

LCD 廃パネルよりのマテリアル回収

Material Collection from Liquid Crystal Display Wasted Panels

本馬 隆道*
Takamichi Honma

村谷 利明*
Toshiaki Muratani

要 旨

巷に溢れている携帯電話、ノートパソコンの液晶ディスプレイに加えて、薄型・大型テレビの大幅な需要の伸びは近年目覚ましいものがある。買い替え需要により大量の使用済み液晶テレビが市場に放出され始めている。このような中、廃パネルから材料を回収する技術が求められている。我々は液晶パネル生産工場で発生する廃パネルをマテリアルリサイクルする技術開発の中で、今回透明電極材料のインジウムを回収する技術を開発したので報告する。室温で回収が可能のため、環境に対して負荷がなく省エネルギーに貢献できる。また廃棄物でない資源の回収に貢献できる。

Recently, the demand for a thin-screen and large-screen television, in addition to the liquid crystal display (LCD) for cellular phones and notebook computers that penetrates down to the streets, has grown remarkably. A large amount of used LCD TV begins to be marketed by replacement demand. The technology for material collection from wasted panels is requested. We report the technology that collects the indium from the transparent electrode material, because it is developed in technological development to recycle wasted panels generated at the liquid crystal panel production factory. There is no load for the environment and it is able to contribute to energy conservation, because the collection is possible at the room temperature. Moreover, it is able to contribute to the collection of the resource without generating waste.

まえがき

近年、液晶ディスプレイは、省電力駆動および省資源が可能であることから、高度情報化社会の進展に伴い、国内海外ともにその需要が加速度的に拡大している。このように、液晶ディスプレイの生産量が急速に増大することに加えて、表示面積の大きな液晶パネルを用いた液晶ディスプレイが増加することが予測される。JEITA世界需要予測によると、液晶テレビは、2004年の798万台から2009年に約7倍の5900台に拡大する見通しである。

液晶ディスプレイの生産量の増加に伴い、その材料として使用されるインジウムや液晶等の材料を大量に消費することとなる。この液晶は非常に高価な材料であり、インジウムは稀少金属である。

特にインジウムは、EUにおける鉛規制強化によってインジウムを含む低融点合金からなる無鉛ハンダの

ニーズが高まり、価格の高騰が続いている。(図1参照)

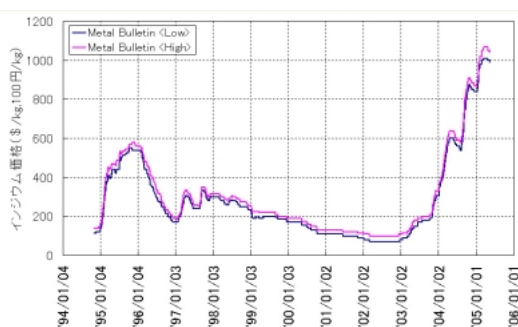


図1 インジウム価格推移

Fig. 1 Transition of price of indium.

このような背景の中で、これら材料の枯渇化が懸念されているため、何らかの方法で液晶やインジウムを回収して再使用することが望まれている。また、液晶パネルの重量の大半を占めるガラスについても、資源

* モバイル液晶事業本部 三重環境安全推進センター

を大切にす点から再生使用することが望ましい。大量の廃液晶パネルを効率的に処理すると共に、液晶パネルに使用されている材料を回収することが可能な技術の確立が求められている。

1. 従来のインジウムリサイクル技術及び課題

従来インジウムをリサイクルする技術としては、従来、ITOターゲット等を酸に溶出させた後、硫化物法、もしくは水酸化物法やキレート樹脂によって夾雑金属イオンを除去、溶媒抽出することによって、インジウムを分離、回収する方法が知られている。そして、上記方法によって分離、回収したインジウムは、さらに電界精錬法等によって精製する。

しかし、インジウムを分離、回収する際にpH調整を行うため多くのアルカリ剤が必要となる。また、上記の通り分離、回収したインジウムは、リサイクルするためには別途精製する必要がある。また主にITOターゲット等の未使用分やスパッタリング装置付着分を回収する技術であり、使用後の製品や製造工程における不良品等のガラス基板からの回収はほとんど見られない。特に、スパッタリング装置付着分においては、付着物をスパッタリング装置やチャンバーから擦り取って回収するため、その際に不純物が混入するという問題もあった。

一方、液晶パネルや導電膜のエッチング廃液からの分離、回収、リサイクルは、ほとんどこれまで行われておらず、商品価値の高い有価物としてリサイクルするためには高純度のインジウムが要求されている。

2. 新インジウムリサイクル技術

今回開発したインジウム回収方法は従来技術の課題に鑑み案出されたものであり、インジウムを吸着させることができるインジウム吸着剤、及びインジウムを含有する塩酸を主成分とする酸溶液から高純度のインジウムを分離・回収するための簡便かつ安価なインジウムの分別方法を提供することを解決すべき課題とするものである。

今回インジウムを含有する塩酸を主成分とする酸溶液を、スチレンもしくはアクリルアミドとジビニルベンゼンとの共重合による架橋構造と4級アンモニウム基及び3級アンモニウム基のうち少なくともいずれか一方とを有すると共に酸吸着性能を備えたアニオン交換樹脂に接触させることにより、インジウムを前記アニオン交換樹脂に吸着できることを見出した。そして、鋭意検討を重ねた結果、**図2 (a)**に示すようにインジウムは、塩酸を主成分とする酸溶液中におい

て、アニオンの特性を持ったインジウムと塩素からなるインジウム塩素錯体 (Indium chloro complex) となり、前記アニオン交換樹脂に特異的に吸着することを導き出した。

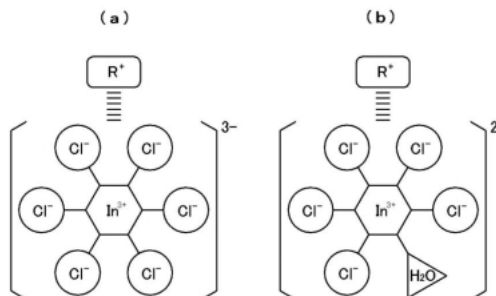


図2 インジウムの吸着メカニズム
Fig. 2 Adsorption mechanism of indium.

さらに、インジウムが吸着したアニオン交換樹脂を水と接触させることにより、インジウムは脱離するが、上記の通りインジウムは塩素錯体として吸着しているため、まず強酸性の塩酸が脱離し、その後インジウムが脱離する。すなわち、インジウム塩素錯体は、**図3**に示すように塩酸の脱離に伴い、塩素濃度が低下することにより配位子が塩素イオンから水分子に置換され、インジウム・アクオ・クロロコンプレックス (Indium aquo chloro complex) となって、カチオン化し、アニオン交換樹脂と反発して (吸着能が低下して) 脱離する。このためインジウム及び酸が吸着したアニオン交換樹脂を接触させた後の水の酸濃度を連続的に測定し、その濃度変化値に基づいて、酸濃度の高い酸回収液とインジウム濃度の高いインジウム回収液とを分別することが可能となる。

なお、**図3**においては、インジウム・アクオ・クロロコンプレックスがカチオン化してアニオン交換樹脂から脱離する場合を示したが、インジウム・アクオ・クロロコンプレックスは、必ずしもカチオン化する必要はなく、イオンの中性の場合であっても、アニオン交換樹脂とのイオン結合力が低下するため脱離することは可能となる。

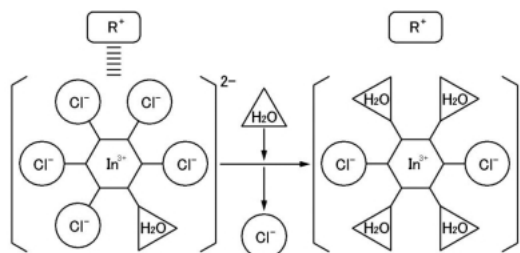


図3 インジウムの脱離メカニズム
Fig. 3 Seccession mechanism of indium.

また、インジウムは、塩酸溶液中であっても硝酸が存在する場合には、**図 2 (b)** に示すように硝酸イオンの影響により配位子の塩素イオンの一部が水分子に置換されたインジウム・アクト・クロロコンプレックスとして存在している。このため、塩酸が脱離した後は、配位子の塩素イオンから水分子への置換が促進され、インジウム回収液におけるインジウムの濃度をさらに高めることができる。このような観点から、インジウムを含有する塩酸を主成分とする酸溶液は、硝酸を含む混酸溶液であることが好ましい。

本技術に係るインジウム吸着剤を用いて、インジウムを分別する方法の一実施形態として、液晶パネルの ITO 導電膜からのインジウムを分離、回収する方法を例にとり、**図面**を参照して説明する。液晶パネルからのインジウムの回収は、**図 4** に示すようにインジウム吸着工程とインジウム回収工程とを有している。以下、各工程について説明する。

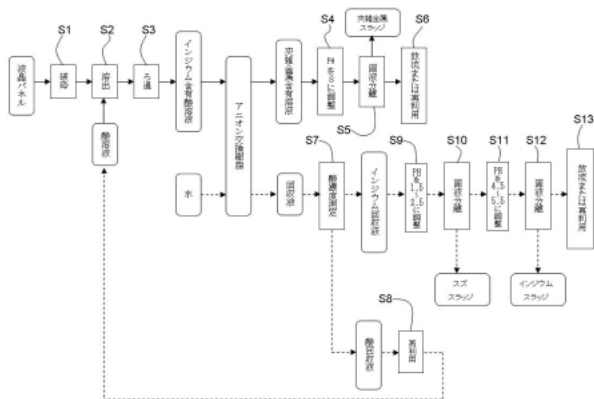


図 4 インジウムの回収方法の一実施形態

Fig. 4 Execution form of method of collecting indium.

3. 液晶パネルからのインジウム分離～回収

3・1 インジウム吸着工程

インジウム吸着工程は、液晶パネル中のインジウムをインジウム吸着剤に吸着させる工程である。

まず、液晶パネルを10mm以下の大きさに破碎し(S1)、液晶パネル中のITO導電膜を、塩酸を主成分とする酸に溶出させる(S2)。そして、溶液中のガラス、フィルム等の不溶物はろ過等により除去する(S3)。このときに行う液晶パネルの破碎は、ITO導電膜を酸に溶出させ易くするためのものであり、導電膜が酸に溶出できれば、破碎する液晶パネルの大きさは特に限定されるものではない。

液晶パネルを溶出させる塩酸を主成分とする酸は、上述の通りインジウムを効率よく脱離させるという観点から、硝酸を含む混酸が好ましい。

このようにして得られた液晶パネルを構成していた

ITO及び夾雑金属を含有する酸溶液を、本技術のインジウム吸着剤を充填したカラムに通す。インジウムは酸及びスズとともに本技術のインジウム吸着剤に吸着し、アルミニウム等の夾雑金属は金属塩としてカラムを通過する。これによりインジウム及びスズと夾雑金属とを分離することができる。

そして、カラムを通過させた夾雑金属を含有する溶液は、水酸化ナトリウム等のアルカリを添加し、pHを8程度に調整することにより(S4)、夾雑金属を水酸化物等のスラッジとして沈殿させることができる。また、固液分離(S5)によりスラッジを除去した溶液は放流したり、後のインジウム回収工程に用いることができる(S6)。

3・2 インジウム回収工程

インジウム回収工程は、インジウム吸着剤からインジウムを脱離させ、回収する工程である。

インジウム吸着工程で処理したインジウム吸着剤を充填したカラムに対し、インジウム吸着工程において溶液を通した方向と同じ方向から水を通す。これによりインジウム吸着剤に吸着している酸を溶出させることができる。まず、カラムを酸回収ラインにつなげ、カラムを通過させた回収液の酸濃度を電気伝導率計等により連続的に測定しつつ(S7)、酸濃度の高い酸回収液を分別回収する。回収した酸回収液は液晶パネル等を溶出させるための酸として再利用することができる(S8)。そして、酸濃度の変化値が一定の値より大きくなったところで(S7)、カラムを酸回収ラインからインジウム回収ラインにつなぎかえてインジウム回収液を回収する。また、その後さらにラインをつなぎかえてインジウムが低濃度の弱酸回収液を別途分別回収してもよい。この場合、弱酸回収液はこの工程においてカラムに通すための水として再利用することができる。

インジウム回収液には、インジウム及びスズを含有しているため、まず、インジウム回収液に水酸化ナトリウム等のアルカリを添加してpHを1.5～2.5程度に調整する(S9)。これによりスズを水酸化スズのスズスラッジとして沈殿させ、固液分離することができる(S10)。

そして、スズスラッジを除去した後、インジウム回収液のpHを4.5～5.5程度に調整する(S11)。これにより高純度の水酸化インジウムのインジウムスラッジを得ることができる。得られたインジウムスラッジは、固液分離した(S12)後、洗浄水で洗浄、脱水後、乾燥するか、もしくは再び酸に溶出して、5%程度のインジウム溶液として回収する。インジウムスラッジを除去した後の溶液は、そのまま放流したり、インジ

ウム回収に用いることができる (S13)。

4. 実施例

以下,本技術に係るインジウム分別方法の実施例について説明する。

4・1 実施例1 <吸着メカニズム解析>

液晶パネルを約5mmの大きさに破碎したカレット1000gを,それぞれ塩酸(3.5% HCl)500mL,硫酸(9.8% H_2SO_4)500mL,硝酸(6% HNO_3)500mLの中に入れて80℃で60分間攪拌した後,不溶物をろ過しITOが溶出した酸性溶液を得た。この酸性溶液,及びITO導電膜のエッチング廃液を,スチレンとジビニルベンゼンとの共重合による架橋構造とトリメチルアンモニウム基とを有するゲル型アニオン交換樹脂を60g充填したカラム(ϕ 20mm×250mmH)にそれぞれLV=1.5m/hの速度で通した後,カラムに対して溶液を通した方向と同じ方向から純水を通した。そして,溶液及び水を通液させた後のイオン濃度を測定し,それぞれ図5~図9に示した。

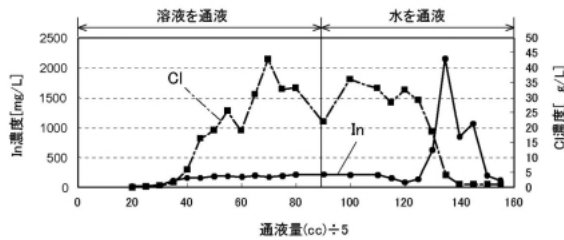


図5 塩酸溶液中におけるインジウムの挙動
Fig. 5 Behavior of indium in hydrochloric acid solution.

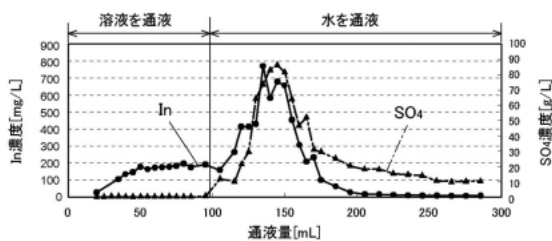


図6 硫酸溶液中におけるインジウムの挙動
Fig. 6 Behavior of indium in sulfuric acid solution.

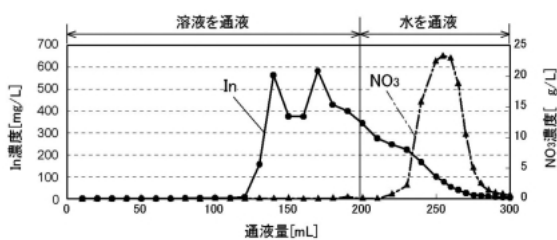


図7 硝酸溶液中におけるインジウムの挙動
Fig. 7 Behavior of indium in nitric acid solution.

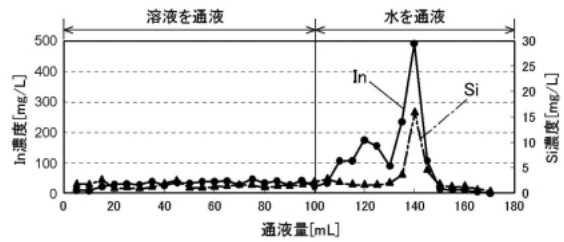


図8 塩酸溶液中におけるケイ酸の挙動
Fig. 8 Behavior of hydrated silica in hydrochloric acid solution.

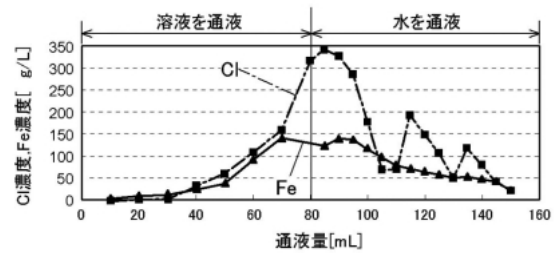


図9 塩酸溶液中における鉄の挙動
Fig. 9 Behavior of iron in hydrochloric acid solution.

図5~7は,それぞれITOの塩酸溶液,硫酸溶液,硝酸溶液をアニオン交換樹脂に接触させた場合のインジウムと酸との挙動を示している。図8は,ITOの塩酸溶液をアニオン交換樹脂に接触させた場合のケイ酸と酸との挙動を示している。図9は,エッチング廃液をアニオン交換樹脂に接触させた場合の鉄と酸との挙動を示している。

その結果,図5に示すようにインジウムを塩酸に溶出させたものは,塩酸溶液を通液させることにより,アニオン交換樹脂に吸着し,その後に水を通液することによって良好に脱離することが分かった。そして,塩酸が脱離した後にインジウムが脱離するというこの挙動は,図8に示すケイ酸の挙動に類似しているのに対し,硫酸に溶出させたものは,図6に示すようにインジウムは硫酸と略同時に脱離しており,図9に示す塩酸と鉄との挙動と類似している。また,硝酸に溶出させたものは,図7に示すようにアニオン交換樹脂に吸着しておらず,一般的な金属塩の挙動と類似している。

すなわち,インジウムは,硫酸溶液中で一般に知られている塩酸溶液中での鉄の挙動と同様に,硫酸と硫酸塩($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$)を形成しているものと考えられる。また,硝酸溶液中では,一般に金属は水錯体を形成することが知られており,インジウムも硝酸溶液中では,アクト錯体($[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$, $1 \leq n \leq 6$, 但しnは整数)を形成し,Inが吸着されないものと推定される。そして,これに対し,塩酸溶液中では,インジウムは,ケイ酸の挙動と同様の挙動を示していることから,アニオン化してインジウムの塩素錯体($[\text{In}(\text{Cl})$

$n]^{3-n}$, $1 \leq n \leq 6$, 但し n は整数) を形成しているものと推察でき、塩酸溶液中ではこの形状となるからこそ、インジウムは、塩酸を主成分とする酸溶液に溶出させた場合のみ、酸吸着性能を有するアニオン交換樹脂に特異的に吸着し得るものと考えられる。

4・2 実施例 2

液晶パネルを約 5mm の大きさに破碎したカレット 100g を、塩酸 (3.5% HCl) 500mL の中に入れて 80℃ で 90 分間攪拌した後、不溶物をろ過し ITO を含有した塩酸溶液を得た。この塩酸溶液を、スチレンとジビニルベンゼンとの共重合による架橋構造とトリメチルアンモニウム基とを有するゲル型アニオン交換樹脂を 60g 充填したカラム (ϕ 20mm × 250mmH) に LV = 1.5m/h の速度で通した。その後、カラムに対して塩酸溶液を通した方向と同じ方向から純水を通し、カラムを通過した溶液を 5mL 毎にサンプリングし、酸濃度を示す塩素イオン濃度およびインジウムイオン濃度を測定した。

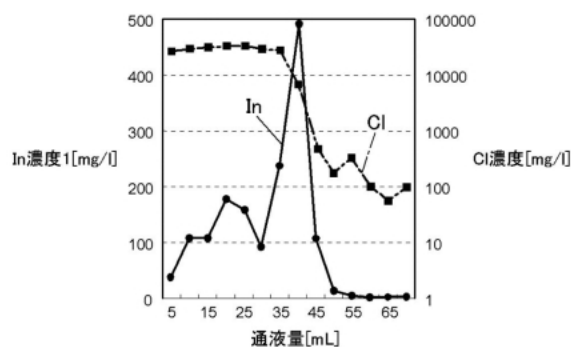


図 10 酸濃度とインジウムイオン濃度との関係
Fig. 10 Relation between density of acid and density of indium ion.

その結果、図 10 に示す通り、酸濃度が大きく低下し始めると、インジウムの濃度が高くなること分かった。すなわち、酸濃度を測定することにより、カラムを通過した溶液は酸回収液とインジウム回収液とを分別できることが分かった。

4・3 実施例 3

実施例 2 で得たインジウム回収液の pH を 1 から 10 に変化した場合のインジウム回収液中のインジウムイオン濃度およびスズイオン濃度の変化を測定した。その結果、図 11 に示す通り、pH が 2 より大きくなるとスズは水酸化スズとして沈殿し、pH が 4 より大きくなるとインジウムが水酸化インジウムとして沈殿し始めることが分かった。pH を調整することにより、インジウムとスズとを分離できることが分かった。

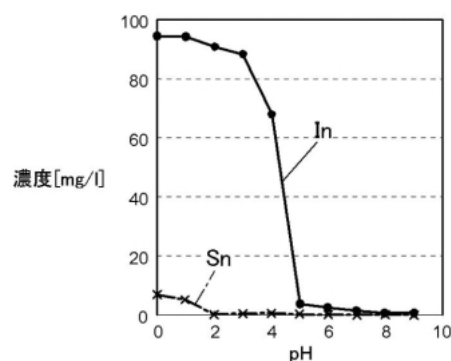


図 11 pH とインジウムイオン濃度との関係
Fig. 11 Relation between pH and density of indium ion.

液晶パネルを約 5mm の大きさに破碎したカレット 100g を、塩酸 (3.5% HCl) 500mL の中に入れて 80℃ で 60 分間、ロータリーエバポレーターで攪拌した後、不溶物をろ過し ITO を含有した塩酸溶液を得た。この塩酸溶液にさらに前記カレット 100g ずつ加えて、同様の操作を 9 回繰り返した。このようにして得られた塩酸溶液の組成を表 1 に示した通りである。

表 1 塩酸溶液の組成

Table 1 Composition of hydrochloric acid solution.

塩酸溶液の組成 (mg/L)			
In	Al	Sn	Cl
516	130	42.6	34475

この塩酸溶液を実施例 2 と同様の方法で処理し、インジウム回収液を得た。このインジウム回収液の組成を測定したところ、表 2 の通りであった。

表 2 インジウム回収液の組成

Table 2 Composition of indium collection liquid.

インジウム回収液の組成 (mg/L)			
In	Al	Sn	Cl
1324.5	5.2	6.3	8400

このインジウム回収液に水酸化ナトリウムを添加し、pH を 2 に調整して 30 分間攪拌した。その後、高分子凝集剤を添加し、得られた沈殿物をろ過により除去した。ろ液にさらに水酸化ナトリウムを添加し、pH を 5 に調整して 30 分間攪拌した。得られた沈殿物をろ過により回収し、乾燥後、その組成を調べた。その結果、表 3 に示すように高純度のインジウムが得られることが分かった。

表3 インジウムスラッジの組成
Table 3 Composition of indium sludge.

インジウムスラッジの組成 (mg)		
In	Al	その他 (結晶水等)
382.1	0.4	67.4

4・4 実施例4

液晶パネルを約5mmの大きさに破碎したカレット200gを、混酸(5mol/LHCl+0.25mol/LHNO₃)500mLの中に入れて80℃で60分間、ロータリーエバポレーターで攪拌した後、不溶物をろ過しITOを含有した混酸溶液を得た。この混酸溶液にさらに前記カレット200gずつ加えて、同様の操作を5回繰り返した。このようにして得られた混酸溶液の組成を表4に示した通りである。

表4 混酸溶液の組成
Table 4 Mixed acid composition of solution.

混酸溶液の組成 (mg/L)			
In	Al	Sn	Cl
537	382	63.5	50.8

この混酸溶液を用いて、実施例1と同様の手順により、混酸溶液及び水を通液させた後のイオン濃度を測定した。その結果、混酸溶液を用いた場合には溶液を通水する際や水を通水する初期にはインジウムが脱離せず、塩酸溶液を用いた図4に比べてインジウムが良好に分離できることが分かった。

このインジウム吸着及び脱離率を実施例1と比較すると表5のとおりであった。すなわち、混酸ではインジウムの分離性能がよく酸回収にはインジウムは殆ど含まれておらず、不純物であるAlの含有率も低下していることが分かった。

なお、全脱離率が100%を超えているのは、実験誤差のためと推定している。

表5 インジウム吸着及び脱離率の実施例1との比較
Table 5 Comparison with example 1 of executing indium adsorption and escape Hanarits.

溶出酸	吸着率	脱離率 (脱離量/吸着量)			Al不純物
		酸回収	脱離	全脱離	含有率
塩酸	100%	30.6%	70.7%	101.3%	1.27%
混酸	100%	0.2%	100.7%	100.9%	0.31%

5. インジウム回収性能評価

性能試験評価を下記に記す。

- ①ガラス40kgの運転データ
ガラス使用量 = 40kg
回収混酸液量 = 6ℓ (次回酸溶出に再使用)
In濃縮液量 = 5ℓ
→ In化合物 (In(OH)₃ + In₂O₃) 生成量 = 9.87g
- ②樹脂の寿命 (推定)
1年
- ③酸に対する溶解限度 (推定)
3000mg/L
- ④③の液からのIn回収率 (推定)
90%以上

6. 経済性

廃棄パネルから得られるインジウム (In) :

- ・廃パネル 1t/日
→ In 250g回収 [25千円 (1g = 100円換算)]
- ・In回収時におけるコスト : 1千円/1t (1円/kg)

25千円 - 1千円 (In回収時におけるコスト) = 24千円/日
24千円/日 × 365日/年 = 8,760千円/年 回収

むすび

家電リサイクル法 (正式名称: 特定家庭用機器再商品化法) の対象として家電4品目 (テレビ, 冷蔵庫 [冷凍庫], 洗濯機, エアコン) の他に、液晶テレビが追加される可能性がある。液晶テレビのリサイクル技術としては明確なものが確立されていないのが現状である中、インジウムのリサイクル技術は単なる環境技術というより重要な経済性を有する「素材回収」技術とすべきである。

今回開発したインジウムの回収は実験レベルで成功したものであり、今後大量の廃パネルをリサイクル処理可能な、中～大規模クラスの設備を開発していく予定である。

謝辞

本システムの開発に共同して辛抱強く努力頂きました株式会社アクアテックの大西社長, 土居副社長 及び開発グループ殿に感謝いたします。

(2005年6月28日受理)