

廃蛍光管からの希土類元素の分離回収（第1報）

高橋 徹，富田 恵一，作田 庸一，高野 明富

Separation and Recovery of Rare Earth Elements from Phosphors in Waste Fluorescent Lamp (Part I)

Toru TAKAHASHI, Keiichi TOMITA, Youichi SAKUTA, Aketomi TAKANO

抄 録

三波長形蛍光管の蛍光体中に含まれている希土類元素の分離回収技術の検討を行った。浸出条件の最適化及び酸化物として分離回収実験を行った結果、浸出条件は硫酸浸出（蛍光体1gに対して10ml）、120℃、1時間で最適となり、浸出率はイットリウム96、ランタン90、セリウム91、ユーロピウム95、テルビウム99であった。また、浸出液からシュウ酸塩沈殿法を用いることにより高純度希土類酸化物が蛍光体中の各希土類元素に対してそれぞれ約90%の回収率で得られた。

1. 緒 言

希土類元素は原子番号 57 のランタンから 71 のルテチウムまでの 15 元素に化学的性質が類似したスカンジウムとイットリウムを加えた 17 元素の総称である。現在、希土類元素は先端産業分野を支えている元素群の一つであり、蛍光材料、触媒、光学ガラス、セラミックス、磁石などの機能性材料に広く利用されている¹⁾。資源としては、モナザイト、バストネサイト、ゼノタイムが主な鉱石であり、世界の希土類鉱石の埋蔵量は約 4500 万 t と言われ、中国がその約 8 割を占めている。しかしわが国には希土類の資源は存在せず、すべて中国、インドからの輸入に頼っている^{2), 3)}。また、環境問題を配慮した廃棄物資源のリサイクルが通産省の重要課題の一つとして取り上げられているが、現状では希土類元素のリサイクルは全く行われていない。

希土類元素の需要の一つに三波長形など高演色蛍光管用の蛍光体がある。その再資源化については、廃蛍光管中に含まれている水銀の分離回収及び廃蛍光管を粉碎・洗浄して得られるガラスカレットの回収が一部で行われているのみであり、希土類元素の再資源化についてはほとんど検討されていない⁴⁾。このようなことから本研究では廃蛍光管中の蛍光体から希土類元素を分離回収する方法について若干の検討を行った。

2. 三波長形蛍光管及び廃蛍光管の現状

照明用蛍光管は明るさを評価する発光効率と正しく色を再

現する演色性の二つの条件を満たす必要がある。ハロリン酸カルシウムを蛍光体に使用している従来の単色蛍光管は発光効率は高いが、演色性は悪いという問題がある。この問題を解決するために多色蛍光管の開発が行われた。すなわち、発光効率と演色性の定義式から 455~485nm, 525~560 nm, 595~620nm の各領域にそれぞれピークを有する半値幅の狭い青、緑、赤色蛍光体の組み合わせにより、演色性と発光効率の両面を満足する蛍光管が得られる。ここで要求される半値幅の狭い青色光はユーロピウムイオン (II)、緑光はテルビウムイオン (III)、赤色光はユーロピウムイオン (III) の発光スペクトルに一致しており、他の付活剤ではこの要求は実現できない。この蛍光管は三つの狭帯域発光の組み合わせであることから、三波長形蛍光管と呼ばれており、希土類元素は必須元素である⁵⁾。三波長蛍光管は 10 年前から実用化され現在では家庭用環形の 73%、直管形の 24% まで普及し、今後も伸びていくと予想される⁶⁾。

一方、廃蛍光管は一部の自治体でしか分別回収されておらず、そのほとんどが一般廃棄物として埋立て処理されている。しかし蛍光管中に 0.01% の水銀が含まれていることを配慮して分別回収を開始した自治体もあり、環境保全の社会的ニーズからそのような自治体が増えることが望まれている。

3. 実験方法

3.1 廃蛍光管の材料構成

三波長直管形蛍光管の材料構成を調べるため、蛍光管を分解し、構成している部分の重量比と組成分析を行った。分析法

は(株)リガク社製全自動蛍光X線分析装置 RIX3000 を用いてファンダメンタルパラメーター法により行った。

3.2 蛍光体中の希土類元素の分析

3.2.1 分解法と装置条件

三波長形蛍光管の内壁を剥離させた試料(以下蛍光体とする)を図1に従って分解し、セイコー電子工業(株)社製 ICP 発光分光分析装置 SPS1200A R を用いて定量分析した。また、マックスサイエンス社製 X線回折装置 MO3X-HF を用いて蛍光体の形態分析も行った。

3.2.2 標準溶液及び試薬

希土類元素の標準溶液(1000mg/l)は各酸化物(キシダ化学社製または三津和化学社製、純度:99.99%)を塩酸あるいは硝酸、硫酸、過酸化水素水で溶解して作製した。その他の試薬はすべて関東化学社製原子吸光用を使用した。

3.2.3 測定波長及び干渉補正係数

希土類元素は原子の電子配列が良く似ているため、発光線が350~450nmに集中しており、しかもその発光線数が多いため、希土類元素相互の発光線の重なりが起りやすく、分析誤差を起す可能性がある。⁷⁾そのため測定波長は分光干渉の小さな分析線を選択し、さらに希土類元素相互間の干渉補正係数を測定し、分光干渉の補正も行った。測定波長の決定と干渉補正係数の測定は、測定元素1mg/lに対して干渉を与える元素1000mg/lのそれぞれの標準溶液を用いて行った。

3.3 浸出条件

浸出は、36N硫酸、16N硝酸、12N塩酸溶液及び50%水酸化ナトリウム溶液を用いて図2に従って行った。さらに濃度、時間、温度、浸出液量の各条件で浸出された希土類元素を分析して浸出率を算出した。水酸化ナトリウム溶液を用いた場合、希土類元素は溶液側ではなく水酸化物沈殿として固体側に生成するため、ろ過した後硫酸で溶解し硫酸酸性として分析した。

3.4 シュウ酸塩沈殿法

シュウ酸塩沈殿法による希土類元素の分離回収は、図3に従って行った。回収された高純度希土類酸化物は蛍光X線分析法で不純物の分析を行い、さらに希土類元素を分析して回収率を求めた。

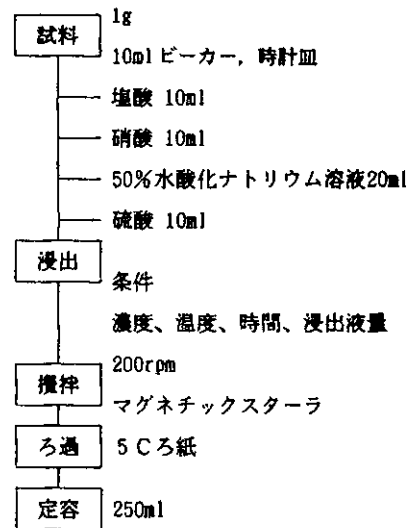
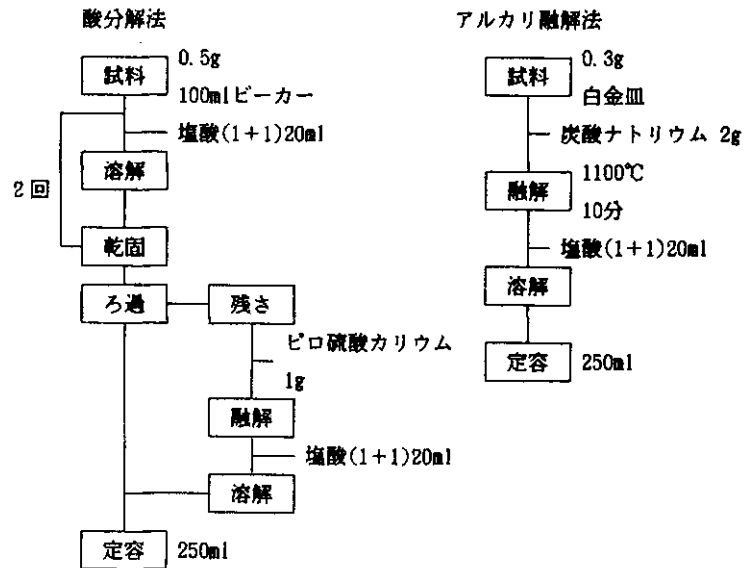


図2 浸出フローシート

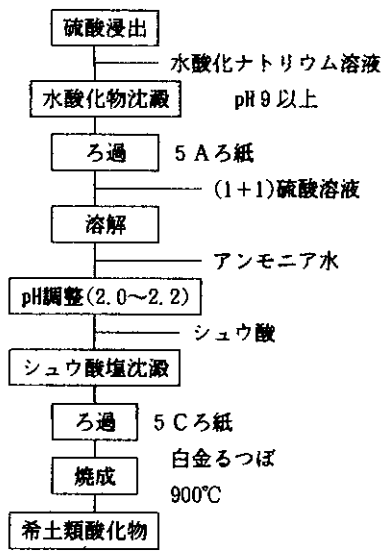


図3 シュウ酸塩沈澱法による分離精製フローシート

表1 蛍光管の材料構成 (%)

| 構成成分 | 蛍光管ガラス | フィラメント固定ガラス | 蛍光体 | |
|------|----------|-------------|------|------|
| 重量比 | 90 | 2 | 1.5 | |
| 元素 | 酸化ナトリウム | 16 | 13 | 0.28 |
| | 酸化マグネシウム | 3.4 | 2.3 | 0.21 |
| | 酸化アルミニウム | 2.1 | 1.9 | 3.5 |
| | 酸化ケイ素 | 68 | 65 | 0.24 |
| | 酸化カリウム | 1.4 | 2.8 | 0.05 |
| | 酸化カルシウム | 8.0 | 5.8 | 1.7 |
| | 酸化鉛 | | 7.9 | |
| | 酸化リン | | | 4.6 |
| | 酸化バリウム | 0.44 | 0.34 | 3.4 |
| | 酸化イットリウム | | | 51 |
| | 酸化ランタン | | | 17 |
| | 酸化セリウム | | | 8.5 |
| | 酸化ユーロピウム | | | 2.6 |
| | 酸化テルビウム | | | 5.3 |

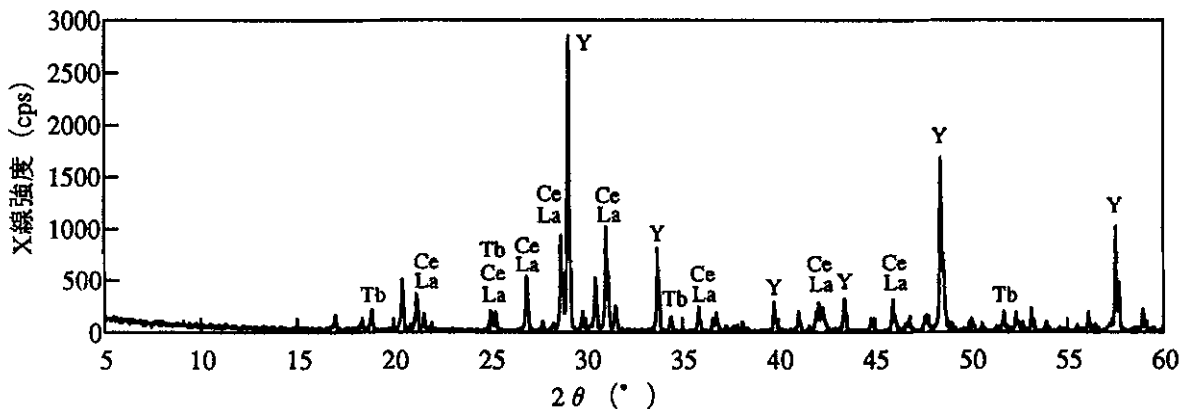


図4 蛍光体のX線回折

4. 結果及び考察

4.1 三波長形蛍光管の材料構成

表1に示したように蛍光管全体の約92%がガラス成分であり、蛍光体は1.5%であった。その他の構成部分としてフィラメント0.1%、口金部5%、銅・ニッケル線は0.1%であった。蛍光管ガラスの成分組成は一般の工業用ソーダ石灰ガラスに透明度及び加工性を上げるためマグネシウムを加えたものであり、フィラメントを固定しているガラスは鉛ガラスであった。フィラメントはタンゲステン、口金部はアルミニウムで構成されている。蛍光体は希土類金属のほかにバリウム、カルシウム、ケイ素、アルミニウム、ナトリウム、りんが含まれていた。また、希土類金属の形態は図4に示すようにイットリウム、ユーロピウムは酸化物、ランタン、セリウム、テルビウムはリン酸塩として存在していることがわかった。

4.2 蛍光体中の希土類元素の分析

測定波長は文献⁷⁾であらかじめ希土類相互の分光干渉が少ない波長(イットリウム: 321.67, 371.03, 377.43nm ランタン: 398.85, 333.75, 408.67, 379.48nm, セリウム: 418.66, 413.77nm, ユーロピウム: 381.97nm, テルビウム: 367.63, 350.92nm)を選択して、図5に示すように1mg/1の測定元素溶液とそれ以外の1000mg/1の希土類元素溶液の発光プロファイル調べて最も分光干渉の少ない波長とした。測定波長、バックグラウンド位置及び検出限界を表2に示した。また、図5のランタン測定波長のように発光線の重なりのない波長はなかったため、1000mg/1の妨害元素を各測定元素の波長で測定し、それぞれの測定元素に相当する濃度、すなわち干渉補正係数を求めた。表3に示すように各希土類元素相互間の

干渉補正係数は測定濃度に対して小さく、補正量が少ないため正確さ及び精度的に十分有効な補正法である⁸⁾。以後、希土類元素の分析は表2の条件でピークセットモードを用いて、分光干渉補正係数法により行った。なお蛍光体中に含まれている希土類元素以外のバリウム、カルシウム、ケイ素、リン及び分解に使用した融剤中に含まれるナトリウム、カリウムの各元素の干渉を調べたが影響はなかった。蛍光体の分析結果を表4に示す。酸分解法とアルカリ融解法の値は良く一致しており、2回繰返しの精度も満足できる結果である。

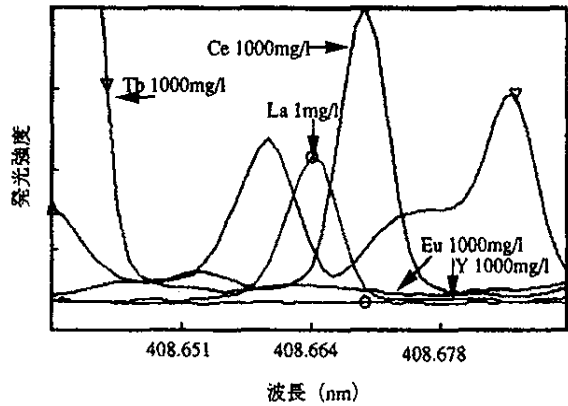


図5 ランタン測定波長(408.672nm)の発光プロフィール

表2 測定波長及び検出限界

| 元素波長 (nm) | バックグラウンド補正 | | 検出限界 (ng/l) |
|---------------|------------|--------|-------------|
| | 左 (mm) | 右 (mm) | |
| Y II 377.433 | 0.015 | 0.015 | 6 |
| La II 408.672 | 0.017 | 0.027 | 9 |
| Ce II 413.765 | 0.021 | 0.017 | 80 |
| Eu II 381.967 | 0.028 | 0.022 | 10 |
| Tb II 350.917 | 0.015 | 0.030 | 20 |

表3 干渉補正係数

| 測定元素 | 妨害元素 | | | | |
|------|------|----|------|------|------|
| | Y | La | Ce | Eu | Tb |
| Y | | | | 0.35 | |
| La | | | 0.17 | | 0.13 |
| Ce | 0.26 | | | 1.30 | |
| Eu | | | | | |
| Tb | | | | 0.11 | |

(ppb 測定元素/ppm 妨害元素)

表4 蛍光体中の希土類元素の分析結果 (%)

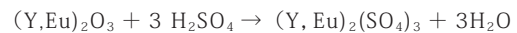
| 元素 | 酸素分解 | アルカリ融解法 |
|----|------------|------------|
| Y | 30.55±0.2 | 28.35±0.38 |
| La | 13.50±0.08 | 13.36±0.22 |
| Ce | 6.00±0.15 | 6.03±0.06 |
| Eu | 2.19±0.05 | 2.18±0.01 |
| Tb | 3.26±0.02 | 3.22±0.03 |

4.3 浸出実験

4.3.1 酸、アルカリの種類による浸出

図6, 図7にイットリウム、ランタンの各鉱酸及び50%水酸化ナトリウム溶液の浸出率を示す。浸出率は表4に示した分析値の平均値を用いて算出した。ユーロピウムはイットリウムと同様の挙動であり、共に各溶液90%以上の浸出率が得られた。セリウム、テルビウムはランタンと同様であり、120℃で5時間浸出した場合、各元素の浸出率は硫酸で90~99%、硝酸で1.5%程度、塩酸で5~10%、水酸化ナトリウム溶液で50~60%であった。X線回析法により、硝酸、塩酸浸出残さの形態を調べた結果、浸出率の低い元素はりん酸化合物のままであった。酸化物で存在している希土類元素は酸に溶解され易いため浸出率が高く、リン酸塩で存在している希土類元素は熱分解、酸分解により分解されなければ、浸出されやすい形態にならないため浸出率が低いと考えられる。一般に、希土類元素のリン酸塩は酸に溶解せず、モナザイトやゼノタイムなどの希土類元素がリン酸塩で存在している鉱物は高温の硫酸処理を行って分解している²⁾。また硫酸浸出を行った場合、共有元素であるカルシウム、バリウムなどのアルカリ土類元素が硫酸塩沈殿として固体側に残るため、希土類元素の分離精製には有効である。このことから浸出液は各元素90%以上の浸出率が得られた硫酸とした。反応は次式で表される。

溶解



分解、溶解

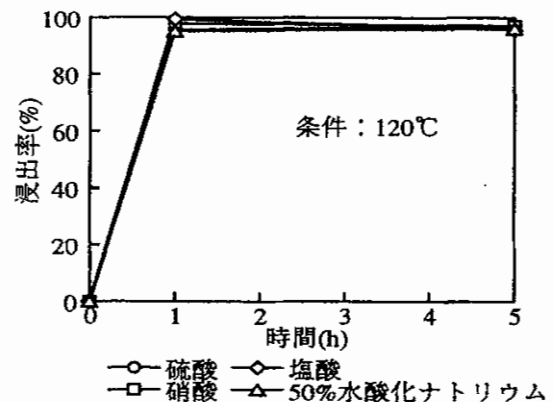
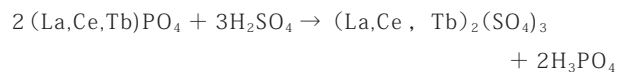


図6 イットリウムの浸出率

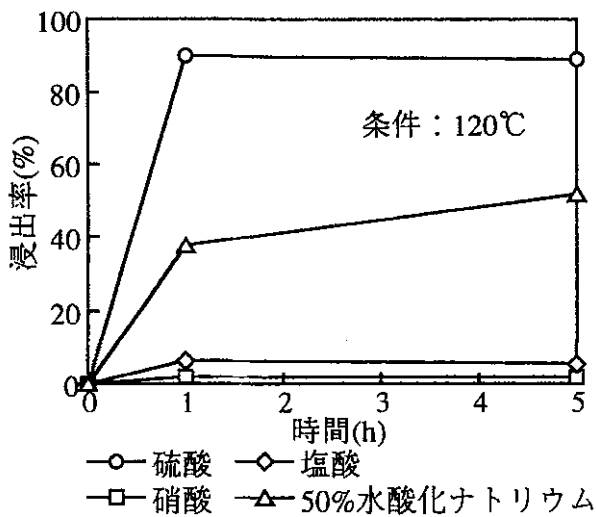


図7 ランタンの浸出率

4.3.2 濃度

濃度と浸出率の関係を図8に示した。36N硫酸を用いなければ、リン酸塩は分解しないことがわかる。このことから硫酸濃度は各元素90%以上の浸出率が得られた36Nとした。硫酸濃度3Nの場合、希土類酸化物の浸出率は1時間で90%以上となり、リン酸塩の浸出率は0%であった。本実験では希土類5元素の同時浸出を目的としているため36N硫酸を最適条件としたが、今後希土類元素相互の分離回収を行うには、低濃度硫酸浸出は有効な手段と思われる。

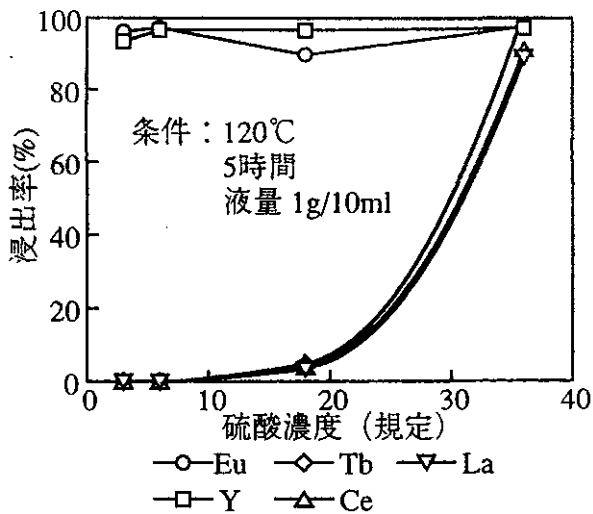


図8 硫酸濃度による浸出率

4.3.3 浸出温度と浸出時間

硫酸は他の酸に比べて高沸点(338°C)であるため熱分解が可能である。温度と浸出率の関係を図9に示した。酸化物の浸出率は20°Cで40%,100°Cで60%,120°Cで90%以上となり平衡に達している。リン酸塩は20°Cで浸出されず、100°Cから分解が始まり浸出率は20%,120°Cで90%以上となり酸化物と同様に平衡に達している。

また、図10に示すように浸出時間は1時間で平衡に達し、各元素の浸出率が90%以上となった。

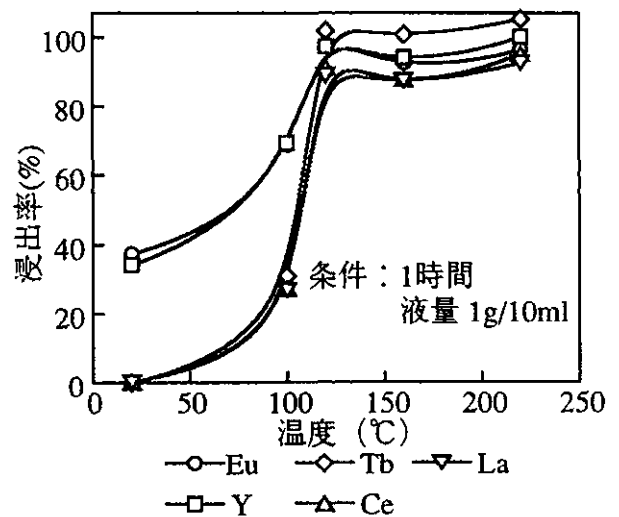


図9 温度による各元素の浸出率

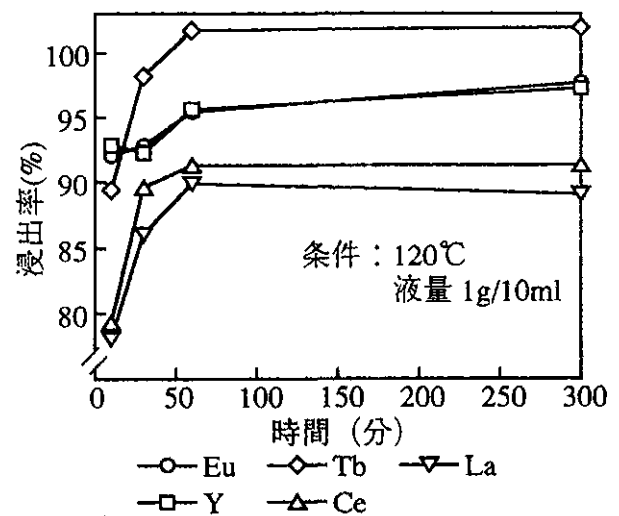


図10 浸出時間の影響

4.3.4 浸出液量

蛍光体 1g に対する硫酸量と浸出率の関係を図 11 に示した。硫酸量 5ml で各元素の浸出率は 90% 以上となり, 10ml で平衡に達した。得られた最適条件とその条件で浸出された各元素の浸出率を表 5 に示す。各元素の浸出率は 90% 以上となり, 良好な結果が得られた。

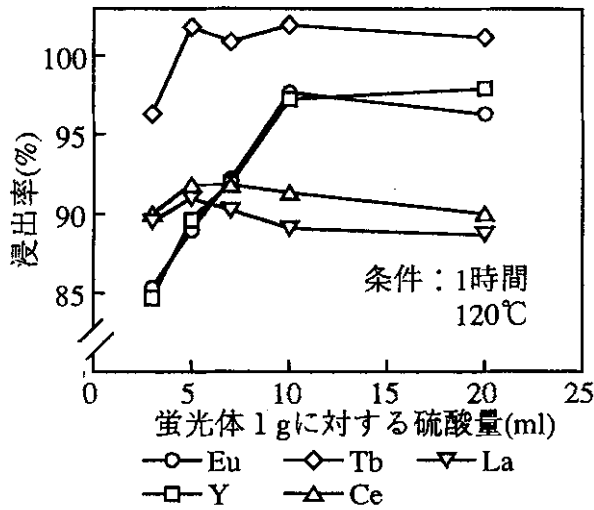


図 11 硫酸量による浸出率

表 5 各希土類金属の浸出率

| 元素 | 浸出率 (%) |
|----|---------|
| Y | 95.6 |
| La | 89.9 |
| Ce | 91.3 |
| Eu | 95.4 |
| Tb | 100 |

溶液：濃硫酸 時間：1時間
温度：120°C 液量：10倍量

4.4 シュウ酸塩沈殿法による希土類元素の分離精製

最適条件で得られた浸出液から図 3 に従って希土類元素の分離回収を行った。硫酸で浸出を行っているので蛍光体に共存元素として含まれているバリウム, カルシウム, マグネシウムが硫酸塩となり浸出液から分離される。硫酸浸出後のろ過残さを X 線回折法により形態分析した結果, 硫酸バリウムなどが検出され, 硫酸塩を生成していることが確認された。希土類元素を水酸化物の沈殿として回収する過程で両性金属のアルミニウムが水酸化ナトリウム溶液に溶解し水酸化物の沈殿と分離される。さらに塩化物イオンとリン酸イオンはそのまま溶液側に存在しているため, 希土類金属と分離される。希土類元素のシュウ酸塩沈殿を生成する場合, アルカリ土類金属も pH4 以上でシュウ酸塩を生成するため, pH を

2.0~2.2 に調整して行った。希土類元素, アルカリ土類元素以外でシュウ酸塩を生じる元素は少ないため, この過程で大部分の不純物は除かれる。希土類元素の水酸化物, シュウ酸塩は定量的に沈殿を生成するのでその損失は少ないと思われる。得られた希土類酸化物は, テルビウム酸化物 (Tb4O7: 暗褐色) の影響で若干赤色を呈していた。不純物を蛍光 X 線分析で分析した結果, マグネシウム 0.48, カルシウム 0.24, 硫黄 0.05, 塩素 0.02% が検出されたが, その他の元素は検出されなかった。マグネシウム, カルシウムは, 硫酸塩沈殿で分離される以外は他の操作で分離できないため, さらに高い純度を要求される場合イオン交換樹脂などを用いて分離しなければならない。硫黄, 塩素についてはシュウ酸塩沈殿で分離されるはずであるが, 沈殿に共沈・吸着されて微量の不純物となったと考えられる。蛍光体からの回収率を求めた結果, 表 6 に示すように各元素約 90% の高い回収率であった。

表 6 シュウ酸塩沈殿法による回収率

| 元素 | 回収率 (%) |
|----|---------|
| Y | 91.4 |
| La | 88.2 |
| Ce | 87.3 |
| Eu | 90.4 |
| Tb | 97.2 |

5. 結 言

三波長形蛍光管の蛍光体に含まれている希土類元素の分離回収技術について検討した結果は次のようにまとめられる。

1. 蛍光管は重量比でガラス 92, アルミニウム口金部 5, タングステンフィラメント 0.1, 蛍光体 1.5% 及び銅・ニッケル線から構成されている。
2. 蛍光体中の希土類元素は干渉補正係数法を用いた IC P 発光分析法で正確に精度良く定量できることがわかった。その含有量は平均でイットリウム 29.5, ランタン 13.4, セリウム 6.02, ユーロピウム 2.18, テルビウム 3.24% であり, イットリウムとユーロピウムは酸化物, ランタン, セリウムとテルビウムはリン酸化合物として存在している。
3. 希土類元素を同時に浸出する条件は 36N 硫酸浸出 (蛍光体に対して 10 倍量), 温度 120°C, 1 時間で最適となり, その条件での浸出率はイットリウム 96, ランタン 90, セリウム 91, ユーロピウム 95, テルビウム 99% であった。
4. シュウ酸塩沈殿法を用いることにより硫酸浸出液から高純度希土類酸化物が得られた。蛍光体からの各元素の回収率は約 90% であり, 不純物として少量のマグネシウム, カルシウム, 硫黄, 塩素が含まれていた。

以上より蛍光体から希土類元素が酸化物として分離回収できることがわかった。しかし、本実験では蛍光体に含まれている希土類元素と他の元素を分離したのみであるため、今後、得られた酸化物に対して希土類元素の相互分離、すなわち単独の分離精製について検討する予定である。

6. 謝辞

本実験に用いた蛍光体の試料を提供していただいた野村興産株式会社イトムカ鉱業所茂木実所長と札幌営業所谷口二郎所長に記して感謝の意を表します。

引用文献

- 1) 堂山昌男監修：レアメタル事典，フジ・テクノシステム，（1991）
- 2) N.E.Topp 著，塩川二郎，足立吟也共訳：希土類元素の化学，化学同人，（1974）
- 3) 新金属協会編：レアメタル 31，（1990）
- 4) 日本鉱業協会レアメタル部会編：レアメタルリサイクリングに関する調査研究報告書，（1993）
- 5) 成田一夫：工業レアメタル，No.85，84（1984）
- 6) 西村俊夫：工業レアメタル，No.106，23（1993）
- 7) 例えば内田弘，岩崎康：神奈川県工業試験所研究報告，No.61，50（1990）
- 8) 高橋務・村山精一：液体試料の発光分光分析 ICP を中心として，学会出版センター（1983）