

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630414

研究課題名(和文) 廃蛍光管からの革新的レアアース回収技術開発

研究課題名(英文) Development of Innovative Technologies for Recovery of Rare Earth Powder from Waste Fluorescent Lamps

研究代表者

平島 剛(Hirajima, Tsuyoshi)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00175556

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、各種廃蛍光管から三波長蛍光管、被覆管等を自動的に識別する装置を開発した。研究成果概要は以下のようである。(1)白色蛍光体、各種希土類蛍光体の粒度、密度、凝集性および廃蛍光管中の含有蛍光体の分析を行った。(2)粉碎されたガラス、白色、三波長の蛍光体が混合された廃蛍光体で各種選別試験を行った結果、風力選別により最も高いニュートン効率0.412を得た。(3)廃蛍光管にUV光を照射し、画像処理を用いて、判別率100%の三波長蛍光管識別法を開発した。(4)廃蛍光管をAE(Acoustic Emission)センサに衝突させ、衝突音のパターン認識を行い、判別率100%の被覆管識別法を開発した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed a machine which separates three band fluorescent lamps and plastic covered lamps from several waste fluorescent lamps. The results are summarized as follows:

1) The particle size, density, and cohesiveness of a white phosphor and various rare earth phosphors were measured. Phosphor compositions of waste fluorescent lamps were analyzed. 2) Separation characteristics of crashed waste fluorescent lamps, which were mixture of crashed glass and phosphors from white and three band fluorescent lamps, were investigated by using several methods. Pneumatic separation showed the highest Newton's efficiency of 0.412. 3) By using UV light and image processing, the identification method for three band fluorescent lamps was developed. The distinction rate achieved was 100%. 4) By using acoustic emission sensor and pattern recognition, the identification method for plastic covered fluorescent lamps was developed. The distinction rate was also 100%.

研究分野：リサイクル

キーワード：廃蛍光管 レアアース 自動識別 三波長蛍光管 選別

## 1. 研究開始当初の背景

世界におけるレアアース供給は、その9割以上を中国に依存しているが、近年、中国政府は国内産業の高度化を目指す目的で、レアアースを含む各種非鉄金属の生産および輸出管理を強化しており、わが国をはじめとする世界各国でレアアース供給の不安定化が懸念されている。蛍光灯にはハロリン酸カルシウムを蛍光体に用いるタイプと三波長形蛍光体(イットリウム、ランタン、セリウム、テルビウム、ユーロピウム)の5つのレアアースを蛍光体として使用)を用いるタイプとがあり、省エネルギー推進等の観点から、今後はレアアース使用の三波長形の需要が世界的にも増えることが予想される。また、ランプ中に含まれる水銀の適正処理も求められているところであるが、回収が進んでいないために環境中への漏出が懸念されている。

現在、回収された蛍光管からは、リサイクル企業により水銀、ガラスは回収されているものの、蛍光体の再資源化および有効利用については、ほとんど行われていない。福岡県には、使用済み蛍光灯の回収からレアアースのリサイクルに至るまでに必要な技術や設備を有する企業がすでに存在し、リサイクルの拠点化に必要な条件を具備している。廃蛍光管からの効率的なレアアース回収のためには、廃蛍光管識別などで革新的な技術開発が望まれている。

## 2. 研究の目的

本研究では、各種廃蛍光管から三波長蛍光管、被覆管、導電ストライプ塗布管などを自動識別する装置を開発する。また、粉碎されてしまっている廃蛍光管などからガラス粉の分級装置内での粒子衝突音をオンラインモニタリングし、最適選別条件に自動で制御できる風力選別装置を開発する。さらに、三波長蛍光体回収のための最適プロセスの構築を検討する。

## 3. 研究の方法

本研究では、蛍光体の基礎物性を測定するとともに、廃蛍光体からのレアアース蛍光体の濃縮法について、特に微粒子のふるい分け、空気分級法について研究を行った。また、各種廃蛍光管からの三波長蛍光管の自動識別装置の開発を行った。識別には、三波長蛍光体を感知する特定の励起波長光を用いた。被覆管、導電ストライプ塗布管など多種類の蛍光管を識別するために、AE (Acoustic Emission) 法、導電法、画像解析法などを適用し、1台で多種類の蛍光管を高速に自動で識別できる革新的識別装置の開発を目指した。さらに、粉碎されてしまっている廃蛍光管などから三波長蛍光体、白色蛍光体およびガラス粉の粒度分布および硬度の違いを利用し、分級装置内での粒子衝突音をオンラインモニタリングし、最適選別条件に自動で制

御できる風力選別装置の開発も試みた。

## 4. 研究成果

本研究では、まず、蛍光灯の製造の際に用いられている(株)東芝ライテックの蛍光体のモデル試料を入手し、各種分析を行った。

### 4-1 元素分析

白色、赤色、緑色、青色の各蛍光体を乳鉢で粉碎後、蛍光 X 線分析装置(リガク社製 Primus) を使用し、元素分析を行った。蛍光 X 線分析の結果から、レアアースのイットリウム(Y)が赤色蛍光体に、ランタン(La)、セリウム(Ce)、テルビウム(Tb)が緑色蛍光体に、ユーロピウム(Eu)が赤色、青色蛍光体に含まれていることがわかった。特に赤色、緑色蛍光体に含まれる希土類元素の品位は高く、これらを濃縮することが望まれた。

### 4-2 粒径分布

赤色・緑色の蛍光体は白色蛍光体に比べて粒径が小さく、青色蛍光体は赤色・緑色と白色蛍光体の中間の粒径分布であることがわかった。このことより、ふるい分け、分級など、粒径分布の違いを利用した選別手法により、赤色・緑色の蛍光体の濃縮の可能性があらることがわかった。

### 4-3 密度

ヘリウム置換法による真密度測定装置(Thermo Electron 社製 Pycnomatic)を用いて測定した結果、白色、赤色、緑色、青色の各蛍光体の真密度は、それぞれ、 $3.28\text{g/cm}^3$ 、 $5.34\text{g/cm}^3$ 、 $5.33\text{g/cm}^3$ 、 $3.91\text{g/cm}^3$ であった。この結果より、白色蛍光体の密度が最も小さく、次いで青色蛍光体、赤色および緑色の蛍光体は最も密度が大きく、似た値を示しており、その値は白色蛍光体の値と比べてかなり大きいことがわかった。このことより、比重差を利用した選別法により、希土類蛍光体の分離・濃縮の可能性があることがわかった。

### 4-4 SEM 像

電子顕微鏡 SEM(キーエンス社製 VE-9800)を用いて、各試料の SEM 像を観察した結果、粒径分布のデータと同様に、白色蛍光体の粒径は  $5\mu\text{m}$  より小さいものはほとんどないが、赤色、緑色希土類蛍光体は粒径  $2\sim 3\mu\text{m}$ 、青色蛍光体は粒径  $5\mu\text{m}$  程の粒子が多く、白色蛍光体は三波長蛍光体と比較して、粒径が大きいことが確認された。ただし、希土類蛍光体は粒子の凝集が多くみられ、選別を行う際にはこれらの粒子を分散させることが重要となることがわかった。

### 4-5 最適ふるい条件の検討

蛍光体のモデル試料を分析した結果、赤色と緑色の蛍光体が白色蛍光体と比較して粒径が小さいことから、本研究では、実際の蛍光管リサイクル工場より入手した希土類

光体を用いて、廃蛍光体試料のふるい分け実験を行い、白色蛍光体や不純物となるガラスの分離、希土類蛍光体の濃縮を試みた。振動ふるい機、音波ふるい機を用いて種々の条件で実験を行い、廃蛍光体試料をふるい分けする際の最適条件を検討した。振動ふるいやタッピングボール未使用の音波ふるいでは、粒子が凝集したためか、10 $\mu\text{m}$ 以下のふるい区間では粒子が認められず、希土類蛍光体をほとんど濃縮できなかった。これに対し、タッピングボール使用の音波ふるいでは、各ふるい区間の歩留まりの値を見ると、凝集した粒子を分散できたため、希土類蛍光体の濃縮の傾向が若干認められた。しかし、ふるい分け時に白色蛍光体が部分的に粉碎されたためか、白色蛍光体は分離できず、その影響もあり希土類蛍光体を高品位に濃縮できなかった。一方、ふるい分け実験後の試料中のSiO<sub>2</sub>品位は、振動ふるい、音波ふるい共に粒径16 $\mu\text{m}$ 以上や20 $\mu\text{m}$ 以上のふるい区間でSiO<sub>2</sub>が高品位に濃縮し、12.5 $\mu\text{m}$ 以下のふるい区間では品位を大きく減少させることができ、不純物となるガラスの除去にふるい分けが有効であることがわかった。また、タッピングボール使用の音波ふるいで、ふるい分け時間を変化させた結果、いずれの条件でも希土類蛍光体の品位に大きな違いがなかったものの、ふるい分け時間が合計10分の場合が、最も10 $\mu\text{m}$ 以下のふるい区間の粒子の歩留まりが大きくなった。

ふるい分け時間10分で、5 $\mu\text{m}$ ~12.5 $\mu\text{m}$ のふるいをそれぞれ単独に用いてふるい分け試験を行い、ふるい下産物中の希土類蛍光体の濃縮、ふるい上産物中への白色蛍光体および不純物となるガラスの濃縮・分離を検討した。使用したふるいの目の大きさによって歩留まりの値は大きく異なったものの、いずれのふるい下産物でも希土類蛍光体の濃縮が見られた。しかし、ふるい下産物中のSiO<sub>2</sub>品位を下げ、不純物のガラスを分離することはできたが、ふるい上産物中への白色蛍光体の回収率はSiO<sub>2</sub>の回収率に比べて非常に低く、白色蛍光体をふるい分けによって分離することが困難であることがわかった。

図1に、希土類蛍光体とそれ以外の物質の分離について、ニュートン効率を算出した結果を示す。

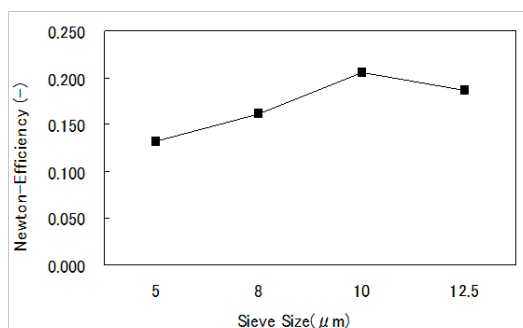


図1 ふるい分け試験のニュートン効率

ニュートン効率( )は、分離装置が理想的な分離を達成できる割合を表す指標で、ふるい下産物中の希土類蛍光体の回収率を $R_{su}(\text{wt}\%)$ 、ふるい上産物中の希土類蛍光体以外の物質の回収率を $R_{so}(\text{wt}\%)$ として、以下の(1)式で算出される。

$$= (R_{su} + R_{so}) / 100 - 1 \quad (1)$$

図1より、ニュートン効率は10 $\mu\text{m}$ のふるいを使用した場合が最も高い0.205であった。

#### 4-6 遠心式風力分級試験

本研究では、さらに遠心式の風力分級機を用いて分級試験を行った。遠心式の風力分級機は粒子に働く遠心力の違いを利用して、粒径大の粗粉(Underflow)と粒径小の微粉(Overflow)への分級を行う。希土類蛍光体の粒径が白色蛍光体や不純物のガラスと比較して小さいことを利用し、遠心式風力分級機を用いて、粒径小の微粉中への希土類蛍光体の濃縮、粒径大の粗粉中への白色蛍光体および不純物のガラスの濃縮・分離を目的とした試験を行い、ふるい分け試験の結果と比較した。供給速度が可変のスクリーフィーダーにより分級機に投入した試料は、分級機によって粗粉と微粉に分離し、粗粉はそのまま、微粉はサイクロンと集塵機を用いて回収した。また、圧縮空気を用いて試料を供給し、分級前の凝集粒子の分散を試みた。

回転速度3000rpmで圧縮空気を使用した場合、ニュートン効率は圧縮空気未使用時の0.285から0.412と上昇しており、圧縮空気の使用により分級の精度が上がるがわかった。ふるい分け試験におけるニュートン効率の最大値は0.205であったので、風力分級試験における分級の精度はふるい分け試験よりもかなり高いことがわかった。しかしながら風力分級では、特に回転速度3000rpm以上でガラス粒子の粉碎が発生し易いと考えられ、分級後の微粉のSiO<sub>2</sub>品位は高く、不純物のガラスの分離には適さないことがわかった。ふるい分け試験の結果も併せて考えると、風力分級前にふるい分け又は1000rpmなどの低回転速度の風力分級で事前にガラスの除去を行うことで、白色蛍光体、ガラスどちらの除去も行え、より希土類蛍光体を高品位に濃縮することが可能と考えられる。

#### 4-7 廃蛍光管の分類

表1に、本研究で実験に用いた廃蛍光管の種類と本数を示す。これらの蛍光管は、実際の蛍光管リサイクル工場より入手した。

蛍光管には、蛍光体として、ハロリン酸カルシウムを用いた白色蛍光管、レアアースを用いた三波長型蛍光管がある。また、発光方式として、点灯管を用いるスタータ形、蛍光管の外部や内部に導電性を持たせ点灯速度を改善したラピッドスタート形がある。さらに、飛散防止用フィルムや昆虫が集まるのを

防ぐためのUV吸収フィルムで覆われた蛍光管がある。しかし、これらのガラス管を覆うフィルムやガラス管内面に塗布された導電性被膜は、蛍光管を切断し、内部の蛍光体の回収やガラスをリサイクルする際の不純物となるため、切断前に、フィルムや導電性の有無を識別する装置の開発が望まれている。

表 1 実験用廃蛍光管の種類と本数

No.	Phosphor Particles	Film	Conductivity	Number of samples
1~30	Three WL	with	with	30
31~37	Three WL	without	with	7
38~45	White			8
46~53	White			8
54~60	Three WL	without	without	7

\*Three WL : Three wavelength

#### 4-8 試作した廃蛍光管自動分別装置の概要

図2に、本研究で試作した廃蛍光管自動分別装置の主要部分の写真を示す。装置の前面にストックされた蛍光管は、傾斜コンベアによって取り込まれ、傾斜途中で設置されたUVランプにより照射されたUV光やテストコイルにより発生したコロナ放電により発光する。その様子をUSBカメラで撮影し、三波長・白色蛍光管の識別及び導電性の有無を識別する。さらに、蛍光管を傾斜コンベアの頂上部分で15mm落下させ、AEセンサヘッドに衝突した際の波形を測定する。その後、それぞれのセンサ信号を解析し、蛍光管の種類を自動識別し、装置後方の3つの箱に回収する。なお、実験の際、蛍光管表面の汚れ等はそのまま残した状態で測定を行った。

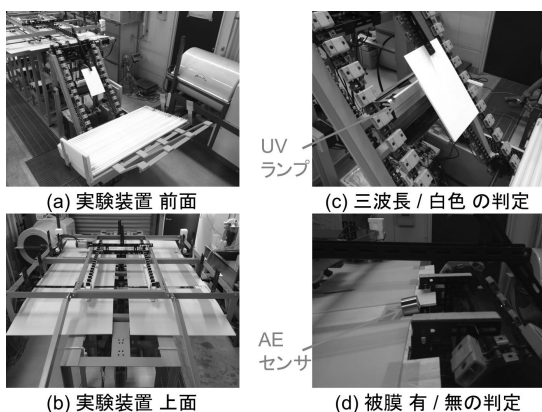


図2 試作した識別装置の主要部分の写真

#### 4-9 各センサを用いた蛍光管の自動識別

図3に、蛍光管のフィルムの有無を識別するためのAEセンサを用いた蛍光管の衝突音測定実験の概要を示す。

本研究では、真鍮製の半円柱を、センサヘッドとしてAEセンサ(NF回路設計ブロック製AE-900s-WS)に取り付け、蛍光管がセンサヘッドに衝突した際のAEセンサの出力電圧を測定した。AEセンサ出力電圧は、まず、

プリアンプ(NF回路設計ブロック製AE-912)により100倍(40dB)に増幅し、バンドパスフィルタ(NF回路設計ブロック製ディスクリミネータAE9922)により、100kHz以下の低周波ノイズ及び500kHz以上の高周波ノイズを低減した。バンドパスフィルタ(BPF)の出力電圧は、サンプル周期0.1 $\mu$ s、分解能16ビットのAD変換ボード(インタフェース製PCI-3255)により、約1.6s間、パソコンに取り込んだ。本研究では、表1のNo.1~60の5種類、60本の蛍光管の衝突音をパソコンに取り込み、時間及び周波数領域で解析し、フィルムに覆われたNo.1~30の蛍光管を識別することを試みた。

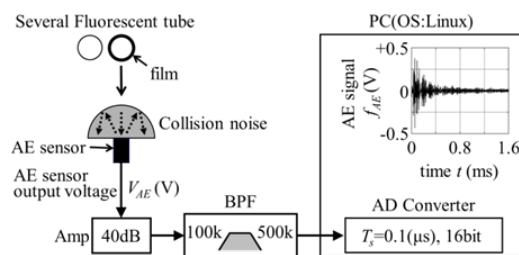


図3 AEセンサを用いた蛍光管衝突音の測定

図4に、測定した蛍光管衝突音の波形の一例を示す。(a)はフィルムで覆われた蛍光管(No.1)、(b)はフィルムで覆われていない蛍光管(No.38)の波形である。両蛍光管の波形ともに、激しく振動するノイズ状の信号が時間とともに減衰した。フィルムありの蛍光管の波形はフィルムなしの波形に比べ、振幅が小さく、この振幅の違いを用いれば、フィルムの有無を識別できるのではと考えた。

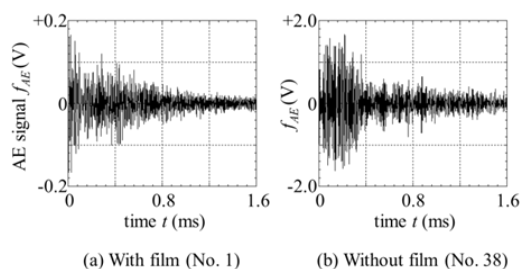


図4 蛍光管衝突音の波形

図5(a)に、フィルムありの蛍光管30本(No.1~30)、(b)に、フィルムなしの蛍光管30本(No.31~60)の振幅を比較した結果を示す。

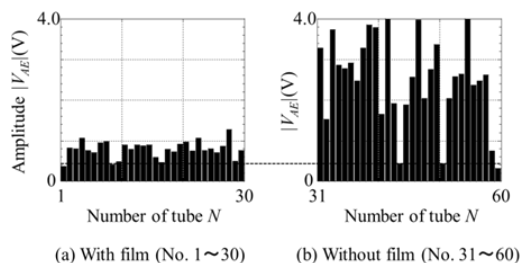


図5 全蛍光管の衝突波形の振幅の比較

ここで、図の横軸は試料の番号、縦軸は振幅を示す。図 5 より、(a)のフィルムありは、(b)のフィルムなしに比べて振幅が小さい傾向はあるが、振幅のみの比較では、全ての蛍光管のフィルムの有無を識別できないことがわかった。次に、離散フーリエ変換を用いて、蛍光管の衝突音の周波数解析を行った。フィルムありの全ての蛍光管が持つ周波数成分の中で、フィルムなしの全ての蛍光管が持たない周波数成分が見つかるか、あるいは、その逆の場合が見つければ、特定の周波数成分の有無を用いて、フィルムの有無を識別できるのではと考えた。しかし、フィルムありの全ての蛍光管(No. 1~30)とフィルムなしの全ての蛍光管(No. 31~60)には、片方にしかない排他的な周波数成分がなく、周波数成分のみの比較では、全ての蛍光管のフィルムの有無を識別できないことがわかった。

センサ情報をもとに選別を行う場合、パターン認識による手法が有効である。本研究では、いくつかの特徴量を変数として計算された判別のための関数の値により、蛍光管衝突波形のパターン識別を行い、フィルムの有無を判別した。なお、特徴量として、時間領域では、衝突波形の振幅について、最大値、絶対値の総和、分散等の 6 変数、周波数領域では、衝突波形を離散フーリエ変換して得られたパワースペクトルについて、最大値、パワースペクトルが最大となる周波数、低周波領域と高周波領域のパワースペクトルの総和の比等の 6 変数を採用した。フィルムありの 30 本(No. 1~30)、フィルムなしの 30 本(No. 31~60)を 6 変数もしくは 12 変数の関数で判別し、各判別法を比較した。時間領域の 6 個の特徴量(a)、周波数領域の 6 個の特徴量(b)、時間と周波数領域両方の合計 12 個の特徴量(c)を用いた結果、(a)は本来フィルムなしの No. 44, 60 がフィルムあり、(b)は本来フィルムなしの No. 32, 52 をフィルムありと誤判別し、判別率は 97.3%となったが、(c)は単独では識別しにくい蛍光管を両領域が補間する形となったためか、判別率を 100%とすることができた。

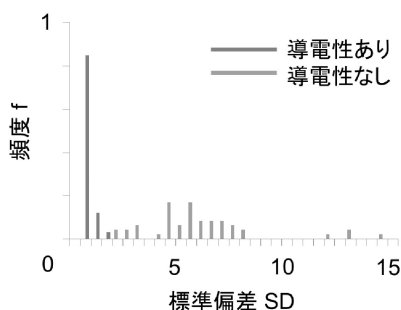


図 6 コロナ放電による導電性の有無の識別

本研究では、テスラコイルにより発生したコロナ放電の側に、導電性を持たない蛍光管を置くと点滅することを見出した。図 6 は、

コロナ放電の側に置かれた導電性のない蛍光管と導電性のある蛍光管を USB カメラで撮影し、撮影した RGB 画像を HSV 画像に変換し、明るさを表す明度(V)の時間変化の分散を比較したものである。図のように、導電性のない蛍光管は点滅するため、明度の分散が大きいことがわかった。この分散の違いを利用すれば、蛍光管の導電性の有無を識別できる。

#### 4-10 風速制御系の改良

本研究では、AE オンラインモニタリング機能付きの風力選別装置に一般化最小分散制御を適用し、廃蛍光管を粉碎した混合物からガラスを回収する際に用いる風力を制御する装置の高精度化を行った。

図 7 に、本研究で用いた風力制御系の概要を示す。この制御系の入力はフロア内のファンに取り付けられたモータの回転数を制御するアンプに対する設定周波数  $f$  [rpm]、制御系の出力は流量センサの出力電圧を A/D 変換器で PC に取り込んだ電圧  $V_{f0}$  [V] である。本研究では、まず、システム同定を用いて、制御系設計に必要な装置の入力から出力までの特性を表現する関数を求めた。

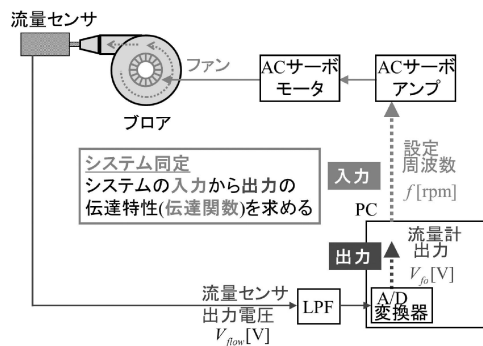


図 7 風速制御系の概要

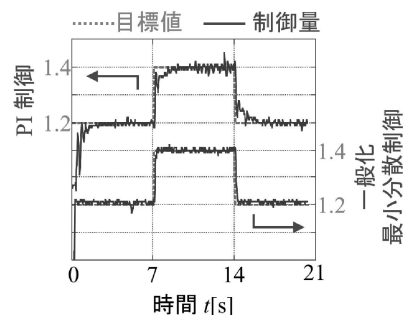


図 8 GMV 制御による風力制御系の改善

図 8 に、従来プロセス制御で良く用いられる比例積分(PI)制御と一般化最小分散(GMV)制御を用いた場合のステップ応答の実験結果を示す。図の上段に PI 制御の出力、下段に GMV 制御の出力を実線で示す。この実験では、図中の破線の目標値は、実験開始後 7 分で 1.2[V]から 1.4[V]に、14 分で 1.4[V]から 1.2[V]にステップ状に変化させた。両制

御の制御量は、ともに目標値の辺りで振動しているが、GMV 制御が PI 制御より分散が小さく、また、GMV 制御が PI 制御よりも立ち上がりが早くなり、性能が向上していることがわかる。

#### 謝辞

本研究は、太屋岡篤憲氏（九州大学大学院工学府地球資源システム工学専攻、社会人博士、北九州工業高等専門学校）、太屋岡恵里子氏（北九州工業高等専門学校）、九州大学大学院工学府地球資源システム工学専攻資源処理・環境修復工学研究室学生の協力を得て実験を進め、成果をまとめたものである。協力頂いた諸氏に感謝申し上げます。

#### 5．主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔学会発表〕(計2件)

(1) Atsunori TAYAOKA, Eriko TAYAOKA, Tsuyoshi HIRAJIMA, Keiko SASAKI, Development of Image Processing System for Air Classification, The 12<sup>th</sup> International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH2013), 2013年11月03日～2013年11月05日, Zhangjiajie (China)

(2) 太屋岡篤憲、太屋岡恵里子、平島剛、笹木圭子、AE センサを用いた廃蛍光管の分類、資源・素材学会 平成 27(2015)年度 春季大会、2015年03月27日～2015年03月29日

#### 6．研究組織

(1)研究代表者

平島剛（九州大学）

研究者番号：00175556