

## 廃蛍光管からの希土類元素の分離回収（第2報）

—キレート樹脂による希土類元素の分離回収—

高橋 徹，富田 恵一，作田 庸一  
高野 明富，長野 伸泰

Separation and Recovery of Rare Earth Elements from Phosphors in Waste Fluorescent Lamp (Part II)  
— Separation and Recovery of Rare Earth Elements by Chelate Resin —

Toru TAKAHASHI, Keiichi TOMITA, Youichi SAKUTA  
Aketomi TAKANO, Nobuhiro NAGANO

### 抄 録

廃蛍光管に塗布されている蛍光体から希土類元素を分離回収した。浸出条件とキレート樹脂による分離条件などを検討した結果、硫酸濃度の設定によりイットリウム、ユーロピウムとランタン、セリウム、テルビウムの二つのグループに分離浸出され、さらに浸出液はイミノ二酢酸型、ニトリロ三酢酸型のキレート樹脂を用いたカラム分離法により、pH1.7 塩酸溶液、流速 SV 0.3/h の溶離条件で各元素ごとに良好な相互分離ができた。回収された希土類酸化物の純度はイットリウム99、ユーロピウム98、ランタン96、セリウム87、テルビウム92%であった。

### 1. 緒 言

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使われている。しかしわが国は希土類元素の資源に乏しく、すべて中国、インドからの輸入に頼っている。また、環境問題を配慮した廃棄物資源のリサイクルング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<sup>1)</sup>。

蛍光材料の用途としてカラーテレビ、蛍光管などの蛍光体があり、高演色性を備えた三波長型蛍光管には年間約200tの希土類元素が使用されている。しかし、使用后そのほとんどが一般廃棄物として埋立て処理されており、再資源化についてはほとんど検討されていない。筆者らは廃蛍光管中に含まれている蛍光体を二次資源と考え、硫酸浸出法としゅう酸塩沈殿法による混合希土類元素の回収技術について報告した<sup>2)</sup>。今年度はさらに各元素毎に分離回収するリサイクルプロセスを開発するため、相互分離を試みた。

現在、希土類元素は溶媒抽出法、イオン交換法、分別沈殿

法などによって相互分離されている。工業的にはミキサーセトラの普及で溶媒抽出法が一般的となっているが、99.99%以上の高純度希土類の精製にはイオン交換法が用いられている。通常、イオン交換法は固定相に陽イオン交換樹脂、移動相にEDTA、HEDTAなどのキレート試薬を用いている。この方法はキレート試薬の水に対する溶解度が低いため溶出液高濃度化が図れない、さらに溶出液中の希土類金属は安定なキレートを形成しているため後処理が煩雑である等の欠点がある。これに対して固定相にキレート樹脂を用いた場合、溶解度の影響がない溶出液（例えば塩酸など）が使用できるため、高濃度化が図れる。また溶出される形態は希土類イオンであるため、後処理の簡略化ができる<sup>3)</sup>。このことから、固定相にキレート樹脂を用いて蛍光体に含まれている希土類5元素の相互分離及び回収を試みた。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料及び試薬

浸出実験及び回収実験には、廃蛍光管から補集した蛍光体

を用いた。蛍光体の組成は蛍光 X線分析装置を用いたファンダメンタルパラメーター法 (FP 法) により分析した。また蛍光体中の希土類元素を酸分解後, 干渉補正法を用いて ICP 発光分光分析法により定量した。

キレート樹脂の吸着特性及び分離条件の実験には, 各希土類酸化物 (99.99%) を塩酸などで溶解して作製した標準溶液を所定の濃度に混合した溶液を用いた。その他の試薬はすべて特級以上のものを使用した。

イオン交換樹脂は三菱化成株式会社製イミノ二酢酸型キレート樹脂 CR11 (以下 IDA 樹脂とする) と工業技術院東北工業技術研究所で合成したニトリロ三酢酸類似のキレート樹脂 (以下 NTA 樹脂とする) <sup>4)</sup> を用いた。使用した IDA 樹脂, NTA 樹脂のイオン交換容量 (吸着量) はそれぞれ 0.4 ~ 0.5, 0.9 ~ 1.0mmol/g-樹脂, 粒子径は 300 ~ 1800 μm, 250 ~ 500 μm である。

## 2.2 硫酸浸出

希土類 5 元素の同時浸出条件は前報 <sup>2)</sup> で検討しており, 今回は低濃度硫酸で浸出される Y, Eu と高濃度硫酸で浸出される La, Ce, Tb の完全分離を目的として, 硫酸浸出条件の最適化を図った。固液比 (固体と浸出剤の比) はすべて 100g/l, 濃度は 3, 6, 9, 18N (規定), 浸出温度は 20, 70, 100, 120℃とした。浸出液をろ過した後, 希土類元素を ICP 発光分光分析法で定量して浸出率を算出した。

## 2.3 IDA 樹脂における希土類元素の吸着特性

過剰の金属イオンを含む水溶液にキレート樹脂を加え, 水溶液の pH を変化させたときの金属吸着量をバッチ法で調べた。また樹脂の各金属イオンに対する吸着力と選択性を把握するため分配係数を吸着量と同様にバッチ法で調べた。NTA 樹脂については量が少なかったため吸着特性は調べずにカラム分離を直接行った。

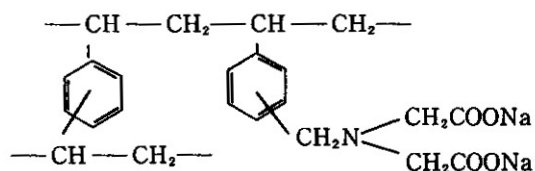
IDA 樹脂 1g をあらかじめ pH 調製した希土類金属溶液 (約 0.01mol/l) 100ml に加える。これをマグネチックスターラー 300rpm で攪拌した後, 平衡 pH と溶液中の金属残存量を測定して, 吸着量を求めた。分配係数は希土類金属溶液の濃度を 0.001mol/l として同様に吸着量を測定し, 分配係数  $K_d = (\text{樹脂に捕捉された金属量} / \text{溶液中の金属量})$  を求めた。

## 2.4 カラム分離

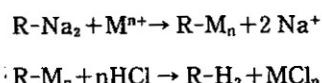
カラム分離実験には内径 10mm, 長さ 50mm のガラス製カラムを使用した。試験の装置を図 1 に示した。

IDA 樹脂の構造式と希土類元素を捕捉, 溶離するキレート形成反応を下記に示した。

### IDA 樹脂の構造式



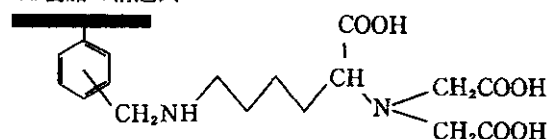
### IDA 樹脂の反応式



初期の反応において遊離するナトリウムイオンが液性をアルカリ性とするため, 希土類元素が水酸化物として樹脂層に析出する。この沈澱生成を防ぐため, 樹脂の官能基の一部をナトリウム型から水素型に置換した。さらに, pH3.0 の塩酸溶液でコンディショニングを行った後, 実験に使用した。

NTA 樹脂の構造式と希土類元素を捕捉, 溶離するキレート形成反応を下記に示した。

### NTA 樹脂の構造式



### NTA 樹脂の反応式

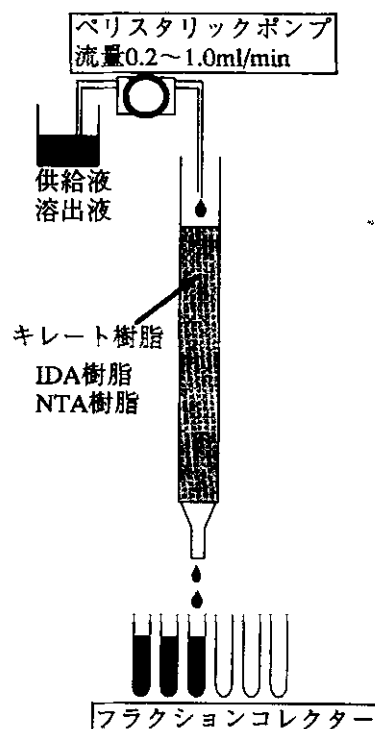
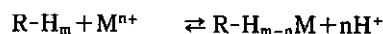


図 1 カラム試験の装置

樹脂は pH3.0 の塩酸溶液でコンディショニングをしてから用いた。

供給液は 0.1mmol/l の混合標準液を用いた。pH3.0 の混合標準液をカラムに通液し希土類元素を樹脂に吸着させた後、溶出速度(空間速度 (S. V.)), 溶出液の pH をそれぞれ 0.2~1.0, 1.5~2.0 と変化させて試験を行った。カラムからの溶出液はフラクションコレクターで分取し、希土類元素濃度は干渉補正法を用いて ICP 発光分光分析で測定した。条件を変えて得られたクロマトグラムは分離度 Rs で評価した。分離度は分離される 2 元素の保持時間の差 (t1 - t2) に 2 を掛けたものをピーク幅の和 (W1 + W2) で割った値であり、Rs が大きいほど良好な分離を意味する。

$$Rs = 2 (t1 - t2) / (W1 + W2)$$

Rs : 分離度

t1 : 元素 1 の保持時間

t2 : 元素 2 の保持時間

W1 : 元素 1 のピーク幅

W2 : 元素 2 のピーク幅

### 2.5 回収実験

図 2 に示した蛍光体から希土類元素の分離回収フローに従って回収実験を行った。Y と Eu の分離には容量の大きい内径 20mm, 長さ 50mm のガラス製カラムを使用した。回収された各希土類酸化物を蛍光 X 線分析法及び X 線回折法で分析し、不純物濃度、回収率及び結晶構造を調べた。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 蛍光体の組成

オーダー分析の結果と希土類元素の分析値を表 1, 表 2 に示した。実験に使用した蛍光体は希土類元素の他にバリウム、カルシウム、ストロンチウムなどのアルカリ土類金属、アルミニウム、りん及び塩素が含まれている。三波長形ランプに使用されている代表的な蛍光体を表 3 に示した。希土類を含む各金属は酸化物、けい酸塩、りん酸塩の形態で存在している

表 2 希土類元素濃度 (%)

| 元 素 | Y    | Eu   | La   | Ce   | Tb   |
|-----|------|------|------|------|------|
| 含有率 | 30.4 | 2.12 | 14.4 | 5.71 | 3.16 |

表 1 蛍光体のオーダー分析結果 (%)

| 元 素     | O   | Na  | Mg   | Al  | Si  | P   | S     | Cl  | K     | Ca  |
|---------|-----|-----|------|-----|-----|-----|-------|-----|-------|-----|
| オーダー分析値 | 32  | 0.1 | 0.2  | 0.3 | 0.1 | 5.4 | <0.01 | 1.0 | <0.01 | 3.0 |
| 元 素     | Sr  | Y   | Rh   | Ba  | La  | Ce  | Eu    | Tb  |       |     |
| オーダー分析値 | 7.0 | 31  | 0.01 | 1.1 | 11  | 4.1 | 1.6   | 2.5 |       |     |

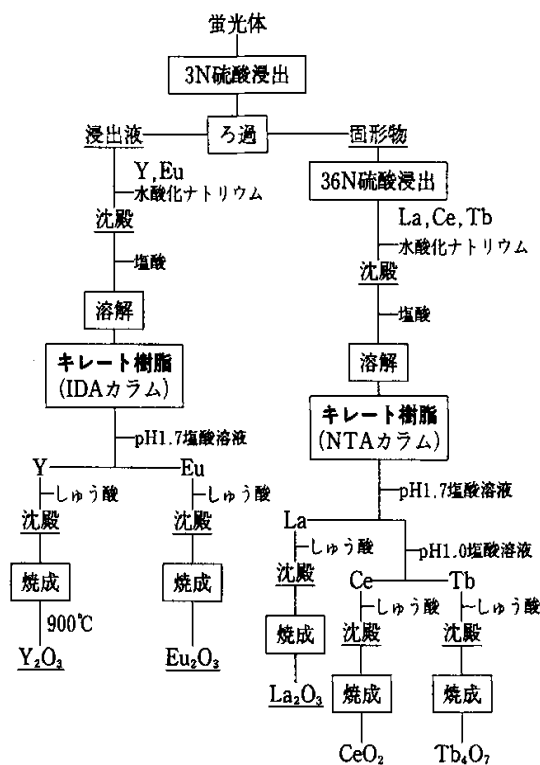


図 2 蛍光体から希土類元素の分離回収フロー

表 3 三波長蛍光管用の蛍光体<sup>5)</sup>

| 発 光 色 | 蛍光体組成  |
|-------|--|
| 青 色   | 3(Ba, Mg)O · 8Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Eu<br>(Sr, Ba, Ca) <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> · Cl <sub>2</sub> /Eu |
| 緑 色   | (La, Ce) (P, Si)O <sub>4</sub> /Tb<br>(La, Ce)PO <sub>4</sub> /Tb<br>(Ce, Tb)MgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub>                      |
| 赤 色   | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Eu  |

ることがわかる。表 2 の希土類元素の分析値は回収率、浸出率の算出に用いた。

### 3.2 硫酸浸出

硫酸濃度と浸出率の関係を図 3 に示した。3N 硫酸では La, Ce, Tb は全く浸出されていないが、6N から La が少量浸出されてきている。そのため硫酸濃度は 3N とした。しかし 3N 硫酸では Y と Eu の浸出率が 90% 以上となっていない

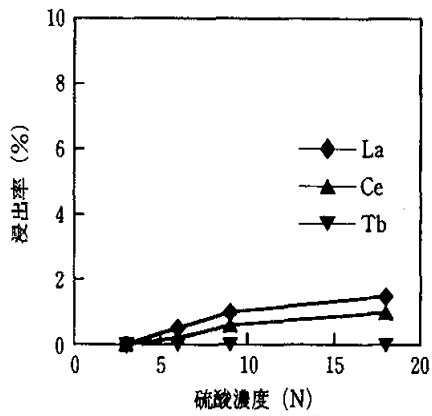


図3 浸出率と硫酸濃度の関係  
条件  
浸出温度：20℃  
浸出時間：5時間

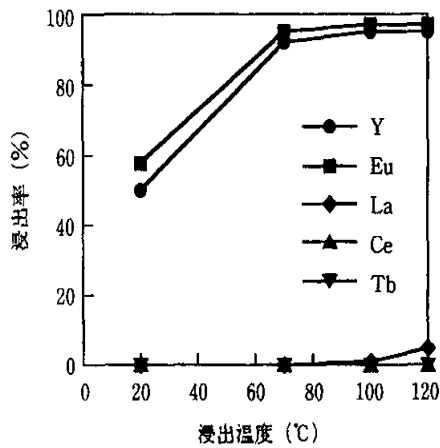


図4 浸出率と浸出温度の関係  
条件  
浸出時間：5時間  
硫酸濃度：3N

表4 硫酸浸出率

| 浸出率 (%) |       | 第1段目浸出 | 第2段目浸出 |
|---------|-------|--------|--------|
|         | Y     |        | 92     |
| Eu      |       | 95     | 4      |
| La      |       | 0      | 70     |
| Ce      |       | 0      | 80     |
| Tb      |       | 0      | 90     |
| 条件      | 浸出液   | 3N 硫酸  | 36N 硫酸 |
|         | 浸出温度  | 70℃    | 120℃   |
|         | 固液比条件 | 10倍    | 10倍    |

ため、浸出温度条件を検討した。浸出温度と浸出率の関係を図4に示した。YとEuの浸出率は温度70℃で90%以上となり、Laは100℃から微量に浸出されてきている。そのため浸出温度は70℃とした。最適条件での各元素の浸出率及び2段階目の浸出率と浸出条件を表4に示した。硫酸2回浸出により2グループに分離が可能となった。

3.3 IDA樹脂における希土類金属の吸着特性

pHとY, Euの吸着量の関係を図5に示した。吸着量はいずれもpHが高くなるほど大きくなるが、pH6.0以上では0.45~0.47mmol/gの値で平衡となった。IDA樹脂のイオン交換容量は0.4~0.5mmol/gであることから、配位子と希土類イオンはほぼ1対1で反応していると考えられる。

pHとY, Euの分配係数の関係を図6に示した。ほぼ直線関係にあることがわかる。pH1.7における切片の値(分配係数)はそれぞれY3.3, Eu56となった。分離係数は分配係数の比で表され、小さいほど分離が困難となる。pH1.7におけるYとEuの分離係数は17となった。通常、カラム分離方法はカラムろ過法を用いるが、分離係数が低い時は分別溶離法

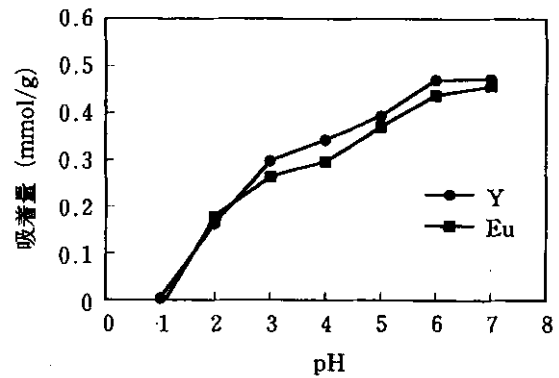


図5 IDA樹脂に対する希土類金属の吸着量

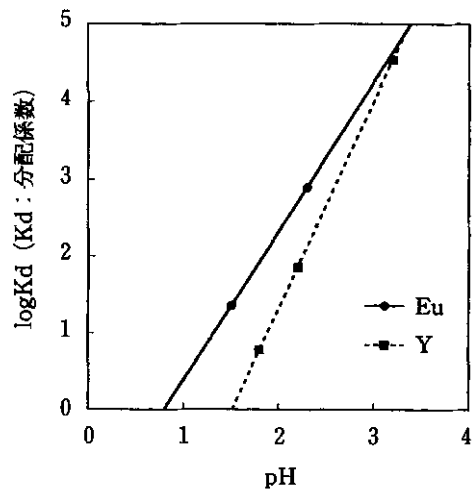


図6 IDA樹脂に対する希土類金属の分配係数

(クロマトグラム溶離法)が適していると言われている。YとEuの分離係数が17と低いことから分別溶離法を採用した。NTA樹脂を用いるLa,Ceの分離も隣接する元素であり、困難が予想されるのでこの方法を用いた。

### 3.4 カラム分離

#### 3.4.1 IDA樹脂によるYとEuの分離

分離度Rsと溶出液のpH, 溶出速度の関係を図7に示した。溶出液のpHが高くなるほど分離度も高くなっているが、pH1.8以上の場合にはEuピークのテーリングが起るため分離度は低下した。溶出速度の場合、遅いほど分離度が高くなっている。金属イオンがカラム内に留まる時間が長いほど、溶離反応が平衡になる。そして、クロマトグラムのピークがシャープになるため分離が向上したと考えられる。カラム分離後の処理を考慮して溶出液量を最小限に抑える条件も

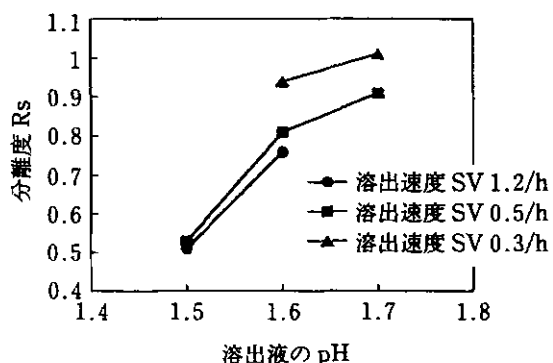


図7 分離度と溶出液のpH, 溶出速度の関係  
IDA樹脂を用いたY/Euの分離

R(樹脂量) : 50 ml  
溶出液 : 塩酸溶液  
元素濃度 : 0.1 mmol

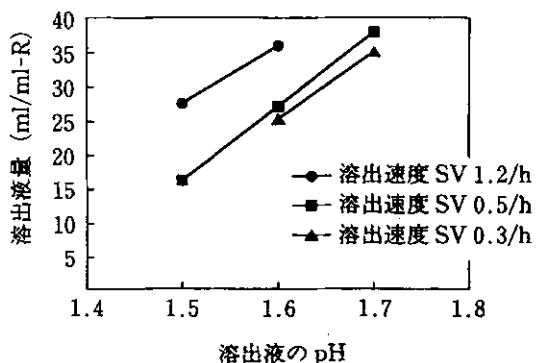


図8 溶出液量と溶出液のpH, 溶出速度の関係  
IDA樹脂を用いたY/Euの分離

R(樹脂量) : 50 ml  
溶出液 : 塩酸溶液  
元素濃度 : 0.1 mmol

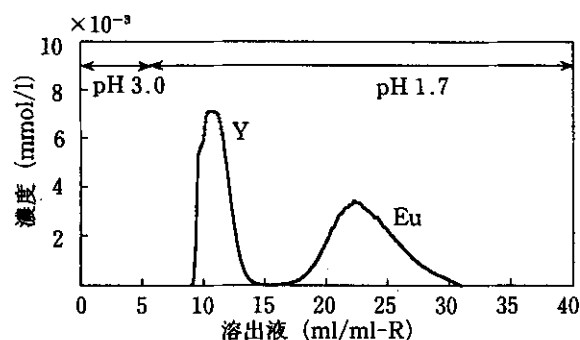


図9 Eu, Yのクロマトグラム

R(樹脂量) : 50 ml  
溶出速度 : SV 0.3/h  
溶出液 : pH 1.7 塩酸溶液  
各元素濃度 : 0.1 mmol

検討した。溶出液量と溶出液のpH, 溶出速度の関係を図8に示した。分離度と同様にpHが高くなるほど増加している。また溶出速度が速いほど液量は大きくなっている。液量を抑えるためにはpHを低く、溶出速度を遅くしなければならない。今回は溶出液量よりも分離度を重視して、溶出液のpHは1.7, 溶出速度はSV 0.3/hとした。この時の分離度は1.0であり、良好な分離ができた。最適条件でのクロマトグラムを図9に示した。横軸は溶出液量, 縦軸は各フラクション中の希土類元素濃度である。2つのピークの重なりは全体量の1%以下となり、完全分離ができた。8~15ml/ml-R (R=50ml)のフラクションには吸着させたYの99%が回収され、その中のEuは0.1%以下であった。

#### 3.4.3 NTA樹脂によるLa, Ce及びTbの分離

分離度Rsと溶出液のpH, 溶出速度の関係及び溶出液量と溶出液のpH, 溶出速度の関係をそれぞれ図10, 11に示した。溶出速度SV 0.30/hの場合, 分離度が一番高いpHは1.9であるがpH1.7から2.0の範囲ではそれほど影響はない。一方, 溶出速度SV 0.45の分離度は低pHの場合に極端に低下している。溶出液量については, 溶出速度SV 0.45と0.3の差はほとんどなくpHが高くなるほど増加している。分離度を重視すると, 最適条件pH1.9, 溶出速度SV 0.3/hであるが, 希土類金属の加水分解による沈澱生成を考慮してpHは1.7とした。この条件でのクロマトグラムを図12に示した。TbはpH1.0以下で溶離されるため, 分離条件は検討しなかった。LaとCeの重なりは全体量の30%となり, 完全分離はできなかった。7~11ml/ml-R (R=40ml)のフラクションには吸着させたLaの99%が回収されているが, その中にはCeが30%以上も含まれている。逆にCeが99%回収されているフラクションにはLaが40%含まれている。La, CeとTbの分離は図に示すとおり良好であった。

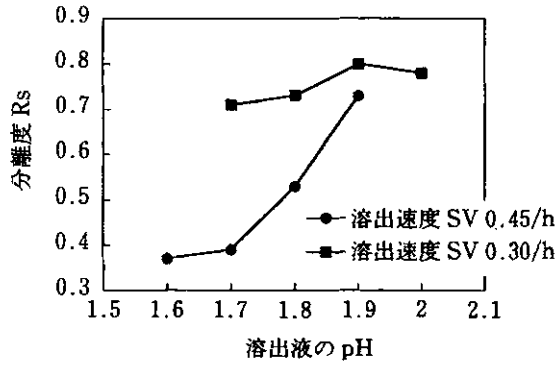


図10 分離度と溶出液の pH, 溶出速度の関係  
NTA 樹脂を用いた La/Ce の分離  
R(樹脂量) : 40 ml  
溶出液 : 塩酸溶液  
元素濃度 : 0.1 mmol

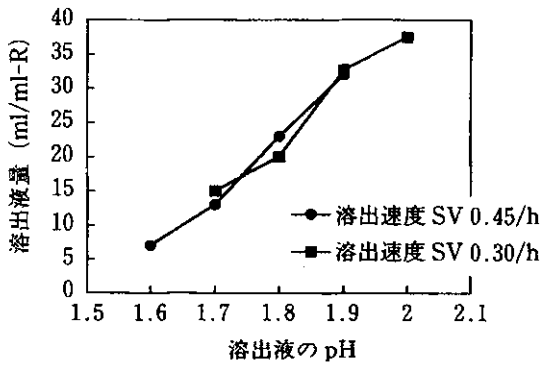


図11 溶出液量と溶出液の pH, 溶出速度の関係  
NTA 樹脂を用いた La/Ce の分離  
R(樹脂量) : 40 ml  
溶出液 : 塩酸溶液  
元素濃度 : 0.1 mmol

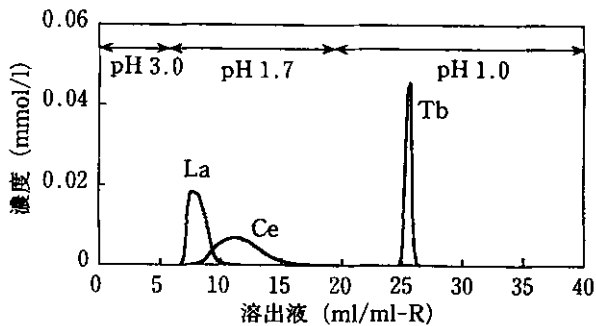


図12 La, Ce, Tb のクロマトグラム  
R(樹脂量) : 40 ml  
溶出速度 : SV 0.3/h  
溶出液 : pH 1.7 塩酸溶液  
各元素濃度 : 0.1 mmol

### 3.5 回収実験

#### 3.5.1 浸出及びカラム分離

3N 硫酸 500ml に蛍光体 50g を加えて第 1 段目浸出, ろ過残さ約 25g に 36N 硫酸 250ml を加えて第 2 段目浸出を行った。第 1 段目浸出では Y, Eu がそれぞれ 99, 96% 回収されており, 他の希土類元素はほとんど浸出されていなかった。第 2 段目浸出では La, Ce, Tb がそれぞれ 70, 80, 90% の回収に止まり, さらに残りの Y, Eu も 1.4% 含まれていた。試料量が多くなると 120℃, 1 時間の条件<sup>2)</sup>では完全に分解されず, 浸出率が低下したと考えられる。それぞれの浸出液に水酸化ナトリウム溶液を加えて希土類元素の水酸化物沈澱を定量的に生成させ, さらに沈澱を塩酸溶液で溶解する。ここまでの工程で蛍光体に含まれている希土類以外の元素は分離されている。アルカリ土類元素は硫酸浸出工程で硫酸塩として, アルミニウム, リン, 塩素などは水酸化物沈澱を生成しないため, 除去される。浸出液の一部をカラム分離するため pH を 3.0 に調整したが, 加水分解により水酸化物の沈澱が生成した。溶出液の pH と同じ 1.7 まで下げても沈澱が生成するため, pH を 1.7 に調整して, 加水分解がおこらないように浸出液の希釈を行った。IDA 樹脂は約 3g, NTA 樹脂は約 1g の蛍光体に相当する濃度 (希土類元素濃度: 約 1500 mg/l) まで希釈して, カラムに供給した。Y と Eu の分離は回収率と純度を上げるために, クロマト管の内径を 2 倍にして IDA 樹脂量を 170ml とし, さらに溶出速度を SV 0.15/h まで遅くして行った。得られたクロマトグラムを図 13 に示した。蛍光体中の Y と Eu のモル比率は 30 倍であるが, 重なりもほとんどなく, ほぼ完全に分離している。La, Ce, Tb の分離は NTA 樹脂量が少量であったため, 規模を大きくすることはできなかった。先の条件でのクロマトグラムを図 14 に示す。蛍光体中の La と Ce のモル比率は 2.5 倍であるため, 標準試料で行った分離よりも重なりが多くなり, 純度の高い La, Ce を得るには回収率は 30% 以下になる。しかし Tb は完

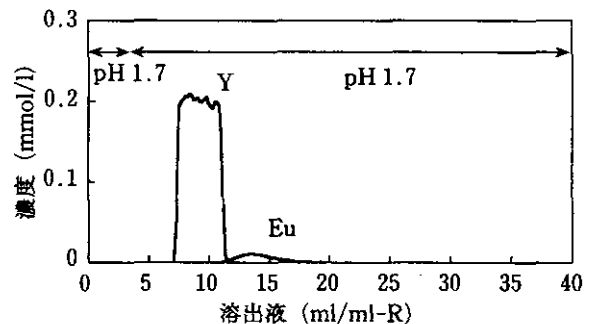


図13 蛍光体からの Y, Eu のクロマトグラム  
R(樹脂量) : 170 ml  
溶出速度 : SV 0.15/h  
溶出液 : pH 1.7 塩酸溶液  
各元素濃度 : 蛍光体 3 g (10 mmol)

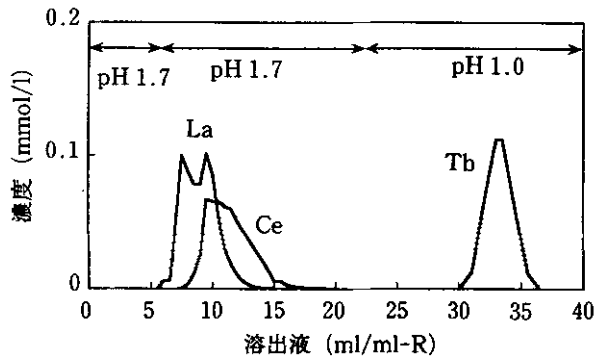


図14 蛍光体からのLa, Ce, Tbのクロマトグラム

R(樹脂量) : 40 ml  
 溶出速度 : SV 0.3/h  
 溶出液 : pH 1.7 塩酸溶液  
 各元素濃度 : 蛍光体 1 g (2 mmol)

全分離されている。

3.5.2 回収された希土類元素

各希土類元素の純度が95%以上になるようにクロマトグラムのフラクションを設定して高純度溶液を回収した。高純度溶液に少量のアンモニア溶液を加えてpHを2.0~2.2に調製した後、シュウ酸を100g/lの割合で添加した。生成した希土類元素のシュウ酸塩をろ過し、白金るつぼに入れ、900℃で焼成して希土類酸化物を精製した。得られた希土類酸化物の分析値を表5にX線回折パターンを図15に示した。すべての希土類酸化物に白金が不純物として混入しているが、焼成時に用いたるつぼからのコンタミネーションと考えられる。それを考慮するとY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は約99.9%の純度が得られた。Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は蛍光体中の存在量が少なく、極少量の不純物が存在しても純度が著しく低下する。カラム分離において少量のYが重なっていたため、純度は99%であった。LaとCeはピー

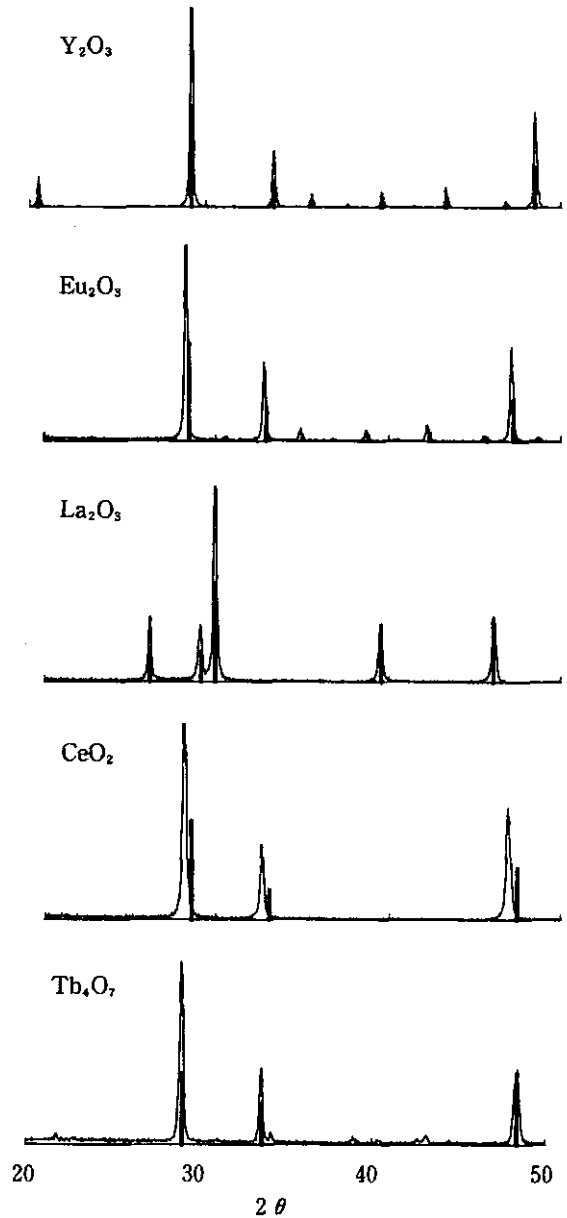


図15 回収された希土類酸化物のX線回折パターン

—: 回収された酸化物のX線回折パターン  
 - - : JCPDSによる各標準試料のX線回折パターン

クが重なり合っていたため相互に存在して純度が96%, 88%になった。Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>はこのフローで一番最後に回収されるため第2段浸出液中のY, Euが存在しており、純度が92%まで下がっている。X線回折パターンはすべて希土類酸化物の単一相であり、JCPDSカードにファイルされている標準試料の回折パターンと一致した。

回収率はY50, Eu50, La30, Ce30, Tb90%であった。Yは回収率よりも純度を追求したため低くなった。また蛍光体中に多量に存在するYのピークにテーリングが生じ、Euのピークと重なったためEuの回収率が低かった。LaとCeはピークの重なりがあったため回収率が下がっているが、Ceは他の希土類元素と異なりCe(IV)の形態をとれるため、分別

表5 回収された希土類酸化物の分析値 (%)

|                                | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CeO <sub>2</sub> | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> |
|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |                               | 0.70                           | 0.046                          | 0.015            | 4.0                            |
| Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | n.d.                          |                                | n.d.                           | n.d.             | 2.9                            |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | n.d.                          | n.d.                           |                                | 12               | n.d.                           |
| CeO <sub>2</sub>               | n.d.                          | n.d.                           | 2.0                            |                  | n.d.                           |
| Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | n.d.                          | n.d.                           | n.d.                           | n.d.             |                                |
| Na <sub>2</sub> O              | n.d.                          | n.d.                           | n.d.                           | n.d.             | 0.30                           |
| SiO <sub>2</sub>               | n.d.                          | n.d.                           | 0.025                          | n.d.             | 0.58                           |
| SO <sub>3</sub>                | n.d.                          | n.d.                           | 0.053                          | 0.085            | 0.069                          |
| K <sub>2</sub> O               | n.d.                          | n.d.                           | tr                             | tr               | n.d.                           |
| CaO                            | 0.093                         | 0.083                          | 0.33                           | 0.14             | 0.16                           |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.028                         | 0.11                           | n.d.                           | n.d.             | n.d.                           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | tr                            | n.d.                           | n.d.                           | n.d.             | n.d.                           |
| CuO                            | tr                            | 0.23                           | 0.016                          | n.d.             | n.d.                           |
| SrO                            | n.d.                          | n.d.                           | 0.056                          | n.d.             | n.d.                           |
| Pt                             | 0.052                         | 0.55                           | 1.5                            | 0.45             | 0.20                           |
| 純度                             | 99.8                          | 98.3                           | 96.0                           | 87.3             | 91.8                           |

n.d.: 検出されず tr: 0.01%以下

沈澱法，分別結晶法などを用いることによりあらかじめLaとの分離が可能である。

#### 4. 結言

廃蛍光管に塗布されている蛍光体から希土類元素を分離回収するため，浸出条件，キレート樹脂による分離条件及び分離回収フローの諸条件などについて検討した。得られた結果をまとめると次の通りである。

1. 硫酸濃度の設定により，3N硫酸で浸出されるY，Euと36Nで浸出されるLa，Ce，Tbの2グループに分離することができた。
2. IDA樹脂によるYとEuの分離は溶出液のpH1.7，溶出速度SV 0.3/h (R = 50ml)の最適条件で分離度が1.0となり，良好な分離ができた。
3. NTA樹脂によるLa，Ce，Tbの分離は溶出液のpH1.9，溶出速度SV 0.3/h (R = 40ml)の最適条件でLaとCeの分離度が0.8となり，全体量の30%の重なりはあるが分離可能となった。さらにpH1.0の溶出液を用いることによりLa，CeとTbの完全分離ができた。
4. 分離回収フローの3N硫酸浸出工程での浸出率はY99，Eu96であり，他の希土類の混入はなかった。しかし，36N硫酸浸出工程での浸出率はLa70，Ce80，Tb90%と低くなり，残存するY，Euも浸出されていた。
5. 分離回収された酸化物の純度はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 99.9%，Eu<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 9%，La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 96%，CeO<sub>2</sub> 88%，Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 92%であった。
6. 回収率はY50，Eu50，La30，Ce30，Tb90%であったが，他の分離法と併用することによりさらに回収率を上げることは可能と思われる。

以上より，廃蛍光管中の蛍光体から希土類元素を各元素ごとに分離回収するリサイクルプロセスを構築した。今後さらに溶媒抽出法，分別沈殿法などを用いて回収率，純度などを改善する予定である。

#### 5. 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 谷口二郎所長，NTA樹脂を提供していただいた東北工業技術研究所 機能化学部 分子材料研究室 主任研究官 横山敏郎氏には記して感謝の意を表します。

#### 引用文献

- 1)新金属協会編：レアメタル 31，(1990)
- 2)高橋 徹ほか：北海道立工業試験場報告，No.293(1994)
- 3)金里雅敏，横山敏郎，鈴木敏重：表面，Vol.28，No.5 (1990)
- 4)T.Yokoyama,M.Kanesato and T.Suzuki:Chemistry Letters (1993) P383
- 5)寺島賢二，井上 清：工業レアメタル，No.103 (1990) P84