

ハードディスクからの希土類元素回収

富田 恵一, 若杉 郷臣, 高橋 徹

Recovery of Rare Earths from Hard Disk Drive

Keiichi TOMITA, Motoomi WAKASUGI, Touru TAKAHASHI

抄 録

廃棄物として処分されているレアメタル資源を回収する目的で、使用済みハードディスクドライブ（HDD）に使用されているネオジム磁石から希土類元素を酸化物として回収するため、熱減磁、粉碎分級、酸溶解、沈殿分離などの各工程について検討した。その結果、350℃で完全な減磁が可能であり、磁石に施されているニッケルめっき層は粉碎により粒度が大きな分画に濃縮され、分級で分離できることが明らかになった。また、沈殿分離工程では最適な水酸化物を生成するpHおよび沈殿生成条件を見いだした。構築したフローにより、HDDに使用されているネオジム磁石から純度90%の希土類酸化物を得た。なお、このときの希土類元素の回収率は約90%であった。

キーワード：ネオジム磁石、回収、レアメタル、都市鉱山、廃棄物

1. はじめに

薄型テレビ、携帯電話、パソコン等の廃電化製品の電子基板、スピーカー、モーターにはAu, Pd, Ni, In, Ta, Co, 希土類元素などの貴金属やレアメタルが含まれている。今までに生産された電化製品に含有するレアメタル等の総量は世界の流通量の相当量に達することから、集荷された廃電化製品は、近年、「都市鉱山」と称され注目されている¹⁻¹³⁾。わが国では、レアメタルのほとんどを輸入に頼っているが⁸⁻¹³⁾、これら輸出国の経済発展に伴う国際価格の高騰や自国優先による輸出規制などから、資源の安定確保が極めて難しくなっており、「都市鉱山」に対する期待が急速に高まっている。

一方、北海道には蛍光管、電池、携帯電話、薄型テレビなどを集荷している企業が数社あり、小型家電リサイクル法の施行とともに小型家電の回収も始まってきている。しかし、非鉄金属の精錬所が道内にないこともあり、現在、単に保管されているか、道外の精錬所に輸送している例が多い。その中で、使用済みハードディスクドライブ（以下HDDと記載）には磁気ヘッドを駆動するためのボイスコイルモーターが使用されており、ほとんどの製品でネオジム磁石が使用されている。ネオジム磁石にはNdのほかPrや耐熱性を向上させる

目的で価格が高いDyなどが含まれている。磁石にはこれらの希土類元素が比較的高濃度含有されており、コストを抑えて回収可能と考えられるボイスコイルモーター用磁石からの希土類元素の湿式回収について検討を行った。

2. 実験

2.1 試料

一般家庭および事務所から廃棄された3.5インチHDDを解体し、取りだしたボイスコイルモーターのネオジム磁石を以下の試験に供した。

2.2 ネオジム磁石の性状

回収試験に先立ち、磁石の成分および性状を明らかにするために各種分析を行った。3.5インチHDDを解体した写真を図1に、HDDのボイスコイルモーターに使用されているネオジム磁石の一例を図2に示す。250℃で1h保持し減磁された磁石をアルミナ製乳鉢で微粉碎し、粉末X線回折法（以下XRDと記載）による化学形態分析を行い、さらにプレス成形し蛍光X線分析法（以下XRFと記載）のファンダメンタルパラメータ（FP）法により定性・半定量分析を行った。さらに試料粉碎物0.2gをビーカーに取り、塩酸5mLおよび硝酸2.5mLに溶解後100mLメスフラスコに定容して、随時希釈を行ってICP発光分光分析法（以下ICP-AESと記載）お

事業名：経常研究

課題名：廃小型家電の電子部品に含まれる貴金属およびレアメタルの回収技術に関する研究（平成23～25年度）

およびICP質量分析法（以下ICP-MSと記載）により定量を行った。



図1 3.5インチハードディスクドライブの解体



図2 ボイスコイルモーター用ネオジム磁石

2.3 熱減磁の検討

磁石からの希土類元素の回収にあたり、磁力は各種処理を行う上で、処理装置に付着してしまうなど大きな障害を生じるため、減磁処理について検討した。ネオジム磁石はキュリー温度以上までの熱処理により減磁が可能であるが、含まれているDy濃度が高くなると高温時の保磁力が増加すること¹⁴⁾が知られており、実際の磁石を用いて熱減磁特性を確認した。試料を一定温度にした定温電気加熱器または電気炉に入れ、1時間保持し冷却後、最も磁束密度が高い磁石短辺端面中央近傍の磁束密度を測定した。また、熱処理時間の影響を調べるため、定温乾燥器と電気炉を用い一定の温度下で1時間熱処理し冷却後、磁束密度を測定し、さらに1時間熱処理を行い、合計2時間加熱後の磁束密度を測定した。

2.4 粉碎および分級によるめっき層の分離の検討

めっき層の物理処理による分離を検討するため、熱減磁後の試料をアルミナ製乳鉢を用いて粉碎した。このとき、脆く粉碎されやすい磁石本体と粘りのある金属箔のNiめっき層

を分離しやすくするため、粉碎するにあたって試料を乳棒でこすり潰さないよう注意しながら、叩く操作だけで粉碎するようにした。その後、目開き1.18mmと0.60mmの篩で連続的に分級して、>1.18mm、0.60-1.18mm、<0.60mmの各粒度毎の金属の定量を行った。各粒度毎にピーカーに分級後の全試料0.78g、2.21g、9.70gを取り、純水で試料を浸した後、時計皿をかぶせて注意深くそれぞれ10mL、20mL、50mLの塩酸を加え、加熱して分解させた後25mL、50mL、100mLのメスフラスコにて定容した。得られた各溶解液を適宜希釈後、ICP-AESによりNiを定量し、<1.18mm部分を合算し物質収支を計算した。

2.5 鉄と希土類元素の分離の検討

2.5.1 模擬液を用いた鉄とネオジムの沈殿分離の検討

磁石の酸溶解液に含まれる不要なFeを希土類元素から分離するため、水酸化物が生成するpHの差を利用した分離を試みた。ピーカーにFeおよびNdの酸溶解液をそれぞれ金属として10mgずつになるようにとり、pH毎にフタル酸塩、酢酸、中性りん酸塩のうち適当な各種緩衝液を加え、所定のpHになるまでアンモニア水（1+2）により沈殿生成した後、ろ別して固相は酸で再溶解し、固相および液相ともICP-AESによりFeおよびNdを定量して固液の分配率を計算した。

2.5.2 磁石を用いた鉄と希土類元素の沈殿分離の検討

減磁後、アルミナ乳鉢で微粉碎したネオジム磁石（めっき層も含む）0.2gを塩酸5mL硝酸2.5mLで溶解し、100mLに定容し分解液を調製した。50mLピーカーにこの分解液を5mLとり、2M酢酸アンモニウム溶液を1.5mL加え、純水で約25mLまで希釈して試験を行った。分離性の向上を目的に、アンモニア水を加えpH5.5の条件下、0.1%キトサン溶液を0.2mL添加して1h静置し、スラリーの性状を観察した。

また、さらなる沈殿の沈降性を向上させるため、沈殿生成後、加熱処理の検討を行った。すなわちピーカーに分解液5mLを取り、純水で約25mLまで希釈し、0.1M酢酸緩衝液0.1mLを加え、アンモニア水で所定のpH（4.0、4.5、5.0）にした後、時計皿をかぶせ、約200℃のホットプレート上で加熱した。さらに、加熱時間についても検討を行った。調整pHは4.0とし、90℃以上で15min、30min、60min処理し、0.1%キトサン溶液を0.1mL加え、沈殿のフロックを形成させた後、遠心分離（3000rpm、5min）により固液分離を行った。固相は硝酸5mLと少量の塩酸で沈殿を溶解し、液相にはそのまま硝酸5mLを加え、100mLに定容して、ICP-AESによりFe、Nd、Dyを定量して沈殿割合を算出した。

2.6 実際の磁石を用いた希土類酸化物の生成と物質収支の評価

検討で得られた結果をもとに、図3の処理フローで希土類

酸化物の回収試験を行った。希土類イオンは定量的に $REE_2(COO)_3 \cdot nH_2O$ (REE: 希土類元素Nd, Pr, Tb, Dyなど) を生成し沈殿する。沈殿は1000°C 1 hで加熱し¹⁶⁾、酸化物とした。それぞれの分析結果から酸化物換算して物質収支を計算した。

さらに、HDDを解体して得られたボイスコイルモーター1組から図4の処理フローで粗希土類酸化物の回収試験を行った。得られた酸化物はXRF (FP法) により元素分析を行い、酸化物換算して純度を確認した。

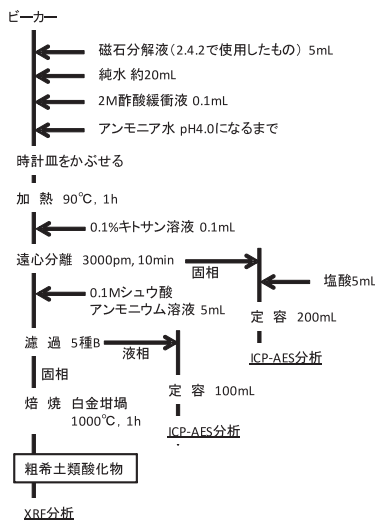


図3 磁石溶解液を用いた希土類酸化物の回収試験

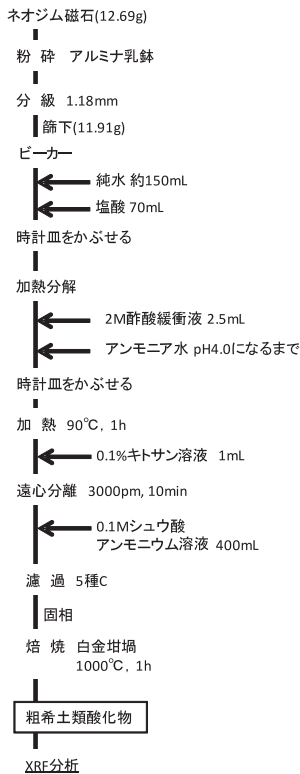


図4 実際の磁石を用いた希土類酸化物の回収試験

3 結果と考察

3.1 ネオジウム磁石の性状

今回調べたHDDの一例では、全体が612gでそのうちネオジウム磁石は10gで1.6%を占めていた。現在流通しているHDDの磁石の比率としては、おおむねこのオーダーと考えられる。この結果から、解体処理のみでも約1/60まで濃縮ができることが分かった。湿式処理が困難な場合、解体して減磁できれば、Fe, Ni, Bなど他の元素が含まれたままではあるが、低コストに希土類資源を保管輸送可能であると思われる。

磁石粉砕物の元素分析結果を表1に示す。多くの元素に分析上の干渉が見られたことから、ICP-AESやICP-MSでは干渉がない測定波長、質量数を使用して定量した。この結果より、ネオジウム磁石の主成分であるFe, Nd, Dy, Bが含まれているほか、めっき層であるNiのほか、各種微量添加物質および不純物と考えられるO, C, Pr, Co, Tb, Al, Nb, Si, Ga, Cuが0.05%以上の濃度で検出された。そのうち、Dy, Co, Al, Cu, Ga, Nbは機能を付加するため添加され、Pr, TbはNd原料の不純物と考えられる¹⁵⁾。いずれにしてもネオジウム磁石の典型的な組成であることが分かった。試料の粉末X線回折データを図5に示す。この結果からもネオジウム磁石 $Nd_2Fe_{14}B$ およびめっき層と思われる金属ニッケル相のみが同定され、磁石は主成分としては単一相からなっていると考えられる。

表1 ボイスコイルモータ用ネオジウム磁石の組成

元素	濃度(%)	分析法	元素	濃度(%)	分析法
Fe	63	A	Co	0.62	M
Nd	24	A	Tb	0.25	M
O	3.0	X	Al	0.21	M
Dy	2.1	M	Nb	0.13	X
C	1.8	X	Si	0.096	X
B	0.86	M	Ga	0.092	M
Pr	0.69	M	Cu	0.056	M
Ni	0.65	M			

分析法は、A: ICP-AES, X: XRF(FP), M: ICP-MS

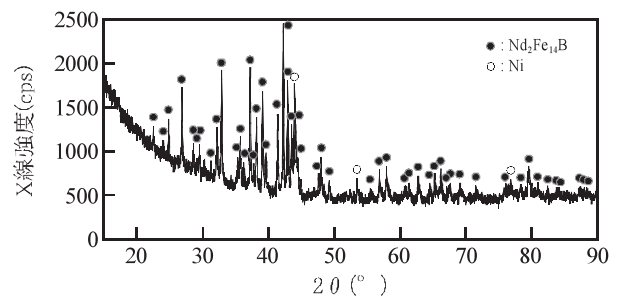


図5 ボイスコイルモータ用ネオジウム磁石のX線回折パターン

3.2 熱減磁の検討

図6に処理温度の影響の検討結果を示す。これより、今回試験したネオジム磁石Aは100℃処理でもすでに磁束密度の低下が始まっており、260℃では完全に消失している。ただし、使用されている磁石のDyやTbの含有量が高くなると、高温下でも保磁力が大きくなるとされており¹⁴⁾、別のHDDのネオジム磁石Bでの測定結果では260℃処理では磁力が残存しており、350℃処理で消失している。これより、多くの使用済みHDDを処理するためには、安全を考え、350℃での処理が望ましいと考えられる。図7に処理時間の影響についての結果を示す。100℃処理では2h処理でも磁束密度は10%程度しか低下していないのに対して、240℃処理では約90%低下している。さらに350℃処理では急速に減磁が起り、20分処理でほぼ完全に減磁した。また、熱処理後の磁束密度は処理時間を長くしても大きく変化せず、処理時間の影響は小さく低温での長時間処理を行っても磁力はある一定の値までしか低下せず、完全に減磁するためには高温処理が必須であることが分かった。これらの結果より、HDD用ボイスコイルモーターのネオジム磁石の熱減磁処理においては余裕を見て350℃で20min以上処理するのが望ましいことが分かった。

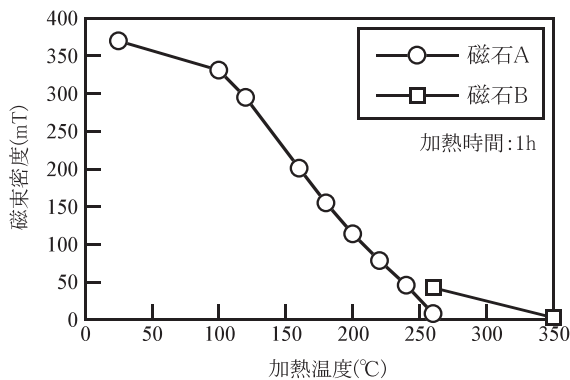


図6 ボイスコイルモータ用ネオジム磁石の熱減磁試験における温度の影響

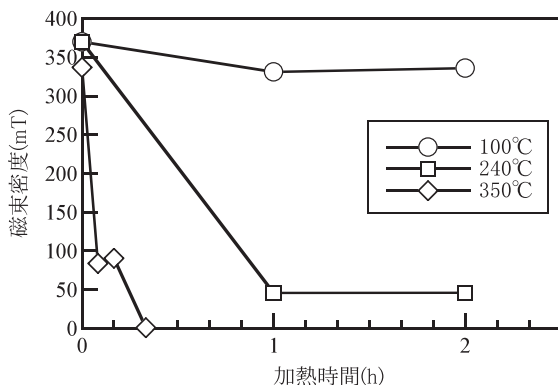


図7 ボイスコイルモータ用ネオジム磁石の熱減磁試験における加熱時間の影響

3.3 粉碎および分級によるめっき層の分離の検討

粉碎後の磁石の写真を図8に示す。磁石本体は容易に粉碎され粒状になっているが、めっき層は金属箔状に剥離している。これを、目開き1.18mmおよび0.60mmの篩で順次分級したときの量と含まれるNiの量を表2に示す。質量で6.0%の目開き1.18mm篩上部分に磁石全体に含まれるNiの約40%が含まれていた。これより、粉碎・分級法によってニッケルめっき層を効率よく除去できる可能性があることが分かった。



図8 粉碎後のネオジム磁石

表2 粒度毎の質量とニッケル含有量

粒度(mm)	量(g)	質量割合(%)	Ni含有量(g)	Ni含有割合(%)
>1.18	0.78	6.0	0.168	42.6
0.60-1.18	2.21	17.1	0.117	29.7
<0.60	9.70	74.8	0.109	27.7

3.4 鉄と希土類元素の分離の検討

3.4.1 模擬液を用いた鉄とネオジムの沈殿分離の検討

FeとNdの混合溶液を水酸化物生成により沈殿分離した結果を図9に示す。FeはpH4.5付近で固相への分配率が95%を超えてすでに全量沈殿しているのに対して、NdはpH4.0~5.5では液相に95%以上分配されており、5.5以上で沈殿が生成し始め、pH7でも完全には沈殿してないことが分かった。以上より、ネオジム磁石の酸分解液をpH制御しながら中和することによりFeとNdの沈殿分離の可能性を確認した。

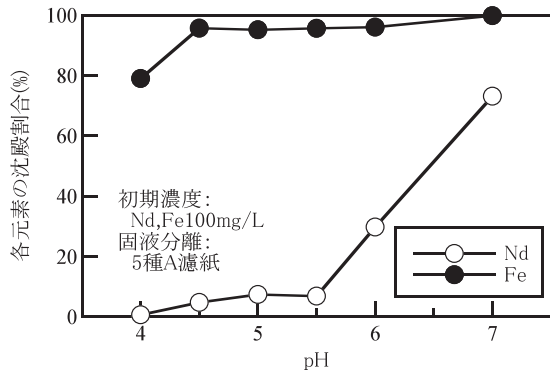


図9 FeとNdの水酸化物沈殿とpHの関係

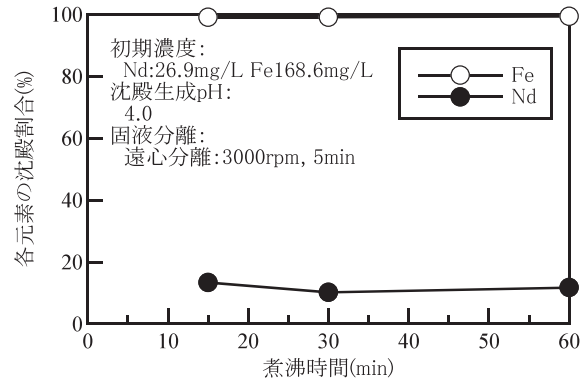


図11 ネオジム磁石の水酸化物沈殿時の煮沸時間の影響

3.4.2 磁石を用いた鉄と希土類元素の沈殿分離の検討

磁石を酸溶解した液について前節と同様の試験を行ったが、pH5.0では目視で確認できる水酸化鉄の沈殿は生成しなかった。原因は不明であるが、磁石に含有する他の成分が干渉して沈殿生成を阻害しているものと思われる。そこで、凝集剤を加えるなど沈殿のフロック形成の促進の検討を行った。キトサン添加の有無によるpH5.5での沈殿生成試験では、キトサン無添加では溶液は褐色になるが透明だったのに対し、キトサン添加により濁りが発生してフロックが形成されていることが分かった。

さらに、3.4.1項の結果から、希土類の沈殿が混入しにくい低pHで沈降しやすい沈殿を生成させるための煮沸の効果について検討した結果を図10に示す。加熱を始めるとpH4.0の低pH溶液でも、中和時には褐色透明だった溶液が、加熱に伴って水酸化物の濁りを生じた。また、加熱時間の影響について検討した結果を図11に示す。これより、沈殿生成には加熱処理15minでも十分であることが分かった。一般に、生成した沈殿は不安定で加熱することにより結晶が成長し粗大化して分離性が向上することが知られており¹⁰⁾、この試験でも同様の機構で極微細な沈殿が粗大化し、分離性が向上したと考えられる。

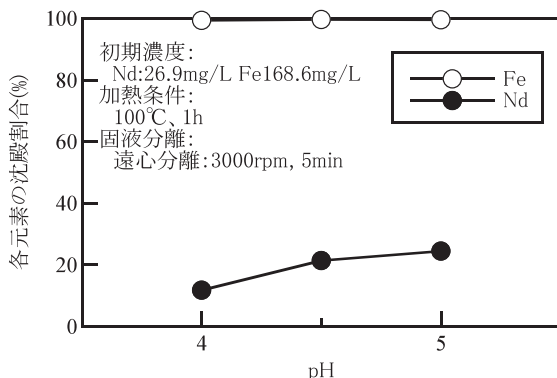


図10 ネオジム磁石の水酸化物沈殿分離のpHの影響

3.5 実際の磁石を用いた希土類酸化物の生成と物質収支の評価

検討の結果、得られた希土類の回収フローを図12に示す。鉄を分離した溶液に、弱酸性下で定量的に希土類元素と不溶性塩を生じるシュウ酸アンモニウム溶液¹⁷⁾を加え、含有する希土類に対しシュウ酸塩を生成させろ紙によりろ過した。この希土類のシュウ酸塩の結晶は粒子が水酸化鉄よりは大きく沈降性も良好であり、実操業では遠心分離でもフィルターによるろ過でもどちらでも使用可能と思われる。このときの水酸化物沈殿、シュウ酸塩沈殿、残液に含まれる各元素の濃度から各画分への分配率を図13に示す。これより、Fe、希土類、Niの分離は良好でNd、Dyはシュウ酸塩沈殿に回収率約90%で分配された。また、シュウ酸塩沈殿を白金坩堝に移し焼成した粗希土類酸化物の組成を表3に示す。これより、希土類酸化物含有量の合計は90%を超えており、回収ストックまたは再精錬原料として良好な純度を得ることができた。

実際の磁石の粉碎、分級処理での<1.18mm粒度部分を酸溶解し、フローの処理を行った。鉄の沈殿生成加熱後の写真を図14に示す。約10gまでスケールアップしても沈降性の良好な水酸化鉄の沈殿が得られた。さらに、1台のHDDのモーター磁石全量より回収された粗希土類酸化物(3.8g)の組成を表4に示す。この量での回収試験でも良好な純度の希土類酸化物が得られた。

表3 得られた粗希土類酸化物の組成

元素	含有量(%)	元素	含有量(%)	元素	含有量(%)
Nd ₂ O ₃	82	Fe ₂ O ₃	8.9	SO ₃	0.21
Dy ₂ O ₃	6.7	Cl	0.44	SiO ₂	0.14
Pr ₆ O ₁₁	1.4	NiO	0.28	Al ₂ O ₃	0.09

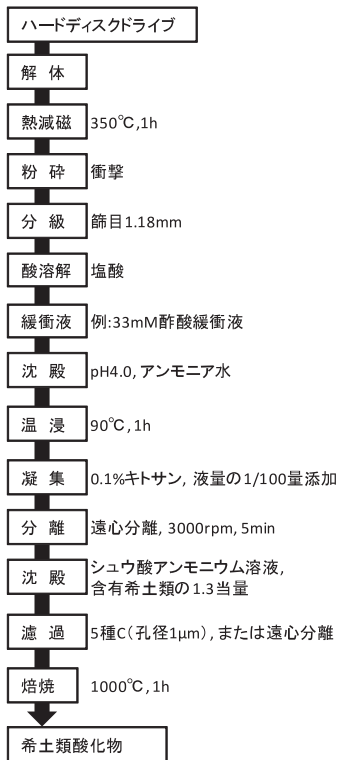


図12 ネオジウム磁石からの希土類酸化物回収プロセス

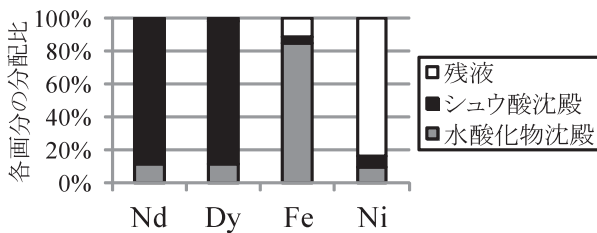


図13 ネオジウム磁石からの分離工程後の各成分の分配



図14 ネオジウム磁石塩酸溶液の水酸化物沈殿処理

表4 HDD 1台分から得られた粗希土類酸化物の組成

元素	含有量(%)	元素	含有量(%)	元素	含有量(%)
Nd ₂ O ₃	89	Fe ₂ O ₃	1.5	SO ₃	0.12
Dy ₂ O ₃	8.8	SiO ₂	0.13	Al ₂ O ₃	0.03
Pr ₆ O ₁₁	0.30	NiO	0.13		

4 まとめ

使用済みHDDから、熱減磁、酸浸出、沈殿分離、焙焼の各処理を行うことにより、粗希土類酸化物の回収プロセスの構築を目的として各種検討を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) HDDのボイスコイルモーターに使用されているネオジウム磁石は350°C 1h減磁処理が望ましいことが分かった。
- (2) すりつぶさないようなタイプの粉碎および分級を行うことにより、めっき層に使用されているNiの効率的な分離が可能であることが分かった。
- (3) 粉碎後のネオジウム磁石は塩酸に容易に溶解する。酸溶解後の液について緩衝液とアンモニア水添加によりpHを4.0まで上げ加熱処理を行うことにより、希土類の損失を最小限に抑えFeを沈殿分離できることが分かった。
- (4) 鉄分離後の塩酸溶解液に含まれる希土類元素はシュウ酸アンモニウム溶液を添加することにより定量的に沈殿回収され、磁石全体ベースで90%以上の回収率が得られた。純度も90%を超え、その際のおもな不純物は残存する鉄であり、その他の元素はほとんど沈殿物に混入しないことが分かった。
- (5) 以上の結果より、使用済みHDD中のネオジウム磁石から粗希土類酸化物として回収する実験室規模でのプロセスを構築した。

謝辞

本研究で使用した純水製造システム、ICP発光分光分析装置、ICP質量分析装置、X線回折装置は公益財団法人JKAの機械振興補助事業により整備されました。記して感謝いたします。

引用文献

- 1) 南條道夫：都市鉱山開発—包括的資源観によるリサイクルシステムの位置付け，東北大学選鉱精錬研究所彙報，Vol.43, No.2, pp239-251, (1987)
- 2) 加藤秀和：7. 都市鉱山の現実とレアメタル回収の可能性，日本エネルギー学会誌，Vol.89, No.4, pp.296-301, (2010)
- 3) 山末英嗣・中島謙一・醍醐市朗・松八重一代・橋本征二・奥村英之・石原慶一：家電製品の廃棄に伴うレアメタルの潜在的拡散量評価，日本金属学会誌，Vol.72, No.8, pp.587-592, (2008)
- 4) 原田幸明：わが国の都市鉱山は世界有数の資源国に匹敵，独立行政法人物質・材料研究機構プレス資料（平成20年1月11日），(2008)
- 5) 原田幸明：レアメタル類の使用状況と需給見通し，廃棄

- 物資源循環学会誌, Vol.20, No.2, pp.49-58, (2009)
- 6) 貴田晶子・白波瀬朋子・川口光夫：使用済みパソコン中のレアメタル等の存在量と金属分析, 廃棄物資源循環学会誌, Vol.20, No.2, pp.59-69, (2009)
 - 7) 中村 崇：小型家電のリサイクルー人工鉍床の展開ー, 廃棄物資源循環学会誌, Vol.20, No.2, pp.70-76, (2009)
 - 8) 東北経済産業局循環型産業振興課・株式会社三菱総合研究所：我が国における鉍種別 需要／リサイクル／用途等 資料, 196PP., pp.174-179, (2006)
 - 9) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉍物資源機構金属資源開発調査企画グループ：非鉄金属のしおりー40鉍種の紹介ー, 独立行政法人石油天然ガス・金属鉍物資源機構, 80PP., pp.69-70, (2007)
 - 10) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉍物資源機構金属企画調査部：鉍物資源マテリアルフロー2009, 独立行政法人石油天然ガス・金属鉍物資源機構, 391PP., pp.281-293, (2010)
 - 11) 田中一誠：レアメタルのリサイクル, 科学と工業, Vol.84, No.8, pp.332-336, (2010)
 - 12) 辻口雅人・土居英樹：家電メーカーのレアメタル回収リサイクルの取り組み, 廃棄物資源循環学会誌, Vol.20, No.2, pp.77-84, (2009)
 - 13) 森本慎一郎・徐維那：レアアースの中長期的需要予測に関する動向, J. of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, Vol.130, No.6, pp.219-224, (2014)
 - 14) 佐川真人・浜野正昭・小林久理眞・徳永雅亮・大森憲次・大橋健・近田滋・宝野和博・杉本諭・広沢哲・岡部徹：ネオジム磁石のすべて, アグネ技術センター, 204PP., pp.121-123, (2011)
 - 15) 同上, pp.42-43
 - 16) 例えば, 日本分析化学会北海道支部編：増補新版分析化学実験, 化学同人, 624PP., pp.164-165, 90-94, (1980)
 - 17) 足立吟也：希土類の科学, 化学同人, 896PP., pp.164-165, 359-368, (1999)