

廃電化製品中の液晶パネルからのインジウムの回収技術

富田 恵一, 若杉 郷臣, 高橋 徹, 長野 伸泰

Recovery of Indium from Liquid Crystal Panel in Waste of Electrical Appliances

Keiichi TOMITA, Motoomi WAKASUGI,
Touru TAKAHASHI, Nobuhiro NAGANO

抄 録

廃棄された液晶パネルから、粗酸化インジウムの回収プロセスを構築することを目的として、仮焼、酸浸出、沈殿分離および焙焼の各処理について検討を行った。その結果、液晶をモールドしている樹脂等の有機物は500℃仮焼により分解可能であることが分かった。また、仮焼後の液晶パネル中のインジウムは6 mol/L以上の塩酸による処理で十分な浸出が可能であることが分かった。塩酸浸出したインジウムをアンモニア水で中和し、pH 7にすることにより90%以上の回収率で沈殿回収された。含有する主な不純物は、りんおよび透明電極成分のわずであり、その他の元素はほとんど含有しないことが分かった。沈殿物を焙焼して得られた粗酸化インジウムは、原料の液晶パネルに対し重量比で1/1300になり、保管や輸送に有利な量に濃縮できることが分かった。

キーワード：インジウム, 液晶パネル, 回収, 廃棄物, 小型家電, レアメタル, 都市鉱山

1. はじめに

薄型テレビ、携帯電話等の廃電化製品の電子基板、電池、液晶パネルには金、パラジウム、ニッケル、インジウム、タングステン、コバルトなどの貴金属やレアメタルが含まれており、今までに生産された電化製品に含有するレアメタル等の総量は世界の流通量の相当量に達することから、集荷された廃電化製品は、近年、「都市鉱山」と称され注目されている¹⁻¹²⁾。我が国では、これらの資源のほとんどを輸入に頼っている⁸⁻¹²⁾が、これら輸出国の経済発展に伴う国際価格の高騰や自国優先による輸出規制などから、資源の安定確保が極めて難しくなっており、「都市鉱山」に対する期待が急速に高まっている。

一方、北海道には蛍光管、電池、携帯電話、薄型テレビなどを集荷している企業が数社あるが、非鉄金属の精錬所が道内に無いこともあり、廃棄物からの有価金属の回収は進んでおらず、現在、単に保管されているか、道外の精錬所に輸送しているのが現状である。その中で、近年伸長している薄型テレビは家電リサイクル法のリサイクル品目に指定され、今後液晶パネル排出量の急増が想定されている。現在、液晶パネル製造工場におけるターゲットからのインジウム回収^{12,13)}

は実施されているのに対し、製品中の液晶パネルの透明電極に含まれるインジウムなどの回収は実施されておらず、いくつかの検討例¹⁴⁻¹⁶⁾があるにとどまっている。このような背景から、廃電化製品中の液晶パネルからのインジウムの湿式回収について検討を行った。

2. 実験

2.1 試料

一般家庭から廃棄された専用ワープロ（A社製1991年製、B社製製造年不明、C社製製造年不明の3種類）を解体し、そこから取りだした液晶パネルを以下の試験に供した。

2.2 試薬

各種浸出処理には、硝酸は関東化学製電子工業用ELグレードを用い、塩酸、硫酸、アンモニア水および水酸化ナトリウムは関東化学製特級を使用した。湿式分析用には、硝酸は関東化学製電子工業用ELグレードを用い、塩酸、ふっ化水素酸、過塩素酸は関東化学製原子吸光分析用を使用した。また、各元素分析用金属標準溶液として、SPEX製assurance標準溶液（各1000mg/L）を希釈して用いた。分析用の純水はヤマト科学製Autostill WA710型蒸留イオン交換水を用い、試薬調製用には純水をELGA-オルガノ製超純水製造装置PURELAB ultra Analyticで精製した超純水を使用した。

事業名：経常研究

課題名：廃電化製品からの有価金属の回収技術に関する研究
（平成21～22年度）

2.3 装置および器具

各種試料の仮焼および焙焼にはADVANTEC FUM332PA型マッフル炉およびモトヤマ製SUPER-C SC-2025H型マッフル炉を用いた。インジウムの浸出処理には、浸出容器にアズワン製アイボーイ広口瓶100mLを、振とうには、ヤマト科学製シェーカーSA-31型を用いた。沈殿生成のための攪拌には井内盛栄堂製デジタルホットプレートスターラーDP-2Lに攪拌子としてPTFE攪拌子（35mm×5mmφ）を使用した。pH測定には電気化学計器（株）製のpH/イオンメータMODEL IOL-50に6157-0.65W型ガラス複合電極を装着して用いた。

各金属分析には以下の機器を使用した。ICP発光分光分析法は島津製作所製ICP発光分光分析装置ICPS-8100を用いた（以下ICP-AESと記載）。各試料の概略組成（半定量値）はリガク製ZSX Primus II型蛍光X線分析装置を用い、ファンダメンタルパラメーター法（FP法）により求めた（以下XRFと記載）。

顕微鏡観察および電子線微小部分分析では、走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型特性X線分析装置として日本電子製走査型電子顕微鏡JSM-5800LV及びオックスフォードインストルメント製高速エネルギー分散型X線分析アナライザLink ISIS 300または日本電子製走査型電子顕微鏡JSM-6610LA/JED-2300/DrySD検出器を用いた。化学形態の推定では粉末X線回折装置としてリガク製ULTIMA IVを用いた。各機器分析における測定は通常の一般的な条件で行った。

各種溶液の濾過には東洋濾紙製No.5A濾紙を使用した。得られた沈殿の焙焼にはニッカト製磁性坩堝B0型を用いた。その他の器具類で特に記載のないものは原則としてパイレックスガラス製を用いた。

2.4 仮焼条件の検討

液晶パネルからインジウムを湿式回収する場合、効率を向上させるためには透明電極である（Indium-tin-oxide）層（以下ITO層）が浸出液と十分に接触する必要がある。しかし、液晶パネルは、内面に透明電極を形成した二枚のガラス基板の間に配向層や液晶層などが挟み込まれており、構造維持と液晶漏れがないようにエポキシ樹脂等で厳重にモールドされている構造^{17,18)}のため、破砕等のみでITO層を完全に露出させることは困難であると考えられる。このことから、樹脂などの有機物を分解し、透明電極を露出させるための仮焼条件について検討した。

A社製ワープロの液晶パネルをダイヤモンドカッターにより切断し、温度（400℃～550℃、6h）及び処理時間（500℃、1～24h）を変化させて、仮焼を行い、最適な有機物等の分解の条件を検討した。なお、急加熱による有機物の自然を避けるため、目的温度まで2hで昇温させた。

2.5 浸出条件の検討

炭化物を極力含まないように仮焼（処理条件：600℃、6h）したB社製ワープロの液晶パネルをアルミナ製乳鉢で軽く粗砕し、SEM/EDSによりITO相を確認した。その一部をアルミナ製乳鉢で微粉碎後XRFにより組成の半定量値を測定した。浸出の検討には、ガラス基板厚さ（約0.7mm厚）より粒径が小さい微粉はガラス内部のみによるITO面を含まない粒子ができる可能性があることから、粗砕した残りをSUS製篩目開き0.6mmで分級し、篩上試料を浸出試験に使用した。すなわち、粗粉碎試料を2.0gずつ100mL広口瓶にとり、それぞれに王水、塩酸（1から12mol/L）、硝酸（6.5および13mol/L）、硫酸（1および9mol/L）、アンモニア水を20mL加え、ふたをした後、振とう幅5cm、振とう速度200rpm、常温で1h浸出させ、5種A濾紙110mmで濾過し濾液を50mLメスフラスコで定容後、ICP-AESによりインジウムを定量した。なお、王水処理は振とうすると発泡し王水が分解し濃度に変化する恐れがあり、また、圧力が高くなるなど操作上も危険なため、12h静置による浸出とした。さらに、王水処理の試料に関して、処理後のガラス基板をSEM/EDSで観察するとともに、ふっ化水素酸等により湿式分解後インジウムをICP-AESにより定量し、含有するインジウムの総量を推定した。

さらに、6mol/L塩酸を用い、浸出時間を1hから24hまで変化させ、同様に浸出試験を行い、浸出率に対する浸出時間の影響について検討した。

2.6 沈殿回収条件の検討

浸出したインジウムを水酸化物として沈殿回収する検討を行った。すなわち、C社製ワープロ液晶パネルを500℃、6hで仮焼し、粗砕後全量140.82gを濃塩酸300mLで振とう幅5cm、振とう速度200rpmで浸出させ、5種A濾紙110mmで濾過し濾液を500mLメスフラスコで定容し、浸出液を作製した。なお、この処理での仮焼液晶パネルからの浸出率を確認するため、浸出後の液晶パネルをふっ化水素酸等により湿式分解しインジウムをICP-AESにより定量し、浸出率を算出した。この浸出液を50mLとり、アンモニア水または水酸化ナトリウムを加え、所定のpHにした。その後、5種A濾紙110mmで濾過し、濾液に酸を加えて500mLに定容後、ICP-AESにより各種元素を定量して、この分析結果と浸出液に含まれる各元素濃度から回収率を計算した。

2.7 酸化インジウムとしての回収

沈殿回収試験で得られた粗水酸化インジウムを550℃で6h焙焼し酸化物¹⁹⁾にし、SEM/EDSにより組成を確認、XRDにより含まれる化合物を推定した。なお、XRD測定は試料が微量のため、試料ホルダーにけい素無反射板を用いた。その後、再度、塩酸および硝酸の混酸に溶解後、ICP-AESにより定量して、純度等を評価した。

3. 結果および考察

3.1 仮焼条件の検討

図1に処理後の液晶パネルの写真を示す。450℃以下の処理温度が低い場合は、パネルに使用されている配向層や液晶等が十分分解せず、2枚のガラス基板が有機物により固着している。500℃で6h以上では有機物は十分炭化分解している。また、550℃では有機物の炭化は十分だが高温によりガラス基板が軟化し変形が見られた。また、500℃で処理時間を変えたところ、3hでは炭化が不十分であった。また、6h以上では十分炭化分解が進行しており、ガラスの変形はほとんど見られなかった。以上の検討結果と処理コストを考えると、ITO層を露出させるための仮焼処理条件は500℃、6hが最適であることが分かった。

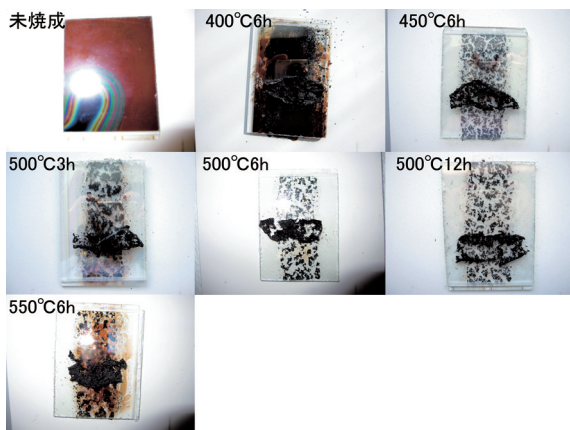


図1 仮焼後の液晶パネル

3.2 浸出条件の検討

図2に液晶パネル仮焼物のSEM像を示す。これより、ガラス基板に極薄いITO層が塗られており、各素子を電氣的に分離させている細い線状の絶縁部分も確認できる。ITO面は非常に薄く、ガラス基板の片面（内側）にしか見られないことから、インジウムの湿式回収にはITO面を露出させることが不可欠であることが確認できた。また、実験に使用した液晶パネル仮焼物のXRFによる半定量値（酸化物換算）を表1に示す。これより、酸化インジウムは液晶パネルのガラス基板全体中では0.1%以下であり、濃度が低いことが分かった。

図3に各種浸出液での濃度におけるインジウム浸出試験結果を示す。王水による12h浸出処理後の基板にはSEM/EDSによりITO層が全く検出されないことを確認した。さらに、浸出後のガラス基板には、湿式分解後の定量によりインジウムがほとんど残存していない（残存率0.2%）ことも確認できた。この時のインジウム含有量（浸出液濃度に換算してIn:52.7mg/L）を100%として各浸出液での浸出率を計算した。これより、硝酸、硫酸およびアンモニア水ではインジウムは

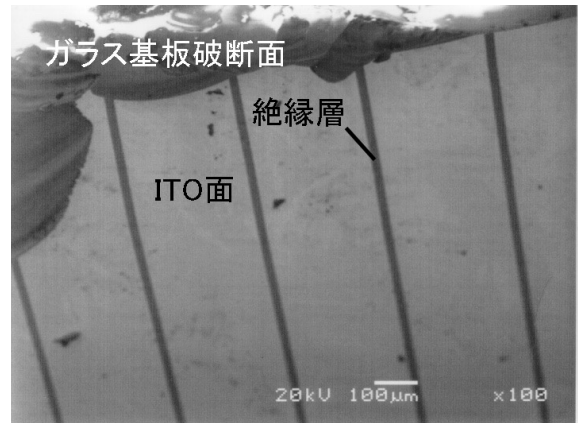


図2 仮焼後の液晶パネルの走査型電子顕微鏡写真

表1 仮焼後の液晶パネルの半定量組成

元素	%
SiO ₂	66
Na ₂ O	13
CaO	10
CO ₂	5.0
MgO	3.6
Al ₂ O ₃	1.9
K ₂ O	0.95
SO ₃	0.20
Fe ₂ O ₃	0.12
In ₂ O ₃	0.06
TiO ₂	0.05
Cl	0.04
P ₂ O ₅	0.02
SrO	0.01
ZrO ₂	<0.01
MnO	<0.01
Rb ₂ O	<0.01

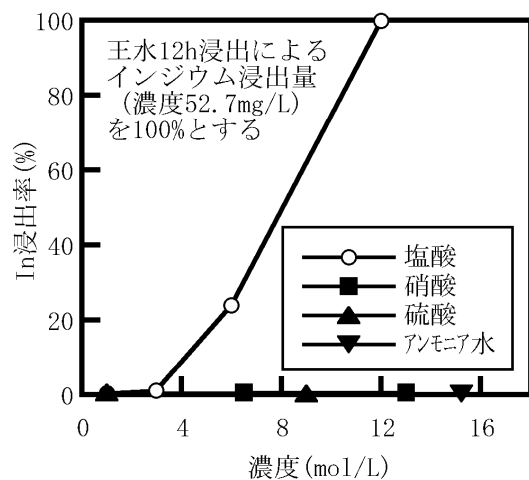


図3 インジウム浸出率に対する各種浸出液濃度の影響（1h振とう）

浸出されないことが分かった。それに対し、塩酸は6 mol/L以上ではインジウムが浸出され、12mol/Lでは99%以上の浸出率が得られた。インジウムは硝酸塩も硫酸塩も溶解度が十分高い²⁰⁾にもかかわらず、ほとんど浸出されないのは、共存成分であるすす酸化物が塩酸以外の酸には溶解しにくいことから、ITOも同様の溶出特性を有している可能性が考えられる。一方、塩酸は、硝酸および硫酸などのオキソ酸と異なり、塩化物イオンによる錯形成能力を有しており、インジウムはヘキサクロロ錯体として溶解が促進されている^{21,22)}と考えられるが、詳細は不明である。

次に、図4に6 mol/L塩酸を用いて浸出時間を変化させた浸出試験結果を示す。この結果より、6 mol/L塩酸の場合には十分な浸出には6 h必要であることが分かった。これらの結果から、腐食性の高い塩化水素ガスが発生しやすい濃塩酸を取り扱える装置が可能ならば処理時間を短縮でき、6 mol/Lでは処理時間が必要となるが塩化水素ガスの揮発が抑えられるなど、実際の回収処理プラントでは設備コストや労働環境などを考慮してプロセスを設計することが可能である。

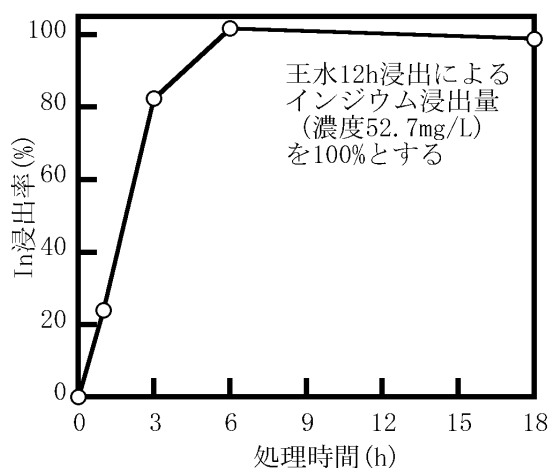


図4 インジウム浸出率に対する浸出時間の影響 (6 mol/L塩酸浸出)

3.3 沈殿回収条件の検討

実験に使用した浸出液の組成を表2に示す。この時のインジウムの浸出率は99.2%で、この固液比条件(140.82g:300mL)においても完全な浸出が達成されていることが分かった。また、浸出液のインジウム:すすの比は11程度であり、一般的なITO組成¹⁷⁾と一致している。このデータからもITO相が完全に浸出していることが示唆される。

図5にアンモニア水を用いて行った中和処理後のpHと回収率との関係を示す。インジウムは、pH6において回収率が90%を超えるが、pH8以上では急激に低下することが分かった。すすは、pH7以下では回収率が高くほぼ100%だが、pH8以上ではインジウムと同様に回収率が急激に低下する。

しかしながら、中和剤に水酸化ナトリウムを用いてpH9.0とした場合はインジウムの回収率は99.9%となった。また、他の共存元素は、けい素がpH7で40%程度沈殿に回収されてしまうことが分かったが、ほう素やアルカリ、アルカリ土類元素、重金属はいずれのpHでも回収率は20%以下と低く、回収された水酸化インジウム沈殿に混入しにくいことが分かった。それに対し、りんは、pH5~pH7では大部分が沈殿に混入することが分かった。pH8以上では主に試薬からと考えられる汚染により、溶液に残存するりん濃度が実験前の濃度を上回っており、回収率が得られなかった。

表2 液晶パネルから得られた浸出液の組成

元素	mg/L
In	144
B	77
Na	15
Zn	14
Sn	12.6
Cu	5.0
Co	2.2
P	2.3
Si	1.5
S	0.9
Mg	0.50
Ni	0.49
Ba	0.28
Fe	0.094
Mn	0.012

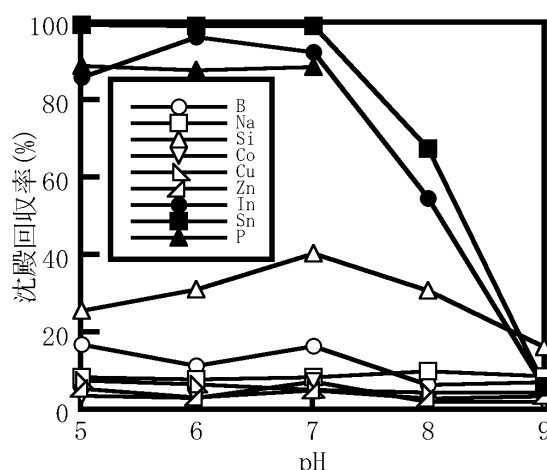


図5 各種金属の沈殿回収に対するpHの影響

インジウムおよびすすは両性金属^{19,22)}として知られており、強アルカリ性では溶解し、回収困難と考えられるのに対し、アンモニア水による中和では、強アルカリ性にならないこと

から沈殿回収率が高いと予想されるが、実際にはpHが8程度の弱いアルカリ性でも沈殿生成が阻害されている。この時、浸出に使用した非常に濃い塩酸を中和するのに、中和後の溶液には7.5mol/Lを超える極めて濃度の高いアンモニアが存在している。このため、インジウムアンミン錯体の形成が起こって沈殿生成が阻害されていると推定されるが、インジウムとアンモニアの錯形成に関する検討²²⁾はあまり行われていないことから詳細は不明である。また、インジウムとすずはアンモニア水による沈殿回収時はほぼ同じ挙動を示したことから、水酸化インジウムとすずの沈殿分離はできなかった。

一方、水酸化ナトリウムによる中和では、中和剤としてはアンモニア水に比較して安価であるが、強塩基のため沈殿生成時の適切なpHコントロールが困難で、pHが上がりすぎると容易に再溶解してしまう恐れがあり、また、得られた沈殿にはナトリウムが不純物として混入する可能性が高いことから、実際の工程では使用は難しいと考えられる。

3.4 酸化インジウムとしての回収

図6に沈殿生成後（pH7処理）焙焼した粗酸化インジウムの写真を、表3にその組成（ICP-AESによる定量値、酸化物換算）を示す。これより、酸化インジウムは61%であり、主な不純物はりんとすずで他の不純物はほとんど含まれないことが分かった。また、図7に示す回収された粗酸化インジウムのXRDチャートより、焙焼物には主成分の酸化インジウム相と少量のりん酸インジウム相が認められた。

実験に使用した液晶パネルは約143gであり、pH7で沈殿生成し得られた粗酸化インジウムの重量を液晶パネル1枚分に換算すると約109mgとなり、重量比では約1300倍に濃縮することができた。

これらの検討結果から構築された、液晶パネルからの粗酸化インジウム回収プロセスを図8にまとめて示す。

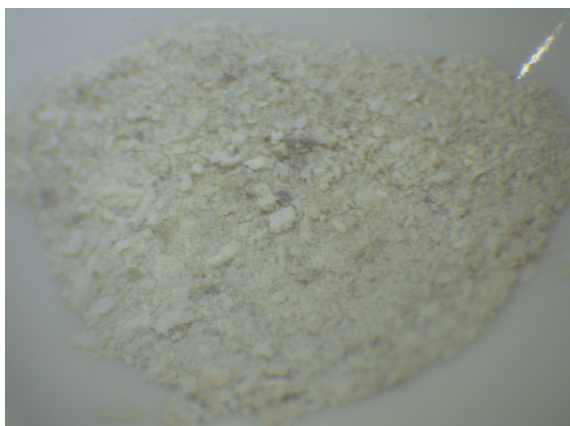


図6 得られた粗酸化インジウム

表3 得られた粗酸化インジウムの組成

元素	%
In ₂ O ₃	61
P ₂ O ₅	20
SnO ₂	6.0
ZnO	0.11
Fe ₂ O ₃	0.10
SiO ₂	0.095
CaO	0.060
Na ₂ O	0.049
SO ₃	0.037
CuO	0.034
CoO	0.015
MgO	0.011
BaO	0.008
NiO	0.002

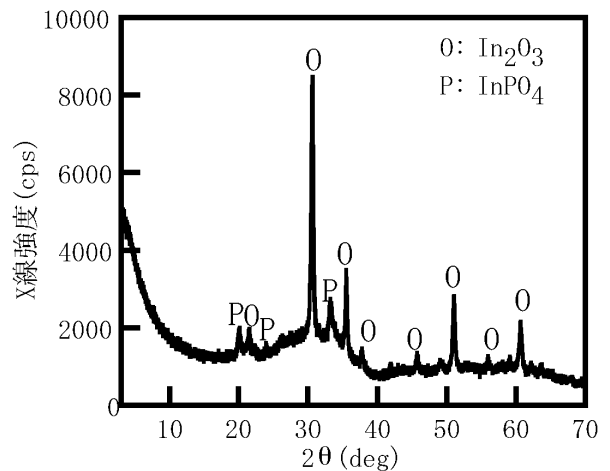


図7 得られた粗酸化インジウムのX線回折図

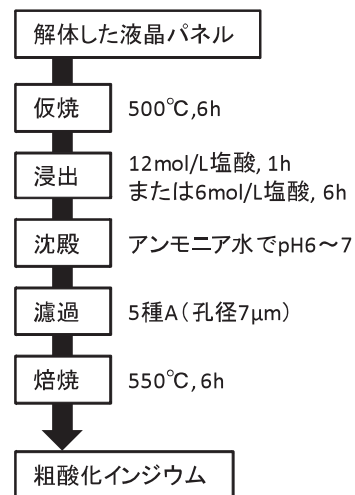


図8 粗インジウム回収プロセス

4. まとめ

廃家電に組み込まれている液晶パネルから、仮焼、酸浸出、沈殿分離、焙焼の各処理を行うことにより、粗酸化インジウムの回収プロセスの構築を目的として各種検討を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) 複層ガラス基板の溶着を防ぎつつ、液晶をモールドしている樹脂や配向層、液晶層を分解するためには、500°C、6 hの仮焼が最適であることが分かった。
- (2) 仮焼後の液晶パネルの浸出処理には硝酸、硫酸、アンモニア水では全くインジウムが浸出されないのに対し、6 mol/L塩酸では6 h処理、濃塩酸では1 hで完全にインジウムを溶解可能であることが分かった。
- (3) 塩酸浸出したインジウムはアンモニア水によりpH 6～7にすることにより沈殿回収され、90%以上の回収率が得られた。また、主な不純物はりんおよび透明電極のすずであり、その他の元素はほとんど沈殿物に混入しないことが分かった。
- (4) 得られた粗酸化インジウムは、原料の液晶パネルに対し重量比で1300倍濃縮され、保管や輸送に有利な形態として得られることが分かった。
- (5) 以上の結果より、廃家電中の液晶パネルから粗酸化インジウムとして回収する実験室規模でのプロセスを構築した。

謝辞

本試験で使用した試験材料の液晶パネルは、北海道環境生活部循環型社会推進課循環推進グループ主催事業である北海道資源リサイクル推進会議によるイベント回収社会実験により回収されたものをお譲りいただきました。本事業関係者には、この場をお借りして感謝いたします。また、本研究で使用した純水製造システム、ICP発光分光分析装置、X線回折装置は財団法人JKAの機械振興補助事業により整備されました。記して感謝いたします。

引用文献

- 1) 南條道夫：都市鉱山開発－包括的資源観によるリサイクルシステムの位置付け，東北大学選鉱精錬研究所彙報，Vol.43, No.2, pp.239-251, (1987)
- 2) 加藤秀和：7. 都市鉱山の現実とレアメタル回収の可能性，日本エネルギー学会誌，Vol.89, No.4, pp.296-301, (2010)
- 3) 山末英嗣・中島謙一・醍醐市朗・松八重一代・橋本征二・奥村英之・石原慶一：家電製品の廃棄に伴うレアメタルの潜在的拡散量評価，日本金属学会誌，Vol.72, No.8, pp.587-592, (2008)
- 4) 原田幸明：わが国の都市鉱山は世界有数の資源国に匹敵，独立行政法人物質・材料研究機構プレス資料（平成20年

- 1月11日），(2008)
- 5) 原田幸明：レアメタル類の使用状況と需給見通し，廃棄物資源循環学会誌，Vol.20, No.2, pp.49-58, (2009)
- 6) 貴田晶子・白波瀬朋子・川口光夫：使用済みパソコン中のレアメタル等の存在量と金属分析，廃棄物資源循環学会誌，Vol.20, No.2, pp.59-69, (2009)
- 7) 中村 崇：小型家電のリサイクルー人工鉱床の展開ー，廃棄物資源循環学会誌，Vol.20, No.2, pp.70-76, (2009)
- 8) 東北経済産業局循環型産業振興課・株式会社三菱総合研究所：我が国における鉱種別 需要／リサイクル／用途等 資料，196PP., pp.174-179, (2006)
- 9) 南博志：レアメタル2007(3)インジウムの需要・供給・価格動向等，金属資源レポート，Vol.37, No.3, pp.459-464, (2008)
- 10) 白坂茂泰：インジウム，工業レアメタル，Vol.126, pp.132-133, (2010)
- 11) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構金属資源開発調査企画グループ：非鉄金属のしおりー40鉱種の紹介ー，独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構，80PP., pp.69-70, (2007)
- 12) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構金属企画調査部：鉱物資源マテリアルフロー2009，独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構，391PP., pp.281-293, (2010)
- 13) 田中一誠：レアメタルのリサイクル，科学と工業，Vol.84, No.8, pp.332-336, (2010)
- 14) 辻口雅人・土居英樹：家電メーカーのレアメタル回収リサイクルの取り組み，廃棄物資源循環学会誌，Vol.20, No.2, pp.77-84, (2009)
- 15) 本馬隆道・村谷利明：LCD廃パネルよりのマテリアル回収，シャープ技報，Vol.92, pp.17-22, (2005)
- 16) 新藤佑一朗：公開特許公報，特開2007-84432, (2007)
- 17) 鈴木八十二・古立 学・小林繁隆・筒井長徳・新居崎信也・水野谷清：よくわかる液晶ディスプレイのできるまで，日刊工業新聞社，215PP., pp.112-197, (2005)
- 18) 花形康正：モノづくり解体新書 [一の巻]，日刊工業新聞社，148PP., pp.120-123, (1992)
- 19) 加藤虎郎：標準定量分析法，丸善，927PP., pp.280-284, (1932)
- 20) 社団法人日本化学会編：化学便覧基礎編改訂5版，丸善，pp.I-231, (2004)
- 21) 中原勝儼：無機化合物・錯体辞典，講談社，1242PP., pp.832, (1997)
- 22) L. D. Pettit, K. J. Powell: IUPAC Stability Constants Database, Academic Software (<http://www.acadsoft.co.uk/>), (1993-2001)