■■■ 論文

蛍光体用レア・アース酸化物の塩酸浸出機構*

嶋 影 和 宜¹ 平 井 伸 治² 関 井 優 人³
高 橋 徹⁴ 作 田 庸 一⁵

Kinetics and Mechanism of Hydrochloric Acid Leaching of
Rare Earth Oxide Used for a Fluorescence Substance

by Kazuyoshi SHIMAKAGE¹, Shinji HIRAI¹, Masato SEKI²
Touru TAKAHASHI³ and Youichi SAKUTA³

1. Department of Materials Science and Technology, Muroran Institute of Technology, Muroran 050
2. Graduate Student of Materials Science and Technology, Muroran Institute of Technology, Muroran 050
3. Department of Analytical Technology, Hokkaido Industrial Institute, Sapporo 060

Leaching behavior of rare earth component used for fluorescence substance has been examined kinetically in aqueous hydrochloric acid solutions. The kinetics of leaching reaction was also investigated by changing the temperature, the stirring velocity, Cl^- ion concentration and the hydrochloric acid concentration. The leaching degree of rare earth elements used for a fluorescence substance was larger in the order of $\text{Y} > \text{Eu} > \text{La} > \text{Tb} > \text{Ce}$. Yttrium and europium oxides in a fluorescence substance were dissolved parabolically with leaching time in aqueous hydrochloric acid solutions, and leaching reaction was also accelerated with increasing temperature and stirring velocity. The apparent activation energies calculated from Arrhenius plots were 20.3 kJ/mol for yttrium oxide and 18.5 kJ/mol for europium oxide. According to these lower apparent activation energies, the rate-determining step of leaching reaction could be considered to be the diffusion process through Nernst's boundary layer on the surface of rare earth oxide.

From the experimental results obtained, the leaching rate equations for yttrium oxide and europium oxide in aqueous hydrochloric acid solutions could be expressed as follows: leaching rate for yttrium oxide $= k' \cdot S' \cdot C \cdot V(x) \cdot \exp(-20.3/RT)$ and leaching rate for europium oxide $= k'' \cdot S'' \cdot C \cdot V(x) \cdot \exp(-18.5/RT)$, where k' and k'' are a rate constant, S' and S'' the surface area, C the hydrochloric acid concentration, $V(x)$ the function of stirring velocity, R the gas constant and T the absolute temperature.

KEY WORDS: Hydrochloric Acid Leaching, Rare Earth Element, Fluorescence Substance, Leaching Reaction, Rate-determining Step

1. 緒 言

レア・アースは、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¹⁾、高純度なレア・アース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²⁾。

その中で、近年蛍光ランプの演色性向上の目的に、3～5種の波長域を組み合わせた蛍光体として、何種類かのレア・アース化合物が使用され、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一部で行われているのみで、レア・アース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³⁾⁴⁾。廃棄物資源のリサイクル化は、わが国がレア・アース資源のすべてを輸入に頼っていることや、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、本研究では、現在廃棄されている廃蛍光管の蛍光体からレア・アース成分を回収し、そのリサイクルプロセスを確立するための基礎研究として、蛍光体粉末の塩酸水溶液による溶解性について調べ、さらにその溶解機構について解明した。

2. 試 料

試料には、廃蛍光管の内壁に付着している蛍光体を剥離させた粉末を使用した。この蛍光体粉末試料のX線回折結果をFig. 1に示す。回折図形中には、 LaPO_4 、 CePO_4 、 TbPO_4 および $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ の各化合物⁵⁾に対応する回折ピークが認められ、イットリウムおよびユーロピウムは、酸化物の状態、ランタン、セリウムおよびテルビウムは、リン酸塩の状態で存在していることが分かる。またこれら蛍光体粉末試料のレア・アース成分含有量を

* 1996年6月15日受付 9月6日受理

1. 正会員 工博 室蘭工業大学教授 工学部材料物性工学科

2. 工博 室蘭工業大学助教授 工学部材料物性工学科

3. 室蘭工業大学大学院 工学研究科材料物性工学専攻

4. 北海道立工業試験場 分析技術科研究員

5. 北海道立工業試験場 分析技術科主任研究員

[著者連絡先] FAX 0143-47-3193 (室工大・材料)

キーワード: 塩酸浸出, レア・アース成分, 蛍光体, 浸出反応, 律速段階

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of fluorescence powder.

Table 1 Contents of rare earth elements of sample.

Elements	Y	La	Ce	Tb	Eu
(mass%)	22.8	9.65	5.34	3.05	2.25

Table 1に示す。レア・アースの含有量は、イットリウム 22.8 %，ランタン 9.65 %，セリウム 5.34 %，テルビウム 3.05 % およびユーロピウム 2.25 % である。

実験では前処理として、蛍光体粉末試料を 200 ~ 250 mesh にふるい分けしたのち、403 K で 3 時間乾燥させ、その後 24 時間放冷したものを使用した。

3. 実験装置および方法

実験装置として使用したオートクレーブの概略図を Fig. 2 に示す。このオートクレーブは、18-8 ステンレス鋼製で、容量 $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ，許容圧力 $2 \times 10^4 \text{ kPa}$ ，最高使用温度 523 K の円筒型反応容器で誘導回転攪拌式のものである。

実験は次の通りに行った。最初に塩酸浸出液 $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ をテフロン容器に入れて実験温度より 10 K から高温では 40 K 低い温度までまず昇温し、次に蛍光体粉末試料 $3 \times 10^{-3} \text{ kg}$ をテフロン容器中の浸出液に挿入してこれを予め保温したオートクレーブ内に設置した。その後、浸出液の温度はオートクレーブに付属する温度測定用チューブ中の水銀温度計により確認し、オートクレーブの抵抗加熱炉により所定の温度まで昇温させた。浸出液が実験温度に達した後、所定の攪拌速度で攪拌し、反応を開始させた。浸出液への試料投入から実験開始までに時間の経過があるので、実験開始前に前もって浸出液を採取し、各元素の溶解量を調べた。実験開始後は所定時間ごとに随時オートクレーブに付属する試料採取管から浸出液を採取し、これを直ちにろ過した。この採取した浸出液中のレア・アース成分を ICP 発光分光分析により定量し、各レア・アース元素の溶解量から浸出率（各レア・アース成分の浸出量の各レア・アース成分の含有量に対する割合）を算出した。

浸出は Table 2 に示す条件を基準として行った。この浸出条件の各項目を変えることによって、浸出に及ぼす各因子の影響について調べた。

4. 実験結果および考察

4・1 温度依存性

蛍光体中に含まれる各レア・アース成分の時間に対する浸出率の温度依存性を 313 ~ 393 K の範囲で調べた。それらの結果を

Fig. 2 Schematic diagram of the stainless steel autoclave.

Table 2 Leaching conditions of hydrochloric acid solution.

Sample weight	$3 \times 10^{-3} \text{ kg}$
Volume of leaching solution	$5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$
Temperature	353K
HCl concentration	1.2N
Stirring velocity	400r.p.m.

Figs. 3 ~ 6 に示す。これらの結果、イットリウム酸化物とユーロピウム酸化物は、両者とも同様な浸出挙動を示し、両酸化物とも浸出率は、時間に対して放物線的に増加し、温度の上昇とともに増加することが分かった。これに対して、ランタンおよびテルビウムの各リン酸塩は、393 K の温度で約 4.2 % ~ 約 4.5 % 程度しか浸出せず、特にセリウムのリン酸塩は、図には示していないが、ほとんど溶解しなかった。これは酸化物で存在しているイットリウムおよびユーロピウムは、塩酸水溶液に溶解されやすいが、リン酸塩で存在しているランタン、テルビウムおよびセリウムは、塩酸水溶液に溶解され難いことを示唆している³⁾。以上のことから

Fig. 3 Relation between leaching time and leaching degree of yttrium oxide at various temperatures.

Fig. 5 Relation between leaching time and leaching degree of lanthanum phosphate at various temperatures.

Fig. 4 Relation between leaching time and leaching degree of europium oxide at various temperatures.

Fig. 6 Relation between leaching time and leaching degree of terbium phosphate at various temperatures.

ら蛍光体粉末試料の塩酸浸出における各レア・アース成分の溶解の難易性は、リン酸塩の形態よりも酸化物の形態をとるレア・アース成分の方が良好であることが判明した。

このことから、塩酸水溶液の浸出によって回収が期待されるイットリウム酸化物およびユーロピウム酸化物の浸出結果について、以下に検討を行った。

これらレア・アース酸化物が塩酸水溶液に溶解する浸出反応は(1)式で与えられる。

一般に、溶液中に懸濁している固体微粒子の浸出反応に関する実験式は数多く提案されているが⁶⁾⁷⁾、本研究で対象とする反応は、固相-液相間の反応で、固体の表面で起こる反応であるので、レア・アース酸化物の表面積が浸出反応に影響を与えると推測される。

イットリウム酸化物およびユーロピウム酸化物の塩酸浸出反応は、(1)式にしたがって溶解するが、その浸出時間曲線は、Figs. 3~4に示したように放物線的な変化を示すので、これらの結果は、浸出反応の進行とともに反応に関与する試料の有効表面積が次第に減少することによるものであると仮定すると、浸出時間曲線の速度解析には、粒子の表面積とその質量の関係から導出され

る浸出速度式の適用が考えられる。酸化物粒子が球形であるとした場合、この式は(2)および(3)式に示す実験式で与えられる⁸⁾⁹⁾。

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt \quad (2)$$

$$1 - (2/3)\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = kt \quad (3)$$

ここで、 α は浸出分率、 t は浸出時間である。(2)式は反応生成物が表面に形成されず、反応の有効表面積が浸出時間によって減少する場合の速度式で、(3)式は反応生成物が形成され、生成物内の拡散によって浸出速度が支配される場合の速度式である。本実験では反応生成物の形成は考えられないので、イットリウム酸化物およびユーロピウム酸化物の浸出データを(2)式に代入し、浸出時間に対して関数 $\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}$ を図示すると、Fig. 7およびFig. 8のように示される。これらの図からわかるように、いずれの温度においても浸出時間曲線は、反応初期において浸出時間と関数 $\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}$ との間に直線関係が成立し、その直線の勾配から各温度における浸出速度定数 k を計算することができる。そこでイットリウム酸化物およびユーロピウム酸化物について、Fig. 7およびFig. 8より(2)式を用いて浸出速度定数 k を計算し、浸出速度定数の対数 $\ln k$ と絶対温度の逆数 $1/T$ との関係、すなわち Arrhenius プロットを行った。その結果をFig. 9に示す。図からわかるように、Arrhenius プロットは直線関係が成立し、その直線の勾配から求めた見掛けの活性化エネ

 Fig. 7 Relation between leaching time and function, $\{1-(1-\alpha)^{1/3}\}$, for yttrium oxide at various temperatures.

Fig. 10 Relation between leaching time and leaching degree of yttrium oxide at various stirring velocities.

 Fig. 8 Relation between leaching time and function, $\{1-(1-\alpha)^{1/3}\}$, for europium oxide at various temperatures.

Fig. 11 Relation between leaching time and leaching degree of europium oxide at various stirring velocities.

Fig. 9 Arrhenius plots for the leaching reactions of yttrium and europium oxides in hydrochloric acid solutions.

Fig. 12 Relation between stirring velocity and leaching rate constants for yttrium and europium oxides.

ルギーは、イットリウム酸化物の場合には 20.3 kJ/mol、ユーロピウム酸化物の場合には 18.5 kJ/mol と得られた。このように求められた浸出反応の見掛けの活性化エネルギーが極めて低い値なので¹⁰⁾、これらレア・アース酸化物の塩酸浸出反応の律速段階は、固体表面における反応物質の吸着あるいは化学反応過程よりも、反応物質の拡散過程に起因しているものと推察される。

4・2 攪拌速度依存性

オートクレープ内で起こるレア・アース酸化物の塩酸浸出反応

の素過程を段階的に示すと、

- (1) 浸出液中の溶質イオンの Nernst 境界層を通過してのレア・アース酸化物表面への拡散
 - (2) これら溶質イオンのレア・アース酸化物表面への吸着
 - (3) レア・アース酸化物表面における化学反応
 - (4) 反応生成物のレア・アース酸化物表面からの脱離
 - (5) 脱着物質の浸出液相への拡散
- の各過程が考えられる。

上記のいずれの過程が律速段階であるかを知るため、攪拌速度を変え、イットリウム酸化物およびユーロピウム酸化物の浸出率に及ぼす攪拌速度の影響について調べた。実験は Table 2 に示した条件を基準に、攪拌速度 200 ~ 800 rpm の範囲で行った。各攪拌速度を変えた場合のイットリウム酸化物およびユーロピウム酸化物の浸出時間曲線を Fig. 10 および Fig. 11 に示す。これらの結果によれば攪拌速度が増大するほど各浸出時間におけるイットリウム酸化物およびユーロピウム酸化物の浸出率は高く、浸出反応が攪拌速度によって影響を受けることが分かる。このように浸出率が溶液の攪拌によって影響されるため、反応物質の拡散過程が両酸化物表面における反応物質の吸着過程や化学反応過程よりも、塩酸浸出反応における律速段階により寄与するものと考えられる。

さらに Fig. 10 および Fig. 11 の結果から(2)式を用いて浸出速度定数 k を求め、浸出速度定数と攪拌速度の関係を調べた。イットリウム酸化物およびユーロピウム酸化物の結果を併せて Fig. 12 に示す。この結果によれば両酸化物の浸出速度定数は、いずれも攪拌速度の増加とともに急激に増大する。本実験条件下では、溶液の攪拌とともに粉末試料も一緒に流動していると考えられるから、浸出速度定数と攪拌速度との定量的な関係を決定することはできないが、両酸化物の溶解反応の浸出速度定数は、溶液の攪拌によって著しく影響されるため、前述の通り反応物質の拡散過程が塩酸浸出反応における律速段階に大きく寄与するものと考えられる。

4・3 浸出液中の Cl^- イオンの影響

レア・アース酸化物の試料界面への反応物質の拡散は前述した素過程が考えられるが、塩酸水溶液の反応物質には浸出液中の H^+ イオンと Cl^- イオンが考えられるので、どちらのイオン種が浸出反応の律速段階に関係するかを知るため、浸出液中に 1.2 N HCl の外に、あらかじめ NaCl を 2.4 N 添加して、 Cl^- イオン濃度を 3 倍に増大し、イットリウム酸化物の浸出反応に及ぼす Cl^- イオン濃度の影響について調べた。その結果を Table 3 に示す。イットリウム酸化物の浸出速度定数は、浸出液中に NaCl を添加する前と、添加した後では実験誤差範囲内ではほぼ一致した値を示した。このことはレア・アース酸化物の浸出反応が Cl^- イオンの存在によって影響を受けず、浸出反応の律速過程に Cl^- イオンの拡散が関与しないで、 H^+ イオンが関係することを示唆している。

4・4 塩酸濃度依存性

浸出率に及ぼす塩酸濃度の影響を Table 2 の条件を基準に 0.4 ~ 2.0 N の濃度範囲で調べた。イットリウム酸化物およびユーロピウム酸化物の浸出時間曲線を Fig. 13 および Fig. 14 に示す。これらの結果から、イットリウム酸化物およびユーロピウム酸化物の浸出率は、浸出時間に対して放物線的に増加し、塩酸濃度が増すほど各レア・アース成分の各浸出時間における浸出率は増大

した。またリン酸塩が存在しているレア・アース成分（ランタン、テルビウム、セリウム）に関しては、2.0 N 以下の塩酸水溶液では浸出し難く、その浸出率はすべて 2.5 % 以下であった。さらに(2)式を用いて浸出速度定数 k を求め、浸出速度定数に及ぼす塩酸濃度の影響について調べた結果を Fig. 15 に示す。イットリウムならびにユーロピウム両酸化物のいずれの場合も、浸出速度定数と塩酸濃度との間には比例関係が成立し、浸出速度定数は塩酸濃度の増加とともに直線的に増大することが分かる。

Fig.13 Relation between leaching time and leaching degree of yttrium oxide at various HCl concentrations.

Fig.14 Relation between leaching time and leaching degree of europium oxide at various HCl concentrations.

Table 3 Effect of Cl^- ion on the leaching rate constant of yttrium oxide.

NaCl	Leaching rate constant of yttrium
0 N	1.51×10^{-4}
2.4 N	1.54×10^{-4}

Leaching conditions :

Sample weight	$3 \times 10^{-3} \text{ kg}$
Volume of leaching solution	$5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$
Temperature	353K
HCl concentration	1.2N
Stirring velocity	400r.p.m.

Fig.15 Relation between hydrochloric acid concentration and leaching rate constants for yttrium and europium oxides.

4・5 イットリウム酸化物およびユーロピウム酸化物の浸出速度式

塩酸水溶液によるイットリウム酸化物およびユーロピウム酸化物の浸出反応は(a)温度の増加とともに指数関数的に増加し、浸出反応の見掛けの活性化エネルギーはイットリウム酸化物の場合には 20.3 kJ/mol, ユーロピウム酸化物の場合には 18.5 kJ/mol である, (b)浸出液の攪拌により影響を受け、攪拌速度の増加に伴い著しく増大する, (c)塩酸濃度に比例して増加する, という実験結果から、蛍光体用レア・アース酸化物中に含まれるイットリウム酸化物およびユーロピウム酸化物の塩酸浸出反応の速度式を求めると、次の(4)式および(5)式のように表わすことができる。

イットリウム酸化物

$$\text{浸出速度} = k' \cdot S' \cdot C \cdot V(x) \cdot \exp(-20.3/RT) \quad \cdots (4)$$

ユーロピウム酸化物

$$\text{浸出速度} = k'' \cdot S'' \cdot C \cdot V(x) \cdot \exp(-18.5/RT) \quad \cdots (5)$$

ここで、 k' および k'' は速度定数、 S' および S'' はイットリウム酸化物およびユーロピウム酸化物の有効表面積、 C は塩酸濃度 (N)、 $V(x)$ は浸出液の攪拌速度 (rpm) x の関数、 R はガス定数および T は絶対温度である。

5. 結 言

現在廃棄され、有効に利用されていない蛍光体からレア・アース成分を回収し、そのリサイクルプロセスを確立するための基礎研究として、蛍光体粉末の塩酸水溶液による溶解性について調べ、さらに、その溶解反応の浸出機構について解明した。実験は、蛍光体からのレア・アース酸化物の塩酸による浸出率あるいは浸出速度に及ぼす温度、攪拌速度、塩酸濃度などの各因子の影響について調べた。結果を要約すると次の通りである。

(1) 蛍光体レア・アース成分の塩酸水溶液による溶解性について比較すると、塩酸浸出における難易性は、 $Y > Eu > La > Tb > Ce$ の順に前者ほど良好であった。これは酸化物で存在しているレア・アース成分は、塩酸に溶解しやすく、リン酸塩の形態で存在しているレア・アース成分は、ほとんど溶解しなかった。その原因は、蛍光体中のレア・アース成分の形態が異なるためであると考えられた。

(2) イットリウムおよびユーロピウム酸化物の塩酸浸出反応

は、次式で表され、

浸出反応の見掛けの活性化エネルギーはイットリウム酸化物の場合には 20.3 kJ/mol, ユーロピウム酸化物では 18.5 kJ/mol と極めて低い値を示した。また溶液の攪拌によって浸出反応が促進されるという攪拌速度依存性の結果や、浸出反応は、 Cl^- イオンの存在によって影響を受けず、律速過程に Cl^- イオンの拡散が無関係であるという結果から、塩酸浸出反応の律速段階は、レア・アース酸化物表面への Nernst 境界層を通しての H^+ イオンの拡散過程にあることが示唆された。

(3) 塩酸浸出反応におけるレア・アース酸化物の浸出速度式は、イットリウム酸化物およびユーロピウム酸化物に対して、それぞれ次のように求めることができた。

イットリウム酸化物

$$\text{浸出速度} = k' \cdot S' \cdot C \cdot V(x) \cdot \exp(-20.3/RT) \quad \cdots (6)$$

ユーロピウム酸化物

$$\text{浸出速度} = k'' \cdot S'' \cdot C \cdot V(x) \cdot \exp(-18.5/RT) \quad \cdots (7)$$

ここで、 k' および k'' は速度定数、 S' および S'' はイットリウム酸化物およびユーロピウム酸化物の有効表面積、 C は塩酸濃度 (N)、 $V(x)$ は浸出液の攪拌速度 (rpm) x の関数、 R はガス定数および T は絶対温度である。

引 用 文 献

- 1) 新金属協会：レアメタル31, レアメタル・フロー実態報告書, p. 229-248, (1989)
- 2) 柳田博明・加納 剛：レア・アース—その物性と応用—, 技報堂 (1980)
- 3) 高橋 徹・富田恵一・作田庸一・高野明富：北海道立工業試験場報告, No. 293, p. 1-7, (1994)
- 4) 東馬 堅・小島有紀子：平成7年度資源・素材関係学協会合同秋季大会企画発表講演資料, 人工資源の製錬プロセス N2, p. 9-11, (1995)
- 5) JCPDS カード：No. 28-515, No. 32-199, No. 32-1293, No. 25-1011
- 6) Habashi, F. : Principle of Extractive Metallurgy, Gordon and Breach Science Publishers, Vol. 1, p. 223-252, (1969)
- 7) Sohn, H. Y. and Wadsworth, M. E. : Rate Processes of Extractive Metallurgy, Plenum Press, p. 133-153, (1979)
- 8) Yu, P. H., Hanson, C. K. and Wadsworth, M. E. : Metall. Trans., Vol. 4, p. 2137-2144, (1973)
- 9) Munoz, R. B., Miller, J. D. and Wadsworth, M. E. : Metall. Trans. B, Vol. 10B, p. 149-158, (1979)
- 10) 矢沢 彬・江口元徳：湿式製錬と廃水処理, p. 45, (1975), 共立出版 (東京)