

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-43306

(P2010-43306A)

(43) 公開日 平成22年2月25日(2010.2.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 B 7/00 (2006.01)	C 2 2 B 7/00 E	4 K O O 1
C 2 2 B 5/04 (2006.01)	C 2 2 B 7/00 G	
C 2 2 B 58/00 (2006.01)	C 2 2 B 5/04	
C 2 2 B 25/06 (2006.01)	C 2 2 B 58/00	
C 2 2 B 30/02 (2006.01)	C 2 2 B 25/06	
審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-206867 (P2008-206867)	(71) 出願人	504157024 国立大学法人東北大学 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
(22) 出願日	平成20年8月11日(2008.8.11)	(71) 出願人	507330578 株式会社ダイトク 大阪府摂津市新在家2丁目1番1号
(11) 特許番号	特許第4295810号 (P4295810)	(74) 代理人	110000475 特許業務法人みのり特許事務所
(45) 特許公報発行日	平成21年7月15日(2009.7.15)	(72) 発明者	加納 純也 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
		(72) 発明者	齋藤 文良 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
		最終頁に続く	

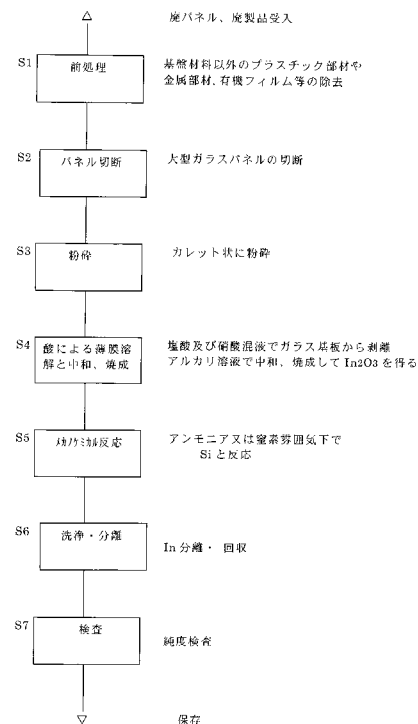
(54) 【発明の名称】 稀少金属の回収方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】メカノケミカル反応を利用し、稀少金属を効率よく、回収することができる実用化可能な方法を提供する。

【解決手段】非酸素雰囲気下で、稀少金属酸化物粉末を、珪素粉末と反応させ、稀少金属と酸化珪素を得る。稀少金属としては、インジウム、錫及びアンチモン等の回収が可能で、稀少金属酸化物粉末と珪素粉末の反応は、機械的に攪拌処理しながら、加圧下で実施されるのが好ましく、この方法は、廃液晶パネル等からも稀少金属を回収するのにも有用である。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非酸素雰囲気下で、稀少金属酸化物粉末を、珪素粉末と反応させ、稀少金属と酸化珪素を得ることを特徴とする稀少金属の回収方法。

【請求項 2】

非酸素雰囲気がアンモニアガス雰囲気又は窒素ガス雰囲気である請求項 1 の方法。

【請求項 3】

稀少金属が、インジウム、錫又はアンチモンである請求項 1 又は 2 の方法。

【請求項 4】

前記反応を加圧下、攪拌しながら実施する請求項 1～3 のいずれか 1 項の方法。

10

【請求項 5】

前記稀少金属酸化物が、廃液晶パネルの基盤などのカレット状粉碎物を、塩酸に溶解し、塩化物として沈殿させ、これを、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウムからなる群から選ばれる塩類を含むアルカリ水溶液で中和し、得られた稀少金属水酸化物又は炭酸化物を、乾燥・焼成して得られたものである請求項 1～4 のいずれか 1 項の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、廃液晶パネル等の基盤に使用されている透明電極に含まれるような稀少金属をメカノケミカル的に効率よく回収する方法に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

例えば液晶パネルやプラズマディスプレイパネルの製造工程に於いて廃棄される廃液晶パネル、または、これらパネルを応用した製品、情報表示装置や映像表示装置等は、解体して廃棄処分されるが、その透明電極には、貴重な稀少金属が含まれている。

【0003】

そこで、廃液晶パネル等を再利用できるように処理する方法が種々検討されている。特許文献 1 には、廃液晶パネルのガラス板を矩形状に切断し、このガラス板を液晶パネルから取り外し、液晶を露出させ、ガラス基板に付着している液晶を、掻き取って回収し、そこに含まれる稀少金属などの回収を可能とすることが開示される。しかし、ここには、稀少金属の回収法は具体的に開示されておらず、また、一定形状に切断されたガラス板から液晶を掻き取るという工程は、手数の掛るものであった。

30

【0004】

別途、金属インジウムを回収する方法として、特許文献 2 には、酸化インジウム錫（I.T.O）ターゲット屑などを粉碎し、この粉体を塩酸、硫酸または硝酸等の酸で溶解し、その後、溶解液の pH をアルカリで中和し、その濾液を熟成させた後、硫化水素ガスを吹き込み、金属イオンを硫化物として析出除去した後、得られた液を電解元液として、インジウムメタルを電解採取するという方法が開示されている。この方法は、強酸や硫化水素という扱い難い薬品を使用する必要があるため、また処理工程も複雑であり実用化し難いものであった。

40

【0005】

また、特許文献 3 にも、インジウムと錫を含有する物質から金属インジウムを回収する方法が開示されるが、ここでも、インジウムと錫の合金を塩酸、硫酸または塩酸と硫酸の混酸に加熱溶解するものであり、扱い難いものであった。

【0006】

そこで、強酸を使用しない方法として、非特許文献 1 に、I.T.O から粉碎によるメカノケミカル反応を利用して稀少金属のインジウムを回収する方法を開発したという記事があるが、この方法は、室温で実施でき、しかも強酸を使用しないため、扱い易いものであるが、稀少金属であるリチウムを含む窒化リチウムを使用するため、安全性及び経済的に問

50

題があった。

【特許文献１】特許第３５８９９３７号公報

【特許文献２】特開２００６－２０６９９０号公報

【特許文献３】特開２００７－９２７４号公報

【非特許文献１】平成１９年７月２６日付「河北新報」

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明は、非特許文献１に開示されるようなメカノケミカル反応を利用し、稀少金属を効率よく、回収することができる実用化可能な方法を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明では、非酸素雰囲気下で、稀少金属酸化物粉末を、珪素粉末と反応させ、稀少金属と酸化珪素を得ることを可能とした。

【０００９】

ここに、非酸素雰囲気としては、アンモニアガス雰囲気又は窒素ガス雰囲気であるのが好ましく、回収できる稀少金属としては、インジウム、錫及びアンチモンなどがある。

【００１０】

非酸素雰囲気下における、稀少金属酸化物粉末と珪素粉末の反応は、ボールミル等で攪拌処理しながら実施するものであるが、この反応は、大気圧下で実施されてもよい。しかし、加圧下（例えば０．４～０．８MPa）で、攪拌しながら実施するのが好ましい。

20

【００１１】

稀少金属酸化物は、廃液晶パネルの基盤などのカレット状粉碎物を、塩酸に溶解し、塩化物として沈殿させ、これを、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウムからなる群から選ばれる塩類を含むアルカリ水溶液で中和し、得られた稀少金属水酸化物又は炭酸化物を、乾燥・焼成して得ることができ、本発明は、廃液晶パネルからの稀少金属の回収に非常に有用なものとなる。

【００１２】

すなわち、廃液晶パネル等（例えば、廃液晶パネル、廃プラズマディスプレイパネル及び廃太陽電池等）の基盤に使用されている透明電極に含まれる稀少金属を回収するものとして、切断、破碎された前記基盤上に形成された透明電極膜を、塩酸及び硝酸混合溶液に溶解した後、アルカリ溶液にて中和して透明電極膜の成分である金属を、塩化物、水酸化物、炭酸塩として回収し、稀少金属化合物の析出後、焼成することによって金属酸化物として回収し、得られた金属酸化物と珪素を共に非酸素雰囲気下で攪拌処理し、稀少金属酸化物を稀少金属として析出させ、回収するのである。

30

【００１３】

この方法では、廃液晶パネル等（廃液晶パネル、廃プラズマディスプレイパネル及び廃太陽電池等）を、パネル切断工程、切断された廃パネルの粉碎工程（カレット状に粉碎）、必要に応じて粉碎されたパネルから有機物を除去する工程、粉碎されたカレット状の基盤から基盤上に形成されている薄膜材料を化学薬品で溶解処理する工程を備えるものであり、基板上に形成された薄膜材料を純度良く、また効率的に回収できる。

40

【００１４】

なお、本発明では、非酸素雰囲気下における攪拌処理により、稀少金属を析出させた後、その処理槽に水を加えて水洗処理した後に、稀少金属を回収するのが好ましい。

【００１５】

本発明の一形態について図１に基づいて説明すれば以下の通りである。

< S 1 > 前処理工程

廃液晶パネル等（例えば液晶パネルの製造工場において廃棄される廃液晶パネル、液晶表示装置の組立工場にて廃棄され分解処理して排出される廃液晶パネル、及び市場にて廃棄された製品を解体処理して排出される廃液晶パネル等）について、基盤材料以外のプラス

50

チック部材や金属部材、有機フィルム等を除外する。

< S 2 > パネル切断工程

上記前処理された基盤を切断する。

< S 3 > 粉碎工程

切断された基盤をカレット状に粉碎する。

< S 4 > 酸による薄膜溶解と中和、焼成

塩酸及び硝酸混液でガラス基板上に形成されている薄膜を除去し、基板上に形成されていた透明電極に含まれる稀少金属を前記混液中に溶解した後、アルカリ溶液にて中和し、得られた希少金属水酸化物や炭酸化物を焼成して、稀少金属酸化物とする。

< S 5 > メカノケミカル反応

上記希少金属酸化物を含むカレット状の基盤材料を、反応槽中、アンモニアまたは窒素雰囲気下で、珪素（純度99.9%）と反応させる。この反応は、加圧下（例えば0.4～0.8 MPa）で攪拌しながら実施されるのがよい。この反応で、稀少金属酸化物は稀少金属（例えばインジウム）として、また珪素は酸化珪素として析出する。

< S 6 > 洗浄・分離

上記反応生成物に水を入れ、例えばFalcon Concentrators社UF-40湿式比重分離装置で処理することによりインジウムと酸化珪素に分離し、生成した稀少金属（例えばインジウム）を回収する。稀少金属の回収法としては、乾燥後にエリーズ社製 ECSセパレーター（高性能非鉄金属分離装置）により、導電体と非導電体に分離する方法や、後の実施例に示す電磁石を利用した、分離法なども適用できる。

< S 7 > 検査

生成したインジウムの純度検査を実施する。

【発明の効果】

【0016】

本発明の方法では、熱及び化学薬品（特に強酸やアルカリ剤）を使用することなく直接的に稀少金属（インジウム等）を経済的に且つ高純度で回収、再生することが出来る。また、本発明の方法を廃液晶パネルの処理方法に適用すると、基板材料（ガラス）は金属薄膜が付着していないものとなり、珪石代替材料として再利用することが可能となる。

従って、本発明では、殆んど廃棄物を出さないリサイクルが可能であり、理想的な廃パネルの処理方法を提供できる。

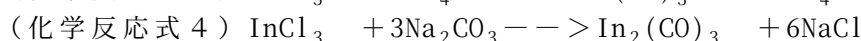
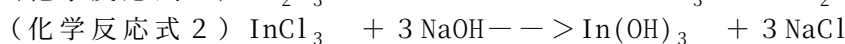
なお、稀少金属（インジウム等）の回収の処理工程で使用する珪素（Si）は、半導体製造工程で不良となった廃シリコンウエハやシリコンインゴット製造工程での廃製品を利用できるため、本発明の方法は、非常に環境に優しい効率のよい方法と言える。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

液晶パネルの製造工程において廃棄される廃液晶パネルから、先ず基盤材料以外のプラスチック材料、金属部材、有機フィルム等を除外し、その後基盤を切断し、切断した基盤をカレット状に粉碎し、このカレット状の基盤材料（透明電極材料が付着している）を、塩酸を主体とした酸に溶解し、塩化物として沈澱させ、これにアルカリ水溶液（NaOH、NH₄OH、Na₂CO₃）を注入して中和させて、水酸化物或は炭酸化物として安定化させる。

なお、この際、（化学反応式1～4）に示す化学反応が発生していると考えられる。



得られた沈澱物、水酸化インジウムIn(OH)₃及び炭酸インジウムIn₂(CO)₃は、乾燥・焼成（600℃～700℃で2時間）することにより、酸化インジウム（In₂O₃）として安定な形態で保管する。

10

20

30

40

50

【0018】

本発明で、稀少金属を回収する方法は、先ず、非酸素雰囲気下で密封容器内に、所定の金属を含む金属酸化物から成る化合物の粉末と、珪素（Si）の粉末と、粉碎用ボールとを封入する。非酸素雰囲気は、アンモニアガス雰囲気又は窒素ガス雰囲気である。封入した後、密封容器を所定時間、所定の速度で回転させて化合物の粉末と珪素の粉末とを混合して粉碎する。これにより所定の金属を含有する混合粉末を生成することが出来る。この生成された混合粉末を水洗し、湿式比重分離装置を用いて所定の金属を回収することが出来る。

【0019】

この様に、本発明の実施の形態の金属回収方法は、非酸素雰囲気下での粉碎操作という簡便な方法で且つ高品質の金属を効率良く回収することが出来る。所定の金属を粉末として回収出来る為、取扱が容易である。又、原料に機械的エネルギーを与えて化学反応を促進するメカノケミカル反応を利用したものであり、反応が密封系で、反応に際して特段加熱する必要が無い。この様に非加熱であるため温度制御や安全装備等が不要であり、装置を小型化することができ、工業的な実施が容易である。

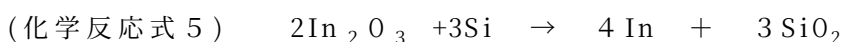
【実施例1】

【0020】

本発明の実施の形態の金属回収方法を利用して、アンモニアガス雰囲気下で、酸化インジウムからインジウムを回収する試験を行った。ジルコニア製の密封型ミルポットにジルコニア製粉碎用ボール24個と、酸化インジウム粉末2gと、珪素粉末0.61gとを充填し、ステンレススチール製のオーバポットにより完全に密封した後真空排気した。次いで圧力が0.5MPaになるように、高純度アンモニアガスを密封容器に装填し、粉碎装置により密封容器を700rpmで、2時間回転させボール衝突を誘起させた。こうして生成された粉末をX線回折（XRD）で分析したところ、図2に示すように、インジウムを含んでいることが確認された。

【0021】

このインジウム含有粉末と純水とを、粉碎用ボールと共に密封容器に充填し、粉碎装置により、300rpmで10分間回転させて水洗処理を行った。こうして生成された粉末は微細なインジウム粉末と酸化珪素粉末なので湿式比重分離装置を用いて所定の金属のみを分離回収した。この際（化学反応式5）に示す化学反応が発生していると考えられる。



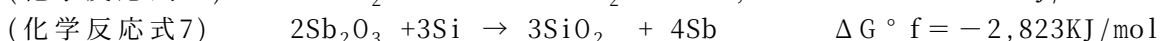
上式のメカノケミカル反応では、化学反応の前後でのギブスの自由エネルギーの変化が、-906 KJ/molと負になる化学反応になっている。

【0022】

実施例1におけるインジウムの分離回収法としては、次のような電磁石法も適用できる。すなわち、生成したインジウム粉末と酸化珪素粉末の混合粉末に純水を注入し、容器に移し、全量の50～100ppmの濃度となるように日本ポリグル社製の磁性体凝集剤PG-Mを粉末のまま投入し、よく攪拌し、数分後にフロックが現れるので、そのフロック浮遊時に電磁石を入れ、フロックを磁石に吸着させ、磁石に吸着したフロックをそのまま引き上げ、別の容器に受けて、電磁石の磁力をコントロールして、磁石からフロックを離脱させ、これを収集して、金属インジウムのみを分離回収するのである。

【0023】

なお、実施例1と同様に、化学反応の前後でのギブスの自由エネルギーの変化が負になる金属であれば本発明の方法により金属を回収することが出来る。その事例として次の化学反応式6及び7掲げる。



【0024】

また、透明導電膜（Indium Tin oxide）は $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2 = 9 : 1$ で構成されるが、これからインジウムを回収する方法としては、塩酸溶液に溶解し、インジウムと錫が混じった回収液に水酸化ナトリウムを添加して、 $\text{pH} 2$ で $\text{Sn}(\text{OH})_2$ を沈殿させ、更に水酸化ナトリウムを添加して $\text{pH} 4 - 5$ 程度にて、 $\text{In}(\text{OH})_3$ を沈殿させ、これらを分離焼成して、 $\text{In}(\text{OH})_3$ を In_2O_3 とし、これを実施例1と同様の方法で、アンモニアガス雰囲気下で珪素粉末と反応させ、インジウムを回収するという方法が適用できる。

【図面の簡単な説明】

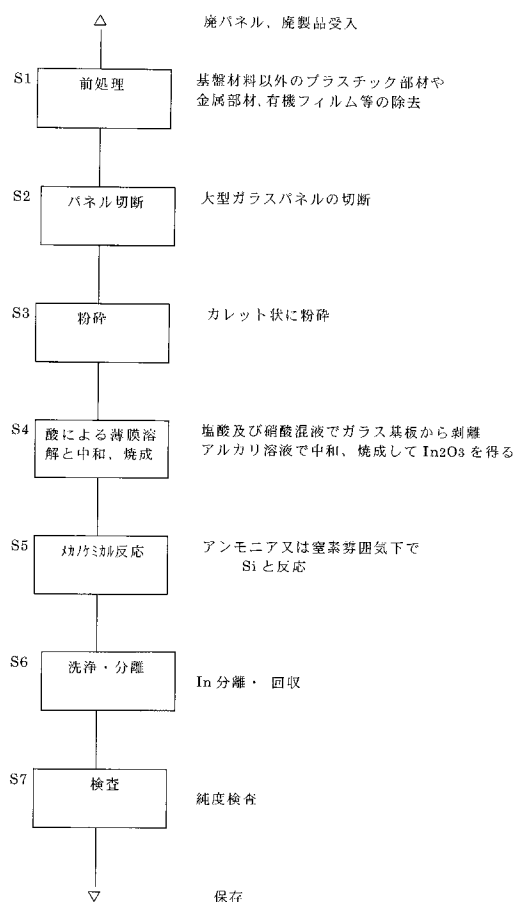
【0025】

【図1】 図1は、本発明の方法の一例を示すフローチャートである。

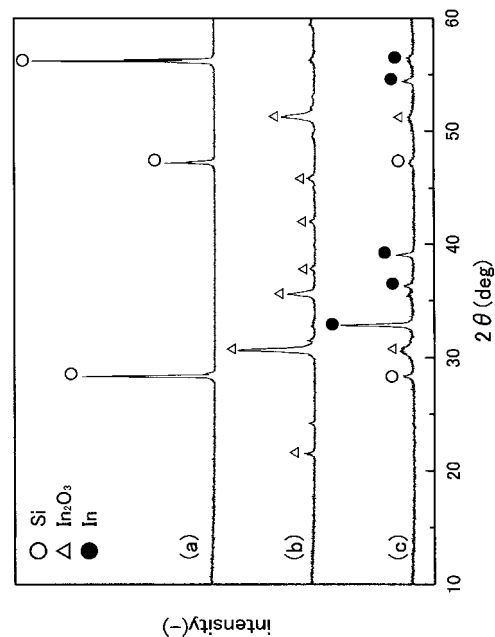
10

【図2】 図2は、本発明の実施例で生成された粉末のX線回折（XRD）図である。

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成21年2月20日(2009.2.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

アンモニアガス雰囲気又は窒素ガス雰囲気で、稀少金属酸化物粉末を、珪素粉末と攪拌しながらメカノケミカル反応させて、稀少金属と酸化珪素を得るものであり、前記稀少金属がインジウム、錫又はアンチモンであることを特徴とする稀少金属の回収方法。

【請求項2】

前記稀少金属酸化物が、廃液晶パネル、廃プラズマディスプレイパネル及び廃太陽電池の基盤のカレット状粉碎物を、塩酸に溶解し、前記稀少金属を塩化物として沈殿させ、これを、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウムからなる群から選ばれる塩類を含むアルカリ水溶液で中和し、得られた前記希少金属水酸化物又は炭酸化物を、乾燥・焼成して得られたものである請求項1の方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C 2 2 B 30/02

(72)発明者 森居 重光

大阪府摂津市新在家 2 丁目 1 番 1 号 株式会社ダイトク内

(72)発明者 松田 和男

大阪府摂津市新在家 2 丁目 1 番 1 号 株式会社ダイトク内

F ターム (参考) 4K001 AA15 AA21 AA24 BA05 BA22 CA01 CA06 CA09 CA11 DB04

DB06 DB22 GB05 HA12