

## 向流多段抽出法による蛍光体スラッジからの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 Phosphor Sludge in Waste Fluorescent Lamp by Multistage Countercurrent Solvent Extraction

Touru TAKAHASHI, Aketomi TAKANO  
Takayuki SAITOU, Nobuhiro NAGANO

#### 抄 録

蛍光体スラッジから高純度イットリウムおよびユーロピウムを分離回収するため、溶媒抽出による不純物除去および向流多段溶媒抽出法による Y と Eu の相互分離について検討した結果、酸性リン酸エステル  $0.5 \text{ kmol/m}^3$  を用い、1.5 から 2.0 の pH 範囲で抽出することにより Y と Eu の同時抽出および Ca と Sb 以外の不純物元素が除去できた。また、攪拌型ミキサーセトラを用いた向流 6 段溶媒抽出により、不純物除去後の浸出液から有機相中に Y および水相に Eu をそれぞれ分離濃縮することができた。

蛍光体スラッジの希土類元素浸出液から溶媒抽出法を用いたイットリウムおよびユーロピウムの分離回収フローを構築し、フローに従って不純物除去工程、逆抽出工程、相互分離工程および逆抽出工程を行った結果、Y は約 26 倍、Eu は約 4 倍に濃縮され、回収された  $\text{Y}_2\text{O}_3$  および  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  の純度はそれぞれ 99.7% および 90% であった。

**キーワード**：廃蛍光管，蛍光体，向流多段抽出，希土類元素，分離回収

#### Abstract

The physical and chemical behaviors of rare earth components in processes such as solvent extraction of leaching solution have been examined to establish the recycling system of phosphor sludge contained in fluorescent lamp waste. From soluble components in leaching solution, rare earth component was recovered by treatment processes such as solvent extraction, multistage countercurrent solvent extraction and stripping. The experimental results obtained are summarized as follows: (1) Impurity components could be eliminated by using the 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester as a solvent in the pH range from 1.5 to 2.0. (2) Pure yttrium and europium oxide could be recovered by means of multistage countercurrent solvent extraction and oxalate precipitation methods. (3) Yttrium and europium components from leaching solution of phosphor sludge contained in fluorescent lamp waste were found to be recovered effectively by four processes of solvent extraction, multistage countercurrent solvent extraction, stripping and oxalate precipitation. Their purity was 99.7% for yttrium and 90% for europium.

**KEY-WORDS** : Waste Fluorescent Lamp, Phosphor, Multistage Countercurrent Solvent Extraction, Rare Earth Elements, Separation and Recovery

## 1. 緒 言

希土類元素は、各元素の化学的性質が類似しているため、その分離精製が比較的困難であったが、イオン交換樹脂法や溶媒抽出法などの新しい分離精製技術の確立により<sup>1)</sup>、高純度な希土類製品の市場が開拓され、今日では蛍光材料をはじめとして磁性材料、光学ガラスあるいは電子材料など、その特性を生かして機能性材料として幅広く利用されている<sup>2)</sup>。

その中で、近年蛍光ランプの演色性向上を目的に、3～5種の波長域を組み合わせた蛍光体として、何種類かの希土類化合物が使用され、高演色蛍光管として利用されている。しかし、それらのリサイクル化については、廃蛍光管中に含まれている水銀の分離回収および廃蛍光管を粉碎・洗浄して得られるガラスカレットの回収が行われているのみで、希土類蛍光体の再資源化についてはほとんど検討されていない<sup>3)4)</sup>。希土類資源のすべてを輸入に頼っている我が国において、廃棄物資源のリサイクル化は資源確保および環境問題の点からも極めて重要である。

このような観点から、本研究は現在廃棄されている廃蛍光管の蛍光体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ことを目的とした。

現在、希土類元素は溶媒抽出法、イオン交換法および分別沈殿法などによって相互分離されているが、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。溶媒抽出法は、①選択性が高いので最終産物の高純度化が容易である。②抽出容量が大きく、連続式も可能であるため、濃縮操作が容易である。③有機溶媒の再生使用も可能であるため、クローズドシステム化が期待できる。④実験室規模からプラント設計が容易である等の利点がある<sup>5)</sup>。

溶媒抽出法を用いた廃棄物等からの希土類元素の回収としては、希土類磁石からのSmの分離回収<sup>6)</sup>、ブラウン管蛍光体からのYおよびEuの回収<sup>7)</sup>などの報告がある。また、溶媒抽出法による希土類元素の分離としては、酸性りん酸エステル系抽出剤による含浸樹脂<sup>8)</sup>、抽出剤含浸高分子ゲル<sup>9)</sup>およびカリックスアレーン試薬<sup>10-12)</sup>等による新規抽出プロセスの開発の報告がある。

廃蛍光体スラッジを物理選別し、硫酸浸出した後の浸出液<sup>13)</sup>について、溶媒抽出法を用いた不純物除去およびYとEuの相互分離について検討し、向流多段抽出法を用いた連続フローを構築したので報告する。

## 2. 実験方法

蛍光体スラッジの硫酸浸出液は室温に放置すると溶解度の差から硫酸カルシウムの沈殿を生成するため、沈殿を生成しない濃度まで希釈して実験を行った。約2.5倍に希釈した浸出液の組成を表1に示す。目的のYおよびEu以外の不純物

表1 蛍光体スラッジの硫酸浸出液の化学組成

元素名	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	Ca	Mn
濃度 (kg/m <sup>3</sup> )	0.01	0.02	0.03	0.04	1.3	—	0.58	0.07
元素名	Sr	Y	Sb	Ba	La	Ce	Eu	Tb
濃度 (kg/m <sup>3</sup> )	0.01	0.76	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	0.05	<0.01

元素はP, Ca, Mn, Si, Sb, Al, Mg, NaおよびSrである。

抽出剤には2-ethylhexyl phosphonic acidmono-2-ethylhexyl ester (PC88-A, 大八化学工業(株)以下EHEHPAとする)を用いた。EHEHPAは希土類元素の分離に適している抽出剤の一つで、1～2 kmol/m<sup>3</sup>の低濃度酸性溶液で逆抽出ができる利点を有している。抽出供試水溶液 20 × 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>とケロシンで希釈した0.5 kmol/m<sup>3</sup>のEHEHPA 20 × 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>をビーカーにとり、マグネチックスターラーにより回転数600 r.p.m.で15分間攪拌し、抽出操作を行った。有機相と水相を分離後、水相の平衡pHの測定およびICP発光分光分析装置(セイコーインスツルメンツ(株)製1200AR)を用いて水相および有機相の金属イオン濃度の測定を行い、Y, Euおよび不純物元素の抽出曲線ならびにYとEuの抽出等温線の作成を行った。また、抽出供試水溶液 20 × 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>と0.5 kmol/m<sup>3</sup>のEHEHPA 20 × 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>を分液ロートにとり、攪拌および分離後、有機相中のYおよびEuを測定し、次に水相中の供試水溶液を廃棄し、2回目の抽出供試水溶液 20 × 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>を分液ロートに加え、同様の操作を8回繰り返して多回溶媒抽出実験を行った。

得られた抽出曲線から最適抽出条件を決定し、抽出等温線を利用したMcCabe-Thiele解析および多回溶媒抽出結果から向流多段抽出法における理論抽出段数を求めた。

向流多段抽出は図1および2に示す攪拌型ミキサーセトラ装置(東京理化工機(株)製向流多段式抽出装置MX-6GおよびMX-4G)を用い、先に求めた最適抽出条件と理論抽出段数の結果にしたがって実験を行い、各段数の水相および有機相のpH測定とY, Euおよび不純物元素を測定し、攪拌速度および水相と有機相の流量等を決定した。

回収実験はYおよびEu水溶液にしゅう酸溶液を加えてしゅう酸化合物を生成させる方法によって行った。得られたYおよびEuしゅう酸化合物を焼成し、酸化物として回収し

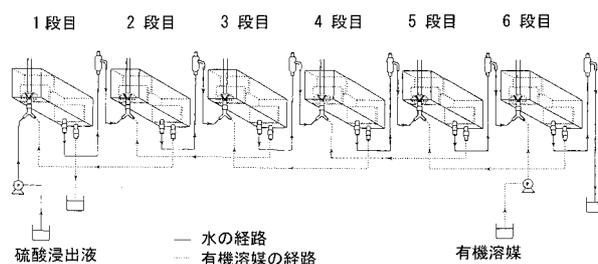


図1 向流多段抽出装置中の水および有機溶媒の流れ



図2 向流多段抽出装置

(a) セルの構造 (b) 攪拌型6段および4段抽出装置

た。回収した Y および Eu 酸化物中の不純物元素を蛍光 X 線分析装置 (理学電機工業(株)製 RIX3000) および ICP 発光分光分析装置により測定し、純度および回収率を求めた。

### 3. 不純物元素の除去

Y, Eu および不純物元素の平衡 pH と抽出率の関係を図3 および 4 に示す。図3 から、Y 抽出率は pH 0.5 で 80% 以上になり、pH 0.8 ではほぼ 100% であったが、Eu は pH 0.2 ではほとんど抽出されず、pH 0.5 で 20% となり、pH 1.5 付近で抽出率は 100% となるのが分かった。図4 から Ca, Sr, P, Mg および Na は、pH 6.0 より低い領域で EHEHPA に全く抽出されないことが分かった。また Al, Si および Mn は pH 1.5 付近から抽出されはじめ pH 3.5 付近で全て抽出され、Sb は pH 0.5 付近の強酸性領域でほとんど抽出されることが分かった。これらの結果から、不純物除去が可能で、Y と Eu を効率よく抽出する最適 pH 領域は 1.5 から 2.0 の範囲であることが判明した。

pH 1.5 および pH 2.0 における Y 濃度と Eu 抽出等温線の関係を図5 および 6 に示す。図5 および 6 から Y 濃度が高くなると Eu の抽出率が低下することが分かる。EHEHPA を用いた場合の Y に対する Eu の分離係数は約 14 であり<sup>14)</sup>、Y の抽出速度が Eu よりも速いため、ほとんどの Y が Eu よりも先に有機相に抽出される。

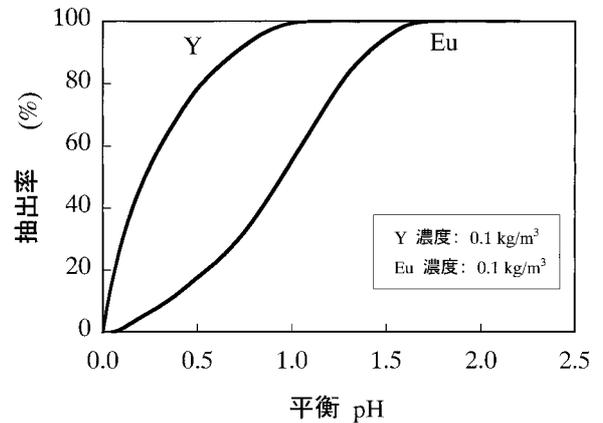


図3 イットリウムおよびユーロピウムの抽出曲線

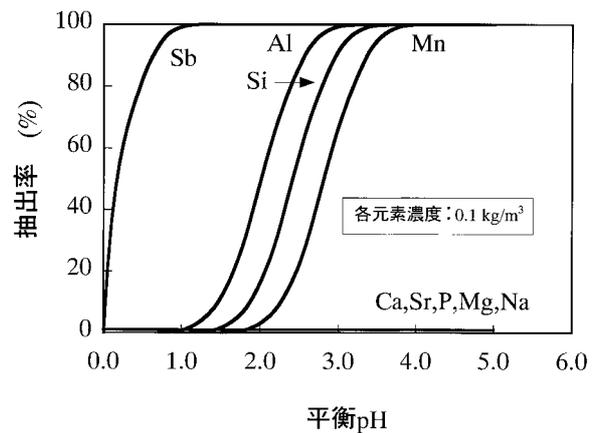


図4 不純物元素の抽出曲線

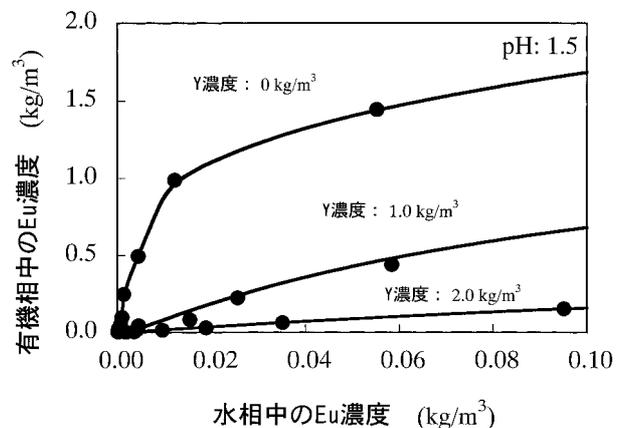


図5 ユーロピウム抽出等温線に及ぼすイットリウム濃度の影響 (pH1.5)

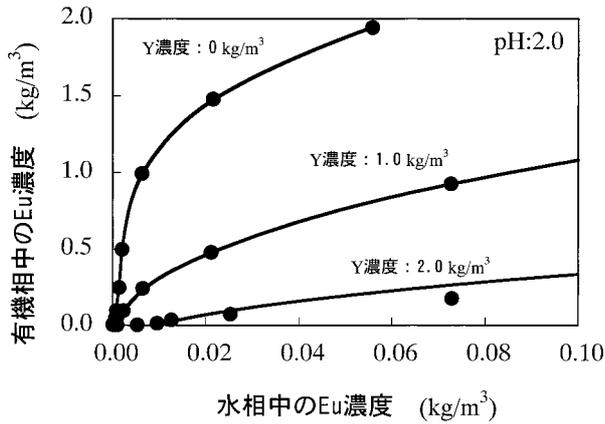
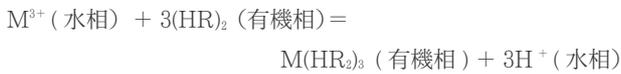


図6 ユーロピウム抽出等温線に及ぼすイットリウム濃度の影響 (pH2.0)

EHEHPA の希土類元素抽出反応式を下記に示す。



M<sup>3+</sup>：希土類元素イオン

HR：EHEHPA

H<sup>+</sup>：水素イオン

上式から、抽出速度が速い Y の抽出反応により水素イオンが水相に移り、水相の pH が低下して Eu の抽出が抑えられていると考えられる。pH 1.5 と pH 2.0 の抽出等温線を比較すると、より多くの Eu を抽出するためには pH 2.0 で抽出操作を行う必要がある。また、通常は次工程での処理量減少化のため、濃縮を図るが、Eu の抽出効率および回収率を考慮して本工程での濃縮は行わないこととした。次に、浸出液の組成に近い Y 濃度 1.0 kg/m<sup>3</sup> の Eu 抽出等温線を利用し、入口水相 Eu 濃度 0.1 kg/m<sup>3</sup>、出口有機相 Eu 濃度 0.1 kg/m<sup>3</sup> および相比 (水相流量 / 有機相流量) を 1 とし、McCabe-Thiele 解析を行った結果を図 7 に示す。解析結果から、水相の Eu は約 2 段で有機相に 95% 以上抽出されることが分かった。

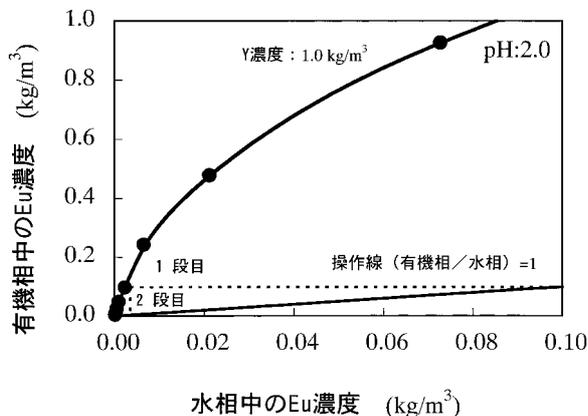


図7 ユーロピウム抽出等温線を用いた McCabe-Thiele 解析

向流多段抽出装置を用いて水相と有機相の流量を  $0.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  または  $0.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  に設定し相比を 1 とし、ミキサー部の攪拌速度を 1000 r.p.m. に保持し、浸出液から Y および Eu の同時抽出と不純物除去を行った。pH 2.0 に調製した浸出液を抽出した結果を表 2 および 3 に示す。表 2 および 3 から、実際の抽出操作では Eu を 95% 抽出するためには約 4 段必要であること、Ca および Sb 以外の不純物元素は 4 段抽出操作により除去できることが分かった。図 8 に示した抽出等温線と向流 4 段溶媒抽出を行ったときの各段数の水相および有機相中の Eu 濃度による抽出等温線を比較すると、実収率が極端に低下していることが分かる。このことは pH の低下により、Eu の抽出が抑制されるためであると思われる。このため pH を適切に管理する方法として石灰スラリー、抽出剤よりも酸性が弱い酸および酸性が弱い塩を添加する pH 調整法が報告されている<sup>15)</sup>。

以上の結果から、向流 4 段溶媒抽出により、Y と E の同時抽出および Ca と Sb 以外の不純物元素の除去が可能であるこ

表2 向流 4 段抽出法によるイットリウムおよびユーロピウムの抽出率

	Y 抽出率 (%)	Eu 抽出率 (%)
1 段目	98.2	2.3
2 段目	99.8	63.7
3 段目	99.9	79.9
4 段目	99.9	94.9

表3 向流 4 段抽出法後の有機相中の化学組成

元素名	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	Ca	Mn
濃度 (kg/m <sup>3</sup> )	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	—	0.02	<0.01
元素名	Sr	Y	Sb	Ba	La	Ce	Eu	Tb
濃度 (kg/m <sup>3</sup> )	<0.01	<0.76	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	0.05	<0.01

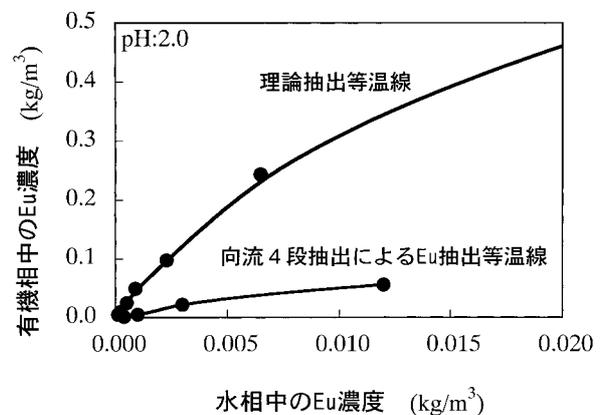


図8 ユーロピウム抽出等温線と向流多段抽出法による実収率の関係