J. Technology and Education, Vol.12, No.2, pp.33-38, 2005 研究論文

LCD 装備製品の無害化及び資源化処理の新手法 - レアメタルの再生-

住毋家 岩夫1、比留間 文彦*2

¹(株)電硝エンジニアリング (〒347-0111 埼玉県北埼玉郡騎西町鴻茎 3202-1) ²ウェールズ大学 (〒162-0825 東京都新宿区神楽坂 1-2) *adm@u-wales.jp

New Integrated Treatment Technology for Environment Friendly Recycling of Appliances with LCDs - Reclamation of Rare Metals

Iwao SUMOGE¹ and Fumihiko HIRUMA*²

¹Densho Engineering Co.,ltd (3202-1, Koguki, Kisai, Kitasaitama, Saitama 347-0111)

²University of Wales (1-2,Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162-0825)

(Received September 14, 2005; Accepted December 13, 2005)

Abstract

This study investigated the processing of electronic equipment containing LCDs for recycling and reclamation of rare metals. Several aspects of the thermal-decomposition gasification/melting process are investigated: furnace heating without oxygen for the equipment with LCDs, which is heated without breaking into pieces beforehand; minimization of harm to the environment by burning the exhaust gases at a temperature where dioxin is not generated and where other toxic substances are decomposed; isolating the products of thermal-decomposition gasification as glass, electronic parts and tar; breaking up of the decomposed glass into pieces, and separation and removal of the adhered residual substance from the broken glass by chemical treatment. The glass and metal are reused, and gold, indium and other rare metals are reclaimed from the electronic parts; the tar is used as fuel. The recovery of indium has become particularly important in recent years due to concerns about resource exhaustion.

Key words: LCD, Environmental harm minimization, Recycling

1. はじめに

21世紀に入り、新しい産業である IT 業界が景気全体の 牽引役になれる程、巨大な産業に成長した。国際的に高まっている高度情報化社会の進展に伴い、わが国もユビキタ ス社会の実現を目指した国家戦略を構築し、動き始めた。 そのような状況下で、世界的に情報通信機システムの開発、改善は加速度的に進行している。その代表的な製品と して図1に示すような携帯電話が挙げられる。その結果、 人と機械とを仲介するヒューマン・インターフェイスとしてのディスプレイの役割がますます重要になってきた。 ディスプレイ[1,2]の中心的な存在が図1に示すような LCD (液晶ディスプレイ)である。 LCD はブラウン管に比べ、エネルギー消費が少なく、省スペース、軽量であり環境負荷低減に役立つものとして評価されている。テレビ、パソコン、携帯電話、カーナビゲーション等に使われ、市場も急速に拡大している。

LCD には構造上、金やインジウム等の金属類が使用されている。中でもインジウムは希少金属であり主に亜鉛精錬時の副産物として精製される[3]。全世界の消費の半分はLCD業界である。その他、インジウムは、ボンディング材、化合物半導体、低融点合金等にも使用されている。これらは電子機器の重要部である。

インジウムは ITO (インジウム錫酸化物)の状態で LCD の透明電極として使用される[2]。現在のところ透明電極

の材料としてこれ以上優れている物質はない。今後も LCD 市場は拡大し、インジウムの需要も増大することは確実である。



図1 代表的な LCD 機器(携帯電話)



図2 代表的なLCD

このような活況を呈する状況に反して、インジウムの供給が厳しくなって来ている。インジウムは金より埋蔵量が少ない為、その多くは直接鉱山からの精製ではなく、主に亜鉛精錬時の副産物として精製されると言う状況にある。亜鉛の精錬量が減少傾向にある現在、インジウム資源の安定確保が危ぶまれている。インジウムの需給圧迫は、LCDを始めとする関連電子産業の進展阻害要因になり兼ねない。その為、インジウムの安定供給対策が緊急かつ、大変重要な課題になってきた。また、それに伴い、廃棄される製品より生じる重金属の環境に与える影響が各国で問題視されている[4][5]。

当研究の目的は、上記課題を解決する為の LCD 装着電気製品の再生循環システム技術の確立である。 LCD は低消費電力により環境負荷軽減に大きく寄与している。その反面、生産工程で資源的に極めて希少なインジウムを大量に浪費していると言う特異な状況である。因みに、製品に成るのは製造工程に投入されるインジウム総量の 10%位である。

一方、莫大な量の LCD が生産されているのに伴い、廃棄される LCD 製品も大量になって来ている。国も循環型社会形成法に基づいて、廃棄 LCD の対策を講じつつある。

本研究は、ノート型パソコン、携帯電話等の LCD (液晶ディスプレイ)を備えた各種機器の廃棄処理に関し、特に、廃棄物を再資源化できるとともに、最終処分物の減容率が

格段に優れた LCD 装備製品の無害化・資源化処理方法を実現させた。

2. 従来技術の問題点

現在、ノート型パソコン、TVゲーム、携帯電話機等のLCDを使用した電子機器が急速に普及し、大量の廃棄物が発生しつつある。これらの機器の進歩は急速であり、耐用年数を残した状態でも廃棄処分することも多い。中古市場もあるが、機器の進歩が急速であることから、中古品はより一層陳腐化が早く、再使用されるより廃棄に回されるものの方が多く、廃棄物の量は膨大になっている。そこで、大量の電子機器の安全な廃棄方法が模索されている[6]。

このような状況の下、家電処理法が2001年に施行され、 メーカー各社は、その対応に鎬を削っている。家電処理法 の対象として、特に、LCD の処理が問題となる。 図3は、 パソコンに最も多く使用されているアモルファスシリコ ンTFTの代表的な LCD の構造を示す。まず、上部には、 上側ガラス基板 1 があって、その上面には合成樹脂製の偏 光板2が貼り付けられ、下面には、R,G,Bと黒のマト リクスのカラーフィルタ3が形成されている。下部には、 絶縁保護膜、半導体層、各種導電膜(電極)などTFTア レイ回路4を形成した下側ガラス基板5がある。そして、 これら上下のガラス基板の中間に液晶材6が配向膜7,7 と対向電極8とてサンドイッチされている。液晶材6の周 辺にはシール材 9 がある。シール全休を通して、光が上下 方向に通過できる構造になっており、カラーフィルタで色 の選択がなされ、液晶層の状態により画素の濃淡が選択さ れる。液晶層の状態は、TFTアレイで電気的に制御され

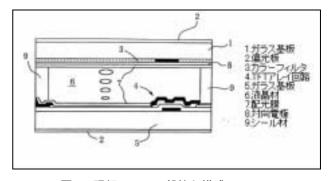


図3 現行 LCD の一般的な構成

このようなLCDの構成材料は、重量比率でガラスが85%前後、偏光板が15%前後である。これ以外の液晶材料、シール樹脂、カラーフィルタ層、TFT層などは、数千ppmと比率は少ない。しかし、これらの微小なものの中には、透明電極に使用されているインジウム等のレアメタルも含まれており、資源としての価値が高い。また、化学剤、塗料、TFT等については、重金属類も含まれており、そのまま廃棄した場合には環境への負荷が問題となる。

従来、一般的に行われてきた LCD の廃棄処理方法としては、次のような方法[7]があった。

- 1 一般廃棄物処理業者が、パソコンなどの LCD 装備製品を粉々に粉砕して埋め立てて処理する。
- 2 パソコンを基盤、キーボード、ディスプレイに大別し、

プラスチックや貴金属等、リサイクルできるものはリサイクルし、他の部分、特にディスプレイ部分などは、上記1と同様に粉々に粉砕して埋め立て処理をする。

3 これは、上記2つの改良方法である。基盤、キーボードなどは同様であるが、ディスプレイ部分を分離処理する。分離したディスプレイ部分をさらに液晶モジュール部とケースとに分け、ケースはプラスチックとしてリサイクルさせ、液晶モジュール部は廃棄ガラスとして粉砕後、埋め立て処理する。

以上3手法は、現在行われている処理の代表例であるが、いずれも、環境保護の見地から問題視されている処理方法である。すなわち、液晶ディスプレイに関しては、有効な処理方法が無かった[8]。また、上記の処理方法は、埋め立て処理することが主体であるが、埋立用地の確保が、益々困難になっており、埋立する場合でも、極力容積を小さくして埋め立てることが望まれている。

こうした状況を踏まえ、考案された処理方法の代表的な ものとして特許[9]が上げられる。

この方法では、フラットパネルディスプレイの無害化及び資源化を目指しており、液晶ディスプレイの2枚のガラス基板と、これらの間に積層された液晶材、偏光板、薄膜半導体などからなる電子機器用フラットパネルディスプレイを破砕し、破砕した際に発生する液晶成分ガス、又は有機ミストを活性炭などに吸着させるか、高温により熱分解・ガス化溶融して無害化するものである。この方法によれば、LCDを使用した機器の廃棄物から、一番やっかいなLCDを無害化して資源化することが可能となる。

しかしながら、上記の処理方法では、LCD が装着された機器から LCD 部分を手作業などで分解して取り外し、粉砕しなければならず、人手が多く掛かっていた。このような状況を踏まえ、人手の掛からない LCD 装備製品の無害化・資源化処理方法を考案した。

3. 求められる再生循環システム

上記の目的を達成するため考案したLCD装備製品の無害化・資源化処理方法では、LCD装備製品を粉砕や分解せずに製品のまま炉に入れて酸素の無い状態で、合成樹脂が熱分解・ガス化溶融する。かつ、製品に含まれる各種金属及びガラスが溶融しない範囲の温度に加熱する熱分解・ガス化溶融工程と、炉内に発生したガスを無害化処理する工程と、熱分解・ガス化溶融された製品をふるい分けし、ガラス、金属、電子部品、タールに分離する工程と、分離されたガラスを粉砕する工程と、粉砕されたガラスを薬品処理して付着している残滓を分離除去する工程と、を有することを特徴としている。

この方法では、上記炉内に、不活性ガスを充填するか、真空状態にして、無酸素ないしは酸素の希薄な状態とする構成としたり、上記炉内に発生したガスを無害化処理する工程が、ダイオキシンが発生しない温度であって、かつ、他の有害物質が分解される高温で燃焼させる工程である構成とすることができる[10]。

上記分離されたガラスを粉砕する工程と、粉砕されたガラスを薬品処理して付着している残滓を分離除去する工程と、の間に粉砕されたガラスをふるい分けして付着している残滓を分離・回収する工程を設け、ふるい分けにより得られた残滓と、上記薬品処理により分離除去された残滓

とからインジウムを回収する工程を設けた構成としてもよい[11]。

LCD 装備製品を、分解したり、粉砕することなく、そのまま、不活性ガスを充填するか、真空状態にして、無酸素ないしは酸素の希薄な状態となった炉に投入し、加熱すると、LCD 製品は、酸素が無いので燃焼することなく、合成樹脂等の部分は炭化する。

ガラスや金属は溶融しないが、炭化した合成樹脂がこびり付いた炭のような状態となる。このような炭化した製品をバレル機の振動ふるいに掛け、振動を与えると、炭化したタールの部分が剥がれ落ち、炭状の製品から、金属片、電子部品、ガラス片、タール、を分離することができる。電子部品は、IC 回路やコンピュータの CPU などを指している。金属片は、金属毎に分類され、再利用される。電子部品は、特に金の含有量が高いので、金及びそれ以外の金属の回収に回される。タールは燃料として利用できる。

ガラスは、粉砕されガラスとタール等の残滓とに分離され、さらに酸等で処理され、不純物を除去された後、再利用される。ガラスに付着していた残滓と、酸処理された液からは、レアメタルのインジウムが回収される。

4.実施例と今後の展望

以下に㈱電硝エンジニアリングにおいて検証した本技 術の実施例を説明する。参考までに一般的なダイオキシン 類抽出フローを図4に、精製フローを図5に記した。

図6は、本技術のLCD装備製品の無害化・資源化処理方法を説明するフローチャートである。同図に示す本技術の方法は、熱分解・ガス化溶融処理工程、ガス無害化処理工程、分離工程、ガラス無害化処理工程を主な工程としている。以下、各工程について詳細に説明する。

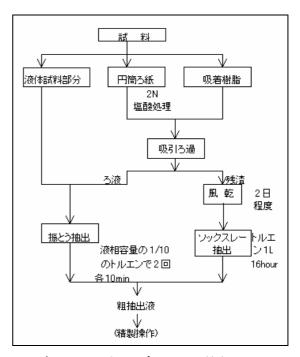


図 4 ダイオキシン類, コプラナ PCBs 抽出フロー

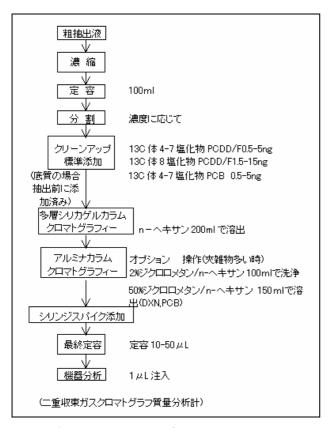


図 5 ダイオキシン類,コプラナ PCBs 精製フロー

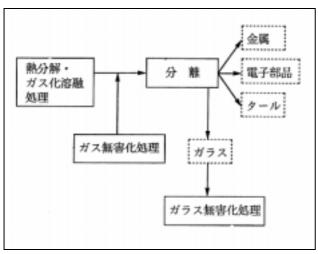


図 6本技術の LCD 装備製品の無害化・資源化処理フローチャート

4.1 熱分解・ガス化溶融処理工程

この工程では、廃棄されたLCD 装備製品が、分解や粉砕を一切されずに、そのままの状態で炉に投入される場合を想定した。実際には図7で示すような電気炉を使用し、炉内は窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガスのみで充填された状態、又は真空状態とし、無酸素状態、または、酸素をできるだけ希薄にした状態に保った。廃棄物が投入され、炉内が上記の無酸素状態になると、炉は加熱される。加熱温度は、LCD 装備製品に用いられている各種の合成樹

脂や、LCD に使用されている液晶材、偏光板、接着剤、カラーフィルタ等が熱分解・ガス化溶融をする温度を越え、かつ、ガラスやアルミ合金、銅、金等の LCD 装備製品に含まれている金属が溶融しない温度以下である。具体的には、600~650 程度が適当である。



図7 実験室レベルの電気炉

合成樹脂が熱分解・ガス化溶融すれば、炭化してタールになるので、その温度より高くする必要がある。一方、ガラスや金属が溶融する温度に達すると、炉の中でガラスや金属が溶融して液体状態になり、炭化したプラスチックと一体的になってしまい、後から分離するのが困難になった。したがって、ガラスや金属が溶融しない温度以下にする必要がある。

こうして熱分解・ガス化溶融処理工程が終了すると、LCD 製品の残滓として、図 8,9 で示すようなプラスチック類の部分が変化したタール(固形分)と、I C 等の電子回路と、金属製の基板等の金属片と、液晶パネルに使用されていたガラス片とが残る。これらは、一寸した力を加えられると、バラバラと崩れるほどに脆くなっていた。

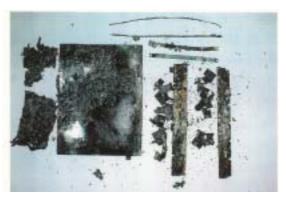


図8 熱分解・ガス化溶融処理後のLCDパネル

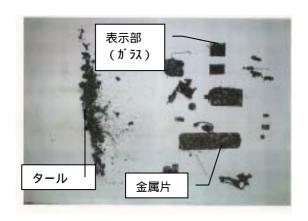


図9 熱分解・ガス化溶融処理後のLCD装備製品

4.2 ガス無害化処理工程

上記熱分解・ガス化溶融処理工程においては、樹脂、液晶材、接着剤、塗料等々が熱分解・ガス化溶融する際に、多様なガスが発生した。これらのガスには、有毒なダイオキシンを生成させる物質や、クロロベンゼンやクロロフェノールなどが含まれていると考えられ、これらのガスを低温で燃焼させると、ダイオキシンが発生する。

そこで、本技術では、この工程で、発生ガスを 1300 程度の高温下で燃焼させた。抽出ガスの分析では、ダイオ キシンは発生せず、クロロベンゼンやクロロフェノールは 分解され燃焼後の排気ガスも無害化されていた。

なお、本技術では、従来とは異なり、無酸素状態で加熱 するので、ガスの発生量が減少しており、処理が容易になっている。

ガス無害化処理としては、別の方法も可能である。熱分解・ガス化溶融処理をしている炉内で発生したガスを取り出し、冷却させた後、活性炭に吸着させる方法である。この場合も、抽出ガスは無害化されていた。

4.3 分離工程

熱分解・ガス化溶融処理工程でLCD使用機器は蒸し焼き状態にされ、タールと、IC等の電子回路と、金属片と、ガラス片とが混合した残滓状のものとなるが、この残滓をバレル機の振動ふるいに掛けた。ここでは、多数の残滓がふるいに載せられ、振動を加えられるので、残滓同士が衝突して付着しているタールがバラバラと剥がれ落ち、ふるいの目を通過する。

ふるいのところでは、残滓は、タールとそれ以外とに分けられるが、目視によって、金属と、電子部品と、ガラスとに容易に分けることができる。そして、金属は、種別に分けられ、再利用される。タールは燃料として利用できる。電子部品は、銅などの金属の他に金を含有しているので、これらの金属を抽出する公知の処理に回される。

4.4 ガラス無害化処理工程

最後にガラスであるが、これにはタールがまだ付着して おり、このままでは、再資源化できない。また、このガラ スには、ITO、すなわち、レアメタルのインジウムが含まれている。そこで、図 10 に示すフローチャートにより無害化処理をされる。これは、図 6 のガラス無害化工程の詳細で、粉砕工程、選別工程、ふるい分け工程、薬品処理工程とからなる。

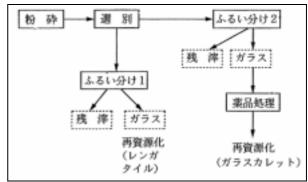


図 10 ガラス無害化処理方法を示すフローチャート



図 11 実験室レベルの破砕機

4.4.1 粉砕工程

残滓から分離されたガラスを、ガラス粉砕機等によって 粉砕した(図 11)。このガラスには、R,G,B等の感材 のタール、クロム等の付着しているカラーフィルタや、絶 縁保護膜のタール、半導体層、各種導電膜等々の重金属が 付着しているので、上記の粉砕によりそれらの残滓の一部 が剥離して分離する。

4.4.2 選別工程

粉砕されたガラスを再使用目的別により、ハイグレード 処理法とローグレード処理法とに選別する。

4.4.3 ふるい分け1

これは、ローグレードの処理法である。ガラスをふるい分けして、ガラスと残滓とに分けた。ガラスにはかなりのクロムや半導体層、導電膜等が付着しているが、そのまま煉瓦やタイルに加工できる。残滓部分は高価なインジウム

を含んだ有価物として回収に回すことが出来る。ただし、 この方法は、若干であるが、有害物質を含んだままなので、 今後は、減少する傾向に推移すると思われる。

4.4.4 ふるい分け2

ここでは、ハイグレードの処理をする場合を想定した。 ガラスをふるい分けしてガラスと残滓とに分けた。ガラス は、さらに次の薬品処理工程に進み、残滓はインジウム回 収が可能となる。

4.4.5 薬品処理

ここで、ガラスに付着しているクロムや導電膜に含まれる ITO 等は酸で洗って落とすことができる。酸としては、クロムやインジウム等の残滓に含有されている金属を溶かすことのできるものが使用でき、たとえば、フッ酸、塩酸等を使用する。この工程でガラスは残滓を全て落とされ、不純物のないガラスとなる。そして、中和され、水洗いされてガラスカレットとすることができ、再資源として使用できる。(図 12)



図 12 不純物のないガラスカレット

酸洗いで得られた残滓の溶液は、上記の残滓とともにインジウムの回収が可能になる。

5.まとめ

前述実施例によれば、LCD 装備製品を高温で加熱して熱分解・ガス化溶融させ、その後に残った残滓の大部分を資源として再利用することが可能になる。そのため、最終処分物は非常に少なく、威容率が格段に向上した。したがって、新規埋立地の確保という問題を最小限にすることが可能になる。

本研究のLCD装備製品の無害化・資源化処理方法は、従来のように金属・ガラス以外の合成樹脂等が燃焼することがないので、有毒ガスの発生を少なくすることができ、その上、資源枯渇が懸念されるインジウム等のレアメタルの回収が比較的容易になる。

また、製品のままで粉砕や分解することなく熱分解・ガス化溶融処理するので、LCDの部分を製品から取り外す手

間等が不要になる。また、熱分解・ガス化溶融工程が酸素 無しの状態で行われるので、プラスチック類からタールを 取り出すことができ、これを燃料として使用することがで きる。

さらに上記炉内に、不活性ガスを充填するか、真空状態にして、無酸素ないしは酸素の希薄な状態とする構成とすれば、LCD 装備製品を燃焼させることなく、安定して熱分解・ガス化溶融を行うことができる。

ここ2年ほどで、国際価格が10倍に高騰したインジウムを例に取ると、かつて(昭和61年まで)採算性を理由に生産から撤退していた国内メーカーが、本年(平成17年)生産再開を決定する動きも出てきている[12]。

今後、産業界では、レアメタルをめぐる動きが益々地球 規模で重要視される。そのためにも、製品レベルからの再 生・循環を産・官・学が一体となり、より大きなレベルで 取り組んでいかなければいけない[13]。

6.参考文献

- [1]岩井善弘「要点早わかり液晶産業」p12-13,p150-151, 工業調査会(2004)
- [2]吉村昇監修,牧野和孝・大好直・狩野一憲,「希少金属データベース」p192,日刊工業新聞社(1999)
- [3]メント研究会「土壌汚染対策法早わかり」P8-9,同友館 (2003)
- [4]三菱総合研究所土壌汚染対策研究チーム「土壌汚染ビジネス大研究」P31-35,同友館(2003)
- [5]堀内行蔵「地球環境対策」P216,有斐閣(1998)
- [6]花済夫,境野照雄,高橋克明編集「ガラスハンドブック」 P579,580 朝倉書店(1988)
- [7] 機械システム振興協会「液晶ディスプレイの環境に対する影響とリサイクルに関する調査報告書」 P.128(2000)
- [8]経済産業省産業技術環境局"公害防止の技術と法規"編集委員会編「公害防止の技術と法規 ダイオキシン類編」P36-39,産業環境管理協会(2003)
- [9]【特許文献】特願平 11-89416
- [10]機械システム振興協会「液晶ディスプレイのリサイクル機械システム等の開発に関するフィージビリティスタディ報告書」P.91(2001)
- [11] The Mechancial Social Systems Foundation.

Japan Electronics and information Technology Industries Association,

"Feasibility study for development of mechanical system for LCD recycling process", P. 109-120(2001)

- [12]日本経済新聞 2005年6月8日(13版)
- [13]室田武「物質循環のエコロジー」p33-34,晃洋書房 (2001)