

廃蛍光管からの希土類元素の分離回収（第3報）

一向流多段抽出法による希土類元素の分離回収

高橋 徹, 高野 明富, 斎藤 隆之, 長野 伸泰

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

-Separation and Recovery of Rare Earth Elements by Multistage Countercurrent Extraction-

Toru TAKAHASHI, Aketomi TAKANO, Takayuki SAITOH, Nobuhiro NAGANO

抄 録

廃蛍光管処理事業所で発生する蛍光体スラッジから希土類元素を再資源化するため、物理選別、硫酸浸出、向流多段抽出による分離回収について検討した。その結果、気流分級を用いて蛍光体スラッジを選別することにより、希土類蛍光体を3倍濃縮することができた。濃縮した蛍光体スラッジの最適浸出条件は浸出温度70℃、浸出時間1時間、固液比（蛍光体スラッジ/硫酸）1/30及び硫酸濃度1.5mol/lであり、浸出されたY, Euの相互分離は6段の向流多段抽出と4段の向流多段逆抽出で完全に分離濃縮されることがわかった。構築した回収フローに従い、蛍光体スラッジの回収実験を行った結果、純度99.3%の Y_2O_3 及び97%の Eu_2O_3 が得られた。気流分級回収率は70%、硫酸浸出率は90～95%、抽出率は91～99.8%であり、全工程を通じての回収率は約65%と推定された。

1. はじめに

希土類元素は蛍光材料、磁性材料、電子材料などの機能性材料に欠かすことのできない元素群であるが、すべて輸入に頼っており、製品からのリサイクルも行われていない。しかし、近年、カラーテレビ等のブラウン管¹⁾、三波長形蛍光管²⁾、磁石スクラップ³⁾からの希土類元素の分離回収に関する報告もあり、資源確保と環境問題を配慮したリサイクル技術がさらに必要になると予想される。筆者らも年間350tの希土類蛍光体を使用している三波長形蛍光管に注目して「硫酸浸出-キレート樹脂による希土類元素の分離回収法」について報告している⁴⁾。

一方、使用済み蛍光管はその一部ではあるが、全国の自治体を通じて道内の廃蛍光管処理事業所に集荷されガラスと水銀が再利用されているものの、同時に排出される蛍光体スラッジは再資源化されていない。集荷される蛍光管は一般形、三波長形、高演色形などの種類の蛍光管が混在していることから、発生する蛍光体スラッジも白色蛍光体であるハロリン

酸カルシウムや三波長蛍光体である希土類化合物で構成されており、リサイクルプロセスが複雑になると考えられる。そのため、本研究はこれまでの研究成果をもとに蛍光体スラッジを対象として、気流分級等の物理選別、実用化を考慮した浸出操作、分離回収について検討し、蛍光体スラッジからの希土類元素の分離回収フローの構築を試みた。

2. 実験方法

2.1 試料

道内の廃蛍光管処理事業所で排出される蛍光体スラッジを用いて実験を行った。真比重、粒度分布等を比較するため、(株)東芝製の赤色蛍光体 SPD-867JA、緑色蛍光体 SPD-834N、青色蛍光体 SPD-801EJ及び白色蛍光体 SPD-1457HDを用いて行った。蛍光体スラッジの化学組成は理学電機工業(株)製蛍光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半定量を行い、三波長形蛍光管に使用されている赤色蛍光体 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 、青色蛍光体 $(Sr, Ba, Ca)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$ 、 $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}$ 、緑色蛍光

体 $\text{LaPO}_4\text{:Ce}^{3+}$, Tb^{3+} , 従来の白色蛍光体であるハロリン酸カルシウム形蛍光体 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\cdot\text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2\text{:Sb, Mn}$ 及びガラスの構成比を推定した。粒度分布は日機装 (株) 製粒度分布測定装置マイクロトラック MK-11 を用いて行った。蛍光体粒子の観察は日本電子 (株) 製の走査型電子顕微鏡 JSM-5800LV, 成分分析はオックスフォードインストルメンツ (株) 製のエネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー LINK ISIS300-IA を用いて行った。

2.2 物理選別

蛍光体スラッジからの希土類蛍光体を分離濃縮するため物理選別の試算を行った。物理選別は真比重の差を利用する重液選別, 平均粒径の差を利用する気流分級について検討した。

重液選別はジヨードメタン CH_2I_2 (真比重 3.3) を重液に用い, 希土類蛍光体の回収率と沈降産物中の希土類蛍光体の比率により最適条件を求めた。

気流分級は日清エンジニアリング社製 分級機ターボクラシファイアー TC-25 を用いて行った。ターボクラシファイアーの構造図を図1 に示す。原料投入口より投入された原料は, 気流に乗った状態で分散羽根と分散円板で均一に分散されながら分級室に送り込まれる。粉体の各粒子は回転流による遠心力と, 半径方向へ流れる空気流の抗力を受け, 粗粒分 (粗粒子) は遠心力により, 細粒分 (微粒子) は抗力により影響され分級される。すなわち, 最適条件は分級ローターの回転速度と通過空気流量によって設定される。細粒分中の希土類蛍光体の回収率と含有量及びニュートン効率 (細粒分中の希土類蛍光体回収率 - 細粒分中の希土類蛍光体以外の不用成分の残存率) により最適条件を求めた。ニュートン効率は実際の分離装置が理想的分離を達成する割合を表したものである。

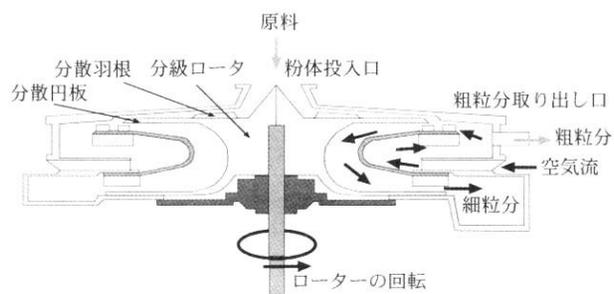


図1 ターボクラシファイアーの構造図

2.3 浸出及び不純物除去

物理選別後の蛍光体スラッジから希土類元素の浸出試験を行った。浸出液に硫酸を用いて, 酸濃度, 浸出時間, 浸出温

度及び固液比 (浸出液 / 蛍光体スラッジ) の各浸出条件を検討した。浸出液はろ過した後, 希土類元素, カルシウム及びリンを (株) セイコーインスツルメント製 ICP 発行分析装置 SPS1200AR により定量して浸出率を算出した。希土類元素浸出率 90% 以上で, 同時に他の不純物元素は可能な限り低い浸出率になるように最適条件を設定した。また, 浸出残さを蛍光 X 線分析法, X 線回折法及び X 線光電子分光法により分析して化学組成, 結晶形態を調べた。

浸出液中に共存する不純物除去及び希土類元素の濃縮を行うため, 水酸化物沈殿法としゅう酸塩沈殿法について検討した。

2.4 希土類元素の相互分離

蛍光体スラッジから浸出された Y と Eu の相互分離について検討した。通常, 希土類元素の分離にはイオン交換法⁴⁾と溶媒抽出法が用いられるが今回は経済的, 実用的に, 優れている溶媒抽出法を採用した。溶媒抽出法は有機相と水相の分配を利用した分離方法で, 抽出 (抽出剤により目的成分を水相から有機相に移す操作) と逆抽出 (目的成分を有機相から水相に移す操作) から構成されている。希土類元素の分離係数 (分配係数の比) は非常に小さいため抽出操作を連続的に数〜数十回行える向流多段抽出法を用いて行った⁵⁾。抽出剤は大八化学工業 (株) 製 酸性リン酸エステル PC-88A を用いた。Y と Eu をそれぞれ 1000mg/l と 100mg/l を含む溶液 15ml とケロシンにより希釈した抽出剤 0.5mol/l 15ml を攪拌, Y, Eu 濃度を測定し, 水相の pH を変えて Y, Eu の抽出挙動を調べた。Y 抽出等温線は Y 濃度 7000~100mg/l の各溶液を作成して同様の抽出操作を行い, 平衡時の有機相中の Y 濃度と水相中の Y 濃度をプロットして作成した。多回抽出は完全に分離できる段数を決定するため, Y と Eu をそれぞれ 1000mg/l と 100mg/l を含む混合溶液 15ml と 0.5mol/l 抽出剤 15ml を攪拌, 有機相中の Y, Eu 濃度を測定後, 水相のみを入れ替えて同様の操作を繰り返し 7 段まで行った。Y, Eu の抽出挙動, 抽出等温線, 多回抽出結果から最適抽出条件, 理論段数の検討を行った。蛍光体模擬浸出液 (Y 濃度:3100mg/l, Eu 濃度 210mg/l, pH:0.5) を用いて向流 4 段抽出のシミュレーションも行った。逆抽出は最適条件で抽出された溶液と濃度を変えた塩酸溶液を用いて同様に逆抽出等温線を作成し, 最適逆抽出条件, 理論段数の検討を行った。抽出率等を算出するための Y, Eu 定量は ICP 発光分析法を用いて行った。

2.5 実用化試験

実用的な浸出条件を設定するため, 図 2 に示す容量 15L 規模の浸出装置を試作して最適浸出条件の再現性を調べた。また, 図 3 に示す東京理化工業 (株) 製 向流多段抽出装置 MX-6G により抽出条件の再現性を調べ, 最適装置条件を求めた。さらに蛍光体スラッジ 10kg を用いて, 図 4 に示す希土類元素

の分離回収フローに従って回収実験を行った。回収された各希土類酸化物を蛍光 X 線分析法で分析し、不純物濃度、回収率を調べた。

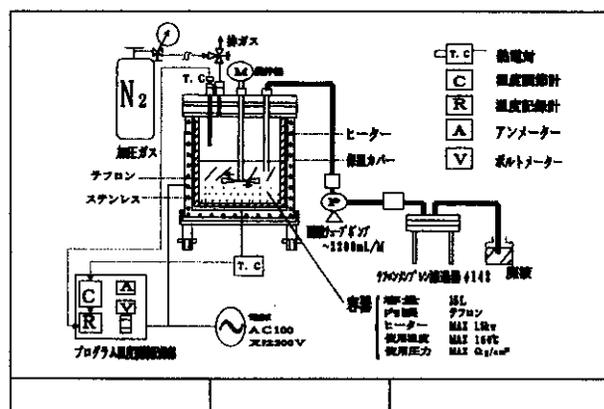


図2 浸出装置

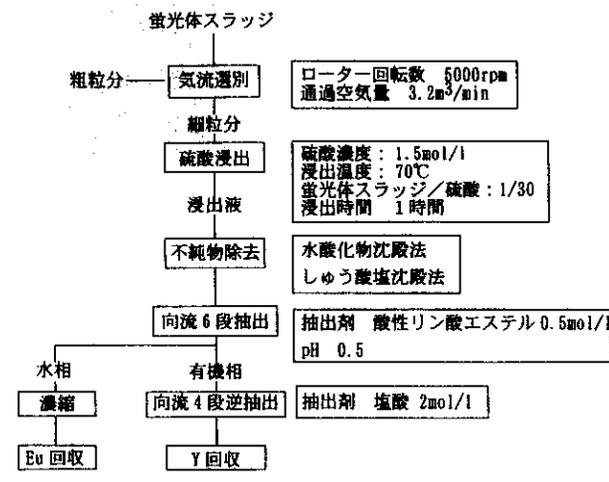


図4 希土類元素の分解回収フロー

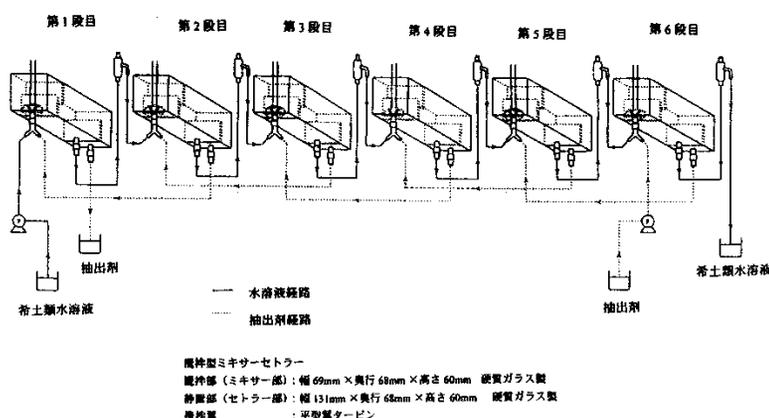


図3 向流多段抽出装置

3. 結果及び考察

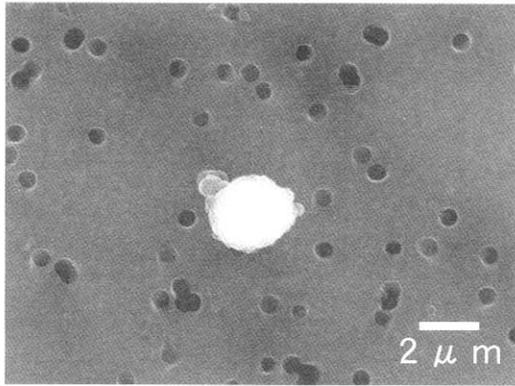
3.1 蛍光体スラッジの組成

今回使用した蛍光体スラッジの分析値を表1に示す。蛍光体スラッジは白色蛍光体の主成分であるカルシウム (Ca) とリン (P) が大部分を占め、希土類蛍光体に含まれるマグネシウム (Mg), バリウム (Ba), ストロンチウム (Sr) などのアルカリ土類金属、塩素 (Cl), アルミニウム (Al), ガラスの成分であるナトリウム (Na), ケイ素 (Si), 白色蛍光体の付活剤であるマンガン (Mn), アンチモン (Sb) が含まれている。希土類元素はイットリウム (Y), ランタン (La), セリウム (Ce), テルビウム (Tb), ユーロピウム (Eu) が0.2~3.6%程度含まれている。蛍光体スラッジの分析値より各蛍光体及びガラスの構成比を推定した。赤色蛍光体, 緑色蛍光体, 青色蛍光体の構成比はそれぞれ4~5%となり, 全体の希土類蛍光体の

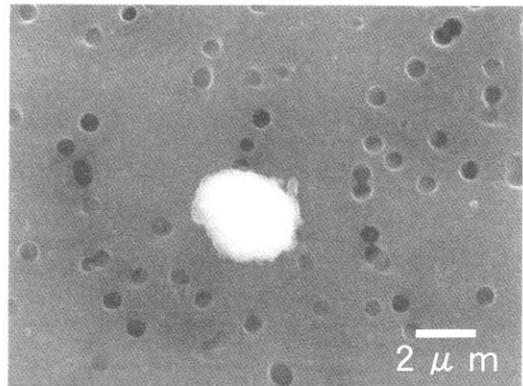
構成比は12~15%, 白色蛍光体は75~80%, ガラス他は5~10%と推定される。希土類蛍光体の構成比が低いことから希土類元素を回収するには濃縮操作が必要であると考えられる。

各蛍光体の真比重を測定した結果を表2に示す。白色蛍光体と希土類蛍光体の真比重の差が0.8~2.16であることから, 十分に比重分離が可能と考えられる。

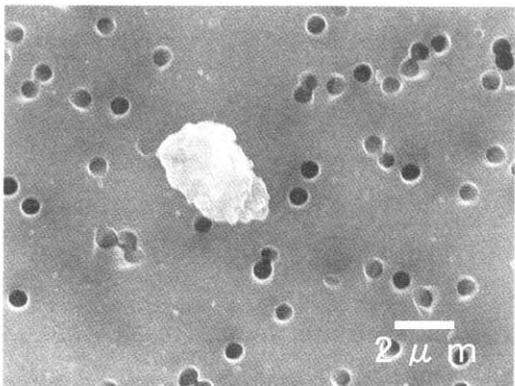
図5, 6に蛍光体スラッジ中の各蛍光体のSEM像, エネルギースペクトル及び蛍光体スラッジと各蛍光体の粒度分布を示す。図5から各蛍光体は単体で存在していることがわかった。図6から希土類蛍光体である赤色蛍光体, 青色蛍光体, 緑色蛍光体は平均粒径が5~6 μ mであるが, 白色蛍光体は12 μ mと粒径に差があり, 粒径による分級が可能であることがわかった。蛍光体スラッジの粒度分布は幅広い分布を示しており, 粒子径10 μ m前後の白色蛍光体と平均粒子径5~6 μ mの希土類蛍光体の混合物と推定される。



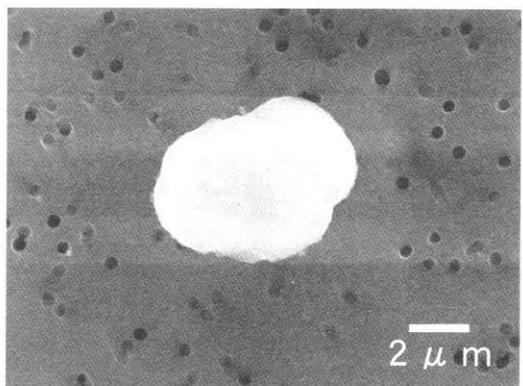
緑色蛍光体



赤色蛍光体



青色蛍光体



白色蛍光体

図5a 蛍光体スラッジ中の各蛍光体のSEM像

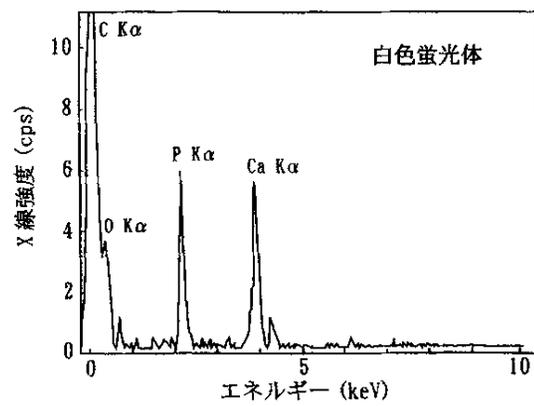
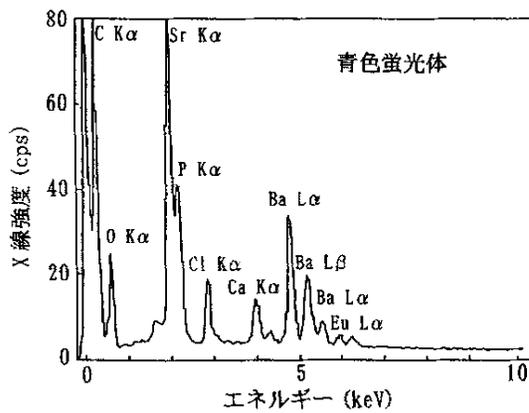
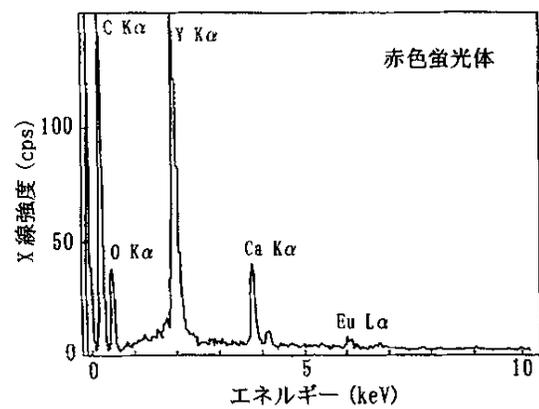
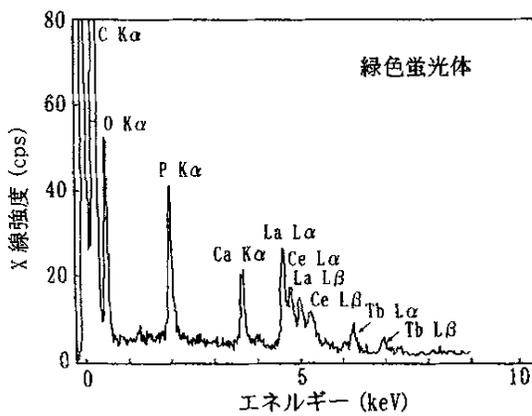


図5b 蛍光スラッジ中の各蛍光体のエネルギースペクトル

表1 蛍光体スラッジの化学組成

元素	含有量(%)
Na ₂ O	0.39
MgO	0.24
Al ₂ O ₃	0.24
SiO ₂	2.3
P ₂ O ₅	34
Cl	0.44
CaO	49
MnO ₂	1.3
SrO	2.0
Y ₂ O ₃	3.6
Sb ₂ O ₃	0.67
BaO	0.99
La ₂ O ₃	1.1
CeO ₂	0.49
Eu ₂ O ₃	0.24
Tb ₄ O ₇	0.27

表2 各蛍光体の真比重

蛍光体	化学形態	真比重
赤色蛍光体	Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	5.05
緑色蛍光体	LaPO ₄ :Ce ³⁺ , Tb ³⁺	4.30
青色蛍光体 I	(Sr, Ca, Ba) ₃ (PO ₄)Cl:Eu ²⁺	3.83
青色蛍光体 II	BaMg ₂ Al ₁₆ O ₂₇ :Eu ²⁺ , Mn ²⁺	5.20
ハロリン酸カルシウム	3Ca ₃ (PO ₄) ₂ · Ca(F, Cl) ₂ :Sb, Mn	3.04

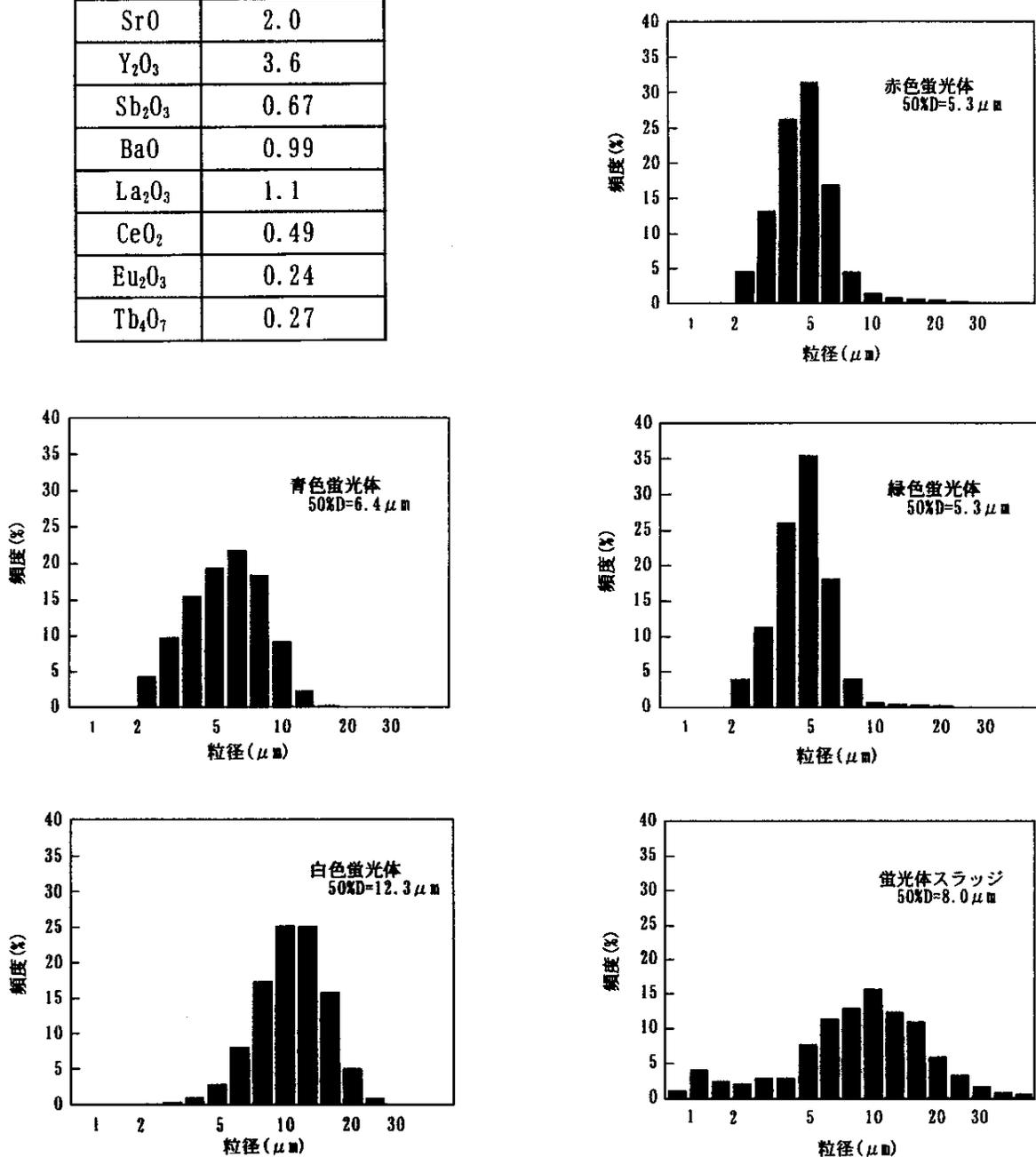


図6 各蛍光体の粒度分布

3.2 物理選別

3.2.1 重液分離

市販の各蛍光体の重液分離結果から希土類蛍光体はジョードメタンの比重 3.3 より重い場合沈降産物、白色蛍光体は比重 3.3 より軽い場合浮上産物として取り出せることがわかった。同様に、蛍光体スラッジを重液分離した結果、沈降産物と浮上産物によく分離し、表 3 に示すように沈降産物中の希土類元素濃度は約 9 倍に濃縮されていることがわかった。また、選鉱比（蛍光体スラッジ / 沈降産物）は 40 であり、この工程後の処理量が 1/40 になっていることを表し、選鉱効率は優れていること示している。しかし、実回収率は 24% と悪く、そのほとんどが排出されることになる。

回収率を上げるため固液比（蛍光体スラッジ / 重液）、超音波による分散時間などを変えて行ったが再現性のある結果は得られなかった。この理由として①白色蛍光体の構成比が多いため、希土類蛍光体が白色蛍光体に付着した、②粒子が小さいため比重差に加えて他の影響（表面張力、粒子径による沈降速度など）も受けた、と考えられる。

以上の結果からジョードメタンを用いた蛍光体スラッジの重液分離は実用的にはあまり適していないと考えられる。

表3 重液分離結果

元素	蛍光体スラッジ中の濃度 (%)	沈降産物中の濃度 (%)	濃縮率 ¹⁾	回収率 ²⁾ (%)	選鉱比 ³⁾
Y ₂ O ₃	3.6	33.5	9.3	24	40
Eu ₂ O ₃	0.2	1.8	9.0	23	
La ₂ O ₃	1.1	9.5	8.6	22	
Tb ₂ O ₃	0.3	2.8	9.3	24	
CeO ₂	0.5	4.7	9.4	24	

- 1) 濃縮率：沈降産物中の濃度 / 蛍光体スラッジ中の濃度
- 2) 回収率：(沈降産物重量 × 沈降産物中の濃度) / (蛍光体スラッジ重量 × 蛍光体スラッジ中の濃度) × 100
- 3) 選鉱比：蛍光体スラッジの重量 / 沈降産物の重量
 蛍光体スラッジの重量：3.0g
 沈降産物の重量：0.076g

3.2.2 気流分級

空気流量、ローター回転数の気流分級条件と細粒分中の希土類蛍光体の含有量、希土類蛍光体の回収率の関係を図 7, 8 に示す。図 7, 8 から空気流量を多くすることにより希土類蛍光体の回収率は高くなり、希土類蛍光体の含有量は回転数 5000rpm では低く、回転数 8000rpm では高くなることわかった。通常、空気流量を多くすることにより細粒分が増えるため含有量は低くなる傾向にあるが、蛍光体スラッジの場合は空気流量よりも回転数の影響が大きいと考えられる。また、ローター回転数を上げることにより希土類蛍光体の含有量は高くなり、希土類蛍光体の回収率は下がる傾向にあることがわかった。希土類蛍光体含有量と回収率は相反する挙動を示すため、分離操作の評価にはニュートン効率を用いて行った。その結果を図 9 に示す。ニュートン効率は細粒分中

すべての希土類蛍光体が回収され、粗粒分中に希土類蛍光体以外のものがすべて回収された場合を完全分離（ニュートン効率:1.0）とし、完全分離を達成する割合を示すものである。今回使用した装置の最大空気量は 3.2m³/min であるため、ニュートン効率が一番良い条件はローターの回転数 5000rpm 空気流量 3.2m³/min であることがわかった。ニュートン効率をさらに良くするため空気流量を高く設定できる装置で検討する予定である。最適条件で分級した結果、蛍光体スラッジ中の希土類蛍光体は 13.7 から 31.8% に 2.3 倍濃縮され、希土類回収率は 70%、選鉱比（蛍光体スラッジ / 細粒分）は 3.3 となった。選別後の蛍光体スラッジの分析結果を表 4 に示す。以下の実験は気流分級後の蛍光体スラッジを用いて行った。

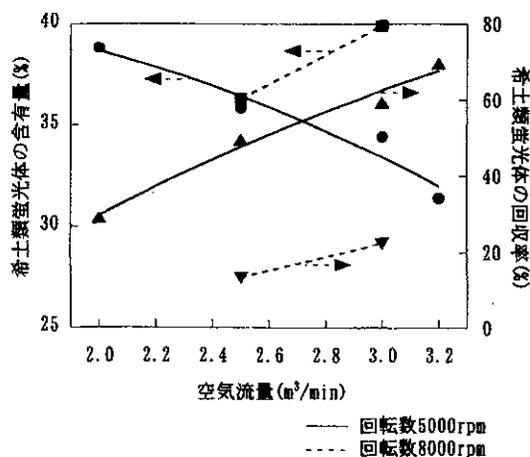


図7 空気流量の影響

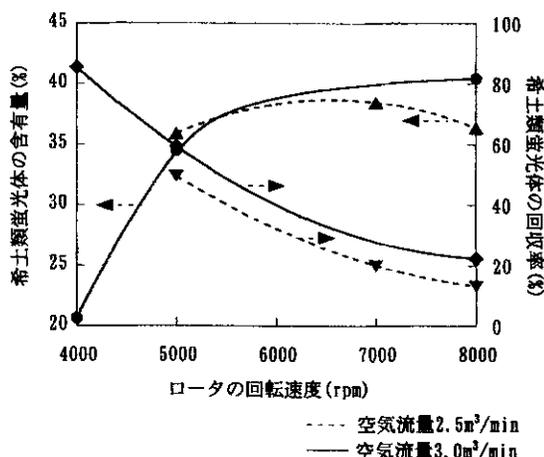


図8 ローターの回転数の影響

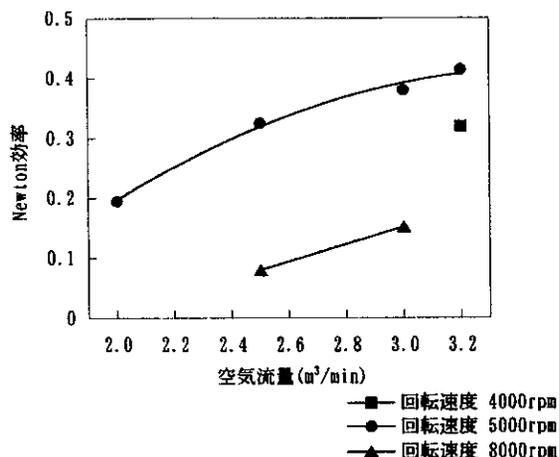


図9 各条件でのニュートン効率

表4 気流選別後の蛍光体スラッジの化学組成

元素	含有量(%)
Na ₂ O	0.52
MgO	0.43
Al ₂ O ₃	2.7
SiO ₂	3.9
P ₂ O ₅	30
Cl	0.48
CaO	40
MnO ₂	0.97
SrO	3.1
Y ₂ O ₃	9.1
Sb ₂ O ₃	0.54
BaO	1.6
La ₂ O ₃	2.7
CeO ₂	1.1
Eu ₂ O ₃	0.54
Tb ₄ O ₇	0.65

3.3 浸出及び不純物除去

筆者らのこれまでの研究⁴⁾により希土類蛍光体中に含まれているY, Euが希硫酸浸出で選択的に浸出され、残りのLa, Ce, Tbが濃硫酸浸出で浸出されることが明らかになっている。またY, Euの酸浸出は酸濃度と攪拌速度に影響されることを報告した⁶⁾。これをもとに蛍光体スラッジからのY, Euの選択的浸出条件を検討した。浸出温度、固液比(硫酸量/蛍光体スラッジ)及び浸出時間とY浸出率の関係を図10, 11, 12に示す。図には示さないがYとEuは各条件におい

て同様の挙動であることがわかった。Y浸出率を90%以上にするためには70℃の浸出温度が必要であり、また、90%以上の浸出率が得られる固液比の条件は、0.5mol/l硫酸の場合は蛍光体スラッジに対して30倍の浸出液、1.0mol/l硫酸の場合は20倍以上の浸出液、1.5mol/l硫酸の場合は10倍以上の浸出液が必要であった。

蛍光体スラッジに対して硫酸の絶対量が少ない場合(硫酸濃度が低く浸出液量が少ない場合)に浸出率が低いのは、一度浸出したYイオンが水酸化物の沈殿を生成し、浸出液中のY濃度が下がったためと考えられる。Eu, Fe, Sbなどの加水分解しやすく、水酸化物沈殿を生成し易い元素はYと同様の挙動を示している。浸出残渣をX線回折法により分析した結果、そのほとんどが硫酸カルシウムであり、リン酸希土類化合物のピークが確認されたが、水酸化物のピークは確認できなかった。XPS分析では、Y(OH)₃の標準試料と進出残渣中のYのピークがほとんど一致していたがY化合物の詳細なデータがないためさらに検討する必要がある。図12からY浸出率は浸出時間3時間で定常状態となり、90%以上となることがわかった。蛍光体スラッジ中の主成分であるCaとPの浸出挙動についても同様に検討した。浸出温度、固液比及び浸出時間とCa浸出率の関係を図13, 14, 15に示す。浸出温度を高く、固液比を大きくするに従ってCa浸出率が増加しているのがわかる。また、Yに比べて短時間で浸出率が平衡に達している。Pの浸出挙動は硫酸濃度、浸出温度などの影響はあまりなく、P浸出率は30~50%であった。このことから白色蛍光体であるハロリン酸カルシウムは酸に溶解し易いため、P, Caはイオンとして浸出液中に溶け出す、Caは硫酸カルシウムとして沈殿するが、硫酸カルシウムの溶解度積が 2.3×10^{-5} と他の硫酸塩(硫酸バリウム: 2.0×10^{-11} , 硫酸ストロンチウム: 3.2×10^{-7})に比べて高いため浸出率が上がっていると推定される。

蛍光体スラッジ中の希土類元素含有量が低いため、再資源化を目的とした場合、90%以上の浸出率が必要であると考えられる。希土類元素の浸出率を90%以上とし、さらに水酸化物の沈殿を生じさせないため、最適浸出条件は硫酸濃度1.5mol/l、浸出液量30倍、浸出温度70℃、浸出時間3時間とした。最適条件でのY浸出率は92%、Eu浸出率は98%であった。

この浸出液中にはY, Eu以外の不純物元素が含まれている。硫酸浸出でCaの一部、Sr, Ba, Siは硫酸塩及びけい酸塩の沈殿を生成して除去されているが、他の不純物除去を行うためアンモニア水を加えてpH9~10として水酸化物の沈殿を生成した。Y, EuはpH5以上から水酸化物沈殿を生成しその沈殿は強アルカリ領域まで安定であるが、不純物であるNa, P, Cl, Fは沈殿を生成せず、Ca, MgはpH9~10の弱アルカリ領域では沈殿を生成しないため、ここで除去される。さらにこの水酸化物を酸に溶解させた後、しゅう酸溶液を加え

て Y, Eu のしゅう酸塩沈殿を生成させる, 残りの不純物元素 Sb, Mn, Fe, Al はしゅう酸塩化合物を生成しないためこの工程で除去される。

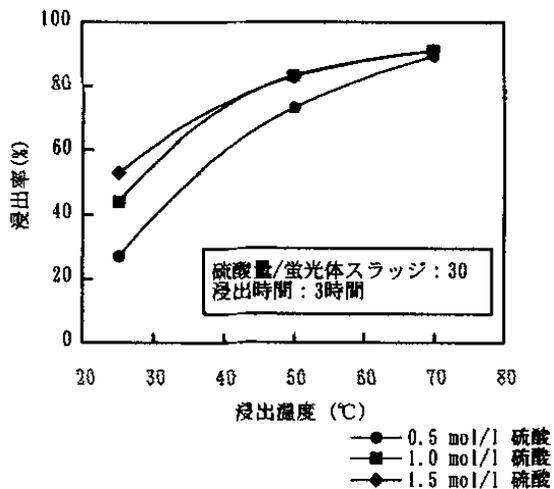


図10 Y浸出率と浸出温度の関係

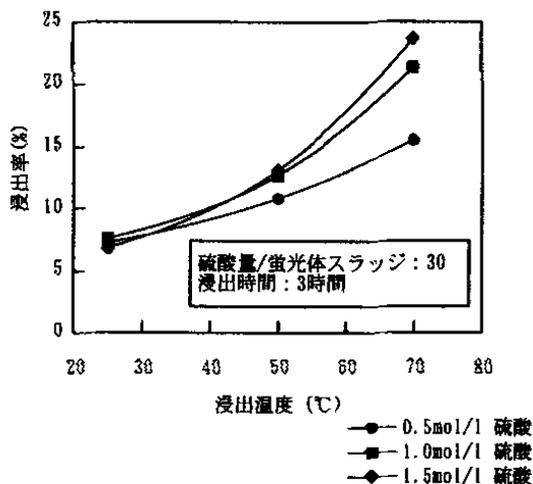


図13 Ca浸出率と浸出温度の関係

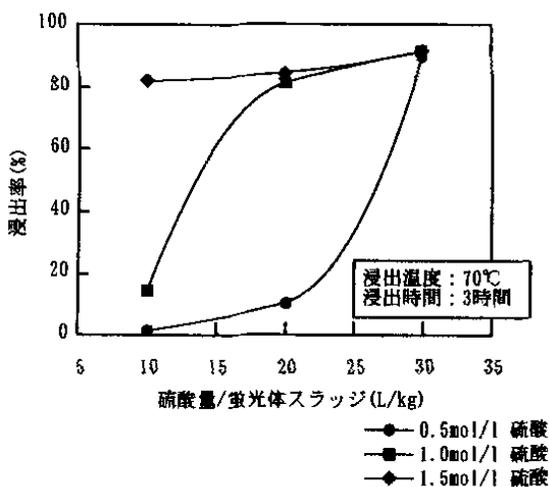


図11 Y浸出率と硫酸量の関係

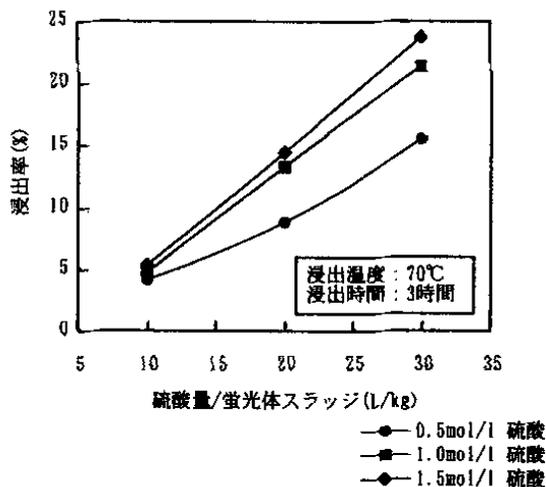


図14 Ca浸出率と硫酸量の関係

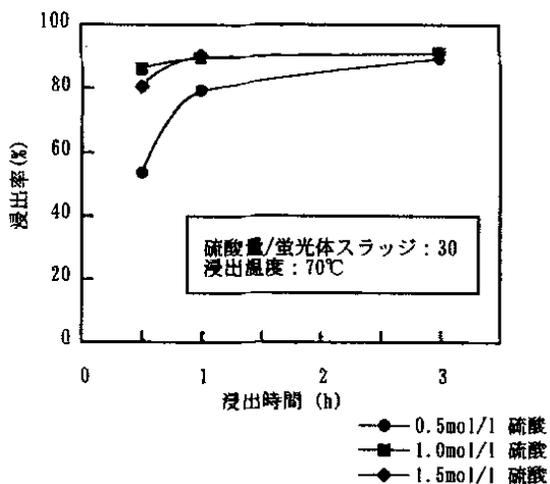


図12 Y浸出率と浸出時間の関係

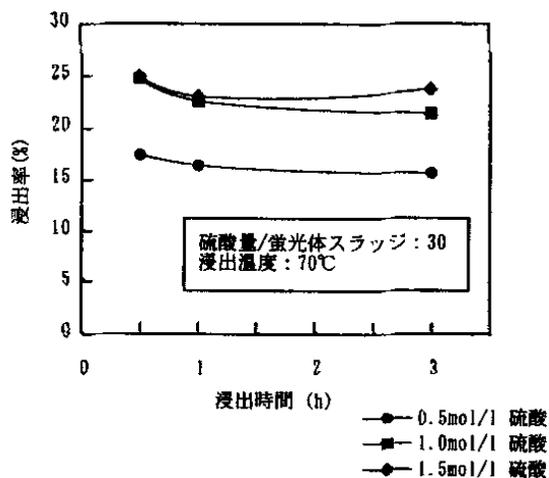


図15 Ca浸出率と浸出時間の関係

3.4 希土類元素の相互分離

抽出剤に酸性リン酸エステル 0.5mol/l(希釈剤ケロシン)を用いてYとEuの単抽出実験を行った結果を図16に示す。Y抽出率は平衡 pH0.5 で80%以上になり、pH0.8ではほぼ100%であったが、Euは平衡 pH0.2ではほとんど抽出されず、pH0.5で20%となり、pH0.8でも50%の抽出率であった。この条件では平衡 pH0.5付近で分離係数が最大となり、Y, Euの分離がもっとも効率良く行えると推測される。また、より多くのYを抽出するためには pH0.8付近で抽出操作を行うのが望ましいと考えられる。抽出剤 0.5mol/lによる pH0.2, 0.5, 0.8のY抽出等温線を図17に示す。pH0.5の場合、入口水相Y濃度を3000mg/l, 出口有機相Y濃度を4500mg/l, 相比(水相流量/有機相流量)1.5として McCabe-Thiele 解析を行うことより4~5段程度の向流多段抽出操作で有機相中95%以上回収できると考えられる。Y, Euの完全分離をするため同一条件で多回抽出実験を行った結果を図18に示す。図より5段以上でY, Euは完全に分離できることがわかった。蛍光体模擬浸出液(Y濃度:3100mg/l, Eu濃度210mg/l, pH:0.5)を用いた向流4段抽出のシミュレーションの結果を図19に示す。有機相の最終出口でのY濃度は4200mg/l, Eu濃度は28mg/lとなり、この有機相中のY純度は99.3%となった。また水相の最終出口でのY濃度は5mg/l, Eu濃度は200mg/lとなり、この溶液中でのEu純度は97%となった。Y, Euの抽出率はそれぞれ99.8%, 90%となり、向流4段抽出のシミュレーションでは十分に分離濃縮できることがわかった。逆抽出剤として1.0mol/lから3.0mol/lの塩酸溶液を用いて逆抽出実験を行ったときのYの抽出等温線を図20に示す。塩酸濃度は2.0mol/l以上であれば十分に抽出できることがわかった。入口有機相Y濃度を4000~4500mg/l, 出口水相Y濃度を12000~13500mg/l, 相比(有機相流量/水相流量)3として McCabe-Thiele 解析を行うことより4段程度の向流多段抽出操作で有機相中のYが水相中に逆抽出できることがわかった。

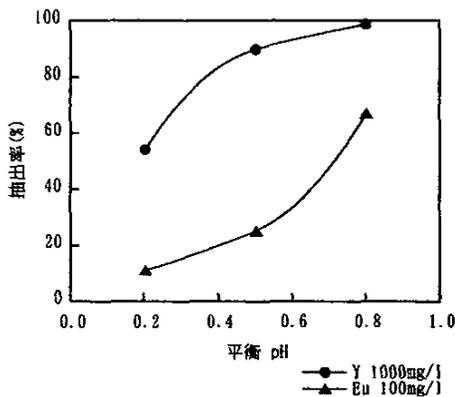


図16 YとEuの抽出曲線

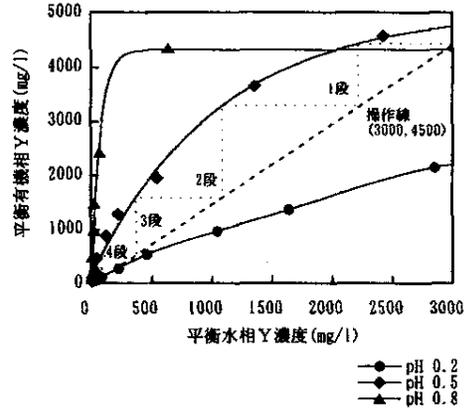


図17 Yの抽出等温線

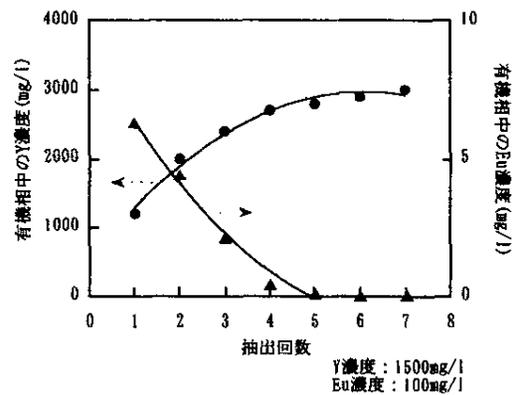


図18 YとEuの多回抽出

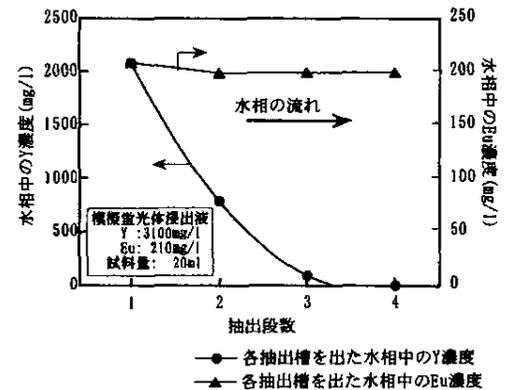
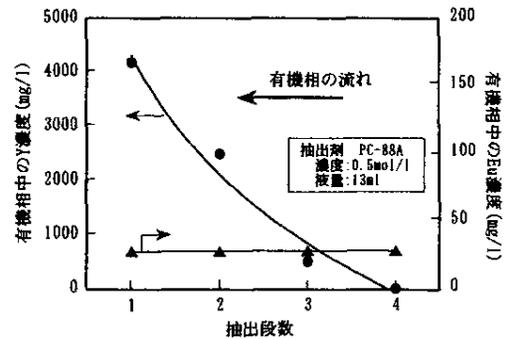


図19 YとEuの抽出挙動(手動による向流4段抽出)

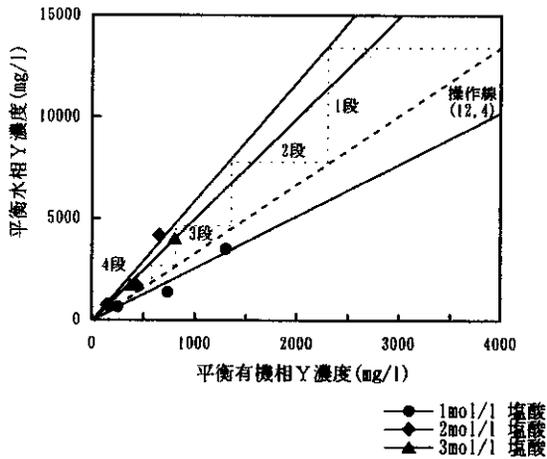


図20 Yの逆抽出等温線

3.5 実用化実験

図4のフローに従って蛍光体スラッジ10kgを気流分級した。表5に示す選別後の蛍光体スラッジの分析結果は3.2.2で得られた結果とほとんど同じあり、処理量の増加による影響はなかった。次に試作した浸出装置を用いて1.5mol/l硫酸、70℃、固液比:30倍の条件で抽出を行った。浸出時間によるY, Euの浸出挙動を図21に示す。先のビーカー試験と異なった挙動を示しており、浸出時間30分でY, Eu浸出率が90%以上となり、1時間以上の浸出では僅かな浸出率の低下がみられた。Yの酸浸出は拡散律速⁵⁾で攪拌による影響は大きいため、攪拌方法(攪拌子とプロペラ)の違いにより浸出反応が早くなったと考えられる。この浸出装置を用いた場合は1時間以内の浸出が望ましい。次に、この浸出液に希土類元素に対して6倍モル当量のアンモニア水を加え水酸化物の沈殿を生成し、最小限の塩酸を加えて水酸化物の沈殿を溶解した。さらに、希土類元素に対して3倍モル当量のしゅう酸溶液を加えて希土類しゅう酸塩を生成する。ここまでの操作により希土類元素以外の不純物は除かれている。塩酸により溶解した後、Y濃度約3000mg/lまで希釈して向流6段抽出装置に導入した。装置条件は有機相流量850ml/h、水相流量1500ml/hであり、水相流量/有機相流量:1.75とほぼ目的の1.5に近い値に達成できた。また攪拌の回転数は約1000rpmで安定した攪拌分散、混合、静置を示し、約2時間で平衡に達した。逆抽出条件は有機相流量1200ml/h、水相流量440ml/hであり、有機相流量/水相流量:2.7とほぼ目的の3.0に近い値を達成した。また攪拌条件は同様であった。抽出操作で得られた水溶液と逆抽出で得られた水溶液にしゅう酸を加えて、Y, Euしゅう酸化合物を生成後、900℃で焼成して高純度希土類酸化物を得た。得られたY₂O₃, Eu₂O₃の純度は99.39%, 97%であった。気流分級回収率70%, 硫酸浸出率90~95%, 抽出率91~99.8%であり、この結果をもとに全工程を通じての回収率を算出すると約65%であった。蛍光体スラッジ中の希土類元素含有量は低

いため、全回収率は80%以上が必要と考えられる。気流分級の回収率を改善することにより全回収率が大きく向上するため、多段の気流分級、他の気流分級機を検討している。

表5 気流選別後の蛍光体スラッジの化学組成 (蛍光体スラッジ10kg処理した場合)

元素	含有量(%)
Na ₂ O	0.53
MgO	0.46
Al ₂ O ₃	2.9
SiO ₂	4.0
P ₂ O ₅	29
Cl	0.48
CaO	40
MnO ₂	1.0
SrO	3.1
Y ₂ O ₃	9.3
Sb ₂ O ₃	0.55
BaO	1.7
La ₂ O ₃	2.9
CeO ₂	1.8
Eu ₂ O ₃	0.56
Tb ₄ O ₇	0.69

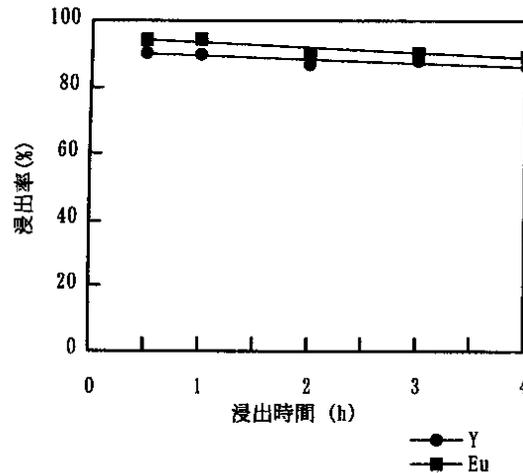


図21 Y浸出率と浸出時間の関係 (浸出装置を用いた場合)

4. まとめ

現在廃棄され、有効に利用されていない蛍光体スラッジから希土類元素を回収し、そのリサイクルプロセスを確立する

ための可能性試験として、蛍光体スラッジの気流分級、硫酸浸出、向流多段抽出などについて検討した結果、以下のことがわかった。

(1) 気流分級機ターボクラシファイアーを用いることにより、蛍光体スラッジ中の希土類蛍光体は14%から32%に2.4倍濃縮され、さらに選鉱比(蛍光体スラッジ/細粒分)は3.3となり、浸出処理量を減少することができた。希土類蛍光体回収率は70%と低かったが、多段の気流分級、他の気流分級機を用いることにより改善は可能である。

(2) 硫酸濃度1.5mol/l、浸出液量30倍、浸出温度70℃、浸出時間3時間の条件により、Y及びEuは92%、98%で浸出できることがわかった。また不純物も水酸化物沈殿法、しゅう酸塩沈殿法の併用で除去できることがわかった。

(3) 抽出剤に酸性リン酸エステル0.5mol/l(希釈剤ケロシン)を用いて向流多段抽出における理論段数、操作条件を検討した結果、水相pH0.5付近でY/Euの分離効率が最大となり、もっとも効率よく分離できることがわかった。この条件では約4段で水相中のYが有機相中に99%以上回収されるが、Y/Euの完全分離は5～6段必要であることがわかった。

シミュレーションの結果からY抽出率99.8%、最終Y純度99.3%及びEu抽出率90%、最終Eu純度97%となり、十分に分離濃縮できることがわかった。逆抽出は2mol/l塩酸溶液を用いて、理論段数3～4段の条件でほとんどが水相に逆抽出されることがわかった。このことから向流6段抽出、向流4段逆抽出でY/Euは分離回収できることがわかった。

(4) 上記の結果をもとに、蛍光体スラッジからの希土類元素回収フローを構築した。フローに従い実際の蛍光体スラッジ10kgを用いて回収実験を行った結果、純度99.3%、97%の Y_2O_3 、 Eu_2O_3 が得られた。気流分級回収率70%、硫酸浸出率90～95%、抽出率91～99.8%であり、この結果をもとに全工程を通じての回収率を算出すると約65%であった。

以上、廃蛍光管からの希土類元素の再資源化と有効利用に関する研究を行い、現在廃棄されている蛍光体スラッジから希土類元素を分離回収するプロセスの可能性、実用性を見いだした。今後さらに実用的なりサイクルシステムを確立するため、回収率、経済性の向上及びリサイクル用途開発についての検討を行う予定である。

謝辞

本研究を行うにあたり実験試料である蛍光体スラッジ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 谷口二郎所長には記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 東馬 堅, 小島有紀子:資源・素材関係学協会合同秋季大会企画発表講演資料, 人口資源の製錬プロセス, N3(1995)
- 2) 張 其武, 斎藤文良:資源・素材, 114, No4(1998)
- 3) 村越英雄:東京都立工業技術センター, 第17号(1988)
- 4) 高橋 徹, 富田恵一, 作田庸一, 高野明富, 長野伸泰:北海道立工業試験場報告, No.295(1996)
- 5) 坂井晶一, 間宮聡, 芝田隼次:資源・素材春季大会講演集, 素材編(1998)
- 6) 嶋影和宜, 平井伸治, 関井優人, 高橋 徹, 作田庸一:資源・素材, 112, No.13(1996)