NEDO 提案公募プロジェクト研究 (再資源化技術) を実施して

齋藤 文良

Fumio SAITO

1. はじめに

平成9年度よりNEDO(新エネルギー・産業技術総合開発機構)提案公募研究(期間:3年)を推進している。研究課題は「メカノケミカル(MC)法を利用した廃蛍光管からのレアアースの非加熱逐次分離法の開発」(再資源化技術)であり、その目的は、筆者の研究室のメインテーマの一つであるMC法を利用して、既に開発した原理、すなわち三波長形蛍光管廃棄物に含有するレアアース(Y, Eu, Ce, La, Tb)を非加熱で分離・回収するプロセスをより充実させ、そのスケールアップ指針を明確にして、将来の事業化へと発展させるための技術的課題を克服することである。本プロセスの原理はMC効果によって蛍光材の結晶構造を変化させ、それによって酸処理工程でのレアアース浸出が室温下でも容易とし、溶液制御によってレアアースを回収するものであるが、これを実用化するにはまだまだ克服すべき点が多い。実用化は(協)仙台清掃公社(理事長:山田博之,業務:廃棄物回収と処理)が主体となって実施する予定であるが、それに備えて研究内容を理解いただくためにメンバーに加わっていただくことにした。研究を開始してから約2年数ヶ月経過しているが、内容的にはほぼ目標に沿って順調に推移しているといえる。次年度以降は、これまでの成果を踏まえて事業化へ向けた取り組みが検討される予定である。

以下には、本研究を思い立った経緯・社会的背景、研究機関での分担内容、主要な基礎研究成果、プロジェクト研究実施上の感想などを記述することにする。

2. 思い立った経緯, 社会的背景, 目的

20世紀は大量生産, 大量消費の時代であり, 快速

Fig. 1 Image of the project research

な生活をもたらしている。その源(物質, エネルギーなど)は天然資源であるが, 残念ながらそれらは無尽蔵ではない。今後も現在のレベルの生活を維持するには, 発想の転換に基づく新たな技術の革新が必要である。特に, 我が国においては天然資源に乏しく, その殆どを海外からの輸入に依存していることから, 都市資源活用のための技術開発に真剣に取り組むことが重要である。然るに, 大量の廃棄物にはまだ利用できる物質が含まれているが, それを再生する技術が十分とは云えない。

研究開発構想図を Fig. 1 に示すが, 大量に排出される廃棄物の一つに, 蛍光管(三波長形)がある。三波長形蛍光管には, Y, Eu, Ce, La, Tb を含む蛍光材粉末が薄く塗布されている。寿命を終えた蛍光管は廃棄後, ガラスはカレットとして再利用されるが, 蛍光材

1999年12月8日受付

東北大学素材工学研究所

(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1) TEL 022-217-5135

粉末のリサイクル技術はなく、その開発が望まれていた。上記レアアースは元来はバストネサイトなどの天然鉱石から選鉱製錬技術を駆使して抽出・精練されるが、一連の処理工程では多大なエネルギーを必要とする。廃蛍光管からレアアースが簡単に抽出分離できれば、省資源、省エネルギーに貢献でき、波及効果極めて大であると判断し本プロジェクト研究を思い立った。

廃蛍光管（三波長形）からのレアアースの回収に関しては「高温度での強酸処理法」の報告がある。これによると120℃、36N硫酸などにより廃蛍光管内蛍光材料からレアアースは90%以上の収率で溶解・回収できる。この手法は画期的ではあるが、高温度、かつ、強酸性溶液での抽出であり、操作性にやや難点があり、室温下で弱酸性溶液を用いるなど、よりマイルドな条件でのレアアースの可溶化の可能性を模索する必要がある。

本研究によって、これまで地中埋設処理のみに依存していた廃蛍光管の処理が見直され、含有レアアースが高効率で回収できることになり、未利用資源の有効活用に展望が開けるものと期待される。

3. 機関別研究分担内容概要

本研究は、東北大学素材工学研究所と（協）仙台清掃公社が共同で推進している。両者の役割分担は以下の通りである。

(1) 東北大学素材工学研究所

基礎研究段階では、MC法による蛍光材の結晶構造変化の要因を探求し、より可溶化した形態からのレアアース逐次分離回収率向上のための要素技術を開発する。2年度以降では、上記の基礎研究を更に推進すると共に、共同研究機関内に中間規模装置を配置して、廃蛍光管からのレアアースの分離回収率向上のための技術的課題の解決を図り、同時に、レアアース分離後に残るシリカの用途開拓についても検討を進め、ゼロエミッション技術の確立に貢献する。研究者は以下の通りである。

（研究代表者） 齋藤文良（東北大素材研教授）、早稲田嘉夫（東北大素材研教授）、梅津良昭（東北大素材研教授）、平沢政広（東北大素材研教授）、村松淳司（東北大素材研助教授）、佐藤修彰（東北大素材研助教授）、加納純也（東北大素材研助手）、岡部 徹（東北大素材研助手）、張 其武（東北大素材研助手）

(2) （協）仙台清掃公社

廃蛍光管に含まれる蛍光材の粉碎による構造変化過

程を確認し、同時に、粉碎物の酸浸出実験より浸出液中のレアアースの分析と分離回収率向上のための方策の検討を行う。2年度以降は、中間規模の実験装置を配置して、廃蛍光管粉碎品の酸浸出実験を行い、レアアース分離回収率向上のための検討を進める。また、共同研究者らと共にレアアース浸出後のシリカの用途開拓についても検討を進める。更に、地方自治体との協議の下で、地域・広域での廃蛍光管回収システムを確立する。研究分担者は、峰岸 正（環境計量センター係長）である。

4. 主要な基礎研究成果

4.1 試料と実験

実験には三波長形蛍光材試料、この蛍光材試料にガラス破片（シリカ粉末、平均粒径＝5μm）を10、20、30、40wt%混合した試料、ならびに廃蛍光管を破碎し、200mesh（74μm）以下にふるい分けしたガラス破片を含む蛍光材試料を準備した。蛍光材粉末試料は、青色、緑色、赤色の各単色蛍光体試料を混合したものであり、それらは青色蛍光体＝ $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ （略称：BAT）、緑色蛍光体＝ $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ （略称：LAP）と $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$ （略称：MAT）、及び：赤色蛍光体＝ $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ （略称：YOX）である。以下、これを混合品試料（MIX）と称する。同様に、その他の二つの試料もシリカ粉混入試料、ガラス破片混入試料と称することにする。

試料のMC処理には、主として遊星ボールミル（Fritsch, Planetary micro ball, Pulverisette-7）を用いた。ミルポット（ジルコニア製）にはボール（ジルコニア製、直径15mm）7個と試料（粉末）5gを装填し、乾式MC処理を行った。試料はミル回転速度を変化し、所定時間処理した。各ミル処理時間後の産物は、湿式による粒度分布測定（Seishin, Laser Micron Sizer, LMS-30）、X線回折（XRD）（Rigaku, RAD-B system, $\text{Cu-K}\alpha$ ）、熱分析（Rigaku, TAS-200）などを行い、評価した。

MC処理産物からのレアアースの抽出には、1Nの塩酸を用いた。浸出実験は全て室温下で行ったが、その方法は、上記酸液25mlに処理産物試料0.5gを投入（固液重量比＝1/50）し、マグネチック・スターによる攪拌の下、1時間保持し、その後、濾過（濾紙：No. 5C）により固液分離した。濾液中の含有元素はICPで分析すると共に、固体残渣の構成成分はXRD法により評価・同定した。

Fig. 2 XRD patterns of the original and 120-minute ground samples

4. 2 結果と考察

(1) 蛍光材混合試料の MC 処理とレアアース抽出

Fig. 2 には 4 種類の蛍光材の原料と 120 分粉碎した試料の XRD パターンを示す。図より、これらの試料は MC 処理によって結晶構造が変化しやすいものとそうでないものがあることが分かる。これより、MC 処理の程度を制御することによって、特定の成分の結晶構造を選択的に変化させることができ、結果として酸浸出段階で可溶化できる成分とそうでない成分を分けることが可能になるものと予想される。

Fig. 3 にはミル回転速度を変化させた場合の酸浸出における Y の抽出率の処理時間による変化を示す。図

Fig. 3 Change in Y yield with grinding time

より、Y 収率はミル回転速度が大となるほど向上するが、400rpm と 700rpm では顕著な相違は認められない。Fig. 4 (a), (b), (c), (d) にはミル回転速度を 4 段階に変化させた場合の収率と処理時間の関係を示す。ミル回転速度を変えることは媒体ボールの運動エネルギーを変化させたことと同じである。結果より、浸出容易な元素は Y, Eu であり、それと逆のグループは Ce, La, Tb であることが分かる。前者のグループの収率を出来るだけ高くし、後者の収率を抑制するには、ミル回転速度を 700rpm では高すぎ、400 rpm 程度の方が良く、かつ、処理時間を短くすると効果的であることが分かる。

Fig. 5 には、浸出しにくいレアアース元素グループの代表として La を挙げ、その収率を基準とした場合の収率比 (R/La)、($R: Y, Ce, Tb, Eu$) と MC 処

Fig. 4 Changes in yield of each rare earth with grinding time

Fig. 5 Changes in yield (La base) of each rare earth with grinding time (15mm, 400rpm)

Fig. 6 XRD patterns of the 120-minute ground mixtures mixed with silica fragments at different weight rates

理時間の関係を示す。ここでの処理条件は、ミル回転速度 = 400rpm、ボール直径 = 15mm である。図より、(Y/La) の値は全ての処理時間で 10 - 100 以上と大きくなるが、(Eu/La) の値は処理時間 20 分までは 1 以上、20 分以上の処理時間では 1 以下に小さくなる。これより、浸出しやすい Y, Eu の浸出率を高く維持するには、MC 処理時間は約 20 分までと短い方が望ましい。このことに関連して、先に示した Fig. 4 中のミル回転速度 400rpm の結果（ボール径 = 15mm）から、20 分処理の場合、Y と Eu の浸出率は、80 % 以上であり、その他のレアアース浸出率は約 10 % 以下と低く維持されている。短時間の MC 処理によって、まず、Y, Eu を浸出・沈殿分離し、残ったレアアース含有固体は再度強力に MC 処理して

Fig. 7 Yield of each rare earth element as a function of weight percent of glass (silica) fragments

可溶化させると逐次分離が可能となる。

(2) シリカ粉混入試料の MC 処理とレアアース抽出

Fig. 6 にはシリカ粉混入試料に対する MC 処理 2 時間の場合の XRD パターンを示す。図より、シリカ粉を含まない試料では、BAT と YOX の回折ピークが明瞭であるが、シリカ粉含有試料では BAT ならびに YOX のピークが低くなるかあるいは消滅していることがわかる。しかしながら、シリカ粉含有率の変化による XRD パターンの顕著な相違は認められない。

Fig. 7 には MC 処理 2 時間のシリカ粉混入試料からのレアアース浸出結果を示す。図より、Y, La, Tb の収率はシリカ粉混入率にほぼ無関係に約 80 % 以上の高い値を示している。一方、Ce についてはシリカ粉混入率が低い場合は 60 - 70 % となっており、シリカ粉無しの場合より小さい値となる。しかしながら、混入率 30 % 以上では、Ce 収率は 90 % に近づく。なお、ここには示さないが、実際に廃蛍光管を破壊し、蛍光材が多く含まれる粒度は 200mesh (74μm) 以下であり、その場合の蛍光材に混入するガラス破片混入率は約 30wt % であった。この試料の MC 処理後の酸浸出結果も、Fig. 7 に示すシリカ粉混入率 30wt % とほぼ同様な値となった。Fig. 7 の結果において、用いたシリカ粉は、廃蛍光管から蛍光材を分離する際に必然的に混入するガラス破片のモデル試料であるが、このガラス破片混入のレアアース浸出率に及ぼす影響は、少なくともマイナス効果ではなく、むしろ、蛍光材の結晶構造を破壊する際の粉砕助剤効果として働くものと判断できる。

5. まとめ

蛍光管に含まれるレアアース酸化物は乾式粉砕によ

って結晶構造を変化し、無定形化される。これによって室温下、弱酸でも容易にレアアースが浸出できる。粉碎条件を制御することによってレアアースの相互分離も可能であり、Y, Euを選択的に先に回収できる条件を見出した。また、蛍光材とガラス部分を分離する際に必然的に混入するガラス破片の問題も全くレアアース浸出には悪影響を及ぼさないことが判明した。

以上の研究・実験の詳細については、以下の文献を参照されたい。

- 1) 高橋徹也：北海道工業技術試験所報告，No. 293，p. 7-13 (1994)
- 2) 張 其武，齋藤文良：資源と素材，Vol. 114，p. 253-257 (1998)
- 3) 張 其武，盧 金鳳，齋藤文良：資源と素材，Vol. 116，No. 2 (2000)，in press.
- 4) Q. Zhang, J. Lu, M. Minegishi and F. Saito：Proc. 5th Int. Sympo. on East Asian Recycling Technology, Tsukuba, June15-17, 1999

6. 感 想

本研究から幾つかの波及した業績（論文，特許）が得られ，新聞に紹介されることもあった。そのためか2, 3の企業から技術移転の問い合わせもある。（協）仙台清掃公社のご意見を伺いながら対処しているが，普及することが必要であり，要は再資源化技術として役に立てばそれでよいと思っている。また，幸いにも論文賞などを受賞（資源素材学会，平成11年3月）することができ，若い研究者にとっては励みになったものと喜んでいる。現在は，本プロセスの最適化のための基本設計と将来の工業化レベルへ到達させるための要件（廃蛍光管回収システム構築も含む）の確認を行っているが，レアアース分離後に残るシリカの用途開拓についてはやはりカレットとして再利用できる道を探りたい。なお，本研究課題には含まれないが，廃蛍光管からの蛍光材分離では，水銀処理が必須である。いずれにしても，実用化技術には原理の開発とはまた別の高いハードルがあることを痛感している。特に，プロセスの選択とスケールアップは実用化へ踏み出す上でのキーポイントと考えられる。これらの点を

十分認識した上で共同研究者と次年度以降の計画を立案したいと考えている。

今回 N E D O プロジェクト研究に採択され，それが一応成功裡に終点に近づきつつある。大学の研究は遠い将来をにらんだシーズ研究に特徴があるが，当面の課題解決も重要であることから2面性をもって対処している。柳の下に2匹目の鱈を探しているわけではないが，提案書を携えヒヤリングを受けることがある。実験事実を示しても“粉碎で分子レベルまで設計できるはずがない”，あるいは“粉碎で固相反応が起こるはずがない”と酷評されることもしばしばである。最近では，それを逆手にとり新鮮味をアピールする絶好のチャンスと考えている。「熱を利用しない反応（温暖化ガス（CO₂）排出ゼロ）」，「燃やさない廃棄物処理（ダイオキシン類発生ゼロ）」，「粉碎なのに合成（操作はローテク，しかし，フィロソフィーは高い）」等々，当人は努めて平静を繕うと相手も真剣に聞いてくれる。研究手法の弱点を利点に変える発想の転換が功を奏するといった具合である。常に研究室で言っていることであるが，あっと驚く研究成果は，固定観念を持っては達成されず，柔軟な思考が必要である。想像した以上の実験結果に驚きを感じることが重要である。どんな場合も若い研究者の理解と協力が更なる発展の呼び水となる。もう一つ書き添えたいことは，良い研究のパートナーを選ぶことである。平成12年度より，また別のプロジェクト研究がスタートする。これらの研究も実施においてはいろいろと問題が発生すると思われる。試行錯誤の繰り返しになると思われるが，何とか成功の出口を見つけ目的を達成したいと考えている。

謝辞 蛍光材試料は(株)東京化学研究所（本社：神奈川県大和市下鶴間2-2-1）神田 力様よりご提供いただきました。（協）仙台清掃公社，東北大素材研の関係各位には研究分担者として多大なるご協力をいただきました。ここに記して謝意を表します。また，本研究プロジェクトに対してご援助，ご便宜を頂いている新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）に対して，深謝の意を表します。