

有価金属回収技術

廃液晶パネルからのインジウム回収処理

Precious Metal Recovery System-Indium Recovery Treatment
from Waste LCD Panel



技術開発本部
新規プロセス室
前 背 戸 智 晴
Tomoharu Maeseto
(工学博士)

廃水中の有価金属回収処理技術、重金属除去処理技術としてセメンテーション¹⁾を利用した排水処理技術の確立を目指し、有価金属回収処理として廃液晶パネル（LCD）からのインジウム回収処理実験をおこなった。室温から40℃までの低温の溶出処理で廃液晶パネルから約90%の高い溶出率でインジウムが溶出可能なことを確認し、インジウムを溶出させた溶出液から90%以上の高いインジウム回収率でインジウムを合金として回収可能なことを確認した。また、回収したIn合金についても90%以上の高いIn含有量であることを確認した。

Precious metal recovery system/heavy metal removal system from wastewater is developing by utilizing cementation technology. Indium recovery experiments from the waste LCD panel have been carrying out as a precious metal recovery application. Concerning the indium recovery application, approximately 90% indium elution ratio has been obtained from an elution test using crashed waste LCD panel at low temperature (between room temperature and 40℃). As a result, 90% or more indium recovery ratio has been obtained. Furthermore, high indium content of 90% or more has been confirmed about those recovery indium alloys by the energy dispersion x-ray spectroscopy.

Key Words :

有 価 金 属
回 収
セメンテーション
インジウム
廃液晶パネル

Precious metal
Recovery
Cementation
Indium
Waste liquid crystal display panel

ま え が き

廃水中の重金属処理は通常は水酸化物や硫化物として沈殿除去し、発生した水酸化物や硫化物は産業廃棄物として処分されている。対象とする金属含有量が高い場合は水酸化物や硫化物の状態で有価物として回収することも可能となるが、その場合は含水率が80%程度と高く、運搬コストが障害となる。水酸化物や硫化物としてではなく合金状態で廃水中の重金属を除去・回収できれば、運搬も容易となり、

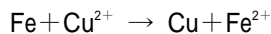
その合金は有価物として回収することが可能となる。近年、ゼロエミッションを目指し廃棄物排出量削減の取組みがおこなわれており、排水処理の分野でも処理・処分より、回収・リサイクルをとまなう排水処理技術を要望するユーザの声が多くきかれる。セメンテーション技術¹⁾自体はスクラップ鉄を利用して古くから銅鋳業で使用されているが、回収される銅には鉄が混入しており純度は低かった。当社ではセメンテーション技術と超音波技術を融合させた新

しい廃水中の有価金属回収技術・重金属除去技術を開発しており、以前に高付加価値な有価金属であるインジウム (In) の回収実験結果と一般的な重金属の代表である銅 (Cu) の除去実験結果について報告した。²⁾

In はフラットパネルディスプレイ (FPD) や太陽電池等で使用される透明導電膜である ITO (Indium Tin Oxide) の原料であり、資源の安定供給のため経済産業省等でリサイクル技術開発³⁾⁴⁾や国家備蓄についての議論などもおこなわれている。使用済み ITO ターゲット材のリサイクルはかなり進んでいるが、今回は近い将来家電リサイクル法の対象となりリサイクルの実用化が望まれている廃液晶パネルからの In 回収実験をおこなった。

1. 技術概要

水溶液中に存在する還元電位が貴な金属イオン (イオン化傾向の小さな金属イオン) は、卑な金属イオン (イオン化傾向の大きな金属イオン) によって還元析出させることが可能で、銅イオン (Cu²⁺) を含む水溶液中に鉄 (Fe) を入れることで下記反応がおこり、水溶液中の Cu²⁺ が Fe により還元され金属銅として析出する。この操作をセメンテーションという。⁵⁾⁶⁾



金属イオンが水溶液中で単純な水和イオンとして存在している時には標準電位から還元の可能性がわかる。表 1 に各種金属イオンの標準還元電位を示す。回収にもちいることが可能な金属粒子としては一般的に流通している鉄、亜鉛 (Zn)、アルミニウム (Al) 粒子がある。表 1 より水溶液中の金属イオンが Cu であれば Fe, Zn, Al のいずれでも還元が可能

であること、In であれば Zn もしくは Al で還元が可能であることが予想できる。In を Al 粒子をもちいて回収する場合の模式図を図 1 に示す。Al が Al³⁺ イオンとなって溶液中に溶け出し、溶液中の In イオン (In³⁺) が Al が放出した電子を受取って In 金属に還元されて Al 表面に析出する。In が析出した Al 粒子を超音波処理することで析出した In を剥離させる。剥離した In はリアクタを通過する上向流によりリアクタから持ち出され、後段のフィルタで回収される。本技術の特長はこのように Al 粒子表面に析出した In 金属を高純度の合金の形で回収できることにある。

表 1 各種金属イオンの標準還元電位

Electrode system	E° /V
Mg ²⁺ + 2e = Mg	-2.37
Al ³⁺ + 3e = Al	-1.66
Zn ²⁺ + 2e = Zn	-0.76
Fe ²⁺ + 2e = Fe	-0.44
Cd ²⁺ + 2e = Cd	-0.40
In ³⁺ + 3e = In	-0.34
Co ²⁺ + 2e = Co	-0.28
Ni ²⁺ + 2e = Ni	-0.25
Sn ²⁺ + 2e = Sn	-0.14
Pb ²⁺ + 2e = Pb	-0.13
(2H ⁺ + 2e = H ₂)	(0.0)
Cu ²⁺ + 2e = Cu	+0.34
Ag ⁺ + e = Ag	+0.80
Pd ²⁺ + 2e = Pd	+0.92
Pt ²⁺ + 2e = Pt	+1.2
Au ³⁺ + 3e = Au	+1.45

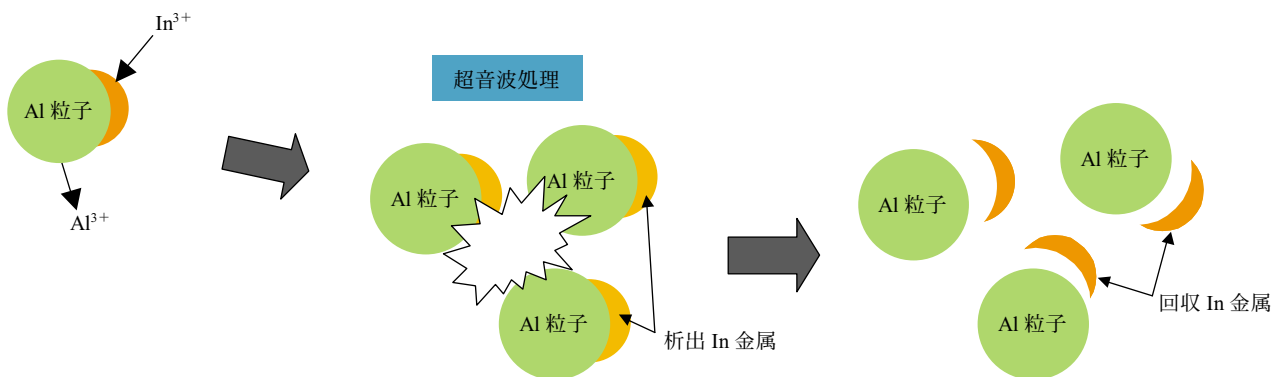


図 1 セメンテーション法での有価金属析出、分離原理模式図



図2 循環型処理実験装置外観写真

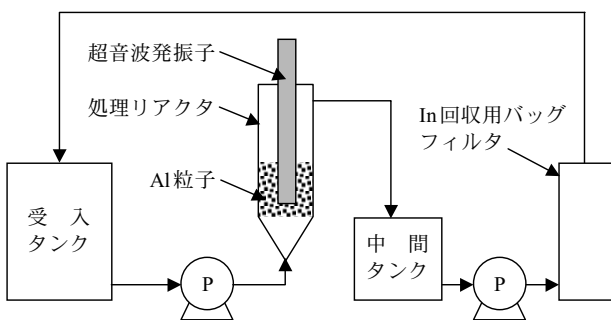


図3 循環型処理実験装置の処理フロー模式図

2. 実験装置

図2に循環型処理実験装置の外観写真を、図3にその処理フロー模式図を、図4にパイロット実験装置外観写真を示す。循環型処理実験装置はバッチ処理であり、最大40 Lの処理が可能、パイロット実験装置は連続処理も可能であり最大処理流量は15 m³/hである。

3. 廃液晶パネルからの In 回収処理

3.1 実験方法

3.1.1 廃液晶パネルからの In 溶出処理

廃液晶パネルからの In 溶出処理は図5のような循環型溶出処理実験装置を使用しておこなった。微細に破碎された廃液晶パネルを樹脂フィルタ内に入れ、それを内挿容器内で保持している。内挿容器底部はメッシュ状になっており廃液晶パネル層を通過した溶出液は底部から排出される。溶出装置内に貯まっている溶出液はポンプで上部から廃液晶パネル

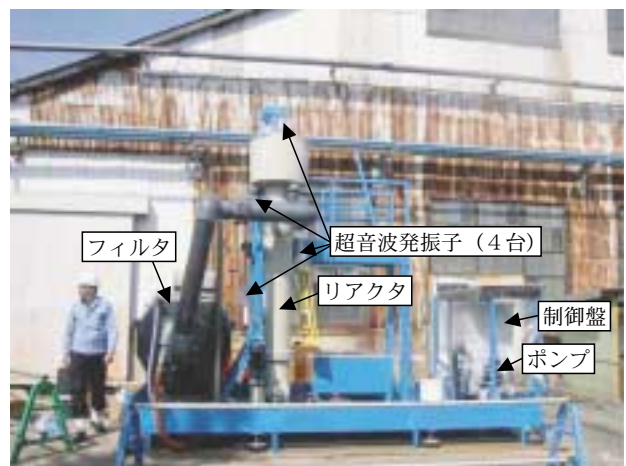


図4 パイロット実験装置外観写真

を保持している内挿容器上部へ送られる。内挿容器上部には溶出液を廃液晶パネル層に均等に行きわたるように分散盤を設けている。この循環処理を継続することで廃液晶パネルから溶出液へ In を溶出させた。溶出液としては塩酸水溶液とシュウ酸水溶液を使用した。

3.1.2 In 回収処理

循環型処理実験装置を使用して図3の処理フロー模式図にあるように、In を溶出させた溶出液をポンプで AI 粒子が充填されているリアクタへ上向流で送り、設定した条件下で超音波を印加して析出した In を剥離させ、上向流によりリアクタ外へ排出された In をフィルタ部で回収した。循環処理をおこなうことで被処理液中の In 濃度を低減させた。

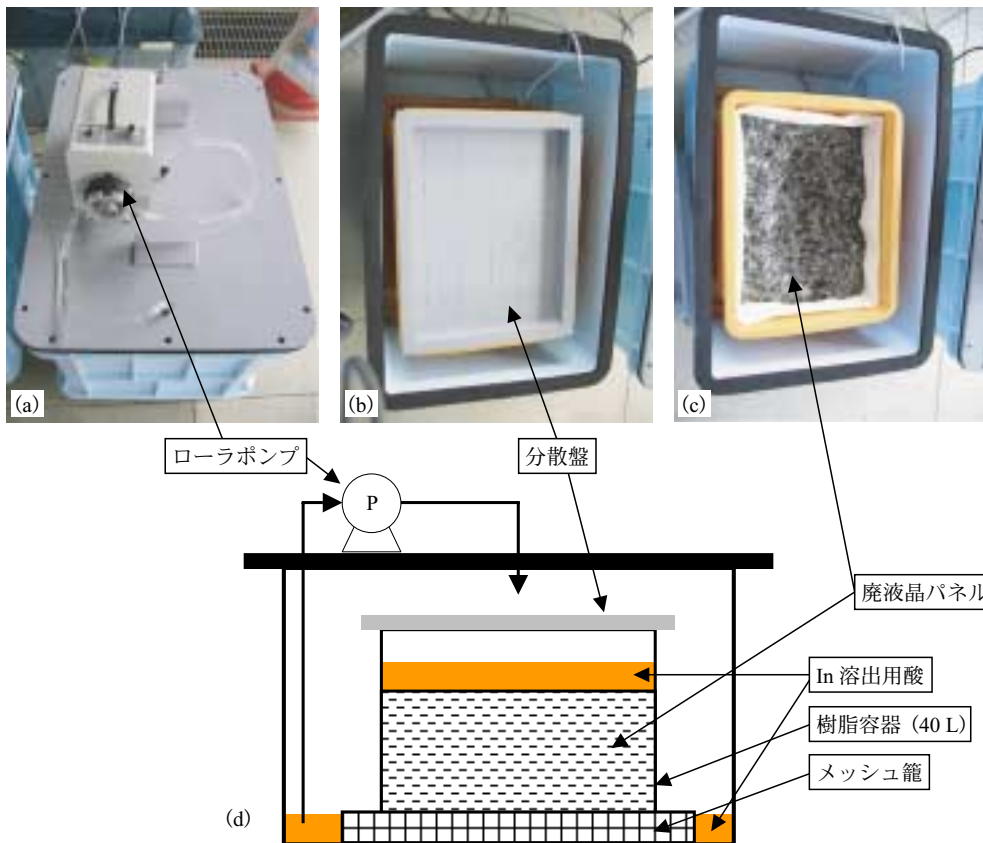


図5 廃液晶パネルからのIn溶出処理実験装置
 (a) In溶出処理実験装置全体写真
 (b) In溶出処理実験装置内部 分散盤取付状態
 (c) In溶出処理実験装置内部 廃LCD設置状態
 (d) In溶出処理実験装置断面模式図

表2 廃液晶パネルからのIn溶出処理実験条件

使用廃LCD量	25 kg
使用廃LCD種類	粉碎済廃液晶パネル（篩い分け無し，3～5 mm，3 mm以下）
使用酸量	20 L
使用酸種類	塩酸水溶液（0.5%および1%），シュウ酸水溶液（5%）
溶出温度	室温，30℃，40℃
溶出時間	27～58時間

3.1.3 除去率と回収率

循環処理実験装置をもちいたIn回収処理では，適切な処理時間ごとにサンプリングをおこないIn濃度を測定した。In濃度が低減した量が，Inが還元されて被処理液中から除去された量となる。フィルタで還元されたIn合金を回収しているものの，本実験では処理量が少なく回収したIn合金量から回収率を算出することが困難であったため，被処理液中から除去された量をIn回収率とした。

3.2 実験結果

3.2.1 廃液晶パネルからのIn溶出実験結果

廃液晶パネルからのIn溶出処理実験条件を表2に示す。

廃液晶パネルサイズの影響については40 mm×50 mmといった比較的大きな破片を含む未篩い分け品，3 mm以下に篩い分けたもの，3～5 mmに篩い分けたものの3種類，溶出温度の影響については室温，30℃，40℃の3種類，溶出液については塩酸水溶液とシュウ酸水溶液の2種類で実験をおこなった。

3.2.1.1 塩酸水溶液によるIn溶出実験結果

塩酸水溶液を溶出液として使用した実験結果を図6に示す。実験結果より，溶出温度を30℃以上とし，篩い分けをおこなって3 mm以下とすることで，20時間前後でほぼInの溶出が終了することがわかった。篩い分けをおこなわない場合や3 mm以下でも室温の場合は，溶出時間として50時間程度必要と考

えられる。また、3～5 mm の場合でも20時間程度でほぼ In の溶出が終了すると思われる。一方で、廃液晶パネルのガラスリサイクルの観点から後述する Al の溶出を十分におこなう必要があるならば、さらに長時間の溶出処理をおこなう必要性がある。

3. 2. 1. 2 シュウ酸水溶液による In 溶出実験結果

シュウ酸水溶液を溶出液として使用した実験結果を図7に示す。シュウ酸水溶液の場合、溶出時間とともに In 濃度が減少することがわかった。一度溶解した In が元の ITO に戻ることはないため、何らかの固形分として再度廃液晶パネル層に残留したものと考えられる。文献等の調査結果から、シュウ酸を使用した場合、非晶質 ITO 中の結晶性酸化インジウム (In_2O_3) は溶解せず不溶性の SS 分となることがわかった。⁷⁾ ただし、溶出時間とともに In 濃度が減少し続けていることから、以下の2つの理由が原因と推定した。

- 1) 非晶質 ITO 中の結晶性の In_2O_3 が不溶性の SS 分となり、循環処理をおこなうことで廃液晶パネ

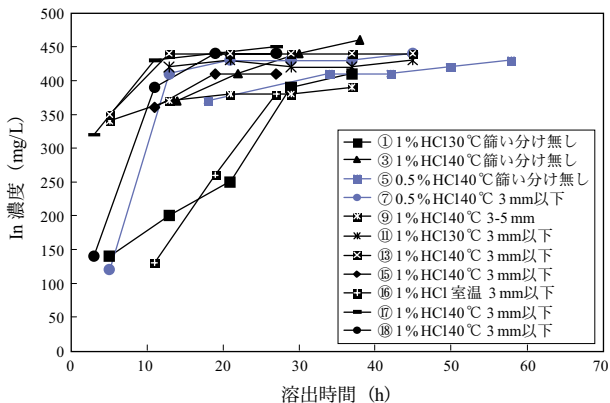


図6 破碎された廃液晶パネルからの塩酸水溶液をもちいた In 溶出実験結果

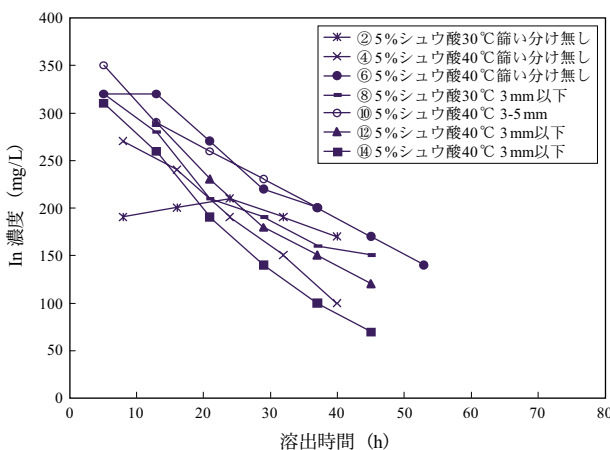


図7 破碎された廃液晶パネルからのシュウ酸水溶液をもちいた In 溶出実験結果

ルに付着して廃液晶パネル層中に残留する。

- 2) 溶解したイオン状の In については、シュウ酸の水に対する溶解度が10%程度と小さいことから、循環処理をおこなう中で容器壁などへ飛散し、水分が蒸発したものがシュウ酸インジウムの固体となって溶出処理容器内に残留する。

上記推定のように不溶性の酸化インジウムが廃液晶パネル層中に残留するのであれば、ガラスへ吸着し難いように添加物が加えられている市販のシュウ酸エッチング液を In 溶出処理に利用することで、溶出時間とともに生じる In 濃度低下を防止できる可能性がある。また、その利用で不溶性の酸化インジウムが廃液晶パネル層中に残留しないのであれば、In 溶出処理の途中にフィルタを設置し、酸化インジウムの固形物として回収することが可能となる。

3. 2. 1. 3 廃液晶パネルからの In 溶出率

廃液晶パネルからの In 溶出率を算出するため、処理前の廃液晶パネル中の In 濃度、溶出処理後の廃液晶パネル中の In 濃度、および、溶出液中の In 濃度をもちい、処理前の廃液晶パネル中の In 量、溶出処理後の廃液晶パネル中の In 量、および、溶出液中の In 量を求め、それらから In 溶出率を求めた。その結果を表3に示す。

表3中の3 mm 以下未処理廃液晶パネルの欄Ⅲの8750 mg を廃液晶パネル25 kg に含まれる In 量とした。物質収支を考えた場合、溶出処理後の廃液晶パネル中の In 量 (表3のⅢ) と溶出処理後の廃液中の In 量 (表3のⅥ) の合計が未処理廃液晶パネル中の In 含有量と等しくなるはずであり、(Ⅲ+Ⅵ)/8750が1に近いほど物質収支の信頼性があることになる。今回は塩酸溶出液、シュウ酸水溶液のいずれにおいても0.92～1.08と信頼性あるデータがえられたと考えている。

塩酸水溶液の場合は、溶出液中の In 量ベース (Ⅷ) で89～105%，処理後の廃液晶パネル残留 In 量ベース (Ⅸ) で97%と良好な溶出率がえられ、塩酸水溶液を溶出液に使用することで安定して、高い溶出率がえられることがわかった。シュウ酸水溶液の場合は物質収支の信頼性があることから、推定どおり一度溶出した In が再度廃液晶パネル中に残留していると考えられる。

今回の結果より、塩酸水溶液を溶出液として使用し、溶出温度を30℃以上、破碎廃液晶パネルサイズを3 mm 以下とすることで20時間前後の溶出時間で廃液晶パネルより In をほぼ溶出できることがわかった。

表3 廃液晶パネルからのIn溶出処理におけるIn溶出率

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	廃LCD中のIn濃度	廃LCD量	廃LCD中のIn量	溶出液中のIn濃度	溶出液量	溶出液中のIn量	(III+VI)/8750 mg	In溶出率(VI/8750)溶出液中Inベース	In溶出率(8750-III)/8750)廃液晶パネル残留Inベース
3 mm 以下未処理廃液晶パネル	350 mg/kg	25 kg	8 750 mg	—	—	—	—	—	—
③ 1% HCl	10 mg/kg	25 kg	250 mg	460 mg/L	20 L	9 200 mg	1.08	105 %	97 %
⑨ 1% HCl	10 mg/kg	25 kg	250 mg	390 mg/L	20 L	7 800 mg	0.92	89 %	97 %
⑪ 1% HCl	10 mg/kg	25 kg	250 mg	430 mg/L	20 L	8 600 mg	1.01	98 %	97 %
⑩ 5% シュウ酸	180 mg/kg	25 kg	4 500 mg	200 mg/L	20 L	4 000 mg	0.97	46 %	49 %
⑫ 5% シュウ酸	240 mg/kg	25 kg	6 000 mg	120 mg/L	20 L	2 400 mg	0.96	27 %	31 %

註：表中のIIIとVIを合計した (III+VI) = 8 750 mg となるはずで、VIIは物質収支の確かさを意味する。

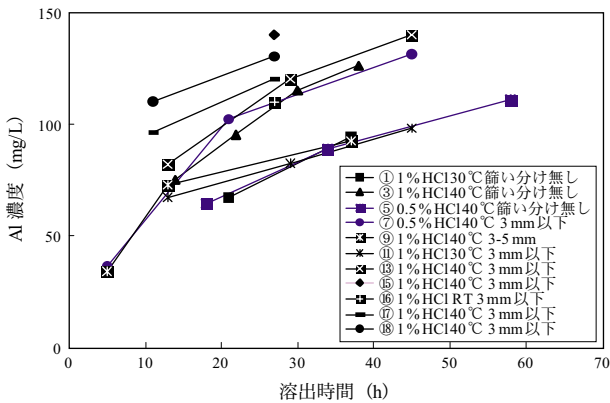


図8 破砕された廃液晶パネルからの塩酸水溶液をもちいた場合のAl溶出結果

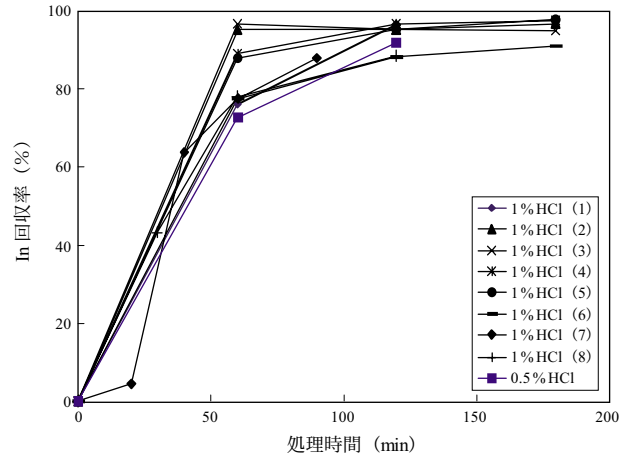


図9 塩酸水溶液からのIn回収実験結果

表4 In回収物のEDSによる成分分析結果

成分 (%)	HCl (1)	HCl (2)	HCl (3)	HCl (4)	HCl (5)	HCl (6)	HCl (7)	HCl (8)
In	95	93	93	92	92	97	99	98
Sn	—	1	1	2	2	—	—	—
Al	2	3	3	4	3	2	1	1
他 (Fe, Ni 等)	3	3	3	2	3	1	—	1

3. 2. 1. 4 廃液晶パネルからのAl溶出結果

塩酸水溶液を溶出液としてもちいた場合の、Alの溶出結果を図8に示す。Alについても時間とともに溶出率が増加するが、こちらは時間とともに徐々に増加を続けることがわかった。In溶出後のガラスのリサイクルにおいて残留するAlが不純物として問題となるのであれば、溶出条件を見直してAlの溶出率を向上させる必要がある。

3. 2. 2 廃液晶パネルIn溶出液からのIn回収実験結果

廃液晶パネルから塩酸水溶液をもちいてInを溶出

させた溶出液からのIn回収実験結果を図9に示す。

In回収率としては88~99%の値がえられ、平均値で93%の値がえられた。処理時間を3時間とすることで90%以上のIn回収率は達成可能と考えられる。

3. 2. 3 In回収物の分析結果

In回収物のエネルギー分散型蛍光X線分析(EDS)による分析結果を表4に示す。いずれも90%以上の高いIn含有量がえられた。

むすび

廃水中の有価金属回収処理技術、重金属除去処理

技術としてセメンテーションを利用した排水処理技術の確立を目指し、有価金属回収処理として廃液晶パネルからのIn回収処理実験をおこなった。

① 塩酸水溶液をIn溶出液として使用し、溶出温度を30℃以上とし、破碎された廃液晶パネルサイズを3mm以下とすることで、20時間前後の溶出時間で廃液晶パネルからInをほぼ溶出できることがわかった。

② シュウ酸水溶液の場合、溶出時間とともにIn濃度が減少することがわかった。

その原因として以下の2点が考えられる；

1) 非晶質ITO中の結晶性の In_2O_3 が不溶性のSS分となり、循環処理をおこなうことで徐々に廃液晶パネルに付着して廃液晶パネル層中に残留する。

2) 溶解したイオン状のInについてはシュウ酸の水への溶解度が10%程度と小さいことから、循環処理をおこなう中で容器壁などへ飛散し、水分が蒸発することでシュウ酸インジウムの固体となり残留する。

③ In溶出液からのIn回収物の分析結果はいずれも90%以上の高いIn含有量であった。

資源の安定供給のためリサイクルが求められているInについては廃液晶パネルからのIn回収とFPD工場のエッチング廃液からのIn回収の実用化に向けて開発を進めており、まず国内での実用化をおこなった後に、韓国、台湾、中国といったFPD工場のある近隣諸国への展開を図りたい。

[参考文献]

- 1) 柴田準次：資源と素材，Vol.113，No.12（1997），p.948-951
- 2) 前背戸智晴，島田光重：神鋼環境ソリューション技報，Vol.3，No.1（2006），p.2-7
- 3) 上和野ら：月刊ディスプレイ，Vol.8，No.8（2002），p.83-93
- 4) 西田秀来：月刊ディスプレイ，Vol.8，No.4（2002），p.36-46
- 5) Biswas, A. K., Devenport, W. G.: Pergamon Press, p.272-278（1976）
- 6) 江口元徳，矢沢彬：湿式製錬と廃水処理，p.214-218（1975），共立出版
- 7) 石川典夫：電子材料，5月号別冊（2006），p.79-81