

助成事業名称 : プラズマディスプレイパネルのリサイクル技術開発  
 助成事業者名 : 旭平硝子加工株式会社  
 助成年度 : 2003(平成15)年度

1. 技術開発担当・照会先

技術開発担当者

本社：総括責任者	平林 孝夫	専務取締役
本社：責任者（実証実験機設計・纏め）	松田 宏	取締役
鶴見事業所：生産管理部長（実証実験纏め）	松下 三郎	
周辺事業部：周辺事業部リーダー（希少金属回収纏め）	柴田 康之	

照会先

神奈川県横浜市鶴見区小野町4-1番地  
 部署名 : 本社 TEL . 045 - 501 - 6576  
 FAX . 045 - 500 - 4501

2. 技術開発の目的と開発内容

(1) 技術開発の目的

廃棄プラズマディスプレイパネル(PDP)を有効的、効率的に解体し、濃縮剥離汚泥から希少金属を回収するリサイクル技術を開発する。

(2) 技術開発の内容

セル基板の有効的、効率的な解体技術  
 解体基板に付着している構成電極の剥離技術とリユース技術(溶融窯へ戻す)  
 濃縮剥離汚泥からの効率的な希少金属回収技術  
 廃棄PDP基板有害物質の無害化技術  
 PDP硝子基板のリサイクルシステムの構築

PDPは家電リサイクル法の非該当製品だが、実際は表示装置としての優位性から市場に急激に受け入れられている。また、製品の製造、使用、流通段階だけでなく製品が廃棄されて処理・リサイクルされるまで考えて商品をつくる生産者の責任(拡大生産者責任)についても、その意識は高まりつつあるが廃棄PDP基板の解体の困難性からブラウン管の廃棄物処理(クラッシャーにかけ産業廃棄物として埋め立て処理するか舗装材の骨材)と同様な方法が行われている。このままでは不足している埋め立て廃棄物処理場に拍車をかけることになるため、旭平硝子加工では硝子基板供給メーカ、パネル製造メーカの協力を得て廃棄PDP基板リサイクル技術開発を行った。

3. 技術開発の成果

本技術開発では、フリット硝子で前面板と背面板の縁周部を固着したセル基板の解体技術と硝子基板に形成された形成電極の剥離技術について開発を行う。

図1に開発した廃棄セル基板の解体・剥離フロー、図2、図3に切り機、剥離機の外観写真を示す。

図1 . 廃棄セル基板の解体・剥離フロー

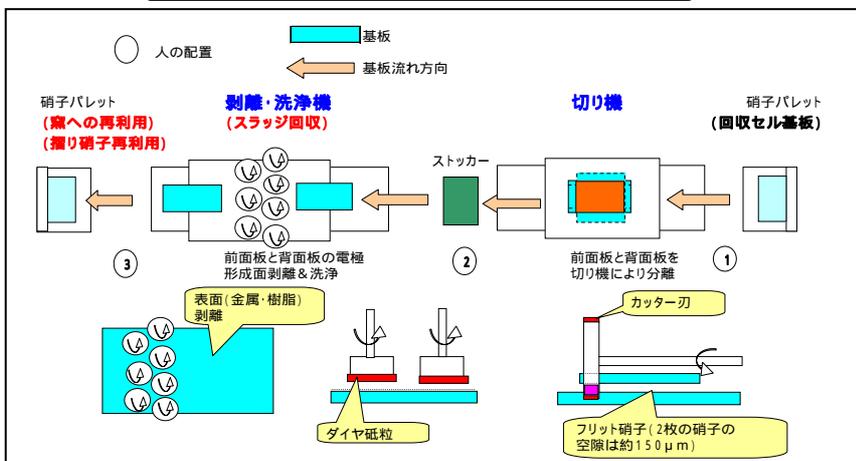


図2 . 切り機外観写真



図3 . 剥離機外観写真

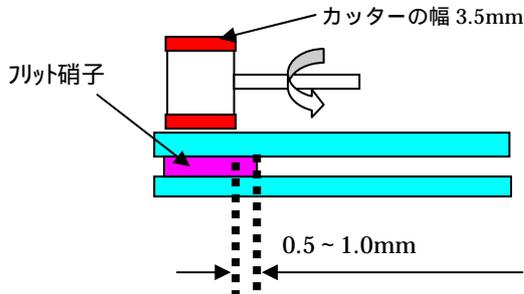


(1) 解体技術

従来は 150 μm の隙間で固着した PDP セル基板の解体方法の事例はなく、今回フリット硝子に沿って縁部を切断して 2 枚に分離する方法を開発した。

片面のみ切断と両面切断で実験した結果、両面切断は切断面が振動するため、破断面が粗くなり、ピリ(クラックの線が入る)、ハマ欠け(エッジ部の欠け)が発生しやすいことが解り片面のみの切断で実験した。

解体硝子の収率を上げるため解体手順、カッターの幅(1.5mm~5.0mm)、カッターとフリット硝子(シール部)の位置関係、ワーク速度(0.5~1.5m/分)、ダイヤモンド(#50、#80 メッシュ)、カッター回転数(1800~4,200)など散布図行列で選定し最適条件を絞りこんだ。



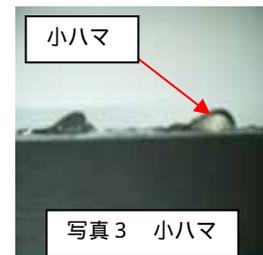
切断品質と負荷電流・回転数・ワーク速度の実験結果

No	判定	負荷電流(A)	回転数(rpm)	ワーク速度(m/分)
1-1	合格	1.05	1796	0.5
1-2	合格	1.4	1796	1
1-3	不合格	1.4	1796	1.5
2-1	合格	1.45	2990	0.5
2-2	合格	1.6	2990	1
2-3	不合格	1.7	2990	1.5
3-1	合格	1.9	4190	0.5
3-2	合格	2.2	4190	1
3-3	不合格	2.4	4190	1.5

判定基準：ピリ発生及びハマ欠け 2mm x 3mm より大きい物を不合格

その結果、3.5mm 幅カッターでフリット硝子を 0.5~1.0mm 残した切断方法がピリ、ハマ欠け発生が少い。切断品質(ピリ&小ハマ欠け)とカッター回転数、ワーク速度、ダイヤモンドの関係はそれぞれ 3000 回転、1.0m/分、#80 でよい結果が得られた。

写真1に切断部外観、写真2にピリ、写真3に小ハマ欠けを示す。



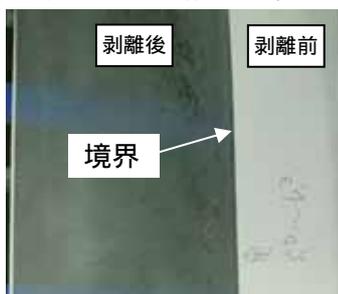
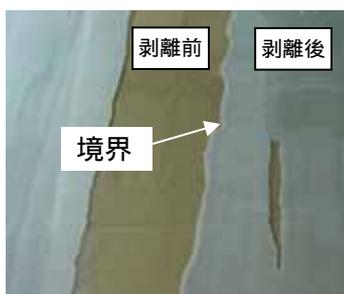
(2) 剥離技術

切断工程で 2 枚に分離された硝子基板は、それぞれの硝子の片面に金属膜処理された形成金属が施されている。この金属膜を GC ロールホイール(ロール状弾性砥石)とダイヤモンドカップホイールで実験するも、その研削性からダイヤモンドホイールを選定した。

ワークが搬送されて、硝子基板表面を 0.3mm 剥離するときの衝撃力を緩和するためにダイヤモンドホイール受け入れ角度はいくらが良いかを研削幅と剥離品質(硝子表面に金属膜が残らない&硝子が割れない)から求めた。

ホイール径	研削幅		
	0度(全面当り)	1度	2度
180	150~170mm	60~110mm	50~100mm
350	330~340mm	-	-

受け入れ角を 1~2 度をつけると研削幅が不安定となり剥離残しが発生する(写真 4)。受け入れ角度を 0 度にすると研削幅は、ほぼホイール径となるが、研削性が悪化し表面が荒れる。この問題を解決するためダイヤモンドホイールの刃の幅を 10mm から 4mm(写真 6)に狭くすることで研削性を上げ衝撃力を緩和し、水周りもダイヤモンドホイールのセンターから注水することで解決した。



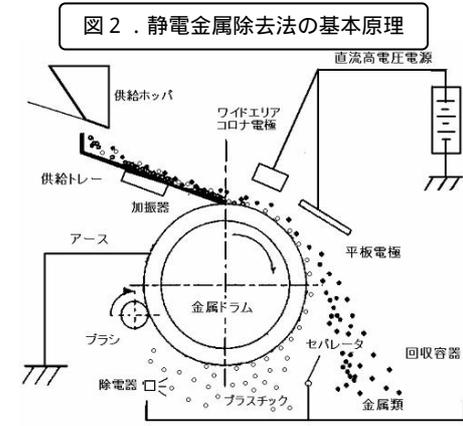
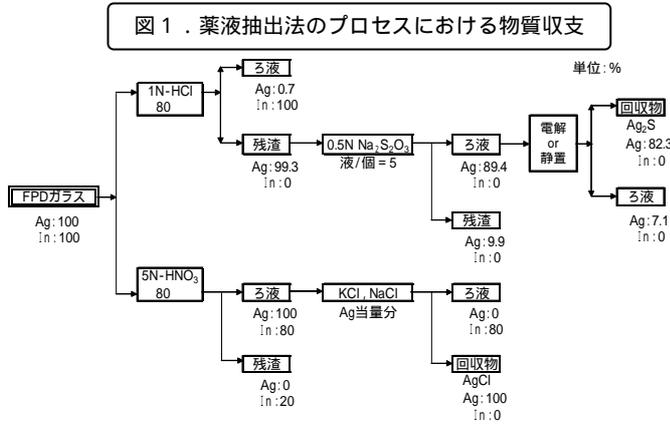
ホイールの刃  
(幅 4mm)  
スリット  
(水周り改善)

研削面の剥離品質と前面板・背面板それぞれのホイール回転数、ワーク速度、削り込量、ダイヤ粒度の関係を散布図行列で検討しそれぞれ 1800 回転、1.5m/分、0.4mm、#80 の最適加工条件を得た。

(3) 希少金属回収技術

剥離汚泥からの希少金属回収技術については、事業実施組織でご紹介した日立造船(株)、東京工業大学に剥離汚泥を持ち込み技術検討を行った。

前面パネルからの Ag および In の回収を目的に、日立造船(株)が保有する 薬液抽出法 静電分離法の検討結果と、東京工業大学の 金属浸出実験結果を示す。



薬液抽出法 (塩酸回収プロセス・硝酸回収プロセス)

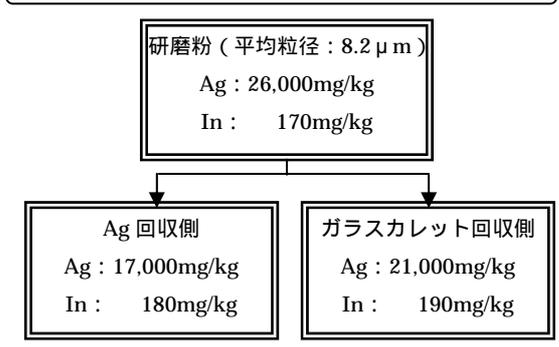
- 1) 塩酸及び硝酸回収プロセスを用いることにより PDP ガラス研磨粉より Ag、In を分離し、かつ高い回収率で Ag を回収できる(図1)。
- 2) 得られる Ag は塩酸回収プロセスでは Ag<sub>2</sub>S、硝酸回収プロセスでは AgCl であり、いずれも粉末X線の結果では単一ピークのみが検出されたことから、高純度であることがわかった。
- 3) プロセスとしては塩酸回収プロセスよりも硝酸回収プロセスの方が抽出工程を 1 回で完了する点で容易であると考えられるが、抽出時に強酸(5N)を用いる必要があることが短所である。
- 4) 一方、塩酸回収プロセスは硝酸回収プロセスに比べ工程が 1 工程多くなるものの、希塩酸が使用できること、電解方式などを用いなくとも自然状態で Ag<sub>2</sub>S が得られること、得られる Ag 化合物が Ag 精錬時の原料鉱物(輝銀鉱)と同じ Ag<sub>2</sub>S であることから、資源リサイクルや環境負荷低減の上で有利であると考えられる。

静電分離法

この分離実験には PDP の前面パネルを研削して得られたスラッジを乾燥した研磨粉を用いた。なお、この研磨粉に含まれる Ag は 26,000mg/kg、In は 170mg/kg であり、平均粒径は薬液抽出のサンプルと同じく約 8.2 μm である。

図3は静電金属除去装置による PDP 研磨粉の分離結果を示したものである。同図の結果から、この研磨粉からの Ag の高純度分離は難しいことがわかった。これは、研磨粉サイズが 8 μm 程度と非常に小さいために粉体に気中水分が取り込まれたり、粒子間での分子間力などの作用が影響して粒子同士が離れにくい状態にあるため、高純度化できなかったと考えられる。

図3 . 静電金属除去装置による PDP 研磨粉の分離結果



金属浸出実験結果

インジウム収率の経時変化を Fig.3-3 に示した。塩酸で浸出したときには最大値が 0.93 となり非常に高収率でインジウムを回収できることが分かった。

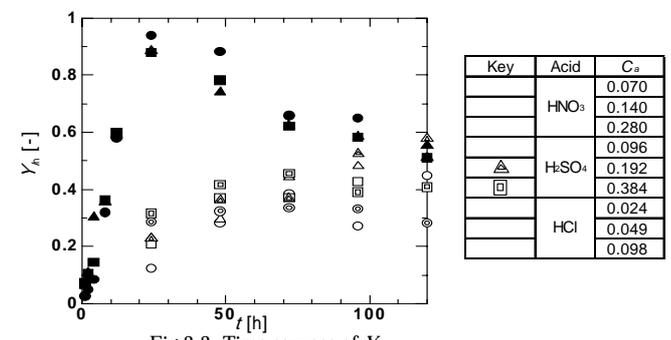


Fig.3-3 Time courses of Y<sub>n</sub>

本研究により、PDP パネル基板表面剥離粉末からインジウム回収の検討への以下のような結論を得た。

- 1) PDP パネル基板を前面板、背面板に分割し、表面を剥離した粉末は主成分がケイ素であり、鉛、バリウムなど非常に多くの金属が含まれていることが分かった。
- 2) インジウムは前面板に多く含まれ、希土類元素は背面板に多く含まれていた。
- 3) インジウムを前面板から回収するには酸を用いて浸出すればよいことが分かった。
- 4) 浸出する際に用いる酸はインジウムに対する他の金属の選択率から濃度 0.02-0.05[-]の塩酸が適当であることが分かった。
- 5) インジウム濃度は浸出時間が 24 時間までは上昇するが 24 時間を越えると減少し、96 時間で平衡に達することから、浸出時間は 24 時間が適当であることがわかった。

(4) 廃 PDP 基板有害物質の無害化技術

酸を用いた浸出操作により多くの金属が水相に溶出した。3種類の酸を用いたが、塩酸を用いた場合の浸出速度および収率が最も大きく、また塩酸の濃度の増加とともに速度および収率も増加した。溶出した金属種の特徴として、鉛、銀および亜鉛の濃度が非常に高く、また高収率でこれらを溶出・回収することができた。多くの希土類金属および希少金属(インジウムを含む両性金属等)も高収率で回収することができた。このようにスラッジからの金属除去法としては塩酸による浸出操作が有効であると考えられる。この処理済み水溶液から金属を回収し金属精製プロセス(有害金属処理プロセス)にひき続くことによって全体的にプロセスが成立すると考えられる。しかし浸出操作より得られる水溶液は、各金属濃度が非常に薄いこと、また溶解している金属種が非常に多いことなどが要因となり、分離・濃縮操作の必要性が予想される。これら要因を考慮したプロセスの概観を Fig. 2-2 に示す。分離・濃縮操作は、溶媒抽出、蒸発、イオン交換などによる操作が一般的であるが、それぞれに長所短所があるためさらに詳細に研究する必要がある。

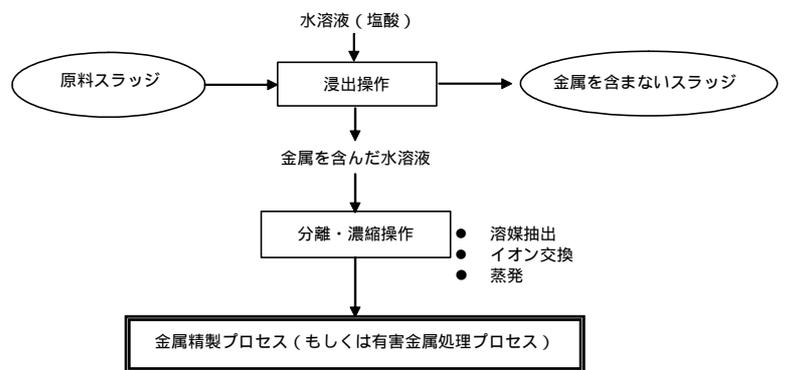


Fig. 2-2 Conceptual flow sheet of the sludge treatment scheme

(5) リサイクルシステムの構築

剥離後の母材は PDP の溶融窯、及びガラス繊維を製造するための溶融窯にリユースできることがわかった。また、剥離後のスラッジに関しては、PDP パネルの電極材に用いられる Ag や In の希少有価金属回収技術を検討してきたが、PDP パネルには保護層や誘電体層、リブ等もあり、当然のことながらパネル面の研磨粉にはこれらの材料も含まれる。

本技術開発の命題である循環型資源リサイクルシステムを目指すには、Ag や In の希少金属のみの回収だけでなく、これら他の材料のリサイクルシステムおよび利用先を構築しておく必要がある。

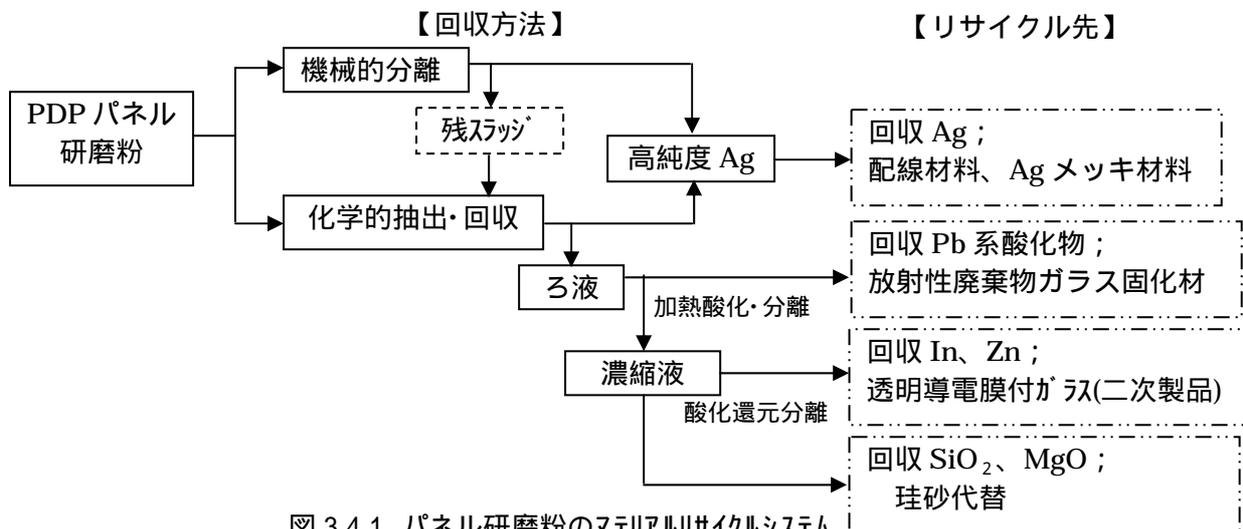


図 3.4.1 パネル研磨粉のマテリアルリサイクルシステム

まとめ

評価基準： 達成率 100%・ 達成率 80%以上・ 達成率 50%以上・ ×達成率 50%未満

	得られた成果	自己評価	残された課題
1 .セル基板の有効的、効率的な解体技術	<ul style="list-style-type: none"> <li>シール部を一部残した切断方式により、ピリ・ハマ欠けが少ない解体方法を開発した。</li> <li>切断方法を、片側切断にすることで、母材リサイクル率 91%達成した。</li> <li>最適解体条件としてのワーク速度・ダイヤモンドカッター回転数を見つけた。</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>砥石のライフ確認は未済なるも、事業化によりデータを取得する。</li> </ul>
2 .解体基板に付着している構成電極の剥離技術とリユース技術	<ul style="list-style-type: none"> <li>金属膜剥離は、ロール状弾性砥石では、剥離面が残るのでダイヤモンドホイールを採用した。</li> <li>ホイール刃と水周りの改良でホイール直径と同程度の研削幅を得た。</li> <li>最適剥離条件としてのホイール回転数、ワーク速度、削り込量、ダイヤモンド粒度の関係がわかった。</li> <li>剥離後の母材は PDP 溶融釜、及びガラス繊維を製造するための溶融窯にリユースできることがわかった。</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>砥石のライフ確認は未済なるも、事業化によりデータを取得する。</li> <li>剥離基板洗浄後の品質保証体制の確立。</li> </ul>
3 .濃縮剥離汚泥からの効率的な希少金属回収技術	<ul style="list-style-type: none"> <li>薬液抽出法では、FPD ガラス研磨粉より Ag、In を分離し、80%以上の回収率で Ag を回収できることがわかった。</li> <li>静電分離法では、静電金属除去装置による PDP 研磨粉の研磨粉サイズが 8<math>\mu</math>m 程度と非常に小さいために Ag の高純度分離は難しいことがわかった。</li> <li>金属浸出実験では、インジウム収率は塩酸で浸出したときに 24 時間が適当で、最大値が 93% の高収率で回収できることが分かった。</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>薬液抽出法は酸を使用するため環境負荷が大きい。よって静電分離法による継続的な高純度分離技術開発。</li> </ul>
4 .廃棄 PDP 基板有害物質の無害化技術	<ul style="list-style-type: none"> <li>浸出操作より得られる水溶液は、各金属濃度が非常に薄いこと、また溶解している金属種が非常に多いことなどから、分離・濃縮操作を経て、金属精製プロセスへ引き継ぐのが望ましい。</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>分離・濃縮操作として、溶媒抽出、蒸発、イオン交換などの長所短所をさらに詳細に研究する必要がある。</li> </ul>
5 .PDP 硝子基板のリサイクルシステムの構築	<ul style="list-style-type: none"> <li>次世代廃棄物処理技術基盤整備事業によりセル基板メーカー 当社 ガラス素材販売メーカー ガラス加工メーカー（溶融窯）のルートができリサイクルシステムが構築できた。</li> </ul> <p>ガラスの回収率実績 91%          金属の回収率（Ag） 塩酸回収プロセスで 82%          金属の回収率（In） 金属浸出実験で 93%</p>		<ul style="list-style-type: none"> <li>剥離基板の用途開発（摺りガラスとして建材用としての推進）</li> </ul>

国内の廃棄物処理全体に与える影響

本事業を軌道に乗せることで、PDP 製造不良と今後急速に増加する PDP 買い替えの廃棄物 2005 年度推定 4,320 トン、2007 年度推定 10,080 トンの埋め立て廃棄物の 91% が溶融窯にリユースできる。今後、装置の処理能力を倍増するとともに（34 トン / 月（408 トン / 年間）（800 トン / 年間）基板加工メーカー、ガラス製造メーカーとの連携を深め廃 PDP 基板の全量をリサイクルしていく。

以上