 | 1.54 | 28.0                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 217.4                 | 0                    | 0.03                 | 0.14                 | 0                    | 0.00                 | 1.54 | 29.0                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 225.2                 | 0                    | 0.03                 | 0.15                 | 0                    | 0.00                 | 1.54 | 30.0                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 232.9                 | 0                    | 0.03                 | 0.15                 | 0                    | 0.01                 | 1.54 | 31.1                  | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    |
| 240.7                 | 0                    | 0.02                 | 0.16                 | 0                    | 0.01                 | 1.54 |                       |                      |                      |                      |                      |                      |
| 248.5                 | 0                    | 0.02                 | 0.16                 | 0                    | 0.01                 | 1.54 |                       |                      |                      |                      |                      |                      |



|       |   |      |      |   |      |      |  |  |  |  |  |  |
|-------|---|------|------|---|------|------|--|--|--|--|--|--|
| 256.2 | 0 | 0.02 | 0.16 | 0 | 0.01 | 1.54 |  |  |  |  |  |  |
| 264.0 | 0 | 0.02 | 0.17 | 0 | 0.01 | 1.54 |  |  |  |  |  |  |
| 271.8 | 0 | 0.02 | 0.17 | 0 | 0.01 | 1.54 |  |  |  |  |  |  |
| 279.5 | 0 | 0.02 | 0.17 | 0 | 0.01 | 1.54 |  |  |  |  |  |  |
| 287.3 | 0 | 0.01 | 0.17 | 0 | 0.01 | 1.54 |  |  |  |  |  |  |
| 295.1 | 0 | 0.01 | 0.18 | 0 | 0.01 | 1.54 |  |  |  |  |  |  |
| 302.8 | 0 | 0.01 | 0.18 | 0 | 0.01 | 1.54 |  |  |  |  |  |  |
| 310.6 | 0 | 0.01 | 0.18 | 0 | 0.01 | 1.54 |  |  |  |  |  |  |
| 318.4 | 0 | 0.01 | 0.18 | 0 | 0.01 | 1.54 |  |  |  |  |  |  |
| 326.1 | 0 | 0.01 | 0.18 | 0 | 0.01 | 1.53 |  |  |  |  |  |  |
| 333.9 | 0 | 0.01 | 0.18 | 0 | 0.01 | 1.54 |  |  |  |  |  |  |
| 341.7 | 0 | 0.01 | 0.18 | 0 | 0.01 | 1.56 |  |  |  |  |  |  |
| 349.4 | 0 | 0.01 | 0.18 | 0 | 0.01 | 1.55 |  |  |  |  |  |  |

模擬液からの吸着－スクラビング－溶離の3回繰り返し試験時における Nd の溶離曲線（図 27）のデータ

| Bed Volume (-) | 1 回目 | 2 回目 | 3 回目 |
|----------------|------|------|------|
| 1.0            | 0    | 0    | 0    |
| 2.1            | 0    | 0    | 0    |
| 3.1            | 0    | 0    | 0    |
| 4.1            | 0    | 0    | 0    |
| 5.2            | 0    | 0    | 0    |
| 6.2            | 0    | 0    | 0    |
| 7.3            | 0    | 0    | 0    |
| 8.3            | 0    | 0    | 0    |
| 9.3            | 0    | 0    | 0    |
| 10.4           | 0    | 0    | 0    |
| 11.4           | 0    | 0    | 0    |
| 12.4           | 0    | 0    | 0    |
| 13.5           | 0    | 0    | 0    |
| 14.5           | 0    | 0    | 0    |
| 15.5           | 0    | 0    | 0    |
| 16.6           | 0.16 | 0    | 0    |
| 17.6           | 9.47 | 0    | 0.05 |

|      |       |       |       |
|------|-------|-------|-------|
| 18.6 | 16.48 | 1.71  | 5.89  |
| 19.7 | 5.58  | 16.40 | 16.96 |
| 20.7 | 0.31  | 9.54  | 5.10  |
| 21.7 | 0     | 0.96  | 0.38  |
| 22.8 | 0     | 0.01  | 0     |
| 23.8 | 0     | 0     | 0     |
| 24.9 | 0     | 0     | 0     |
| 25.9 | 0     | 0     | 0     |
| 26.9 | 0     | 0     | 0     |
| 28.0 | 0     | 0     | 0     |
| 29.0 | 0     | 0     | 0     |
| 30.0 | 0     | 0     | 0     |
| 31.1 | 0     | 0     | 0     |

| 900℃で5時間焼成した後の各酸化物の XRD パターン (図 24)のデータ |     |     |        |    |     |        |     |    |
|-----------------------------------------|-----|-----|--------|----|-----|--------|-----|----|
| 2θ (°)                                  | 強度  |     | 2θ (°) | 強度 |     | 2θ (°) | 強度  |    |
|                                         | Dy  | Nd  |        | Dy | Nd  |        | Dy  | Nd |
| 10.00                                   | 114 | 84  | 40.00  | 68 | 98  | 70.00  | 42  | 46 |
| 10.10                                   | 80  | 102 | 40.10  | 58 | 88  | 70.10  | 56  | 40 |
| 10.20                                   | 84  | 98  | 40.20  | 58 | 118 | 70.20  | 42  | 54 |
| 10.30                                   | 92  | 102 | 40.30  | 64 | 154 | 70.30  | 48  | 50 |
| 10.40                                   | 102 | 94  | 40.40  | 58 | 326 | 70.40  | 74  | 48 |
| 10.50                                   | 82  | 94  | 40.50  | 50 | 648 | 70.50  | 104 | 60 |
| 10.60                                   | 72  | 94  | 40.60  | 68 | 356 | 70.60  | 128 | 54 |
| 10.70                                   | 92  | 98  | 40.70  | 50 | 140 | 70.70  | 94  | 40 |
| 10.80                                   | 90  | 102 | 40.80  | 38 | 122 | 70.80  | 116 | 50 |
| 10.90                                   | 80  | 102 | 40.90  | 54 | 92  | 70.90  | 72  | 50 |
| 11.00                                   | 86  | 90  | 41.00  | 44 | 92  | 71.00  | 50  | 52 |
| 11.10                                   | 102 | 96  | 41.10  | 56 | 78  | 71.10  | 50  | 52 |
| 11.20                                   | 94  | 90  | 41.20  | 60 | 74  | 71.20  | 44  | 56 |
| 11.30                                   | 92  | 94  | 41.30  | 52 | 70  | 71.30  | 54  | 50 |
| 11.40                                   | 80  | 86  | 41.40  | 86 | 100 | 71.40  | 60  | 56 |
| 11.50                                   | 84  | 112 | 41.50  | 82 | 78  | 71.50  | 42  | 60 |
| 11.60                                   | 96  | 88  | 41.60  | 58 | 76  | 71.60  | 52  | 48 |



|       |    |     |       |     |    |       |     |     |
|-------|----|-----|-------|-----|----|-------|-----|-----|
| 11.70 | 94 | 104 | 41.70 | 56  | 56 | 71.70 | 80  | 58  |
| 11.80 | 90 | 90  | 41.80 | 48  | 68 | 71.80 | 114 | 34  |
| 11.90 | 72 | 90  | 41.90 | 60  | 84 | 71.90 | 106 | 54  |
| 12.00 | 86 | 82  | 42.00 | 50  | 66 | 72.00 | 88  | 46  |
| 12.10 | 78 | 100 | 42.10 | 46  | 82 | 72.10 | 94  | 52  |
| 12.20 | 98 | 86  | 42.20 | 46  | 72 | 72.20 | 56  | 50  |
| 12.30 | 82 | 96  | 42.30 | 48  | 70 | 72.30 | 56  | 42  |
| 12.40 | 66 | 92  | 42.40 | 48  | 98 | 72.40 | 44  | 32  |
| 12.50 | 84 | 76  | 42.50 | 50  | 80 | 72.50 | 34  | 46  |
| 12.60 | 88 | 100 | 42.60 | 54  | 74 | 72.60 | 40  | 44  |
| 12.70 | 72 | 92  | 42.70 | 52  | 86 | 72.70 | 46  | 48  |
| 12.80 | 94 | 100 | 42.80 | 82  | 66 | 72.80 | 44  | 38  |
| 12.90 | 82 | 102 | 42.90 | 66  | 72 | 72.90 | 52  | 48  |
| 13.00 | 74 | 102 | 43.00 | 96  | 78 | 73.00 | 70  | 50  |
| 13.10 | 74 | 100 | 43.10 | 160 | 90 | 73.10 | 78  | 48  |
| 13.20 | 90 | 80  | 43.20 | 292 | 72 | 73.20 | 52  | 50  |
| 13.30 | 76 | 114 | 43.30 | 208 | 78 | 73.30 | 68  | 42  |
| 13.40 | 82 | 112 | 43.40 | 104 | 60 | 73.40 | 46  | 34  |
| 13.50 | 64 | 94  | 43.50 | 78  | 84 | 73.50 | 56  | 48  |
| 13.60 | 78 | 98  | 43.60 | 58  | 74 | 73.60 | 50  | 50  |
| 13.70 | 82 | 102 | 43.70 | 68  | 76 | 73.70 | 46  | 50  |
| 13.80 | 80 | 104 | 43.80 | 48  | 78 | 73.80 | 42  | 54  |
| 13.90 | 88 | 98  | 43.90 | 50  | 76 | 73.90 | 34  | 50  |
| 14.00 | 86 | 82  | 44.00 | 64  | 58 | 74.00 | 34  | 58  |
| 14.10 | 86 | 104 | 44.10 | 54  | 62 | 74.10 | 48  | 124 |
| 14.20 | 84 | 114 | 44.20 | 56  | 60 | 74.20 | 50  | 210 |
| 14.30 | 86 | 88  | 44.30 | 44  | 82 | 74.30 | 84  | 118 |
| 14.40 | 76 | 104 | 44.40 | 50  | 60 | 74.40 | 72  | 152 |
| 14.50 | 68 | 112 | 44.50 | 48  | 76 | 74.50 | 76  | 88  |
| 14.60 | 92 | 102 | 44.60 | 48  | 56 | 74.60 | 58  | 60  |
| 14.70 | 78 | 104 | 44.70 | 54  | 76 | 74.70 | 40  | 46  |
| 14.80 | 76 | 106 | 44.80 | 56  | 64 | 74.80 | 50  | 48  |
| 14.90 | 94 | 104 | 44.90 | 52  | 82 | 74.90 | 46  | 48  |
| 15.00 | 74 | 100 | 45.00 | 40  | 72 | 75.00 | 40  | 42  |

|       |     |     |       |      |     |       |     |     |
|-------|-----|-----|-------|------|-----|-------|-----|-----|
| 15.10 | 102 | 118 | 45.10 | 44   | 66  | 75.10 | 36  | 56  |
| 15.20 | 78  | 110 | 45.20 | 42   | 88  | 75.20 | 36  | 34  |
| 15.30 | 88  | 98  | 45.30 | 58   | 90  | 75.30 | 40  | 52  |
| 15.40 | 80  | 112 | 45.40 | 42   | 76  | 75.40 | 38  | 44  |
| 15.50 | 80  | 106 | 45.50 | 62   | 74  | 75.50 | 52  | 42  |
| 15.60 | 80  | 110 | 45.60 | 50   | 80  | 75.60 | 44  | 52  |
| 15.70 | 82  | 104 | 45.70 | 56   | 84  | 75.70 | 52  | 66  |
| 15.80 | 64  | 130 | 45.80 | 44   | 56  | 75.80 | 58  | 104 |
| 15.90 | 94  | 104 | 45.90 | 56   | 78  | 75.90 | 40  | 68  |
| 16.00 | 86  | 102 | 46.00 | 56   | 60  | 76.00 | 52  | 62  |
| 16.10 | 88  | 112 | 46.10 | 48   | 74  | 76.10 | 46  | 68  |
| 16.20 | 58  | 116 | 46.20 | 62   | 68  | 76.20 | 32  | 58  |
| 16.30 | 76  | 108 | 46.30 | 46   | 78  | 76.30 | 48  | 42  |
| 16.40 | 76  | 124 | 46.40 | 52   | 92  | 76.40 | 42  | 48  |
| 16.50 | 72  | 106 | 46.50 | 100  | 78  | 76.50 | 48  | 50  |
| 16.60 | 100 | 126 | 46.60 | 108  | 94  | 76.60 | 60  | 42  |
| 16.70 | 82  | 124 | 46.70 | 110  | 80  | 76.70 | 78  | 50  |
| 16.80 | 84  | 110 | 46.80 | 58   | 82  | 76.80 | 102 | 60  |
| 16.90 | 88  | 98  | 46.90 | 58   | 82  | 76.90 | 98  | 48  |
| 17.00 | 98  | 124 | 47.00 | 50   | 84  | 77.00 | 62  | 44  |
| 17.10 | 84  | 118 | 47.10 | 60   | 100 | 77.10 | 80  | 46  |
| 17.20 | 96  | 122 | 47.20 | 64   | 126 | 77.20 | 54  | 50  |
| 17.30 | 102 | 130 | 47.30 | 54   | 280 | 77.30 | 56  | 50  |
| 17.40 | 106 | 128 | 47.40 | 78   | 720 | 77.40 | 58  | 70  |
| 17.50 | 94  | 142 | 47.50 | 68   | 478 | 77.50 | 40  | 80  |
| 17.60 | 86  | 110 | 47.60 | 70   | 270 | 77.60 | 50  | 106 |
| 17.70 | 86  | 138 | 47.70 | 76   | 118 | 77.70 | 60  | 236 |
| 17.80 | 82  | 128 | 47.80 | 102  | 84  | 77.80 | 84  | 218 |
| 17.90 | 82  | 142 | 47.90 | 148  | 84  | 77.90 | 124 | 182 |
| 18.00 | 100 | 152 | 48.00 | 250  | 76  | 78.00 | 194 | 174 |
| 18.10 | 106 | 130 | 48.10 | 590  | 54  | 78.10 | 170 | 92  |
| 18.20 | 94  | 124 | 48.20 | 1058 | 56  | 78.20 | 136 | 68  |
| 18.30 | 112 | 142 | 48.30 | 834  | 78  | 78.30 | 100 | 64  |
| 18.40 | 94  | 160 | 48.40 | 430  | 68  | 78.40 | 76  | 48  |



|       |     |     |       |     |    |       |    |    |
|-------|-----|-----|-------|-----|----|-------|----|----|
| 18.50 | 84  | 140 | 48.50 | 184 | 60 | 78.50 | 44 | 50 |
| 18.60 | 86  | 162 | 48.60 | 112 | 66 | 78.60 | 54 | 44 |
| 18.70 | 104 | 168 | 48.70 | 64  | 54 | 78.70 | 44 | 44 |
| 18.80 | 84  | 130 | 48.80 | 84  | 52 | 78.80 | 48 | 38 |
| 18.90 | 90  | 164 | 48.90 | 68  | 68 | 78.90 | 28 | 48 |
| 19.00 | 100 | 140 | 49.00 | 56  | 50 | 79.00 | 36 | 44 |
| 19.10 | 94  | 158 | 49.10 | 48  | 76 | 79.10 | 50 | 48 |
| 19.20 | 100 | 128 | 49.20 | 52  | 60 | 79.20 | 42 | 42 |
| 19.30 | 106 | 168 | 49.30 | 62  | 72 | 79.30 | 32 | 38 |
| 19.40 | 110 | 156 | 49.40 | 72  | 68 | 79.40 | 48 | 40 |
| 19.50 | 124 | 170 | 49.50 | 58  | 64 | 79.50 | 40 | 44 |
| 19.60 | 104 | 174 | 49.60 | 54  | 48 | 79.60 | 40 | 46 |
| 19.70 | 108 | 166 | 49.70 | 80  | 62 | 79.70 | 48 | 48 |
| 19.80 | 116 | 188 | 49.80 | 98  | 58 | 79.80 | 38 | 44 |
| 19.90 | 114 | 164 | 49.90 | 78  | 60 | 79.90 | 34 | 44 |
| 20.00 | 134 | 190 | 50.00 | 64  | 66 | 80.00 | 46 | 34 |
| 20.10 | 132 | 172 | 50.10 | 50  | 54 |       |    |    |
| 20.20 | 202 | 170 | 50.20 | 52  | 70 |       |    |    |
| 20.30 | 242 | 176 | 50.30 | 50  | 68 |       |    |    |
| 20.40 | 262 | 176 | 50.40 | 42  | 58 |       |    |    |
| 20.50 | 152 | 194 | 50.50 | 52  | 58 |       |    |    |
| 20.60 | 108 | 202 | 50.60 | 52  | 64 |       |    |    |
| 20.70 | 122 | 186 | 50.70 | 46  | 62 |       |    |    |
| 20.80 | 112 | 200 | 50.80 | 56  | 56 |       |    |    |
| 20.90 | 118 | 184 | 50.90 | 38  | 58 |       |    |    |
| 21.00 | 90  | 198 | 51.00 | 48  | 52 |       |    |    |
| 21.10 | 116 | 178 | 51.10 | 50  | 66 |       |    |    |
| 21.20 | 108 | 210 | 51.20 | 52  | 62 |       |    |    |
| 21.30 | 108 | 198 | 51.30 | 62  | 66 |       |    |    |
| 21.40 | 98  | 216 | 51.40 | 60  | 72 |       |    |    |
| 21.50 | 92  | 190 | 51.50 | 50  | 60 |       |    |    |
| 21.60 | 100 | 180 | 51.60 | 50  | 74 |       |    |    |
| 21.80 | 112 | 200 | 51.80 | 50  | 58 |       |    |    |
| 21.90 | 88  | 178 | 51.90 | 54  | 76 |       |    |    |

|       |     |     |       |     |     |  |  |  |
|-------|-----|-----|-------|-----|-----|--|--|--|
| 22.00 | 110 | 200 | 52.00 | 50  | 64  |  |  |  |
| 22.10 | 120 | 186 | 52.10 | 38  | 48  |  |  |  |
| 22.20 | 118 | 198 | 52.20 | 46  | 68  |  |  |  |
| 22.30 | 100 | 194 | 52.30 | 50  | 62  |  |  |  |
| 22.40 | 116 | 214 | 52.40 | 46  | 80  |  |  |  |
| 22.50 | 120 | 204 | 52.50 | 50  | 54  |  |  |  |
| 22.60 | 100 | 218 | 52.60 | 58  | 62  |  |  |  |
| 22.70 | 106 | 216 | 52.70 | 86  | 66  |  |  |  |
| 22.80 | 112 | 206 | 52.80 | 128 | 76  |  |  |  |
| 22.90 | 108 | 196 | 52.90 | 150 | 82  |  |  |  |
| 23.00 | 108 | 202 | 53.00 | 118 | 80  |  |  |  |
| 23.10 | 114 | 196 | 53.10 | 88  | 66  |  |  |  |
| 23.20 | 114 | 200 | 53.20 | 62  | 110 |  |  |  |
| 23.30 | 136 | 208 | 53.30 | 52  | 240 |  |  |  |
| 23.40 | 118 | 198 | 53.40 | 56  | 536 |  |  |  |
| 23.50 | 118 | 214 | 53.50 | 56  | 472 |  |  |  |
| 23.60 | 114 | 200 | 53.60 | 60  | 330 |  |  |  |
| 23.70 | 124 | 222 | 53.70 | 54  | 106 |  |  |  |
| 23.80 | 108 | 182 | 53.80 | 40  | 96  |  |  |  |
| 23.90 | 100 | 224 | 53.90 | 58  | 74  |  |  |  |
| 23.92 | 120 | 204 | 53.92 | 46  | 58  |  |  |  |
| 23.94 | 112 | 228 | 53.94 | 46  | 60  |  |  |  |
| 23.96 | 114 | 190 | 53.96 | 70  | 68  |  |  |  |
| 23.98 | 108 | 202 | 53.98 | 54  | 78  |  |  |  |
| 24.00 | 116 | 190 | 54.00 | 46  | 70  |  |  |  |
| 24.10 | 124 | 194 | 54.10 | 60  | 80  |  |  |  |
| 24.20 | 114 | 212 | 54.20 | 60  | 62  |  |  |  |
| 24.30 | 118 | 196 | 54.30 | 90  | 72  |  |  |  |
| 24.40 | 106 | 212 | 54.40 | 64  | 52  |  |  |  |
| 24.50 | 118 | 210 | 54.50 | 78  | 54  |  |  |  |
| 24.60 | 112 | 192 | 54.60 | 48  | 64  |  |  |  |
| 24.70 | 124 | 196 | 54.70 | 56  | 64  |  |  |  |
| 24.80 | 122 | 204 | 54.80 | 46  | 62  |  |  |  |
| 24.90 | 112 | 178 | 54.90 | 54  | 86  |  |  |  |



|       |     |     |       |     |     |  |  |  |
|-------|-----|-----|-------|-----|-----|--|--|--|
| 25.00 | 116 | 212 | 55.00 | 62  | 78  |  |  |  |
| 25.10 | 104 | 210 | 55.10 | 38  | 68  |  |  |  |
| 25.20 | 98  | 184 | 55.20 | 60  | 78  |  |  |  |
| 25.30 | 122 | 216 | 55.30 | 46  | 136 |  |  |  |
| 25.40 | 106 | 192 | 55.40 | 62  | 108 |  |  |  |
| 25.50 | 112 | 194 | 55.50 | 52  | 92  |  |  |  |
| 25.60 | 132 | 178 | 55.60 | 68  | 92  |  |  |  |
| 25.70 | 126 | 160 | 55.70 | 114 | 68  |  |  |  |
| 25.80 | 122 | 206 | 55.80 | 130 | 64  |  |  |  |
| 25.90 | 128 | 186 | 55.90 | 106 | 72  |  |  |  |
| 26.00 | 118 | 204 | 56.00 | 94  | 68  |  |  |  |
| 26.10 | 118 | 190 | 56.10 | 68  | 70  |  |  |  |
| 26.20 | 96  | 182 | 56.20 | 66  | 70  |  |  |  |
| 26.30 | 120 | 196 | 56.30 | 66  | 74  |  |  |  |
| 26.40 | 116 | 214 | 56.40 | 60  | 66  |  |  |  |
| 26.50 | 120 | 190 | 56.50 | 62  | 66  |  |  |  |
| 26.60 | 110 | 238 | 56.60 | 70  | 78  |  |  |  |
| 26.70 | 112 | 344 | 56.70 | 78  | 96  |  |  |  |
| 26.80 | 124 | 630 | 56.80 | 86  | 134 |  |  |  |
| 26.90 | 116 | 548 | 56.90 | 134 | 318 |  |  |  |
| 27.00 | 94  | 226 | 57.00 | 166 | 578 |  |  |  |
| 27.10 | 106 | 206 | 57.10 | 300 | 352 |  |  |  |
| 27.20 | 108 | 208 | 57.20 | 770 | 228 |  |  |  |
| 27.30 | 120 | 212 | 57.30 | 666 | 128 |  |  |  |
| 27.40 | 106 | 190 | 57.40 | 454 | 94  |  |  |  |
| 27.50 | 116 | 186 | 57.50 | 228 | 202 |  |  |  |
| 27.60 | 124 | 198 | 57.60 | 104 | 400 |  |  |  |
| 27.70 | 100 | 190 | 57.70 | 88  | 264 |  |  |  |
| 27.80 | 110 | 210 | 57.80 | 60  | 218 |  |  |  |
| 27.90 | 128 | 230 | 57.90 | 60  | 108 |  |  |  |
| 28.00 | 126 | 194 | 58.00 | 56  | 60  |  |  |  |
| 28.10 | 124 | 172 | 58.10 | 78  | 62  |  |  |  |
| 28.20 | 138 | 170 | 58.20 | 68  | 74  |  |  |  |
| 28.30 | 124 | 146 | 58.30 | 58  | 62  |  |  |  |

|       |      |      |       |     |     |  |  |  |
|-------|------|------|-------|-----|-----|--|--|--|
| 28.40 | 144  | 166  | 58.40 | 76  | 72  |  |  |  |
| 28.50 | 182  | 160  | 58.50 | 112 | 56  |  |  |  |
| 28.60 | 280  | 150  | 58.60 | 176 | 58  |  |  |  |
| 28.70 | 500  | 172  | 58.70 | 172 | 66  |  |  |  |
| 28.80 | 940  | 160  | 58.80 | 134 | 68  |  |  |  |
| 28.90 | 2158 | 182  | 58.90 | 74  | 60  |  |  |  |
| 29.00 | 2408 | 190  | 59.00 | 66  | 56  |  |  |  |
| 29.10 | 1010 | 166  | 59.10 | 62  | 54  |  |  |  |
| 29.20 | 370  | 162  | 59.20 | 58  | 66  |  |  |  |
| 29.30 | 208  | 174  | 59.30 | 42  | 78  |  |  |  |
| 29.40 | 178  | 204  | 59.40 | 58  | 46  |  |  |  |
| 29.50 | 142  | 228  | 59.50 | 58  | 62  |  |  |  |
| 29.60 | 122  | 378  | 59.60 | 66  | 58  |  |  |  |
| 29.70 | 116  | 634  | 59.70 | 56  | 64  |  |  |  |
| 29.80 | 110  | 516  | 59.80 | 88  | 64  |  |  |  |
| 29.90 | 104  | 250  | 59.90 | 108 | 76  |  |  |  |
| 30.00 | 106  | 202  | 60.00 | 202 | 56  |  |  |  |
| 30.10 | 94   | 170  | 60.10 | 152 | 56  |  |  |  |
| 30.20 | 98   | 170  | 60.20 | 146 | 62  |  |  |  |
| 30.30 | 86   | 210  | 60.30 | 82  | 74  |  |  |  |
| 30.40 | 106  | 226  | 60.40 | 64  | 54  |  |  |  |
| 30.50 | 92   | 300  | 60.50 | 68  | 64  |  |  |  |
| 30.60 | 108  | 650  | 60.60 | 64  | 50  |  |  |  |
| 30.70 | 102  | 1498 | 60.70 | 42  | 62  |  |  |  |
| 30.80 | 104  | 1732 | 60.80 | 42  | 72  |  |  |  |
| 30.90 | 98   | 578  | 60.90 | 56  | 62  |  |  |  |
| 31.00 | 100  | 242  | 61.00 | 52  | 48  |  |  |  |
| 31.10 | 90   | 194  | 61.10 | 54  | 62  |  |  |  |
| 31.20 | 96   | 180  | 61.20 | 60  | 60  |  |  |  |
| 31.30 | 132  | 150  | 61.30 | 92  | 64  |  |  |  |
| 31.40 | 106  | 158  | 61.40 | 100 | 58  |  |  |  |
| 31.50 | 100  | 158  | 61.50 | 72  | 54  |  |  |  |
| 31.60 | 82   | 146  | 61.60 | 78  | 72  |  |  |  |
| 31.70 | 96   | 138  | 61.70 | 58  | 116 |  |  |  |



|       |     |     |       |     |     |  |  |  |
|-------|-----|-----|-------|-----|-----|--|--|--|
| 31.80 | 96  | 142 | 61.80 | 50  | 114 |  |  |  |
| 31.90 | 84  | 136 | 61.90 | 54  | 118 |  |  |  |
| 32.00 | 90  | 134 | 62.00 | 44  | 84  |  |  |  |
| 32.10 | 92  | 136 | 62.10 | 46  | 50  |  |  |  |
| 32.20 | 76  | 136 | 62.20 | 52  | 54  |  |  |  |
| 32.30 | 86  | 144 | 62.30 | 40  | 70  |  |  |  |
| 32.40 | 94  | 128 | 62.40 | 42  | 66  |  |  |  |
| 32.50 | 78  | 130 | 62.50 | 46  | 54  |  |  |  |
| 32.60 | 98  | 138 | 62.60 | 50  | 60  |  |  |  |
| 32.70 | 72  | 146 | 62.70 | 78  | 58  |  |  |  |
| 32.80 | 72  | 112 | 62.80 | 70  | 64  |  |  |  |
| 32.90 | 96  | 122 | 62.90 | 60  | 72  |  |  |  |
| 33.00 | 90  | 126 | 63.00 | 48  | 48  |  |  |  |
| 33.10 | 114 | 134 | 63.10 | 72  | 36  |  |  |  |
| 33.20 | 146 | 136 | 63.20 | 54  | 64  |  |  |  |
| 33.30 | 224 | 120 | 63.30 | 48  | 44  |  |  |  |
| 33.40 | 336 | 100 | 63.40 | 44  | 68  |  |  |  |
| 33.50 | 672 | 120 | 63.50 | 48  | 60  |  |  |  |
| 33.60 | 874 | 122 | 63.60 | 40  | 56  |  |  |  |
| 33.70 | 420 | 98  | 63.70 | 50  | 66  |  |  |  |
| 33.80 | 196 | 120 | 63.80 | 52  | 72  |  |  |  |
| 33.90 | 134 | 110 | 63.90 | 64  | 80  |  |  |  |
| 34.00 | 94  | 104 | 64.00 | 100 | 110 |  |  |  |
| 34.10 | 94  | 112 | 64.10 | 96  | 194 |  |  |  |
| 34.20 | 84  | 110 | 64.20 | 100 | 110 |  |  |  |
| 34.30 | 80  | 86  | 64.30 | 90  | 114 |  |  |  |
| 34.40 | 56  | 124 | 64.40 | 66  | 76  |  |  |  |
| 34.50 | 76  | 96  | 64.50 | 54  | 60  |  |  |  |
| 34.60 | 72  | 110 | 64.60 | 48  | 42  |  |  |  |
| 34.70 | 82  | 102 | 64.70 | 56  | 52  |  |  |  |
| 34.80 | 66  | 114 | 64.80 | 50  | 60  |  |  |  |
| 34.90 | 94  | 104 | 64.90 | 62  | 52  |  |  |  |
| 35.00 | 58  | 106 | 65.00 | 48  | 68  |  |  |  |
| 35.10 | 56  | 108 | 65.10 | 60  | 64  |  |  |  |

|       |     |     |       |    |    |  |  |  |
|-------|-----|-----|-------|----|----|--|--|--|
| 35.20 | 74  | 112 | 65.20 | 48 | 60 |  |  |  |
| 35.30 | 78  | 112 | 65.30 | 64 | 56 |  |  |  |
| 35.40 | 102 | 84  | 65.40 | 80 | 46 |  |  |  |
| 35.50 | 110 | 100 | 65.50 | 64 | 52 |  |  |  |
| 35.60 | 176 | 120 | 65.60 | 78 | 58 |  |  |  |
| 35.70 | 194 | 98  | 65.70 | 52 | 50 |  |  |  |
| 35.80 | 136 | 98  | 65.80 | 50 | 58 |  |  |  |
| 35.90 | 92  | 82  | 65.90 | 34 | 58 |  |  |  |
| 36.00 | 62  | 118 | 66.00 | 54 | 52 |  |  |  |
| 36.10 | 76  | 90  | 66.10 | 42 | 60 |  |  |  |
| 36.20 | 66  | 96  | 66.20 | 40 | 60 |  |  |  |
| 36.30 | 42  | 74  | 66.30 | 48 | 52 |  |  |  |
| 36.40 | 58  | 104 | 66.40 | 38 | 40 |  |  |  |
| 36.50 | 44  | 82  | 66.50 | 36 | 56 |  |  |  |
| 36.60 | 50  | 98  | 66.60 | 46 | 48 |  |  |  |
| 36.70 | 60  | 96  | 66.70 | 54 | 40 |  |  |  |
| 36.80 | 72  | 84  | 66.80 | 48 | 56 |  |  |  |
| 36.90 | 42  | 76  | 66.90 | 42 | 64 |  |  |  |
| 37.00 | 64  | 104 | 67.00 | 46 | 50 |  |  |  |
| 37.10 | 72  | 76  | 67.10 | 40 | 66 |  |  |  |
| 37.20 | 70  | 86  | 67.20 | 32 | 58 |  |  |  |
| 37.30 | 56  | 86  | 67.30 | 50 | 52 |  |  |  |
| 37.40 | 70  | 90  | 67.40 | 38 | 48 |  |  |  |
| 37.50 | 62  | 88  | 67.50 | 44 | 60 |  |  |  |
| 37.60 | 80  | 80  | 67.60 | 34 | 68 |  |  |  |
| 37.70 | 88  | 74  | 67.70 | 38 | 56 |  |  |  |
| 37.80 | 58  | 68  | 67.80 | 30 | 56 |  |  |  |
| 37.90 | 50  | 96  | 67.90 | 36 | 60 |  |  |  |
| 38.00 | 54  | 80  | 68.00 | 50 | 54 |  |  |  |
| 38.10 | 56  | 76  | 68.10 | 40 | 50 |  |  |  |
| 38.20 | 50  | 84  | 68.20 | 42 | 62 |  |  |  |
| 38.30 | 48  | 78  | 68.30 | 48 | 48 |  |  |  |
| 38.40 | 54  | 90  | 68.40 | 52 | 50 |  |  |  |
| 38.50 | 66  | 64  | 68.50 | 50 | 78 |  |  |  |



|       |     |     |       |    |     |  |  |  |
|-------|-----|-----|-------|----|-----|--|--|--|
| 38.60 | 40  | 78  | 68.60 | 40 | 94  |  |  |  |
| 38.70 | 54  | 80  | 68.70 | 50 | 100 |  |  |  |
| 38.80 | 54  | 68  | 68.80 | 46 | 88  |  |  |  |
| 38.90 | 66  | 74  | 68.90 | 38 | 68  |  |  |  |
| 39.00 | 70  | 78  | 69.00 | 44 | 72  |  |  |  |
| 39.10 | 58  | 100 | 69.10 | 56 | 54  |  |  |  |
| 39.20 | 62  | 80  | 69.20 | 74 | 64  |  |  |  |
| 39.30 | 72  | 90  | 69.30 | 88 | 48  |  |  |  |
| 39.40 | 82  | 72  | 69.40 | 72 | 58  |  |  |  |
| 39.50 | 120 | 72  | 69.50 | 84 | 50  |  |  |  |
| 39.60 | 180 | 88  | 69.60 | 60 | 44  |  |  |  |
| 39.70 | 102 | 78  | 69.70 | 58 | 66  |  |  |  |
| 39.80 | 84  | 80  | 69.80 | 50 | 58  |  |  |  |
| 39.90 | 60  | 82  | 69.90 | 40 | 54  |  |  |  |