

平成 23 年度
環境研究総合推進費補助金 研究事業
総合研究報告書

廃棄物からの乾式法による選択的インジウム回収
プロセスの基礎研究
(K2130,) K22066, K2313

平成 24 年 4 月

名古屋大学 平澤政廣

1. 研究目的

レアメタルであるインジウム(In)は、亜鉛、鉛、スズの鉱石からの副産物(10~20ppm程度)として生産される。国内での生産は、唯一の亜鉛・鉛鉱山である豊羽鉱山(北海道札幌市)において2006年までは約60t/年で採掘されていたが、採算の悪化、資源枯渇を原因に2006年3月31日をもって採掘が停止され、国内鉱からのインジウム生産はなくなった。

インジウムの用途は多岐にわたる。しかし、現在、我が国では酸化インジウム(In_2O_3)に酸化スズ(SnO_2)をドーピングしたITO (Indium Tin Oxide) として、液晶パネルディスプレイ(LCD)の透明導電膜付ガラス(透明電極)に幅広く用いられている。

Fig.1.1にInの地金価格および国内での透明電極用ITO需要を示す。ITO用In需要の増加と共にインジウム価格が高騰(2003~2006年の間に約5倍高騰)していることが分かる。需要増大の背景には、携帯電話やノートパソコン、液晶テレビなどのLCDや、発光ダイオード、太陽電池表面電極としてITOの需要が増加していることや、ITOの代替材料開発が十分に進んでいない現状がある。

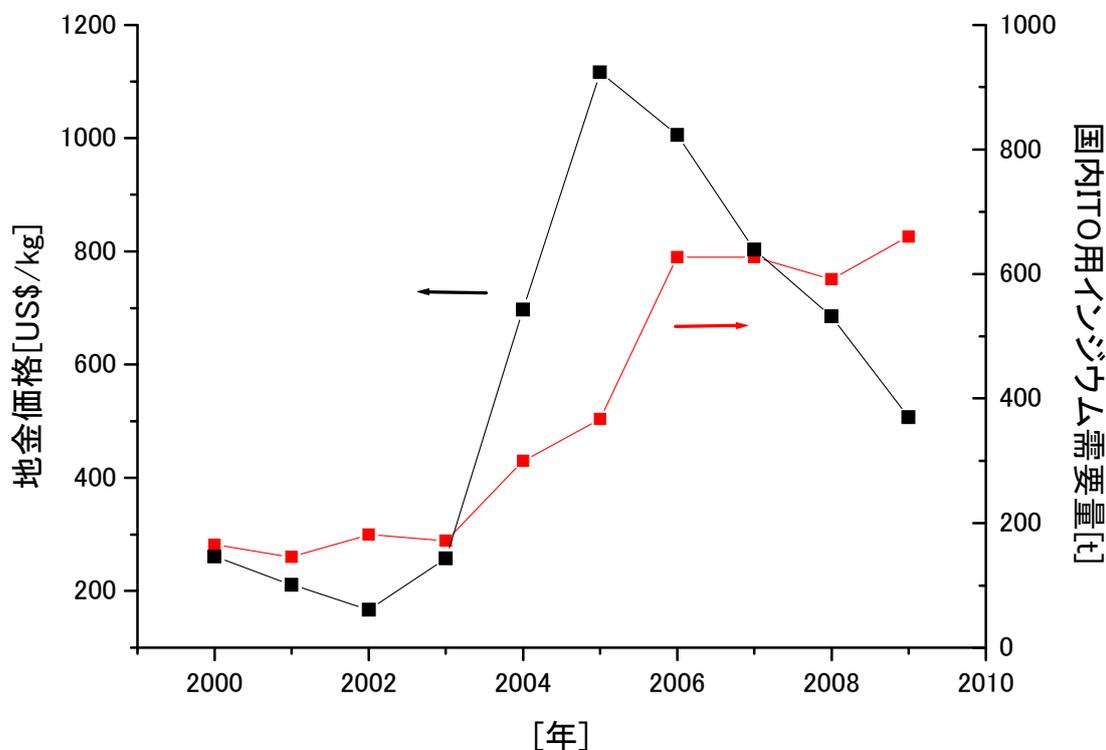


Fig.1.1 国内ITO用インジウム需要量と価格推移¹⁾

ITO 代替材料の候補としては、酸化亜鉛や酸化スズなどが挙げられるが、これらの透明酸化物と比べ、ITO は以下の点で優れており、代替の利かない優位性のある物質であると言える。

●ITO 膜の形成条件が薄膜の電気抵抗に影響を与えるが、実用的成膜法である直流マグネトロンスパッタリング法で作成した ITO 薄膜が最も低抵抗であり、代替材料と考えられている ZnO を同様の手法で成膜した場合の抵抗率よりも 1 桁小さい。Fig.1.2 に、 In_2O_3 , ZnO, SnO 抵抗率の推移を示す。

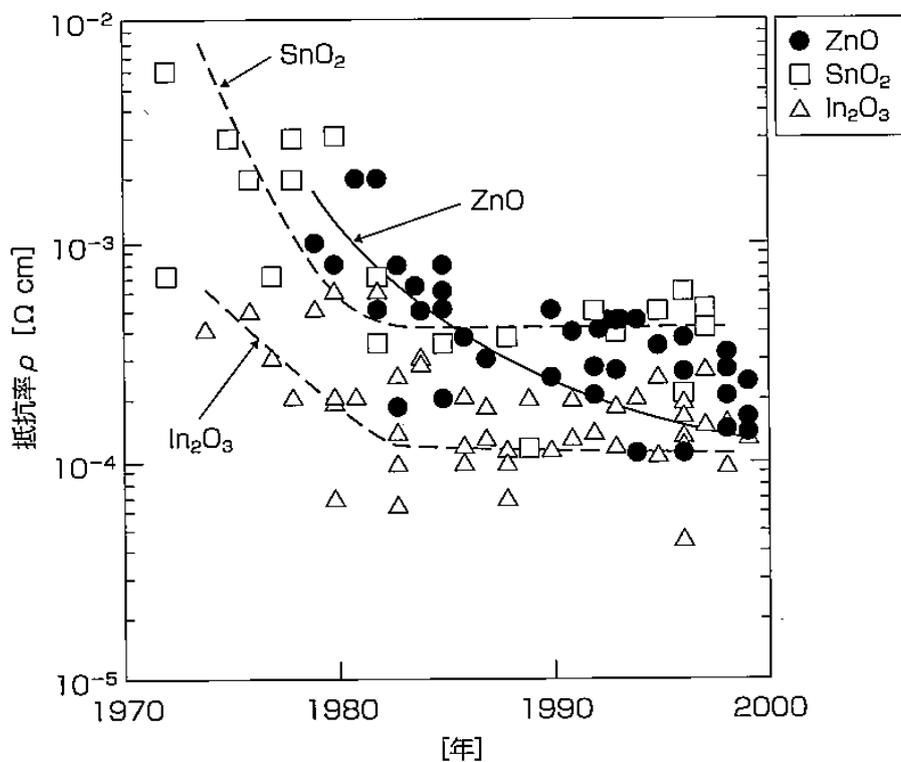


Fig.1.2 各透明導電性酸化物の抵抗値推移²⁾

●ITO は対候性およびパターンニング性に優れている。ディスプレイ画素は精細化が進み、微細なピッチ加工が必要とされている。透明導電性素材として、 SnO_2 は化学的に安定過ぎてエッチングが困難であり、逆に、ZnO はあまりにも化学的に弱い。これに対して、ITO は強酸や強アルカリにはかなり耐性があるのに、塩化鉄系のエッチング液には速やかにかつ綺麗に溶解する。²⁾

従って、今後もインジウムの需要は続くと予想される。Fig.1.3 に国内でのインジウム需給バランスの推移を示す。図より、ITO 需要の急増と価格の高騰に伴ってリサ

イクル率も確実に高まってきており、透明電極の2次地金（スクラップ再生地金）使用比率は2002年当時39%だったものが2004年から1次地金を凌いで57%となり、2006年には67%にまで達し、今後もその比率は伸びていくと予想される。このことから、当面のところインジウム需給のバランスに懸念はないといえるが、中長期的なLCD生産量の伸びを予想しがたい事、またこのペースでインジウムのバージン材が消費され続けると2018年には埋蔵量ベースの6000tが枯渇するという予想もあり、リサイクルに対する期待が大きくなっている²⁾。また、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の無鉛ハンダの需要も増えていることなどが挙げられる。さらに今後もハイテク産業に対する需給の増加と価格の高騰が見込まれる。

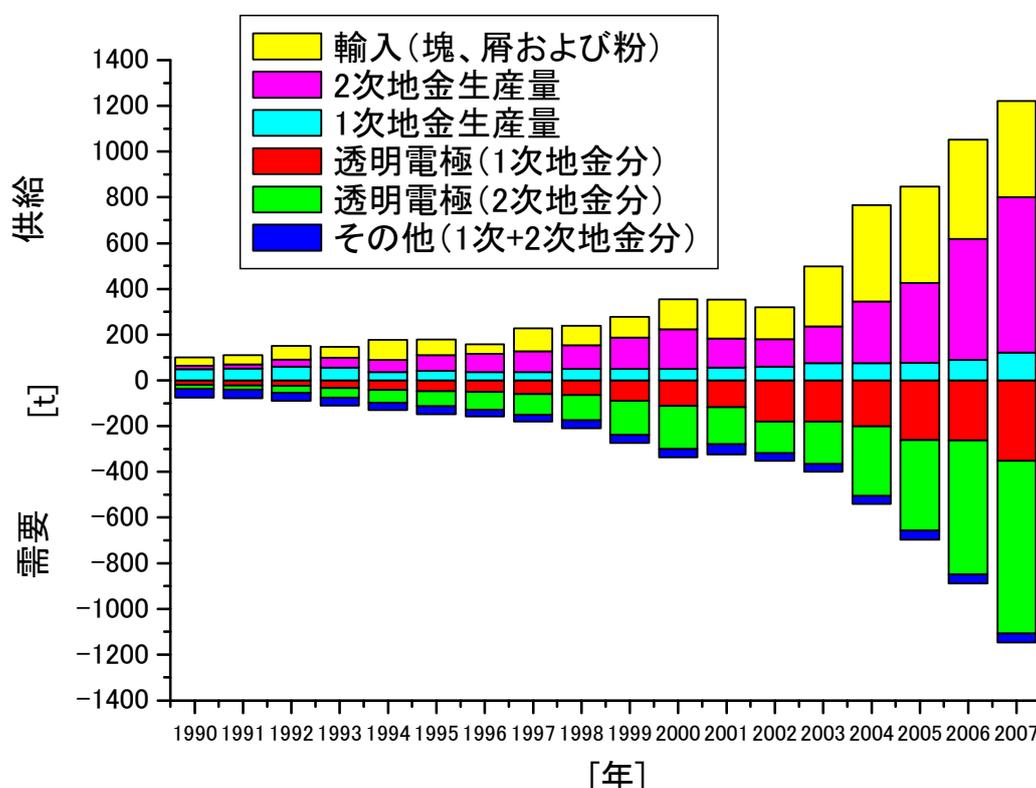


Fig.1.3 国内インジウム需給の推移²⁾

現状におけるInの用途別のリサイクルの現状と見通し³⁾について、Table1.1にまとめる。現状においては、前述のように、リサイクルのほとんどがITO製造～薄型テレビ用ディスプレイパネル製造工程における工程内スクラップの回収である。

スクラップはターゲット材メーカーやリサイクルメーカーに返却され、主として湿

式法を用い、全て再生・精製され 2 次地金が生産されている。

一方、今までは最終製品である LCD からのインジウム回収はほとんど行われていなかった。これは、15 インチ LCD パネルの場合一枚あたりのインジウム量は約 0.09g しか含まれていないこと、技術開発の結果インジウムのパネル単位面積当たりの使用量が減少傾向にあることなどから、廃パネルからのリサイクルは採算に合わないと考えられてきた。製品として一度マーケットに出たものからの回収スクラップは 10% 以下ではないかと思われている。この理由として、

- 最終製品を分解してからインジウムを回収するまでに時間がかかること
- スクラップをストックしておく膨大な土地が必要なこと
- 付着量が微量であることによる回収の困難さ

等が挙げられる²⁾。

しかし、昨今のインジウム価格高騰に伴い、2 次地金生産者の設備増強と市中スクラップからのインジウム回収期待の高まりにより、回収率も上がってくると予想されている。

Table1.1 用途毎のリサイクルの現状と見通し(製造プロセス・製品からの回収等)³⁾

主な応用製品	利用形態	使用済み品の存在形態・量		リサイクル形態			リサイクル現状評価 (A~G) (注③)	備考 (注④)
		形態等	量 (注①)	リサイクルの実態	リサイクルのサイクル(注②)	リサイクル率 (%)		
In 入り はんだ In 入り ヒューズ	低融点 合金	電子機器等におけるはんだ付け、ヒューズを組み込んだ電子機器等	(8t)	電子機器等使用済み製品からのリサイクルはなし	製品による、携帯電話の1~2年からテレビの10年(1~10年)	50%	B-E	Pb レスははんだの開発のために、今後インジウムの需要が増える
蛍光体	モノクロ ブラウン管	ブラウン管内部に塗布膜	(8t)	リサイクルなし	(5年)	0%	B-E	今後は減少
液晶テレビ プラズマテレビ	透明電極 (ITO)	ITO 薄膜 (液晶パネル、プラズマパネル)	790t	ITO ターゲットの使用済み品は再生品となる	Indium メタル	80%	AA	ITO の使用量は今後増加。ITO ターゲット残分からの回収精製
				使用済みパネルからのリサイクルはなし	(5~10年)	リサイクルが始まっている	E	コストが問題
歯科材料	歯科合金	使用済みは王冠等	(3t)	貴金属を対象とし専門業者がリサイクル	(5~10年)	0%	B-D	インジウムを対象としてリサイクルはなし
ベアリング	合金		(1t)	リサイクルなし	(5~10年)	0%	C-D	今後の需要は横ばい
半導体素子	半導体素子	チップ状	(9t)	InP等の工程内スクラップが再生	都度	100%	E	今後の需要は横ばい
					(5~10%)	0%		
ボンディング	ボンディング合金	使用済は電気電子機器等に組み込まれた基板類	(77t)	使用済機器からのリサイクルはない	(5~10年)	?%	B	需要は伸びている一部リサイクル可
電池材料	太陽電池	ITO 薄膜	(5t)	使用済製品からリサイクルなし	(10~30年)	0%	E	今後の需要は増加傾向

※(注)

- ① 量の単位：()内は使用量純分，その他は発生量純分
- ② サイクル：()内は推定耐用年数，その他は実リサイクル年数
- ③ 現状評価
 - AA) リサイクルのルートができていない
 - A) 応用製品が消耗品である
 - B) 添加剤として使用されている
 - C) リサイクルの流通システムがない
 - D) 効果的なリサイクル技術がない
 - E) 経済性がない
 - F) 需要開発が十分にされていない
 - G) その他
- ④ リサイクルのボトルネックと解決の難易度．毒性，保管の危険性の有無など

以上のことを考慮すると、In を比較的多く含む歯科用廃棄材料、廃棄液晶材料などからの In 回収技術の開発は重要である。ただし、Table1.1 からわかるように、リサイクル率はコストの問題などから、工程内スクラップのリサイクルを除いて、あまり高くなく、新規技術開発を進める必要があると考えられる。

一般に、金属を回収する手法は大きく乾式法と湿式法に分類される。前者は燃料の燃焼あるいは電熱などによる高温状態で行う操作であり、後者は常温近くで水溶液など溶媒を用いて抽出したり置換したり還元したりする手法である⁴⁾。本研究は、In 含有廃棄物からの乾式法による In 回収プロセスの開発を目指すものである。現行プロセスとしては Table1.1 にあるように、廃棄液晶材料からの湿式法によるものが主であるが、発生する大量の酸廃液および錯化剤などの化学的酸素要求量物質源を含有する廃液の処理コストは決して小さくない。

著者らは、さまざまな乾式プロセスのうち、塩化揮発プロセスによるインジウムの分離回収に着目した。

金属のハロゲン化物には融点の低いものが多く、また、一般に金属塩化物は蒸気圧が高く揮発しやすいので、目的金属の酸化物などを塩化剤を用いて塩化物に変換し、その蒸気を凝縮捕集すれば、目的とする金属の塩化物が単離できる。この手法には、湿式法と比べて、酸廃液を生じず、低環境負荷であることに加え、濃縮プロセスとして高効率であり、また、スケールアップが容易であるというメリットがある。

ここで、インジウム塩化物についても比較的低温で比較的高い蒸気圧を示すことから(400°Cで $1.58 \times 10^{-3} \text{atm}$)、塩化揮発法による分離回収の可能性が見込まれる。

これらのメリットから、本研究開始以降にも塩化プロセスによるインジウム回収の研究が報告されている。以下に簡単に紹介する。

●Takahashi らによる廃棄携帯電話中液晶ディスプレイからのインジウム回収プロセス⁵⁾

粉碎廃 LCD パネルを少量の塩酸で処理し、インジウム酸化物(III)をインジウム塩化物とし、充分乾燥させたものを 400°C の窒素雰囲気下で 60min の反応に供し、得られた塩化揮発生成物から 84.3% のインジウム回収率を得た。

●Park らによる PVC を用いた液晶ディスプレイ粉末からのインジウム回収⁶⁾

250°C での PVC の分解によって生じる HCl をガス流れに乗せ、系内のガラスウール(350°C)上に存在する LCD 粉末を 60min の塩化反応に供し、得られた揮発生成物から、窒素・空気雰囲気下で各々 66.7%・54.1% のインジウム回収率を得た。

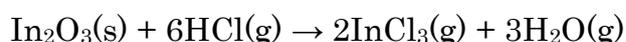
これらのプロセスの問題点として、前者は、プロセス中に塩酸を用いており環境負

荷が高く、後者はPVC分解により有害な有機塩素系化合物が発生する事が挙げられる。また、その他の塩化剤を用いた場合、高反応性ガスの塩化剤（HCl, Cl₂など）は有毒でハンドリングが困難であること、一方固体塩化剤として一般的なNaCl, CaCl₂を用いる場合、1000°C以上の高温での反応が必要であり、大量のエネルギーを消費すること、1000°C以上の高温では反応の選択性に問題がある点などが挙げられる。

本研究においては、塩化アンモニウム(NH₄Cl)粉末を用いた乾式塩化法によるIn回収プロセスに関する一連の基礎研究を行った。ここで、廃棄物中Inを塩化するのに当たって、ハンドリングが容易で、かつ低温度域で塩化反応が可能な塩化剤を選択すれば、エネルギー消費を抑えた簡便な分離回収の可能性が見込まれる。NH₄Cl粉末は常温で固体なので、高反応性ガスの塩化剤と比べ取り扱いが非常に容易である。また、NH₄Clは337.8°Cで昇華し、以下の化学反応によりアンモニア(NH₃)と塩化水素(HCl)を生成する⁷⁾。



アンモニアは速やかに拡散する一方、塩化水素の拡散が遅いため、結果としてNH₄Clを塩化剤として使用することができる。ここでInが酸化物(In₂O₃)として存在する場合、HClとIn₂O₃が次式の反応によりインジウムが塩化揮発すると予測される。



以上より、総括反応として、本研究においては以下のような塩化インジウムの揮発反応が起こると考えられる。



本研究では歯科用貴金属合金をリサイクルする際に発生する金属泥(スラッジ)、ITO透明電導性ガラスおよび軸受鋼の摺動性向上を目的として表面処理された合金をIn含有モデル物質として選択し、実験的検討を行った。ここで、本研究で対象としたスラッジは、歯科用合金のスクラップなどを合金メーカーが回収し、Pt, Auなどの貴金属を回収した後に排出されるスラッジであり、比較的高濃度のInが含まれている。

ITOガラスについては、前処理として一般的な粉砕の影響について詳細な検討を行った。これは、後述するように、ITOガラスを粉砕する際にガラスマトリックス中にInが取り込まれることなどが強く影響するためである。さらにITOはガラス表面に極微量蒸着されていることから、本質的には蒸着表面層のみに塩化剤が塗布されていればIn回収が可能である。したがって、ITOガラスへの塩化剤添加法に重点をおいて検討を行った。また、インジウム以外の金属について、共存するスズ、ならびにITOガラスに一般的に用いられるソーダガラスに含まれる各種金属成分の影響を検討す

るために、これら金属成分の塩化挙動について検討を行った。この点について、ガラスリサイクルの観点からも実験的検討を行ったので、本報告書において報告する。

軸受鋼表面処理合金については、スラッジや ITO などの酸化物系の廃棄物に対して、合金系であり、酸素分圧などの影響が大きく寄与することが予想される。従って、プロセス工学的な面からも、興味深いターゲットといえる。

さらに、本プロセスで回収されるインジウム塩化物から金属を得るには、塩化物の還元が必要である。ここで塩化アンモニウムの上記分解反応に着目すると、分解時に拡散するアンモニアを回収し、活用することが望まれる。著者らは、これまで、アルカリ金属を液体アンモニアや一部のアミンに添加した溶液に関する物性測定などを行ってきたが^{8,9)}、これらの溶液の特徴として、比較的安定な溶媒和電子を形成し、強い還元性をもつことが挙げられる。従って、この特徴を生かすことで、溶媒和電子溶液を用いた還元プロセスを構築できる可能性がある (Fig.1.4)。そこで、基礎的検討として、ナトリウム-アンモニア溶液を用いた塩化インジウムの還元を試み、得られる物質のキャラクタリゼーションを行った。

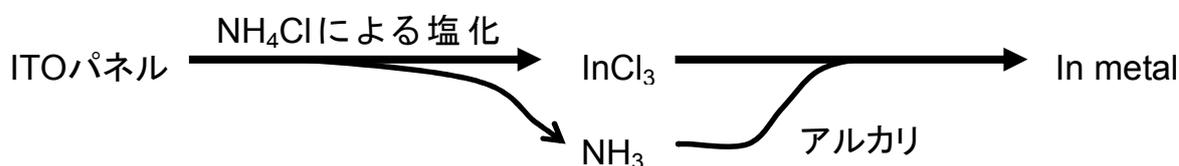


Fig.1.4 塩化アンモニアを用いたインジウム分離と金属回収プロセススキーム

さらに、本塩化プロセスを、他のレアメタルへの展開の可能性も探ることを目的として研究を実施した。とくに、本研究においてはタンタルを対象とした。

タンタルは、主にタンタルコンデンサ用の粉末としての需要が大部分であり、ついで、コンデンサのリード線や電子デバイス生産用のターゲット材として用いられている。近年では、携帯電話や自動車電装品に用いられるコンデンサ用としての需要増加が著しい。日本においてタンタル鉱石は産出せず、さらに、輸入鉱石からの精製も1998年を最後になくなり、現在は全量を輸入している。また、世界のTa生産の上位5カ国で90%以上を占めている点や、需要が限られていることから、価格・需要・生

産の変動が激しく、投機の対象となることがある^{1,10)}。よって、使用済み製品からのタンタル回収技術の開発が望まれるが、現状において、製造時に発生するスクラップや不良品については高い割合でリサイクルされているものの、生産財として流通したコンデンサや他のタンタル製品のリサイクルは困難であるために、リサイクルは進んでいない¹⁾。これはタンタルを酸溶解するにあたって、フッ化水素酸以外には溶解しないために、一般的な湿式法を適用しにくいことも大きな要因であると考えられる。

また、廃棄物として発生するタンタルコンデンサは、電子基板にはんだ付けされた状態である。これらをリサイクル・回収する際には、基板から取り外す作業が必要になる。一部は主に海外の専門解体事業者によって取り外され、リサイクル市場に出されているが、リサイクル率は数%程度にとどまっていると考えられる¹⁾。したがって、解体プロセスを必要としない、タンタルの新規回収技術の開発が必要である。

以上の背景から、熔融アルカリ浴へのコンデンサ中タンタルの溶解によるタンタル回収のプロセス成立の可能性について検討することとした。ここで、アルカリ浴を取り上げるのは、第一には、タンタルが熔融アルカリに可溶であることに基づいている。

そこで、タンタルコンデンサからの熔融アルカリ浴を用いたタンタル回収を検討した。特に、共昌組成付近の混合塩を用いることによって、比較的低温（ $\sim 300^{\circ}\text{C}$ ）での溶出の可能性について、反応温度と反応時間変化におけるタンタルの浸出挙動を検討した結果についても報告する。

また、家電や各種電子機器において、コンデンサは基板上にハンダ付けされており、リサイクルプロセスにおいては、必然的に、電子基板の主成分である樹脂の処理も視野に入れなければならない。そこで本研究においては、熔融アルカリ・水蒸気吹き込み同時処理することによって、基板の樹脂の加水分解反応を促進させ、アルコール類に選択的に転換することを念頭に置いた予備的調査を行った。コンデンサ中タンタルがアルカリ浴に溶解すれば、この手法により、タンタルの回収と同時に基板由来の樹脂の有効利用も期待される。

2. 研究方法

2.1 歯科用合金リサイクルスラッジ成分分析

歯科用合金リサイクルスラッジのうち、In 含有率の比較的高いものを Y 社より 2 種類（以下 D1, D3 と表記する）提供を受けた。特定元素の分離・回収を行うにあたり、未知試料であるスラッジの組成の特定を検討する必要がある。そこで、初期実験としてスラッジを酸溶解し、含有金属元素の定性、定量分析を行った。

2.1.1 実験手順

1. 100ml テフロンビーカー中で濃硝酸と濃塩酸を 1:3 の比率で混合し、王水 40ml を作成する。
2. 作成した王水に全量 600mg になるよう計り取った試料を全量入れ、230℃のホットプレート上で 30min 加熱溶解させる。
3. 加熱終了後、室温まで冷やし、生じた沈殿をろ紙(5C)で濾過を行う。
4. 濾液に蒸留水を適宜加え、全量が 100ml になるように調製する。
5. 分析の再現性を確認するため、D1 を用いた試料について工程 1~4 を 5 回繰り返す。これにより、各元素の含有率の標準偏差を算出する。

2.1.2 溶液の同定

得られた溶液は、ICP 発光分析により定性および定量分析を行った。

2.1.3 定性及び定量結果

Table2.1 に、酸溶解して作成した試料の定性及び定量結果を示す。また、1g スラッジあたりの含有量を Table2.2 にまとめた。

ICP 発光分析の定性結果から、Table2.1 に示した 10 元素が検出された。表の定量結果から、含有金属の中でも In がとりわけ多く存在している事がわかる。なお、スラッジ試料の溶解においては一部残渣を生じたが、この残渣について SEM-EDS(日本電子, JSM-6330F&JED-2140GS)を用いた分析を行った所、表の 10 元素は検出されなかった。本論文では Table2.1 の結果をスラッジ 600mg 中の全含有量として扱い、特定元素の回収率の比較対象とする。

Table2.1 成分分析結果

	In	Pd	Pt	Sn	Cu	Ni	Co	Ag	Au	Ti
D1	463.1 ±14	11.6 ±1.4	2.4 ±0.3	230.2 ±11	134.2 ±4.1	56.2 ±2.3	11.6 ±0.6	8.2 ±1.7	8.2 ±0.2	4.0 ±0.1
D3	726.3	24.4	6.4	 	196.0	248.4	41.7	12.1	9.0	3.3

※ 数値は分析溶液中の濃度(ppm)

Table2.2 成分分析結果

	In	Pd	Pt	Sn	Cu	Ni	Co	Ag	Au	Ti
D1	(7.8±0.4) ×10 ⁻²	(1.9±0.2) ×10 ⁻³	(0.5±0.2) ×10 ⁻³	(3.8±0.2) ×10 ⁻²	(2.2±0.1) ×10 ⁻²	(1.0±0.1) ×10 ⁻²	(2.0±0.2) ×10 ⁻³	(1.5±0.3) ×10 ⁻³	(1.4±0.1) ×10 ⁻³	(7.0±0.3) ×10 ⁻⁴
D3	1.2×10 ⁻¹	0.4×10 ⁻²	0.1×10 ⁻²	X	2.8×10 ⁻²	4.1×10 ⁻²	0.7×10 ⁻²	0.2×10 ⁻²	0.2×10 ⁻²	0.1×10 ⁻²

※ 数値は含有量(g / g sludge)

2.2 歯科用合金リサイクルスラッジの SEM-EDS 観察による組織分析

含有金属の同定と同様に、特定元素の分離・回収プロセスの構築において、含有金属の存在形態を知る必要がある。スラッジに対して SEM-EDS 観察を行う事によって、組織の特定を検討する。

2.2.1 分析結果及び考察

Fig.2.1～Fig.2.4 に D1 及び D3 の SEM 画像および EDS 面分析結果を示す。Fig.2.1 及び Fig.2.3 から、スラッジを構成する粒子は、その形状及び大きさが様々で、両スラッジ共に複雑な組成を有している事が推測される。一部の特徴のある形状の粒子について、拡大して Fig.2.5(a)～(f) と Fig.2.6(a)～(f) に示す。マッピングの結果から、球状物質(Fig.2.6(e))はシリカであると考えられ、また薄いひび割れた平板状物質(Fig.2.5(f))、大きく比較的表面が滑らかな物質(Fig.2.6(f))に In の存在を確認できた。また、In と Sn が同じ粒子に共存している可能性が高い事、酸化物の状態で存在している物質が多い事が確認できた。

SEM-EDS の結果から、D1,D3 において含有する金属の存在形態にロットごとの明瞭な違いは認められなかった。また、全体に Cl のピークが確認できるので、スラッジ中には塩化物が存在していると考えられる。しかし、どのような金属塩の形で存在しているかは、本実験では明らかにできなかった。

D1



300μm

Fig.2.1 D1 倍率50倍

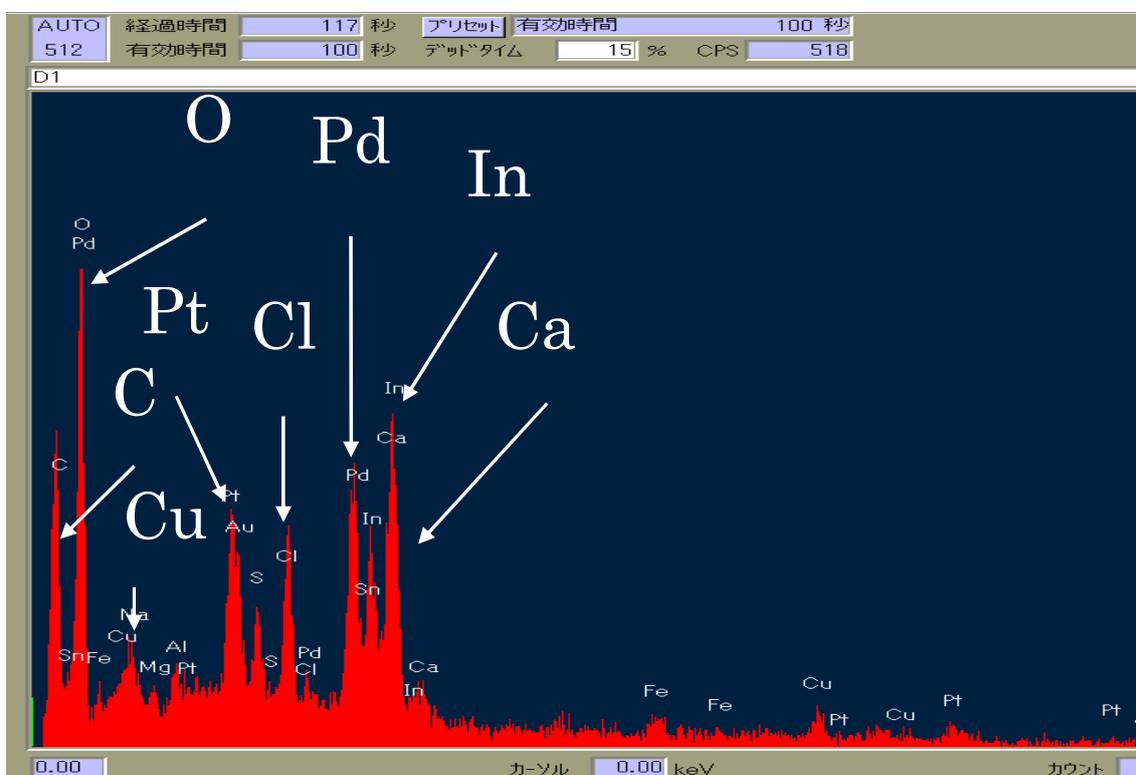
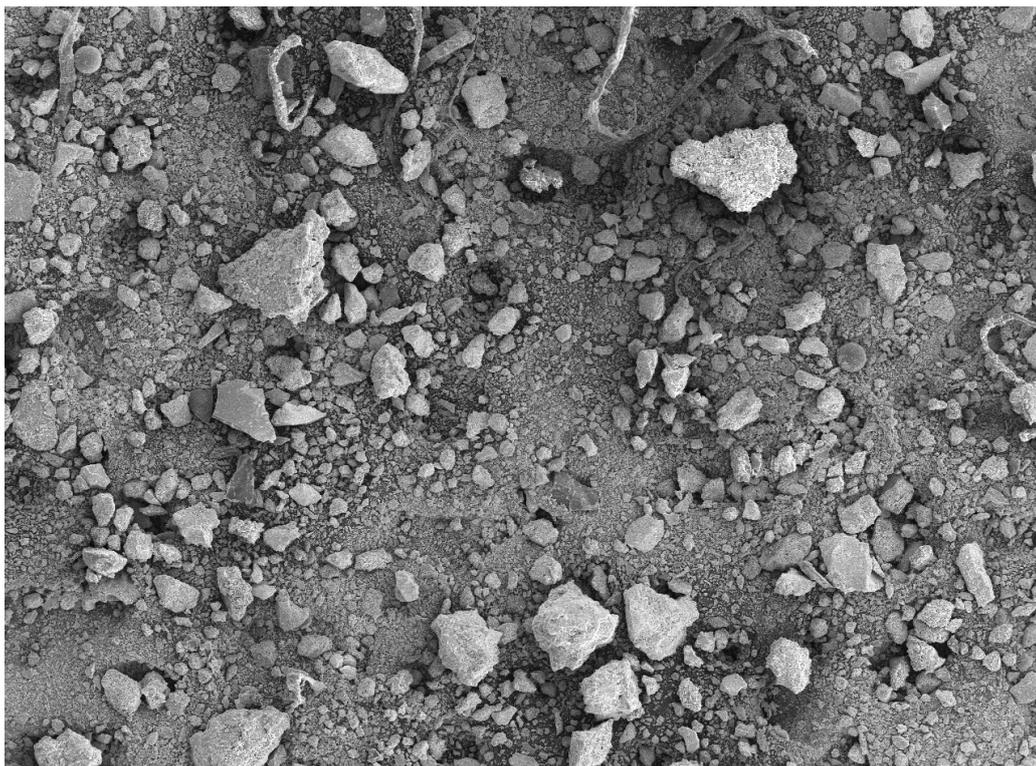


Fig.2.2 D1 EDS 面分析結果

D3



300μm



Fig.2.3 D3 倍率50倍

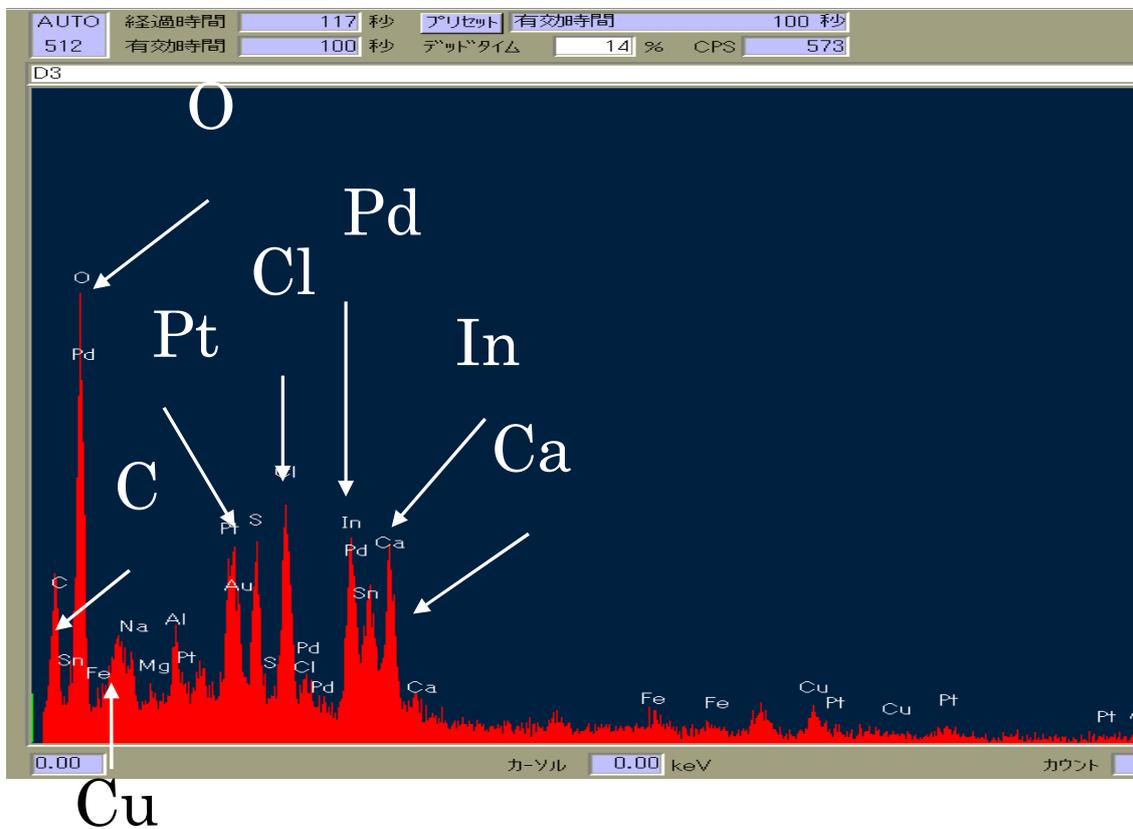


Fig.2.4 D3 EDS 面分析結果

D1-SEM 画像及びマッピング

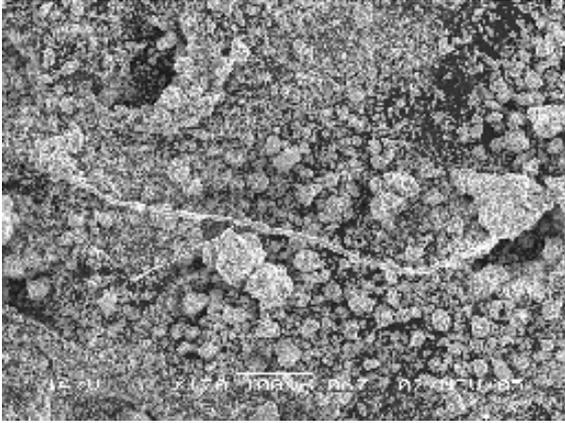


Fig.2.5(a) ×170

100 μ m —

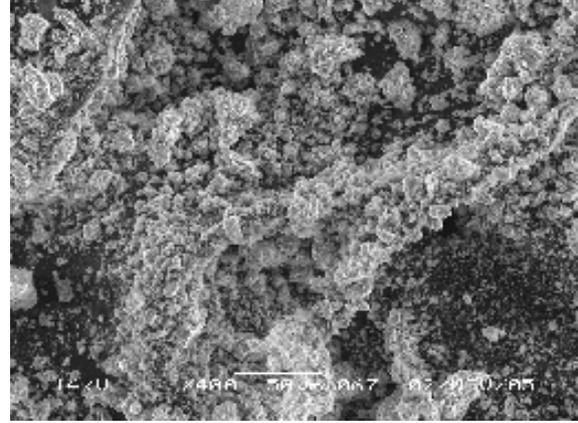


Fig.2.5(b) ×400

50 μ m —



Fig.2.5(c) ×550

70 μ m —

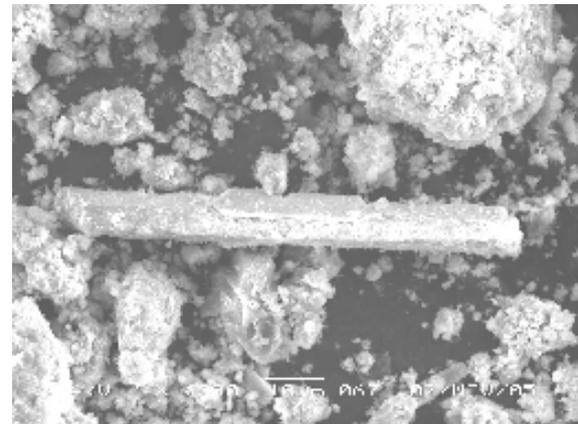
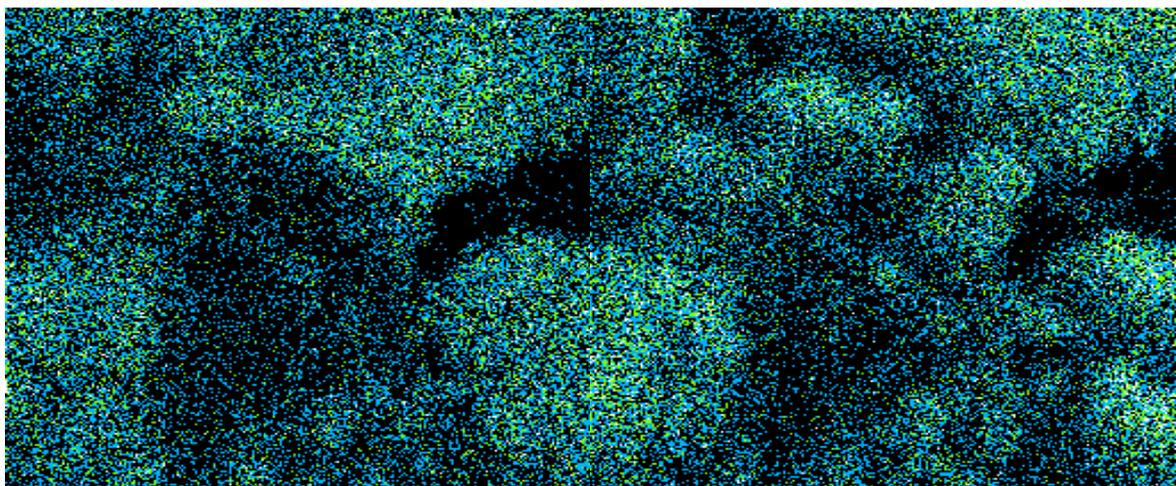
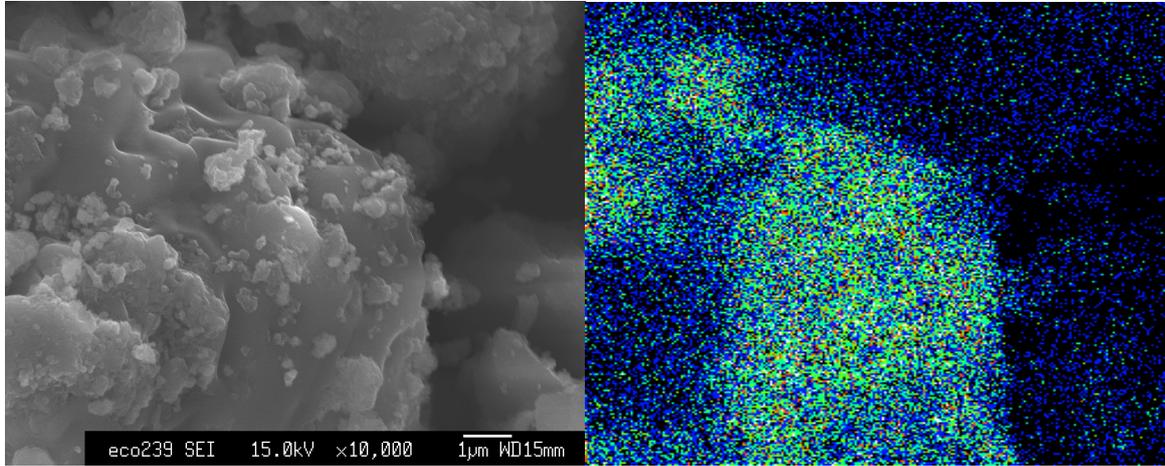


Fig.2.5(d) ×1300

10 μ m —

SEM 画像

Na-map



Ca-map

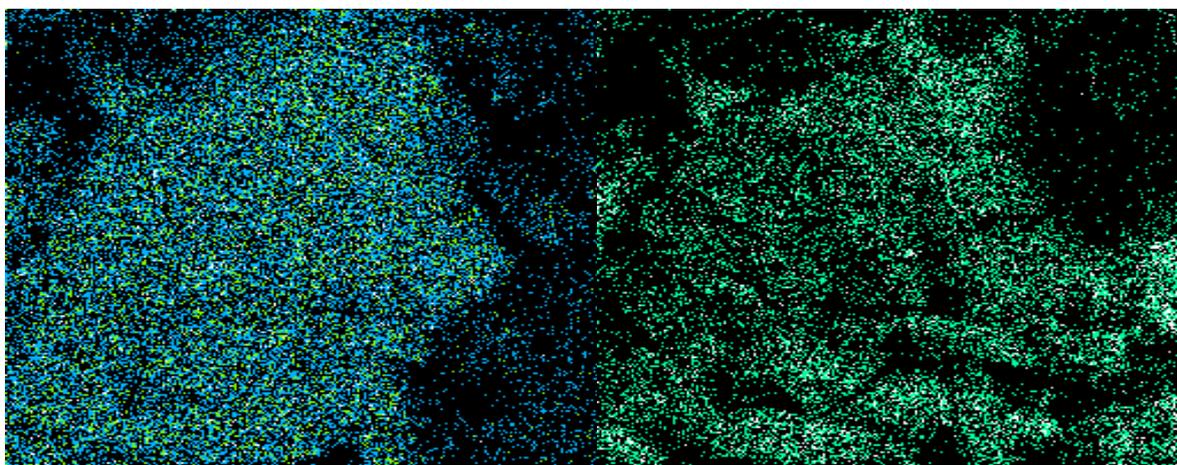
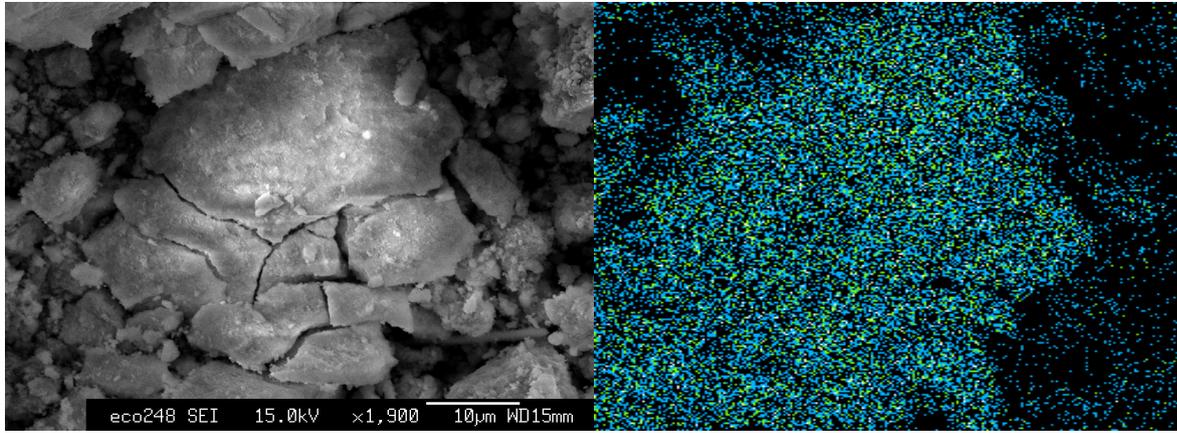
O-map

1μm —

Fig.2.5(e) ×10000

SEM 画像

Sn-map



In-map

O-map

10μm —

Fig.2.5(f) ×1000

D3-SEM 画像及びマッピング

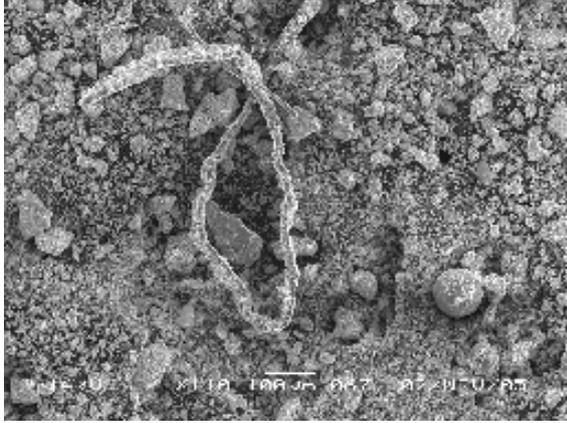


Fig.2.6(a) ×110

100 μm —

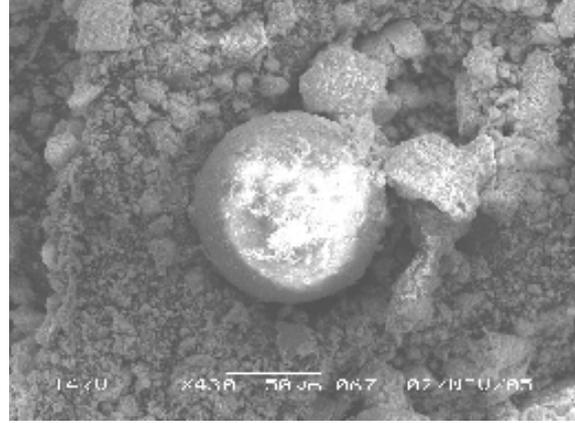


Fig.2.6 (b) ×430

50 μm —



Fig.2.6 (c) ×550

70 μm —

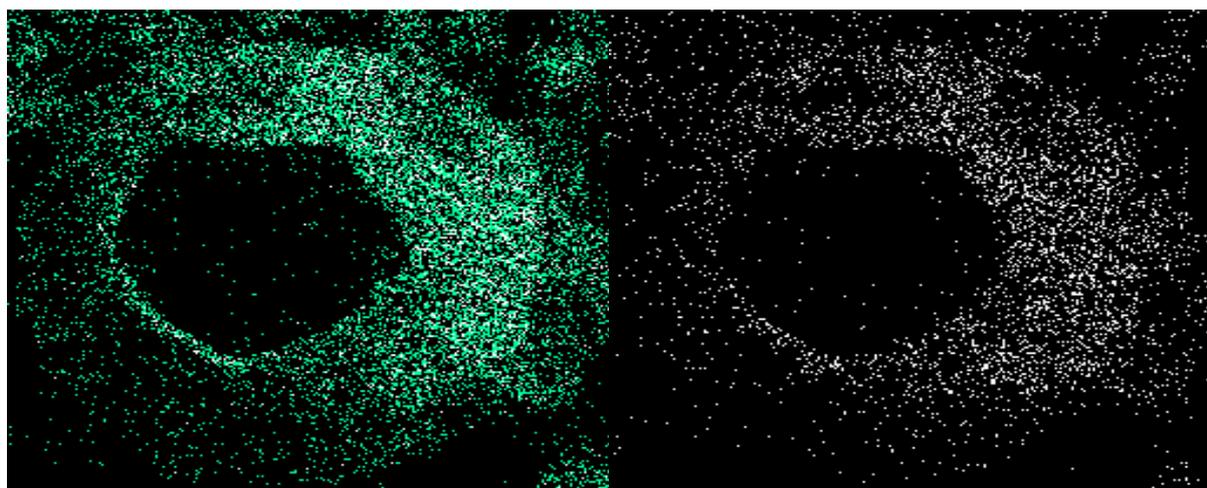
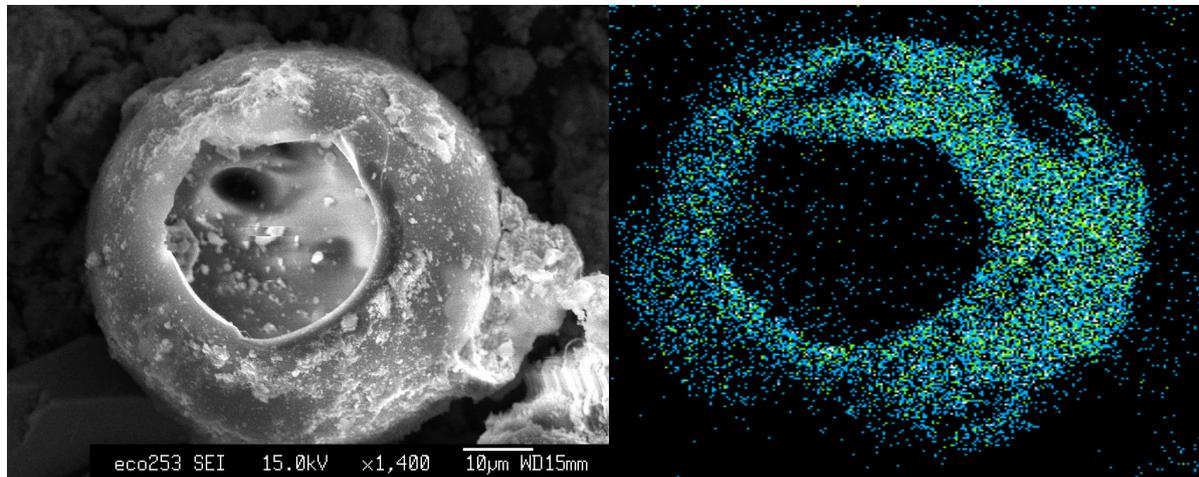


Fig.2.6 (d) ×750

70 μm —

SEM 画像

Si-map



O-map

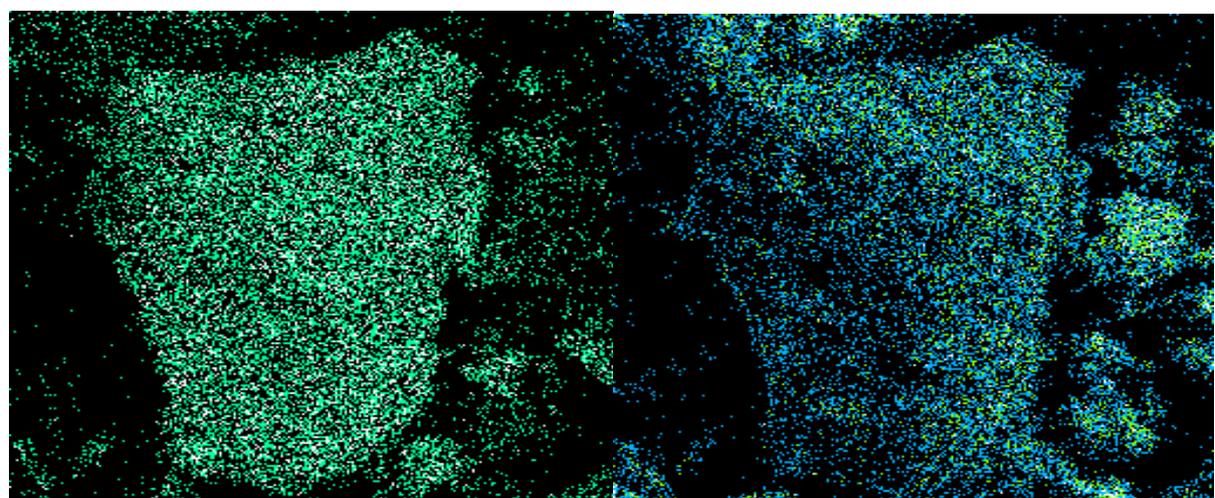
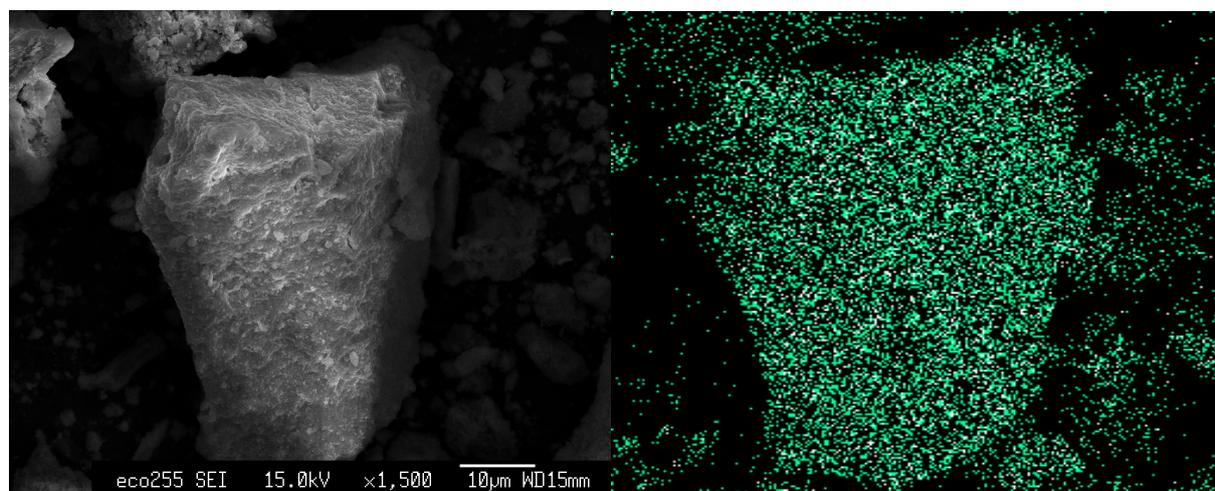
Na-map

10μm —

Fig.2.6 (e) ×1400

SEM 画像

Sn-map



In-map

O-map

10μm —

Fig.2.6 (f) ×1500

2.3 歯科用合金リサイクルスラッジの乾式塩化法による In 揮発分離実験

スラッジの成分分析において、スラッジ中の In の含有量が他の含有元素に比べとりわけ高い値を示す事を確認した。また、スラッジ中に塩化物の存在を確認した。

一般的に金属塩化物は高い蒸気圧を示し、また水溶性を示す事から、本研究の対象である In に対し、塩化剤として NH_4Cl を用いた乾式塩化法による揮発分離の可能性を検討する事とした。

2.3.1 試料の調製

スラッジと塩化剤を混合比(質量)Sludge: NH_4Cl =2:3 となるように十分に物理混合し、この混合物を全量約 600mg になるように計り取った。この粉末混合物を ENERPAC 製油圧式プレス機(SE Work Press WPM-10)により 2tonf/cm² で加圧し、直径 8mm のペレットに成型し、試料とした。また、In の塩化物がスラッジ中に存在する可能性もあるため、塩化剤を加えない試料(スラッジのみ 600mg ペレットに成型)についても検討を行った。実験条件を Table2.3 に示す。

本研究において、塩化反応を生じさせるために炉内温度を 400°C と 280°C の二つのパターンを設けて実験を行った。この温度設定の選択理由は、①In 塩化物である InCl_3 が 300°C 以上で昇華する事、また②塩化剤として用いた NH_4Cl が 337.8°C で昇華し、 HCl および NH_3 に分解する事、を念頭に、この二つの昇華温度の上下一通りずつ実験条件として設定するためである。

Table 2.3 試料と実験条件

	混合比(質量)	炉の温度(°C)	加熱時間(min)
Sludge:NH ₄ Cl	2:3	400	30
Sludge:NH ₄ Cl	2:3	280	30
Sludge:NH ₄ Cl	1:0	400	30

2.3.2 反応器

Fig.2.7 に、本実験に用いた装置の概要を示す。ここに示す石英反応管(o.d.30mm, i.d.26mm,length530mm)を用いて、塩化反応を行った。ガス流量制御にはマスフローコントローラーKOFLOC MODEL-3610を用いた。また、SIMADEN DSMseries 卓上形温度調節装置を用いて電気炉の温度制御を行った。

塩化反応で生じると予想される HCl と NH₃ は、水トラップ中のイオン交換水によって捕集した。

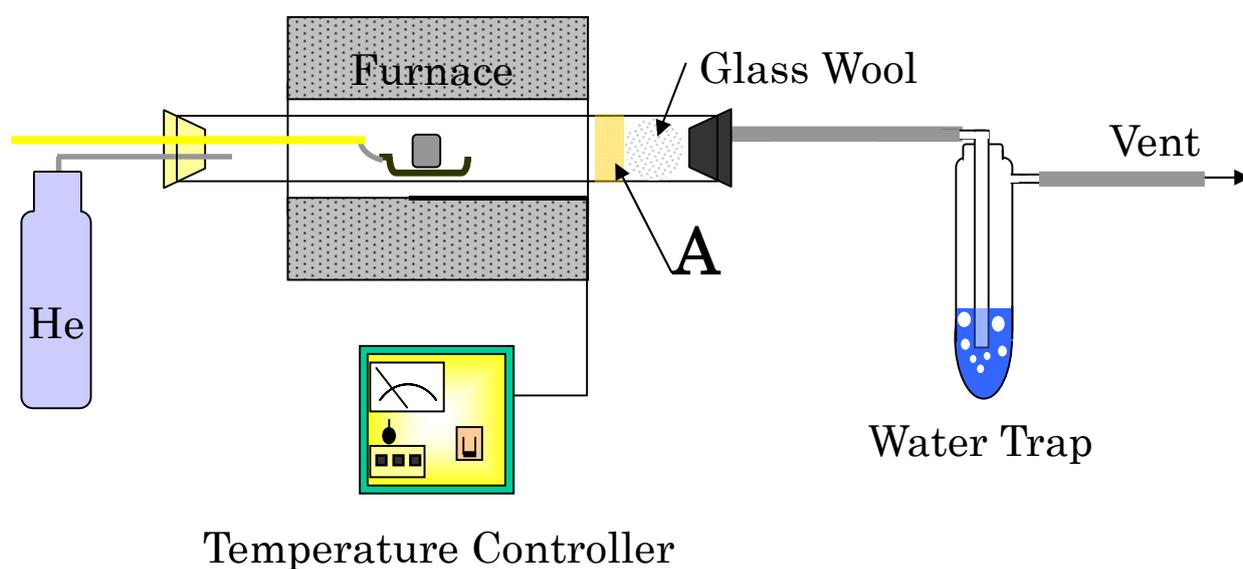


Fig.2.7 塩化実験装置概要図

2.3.3 実験手順

1. 反応管入口に、試料をのせたアルミナポートを置き、反応管内およびガス流通系内に He(99.9999%, 流量 100ml/min)を流し、系内を十分に He で満たす.
2. 炉を所定の温度(400°Cまたは 280°C)まで昇温する.
3. 炉の温度が一定になったら試料をのせたポートを炉内中央部まで挿入し、塩化反応を開始する. 30min 所定の温度に保ち続ける.
4. 30min 経過後、電気炉の出力を止め、炉を 30min 放冷する. この際、系内への空気の混入を避けるため、炉内には He を流し続ける.

2.3.4 生成物の同定

塩化剤を添加した試料については加熱後、Fig.2.7 に示す石英反応管低温部[図中 A]に黄色の化合物が凝縮した. この生成物はイオン交換水または 0.5%塩酸に全量溶解させる事により回収できた.

この回収溶液に対して ICP 発光分析法を用いる事により、各元素の定量分析を行った.

2.3.5 塩化反応の効率化の検討 (塩化剤混合比および反応雰囲気の変更)

塩化反応を行い、In を分離・回収するにあたり、使用する塩化剤を極力少なく、そして産業ベースで考えた時に実際に行いやすい条件を考えていく必要がある. 要するに、より効率の良い塩化揮発条件の検討が必要となる. ここでは、実験装置及び実験手順はそのままに、スラッジ (D1) に混合する塩化剤比率を 10~90%まで変更し、各々の条件下での In および Sn 回収率を測定した. また、反応雰囲気も①不活性雰囲気である He 雰囲気下、②He 雰囲気に比べ酸素分圧の高い Air 雰囲気下、の二つの条件についても変更し測定を行った.

2.4 In 及び Sn の塩化プロセス進行過程の推定

効率的な塩化反応を実現していく過程において、塩化プロセスの進行過程を推定する事は重要である.

反応過程で生じた①反応生成物、②水トラップ、③残渣に対して、イオンメーター(東亜 DKK IM-40 イオン濃度計)を用いての Cl⁻、NH₄⁺、pH 測定、および ICP 発光分析から得られた In および Sn 元素の定量結果を用いての物質収支の関係から、塩化プ

プロセスの進行過程の推定を行った。

2.4.1 塩化反応機構想定の実験手順

1. 2.3.3 と同様の実験手順により、塩化実験を行った。(炉内温度は 400℃一定) また、アンモニアを全て捕集するため、Water Trap 内のイオン交換水を 150ml と定めた。
2. 塩化反応後、塩化揮発により低温部に凝縮・生成した反応生成物にイオン交換水を用いて回収し、全量を 200ml に調整した。
3. 水トラップ内のイオン交換水は 500ml ビーカーに移し、全量を 200ml に調整した。
4. アルミナポート内に残った残渣は、イオン交換水 150ml を入れた 500ml ビーカー内に入れ、マグネチックスターラーを用いて、30min 攪拌を行い、溶解物質を抽出した。
5. 抽出後、真空濾過を行い、その濾液を回収し、全量を 200ml に調整した。
6. 回収した①反応生成物の水溶液、②水トラップ中の水溶液、③残渣抽出液を 50ml ずつ 4 つに取り分けた後、イオンメーターを用いて、

- Cl⁻測定 (イオン電極：東亜 DKK CL-125B, 比較電極：HS-305DS)
- NH₄⁺測定(イオン電極：東亜 DKK AE-235)
- pH 測定 (複合電極：東亜 DKK GST-5311C)

を行った。同時に①反応生成物の水溶液に対して ICP 発光分析による定量測定も行い、物質収支等の結果に対する考察を行った。

2.5 ITO ガラスの成分分析

ITO 透明伝導性ガラスからの In 回収の実験に当たって、本研究では、実際に液晶パネルとして用いられている透明導電性ガラスと同様の成分をした Aldrich 材料科学研究用試薬の ITO 透明導電性スライドを試料として用いた。これは、ソーダガラスの表面に ITO 薄膜(In₂O₃:SnO₂=9:1)を蒸着させたものである。以下、ITO 透明導電性スライドを ITO ガラスと表記する。

2.5.1 ソーダガラス組成

Aldrich 社のカタログによれば、板状 ITO ガラス試料の大きさは縦 25mm, 横 75mm, 厚さ 1mm であり, ソーダガラス組成は Table2.4 に示す通りで, ITO 膜厚は 1200~1600 Åとされている.

Table2.4 ソーダガラス組成

	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃
含有率 (wt%)	72.6	15.2	4.6	3.6	1.7	0.8

ITO ガラス中ナトリウム, カルシウム, マグネシウム含有率については, ソーダガラス組成から計算して導かれる $1.13 \times 10^2 \text{mg/g}$ ITO ガラス, $0.329 \times 10^2 \text{mg/g}$ ITO ガラス, $0.217 \times 10^2 \text{mg/g}$ ITO ガラスという値を利用する.

2.5.2 ITO ガラス中インジウム, スズ含有率

塩化処理によるインジウム, スズ回収率を求めるためには, ITO ガラス 1g あたりに含まれるインジウム, スズ含有量を検討する必要がある. そこで, ITO ガラスの ITO 薄膜を酸溶解し, インジウム, スズについて定量分析を行った.

2.5.3 実験手順

1. ITO ガラス一枚 (約 5.0g) を Retsch 社の回転メノウ乳鉢(Type:RM0)を用い 180min 粉砕した.
2. 200ml テフロンビーカーに ITO ガラス粉末を入れ, フッ酸 30ml を加えたのち, マグネチックスターラーを用い 30min 攪拌を行った (攪拌速度は 10 段階中 5 段階目の速度).
3. 攪拌終了後, 王水(濃硝酸:濃塩酸=1:3)25ml を加え, マグネチックスターラーを用い 30min 攪拌を行った (攪拌速度は 10 段階中 5 段階目の速度).

4. 溶液を減圧濾過した後，イオン交換水を用い 100ml に調製し，ICP 発光分析により定量した．調製に用いたイオン交換水についても定量を行い，バックグラウンドを調べた．

2.5.4 結果

3 枚の ITO ガラス試料について，上記の手順により 3 つの溶液 A,B,C を得る．それぞれに用いた ITO ガラス粉末量，および定量分析結果を Table2.5, 2.6 に示す．インジウム濃度，スズ濃度については，イオン交換水のバックグラウンドを差し引いた値を示す．

後述するように，粉砕によるメカノケミカル効果によってソーダガラス中にインジウムが取り込まれていることがわかる．今回用いた ITO ガラス試料も回転メノウ乳鉢による粉砕を行っているため，ガラス中に取り込まれた分を抽出する必要がある．そこで，ガラス除去のために試料をフッ酸溶解することで以下の反応を起こし，インジウム，スズ抽出を行った．

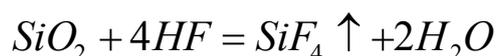


Table2.5 インジウム定量結果

	ITO ガラス量 (mg)	In 濃度(ppm)	In 含有量(mg/g ITO ガラス)
A	5000.1	13.35	0.267
B	5000.2	14.10	0.282
C	5000.2	13.78	0.275
平均	5000.2	13.75	0.275±0.007

Table2.6 スズ定量結果

	ITO ガラス量 (g)	Sn 濃度(ppm)	Sn 含有量(mg/g ITO ガラス)
A	5000.1	4.44	0.088
B	5000.2	4.99	0.099
C	5000.2	4.07	0.081
平均	5000.2	4.50	0.090±0.009

酸化インジウムおよび酸化スズは酸に溶けるので、フッ酸抽出の後に加えた王水によって ITO ガラス中インジウム、スズが全量溶解したと考えられる。また、標準偏差の値から得られた結果のばらつきも少ないといえるので、本研究では、Table2.5, 2.6 に示した平均値の値を ITO ガラス 1g 中のインジウム、スズの含有量として扱うこととする。

2.5.5 抽出条件について

今回、未粉砕 ITO ガラスからではなく、180min 粉砕した粉末状 ITO ガラスからのインジウム、スズ抽出を行った。その理由として、第一に溶液攪拌条件の揃えやすさ、第二に、ガラス除去を確実にを行うため、という事が挙げられる。未粉砕 ITO ガラス試料を用いる場合、溶液攪拌の際、3つの試料に対して力学的に同じ攪拌条件を与える事が難しくなる。また、未粉砕 ITO ガラス試料をフッ酸溶解させた場合、粘性の高い物質が残存し、完全なガラス除去が困難であった。この為、今回は十分に粉砕した ITO ガラス粉末（試料メジアン径:約 12 μ m, Fig.3.23）からのフッ酸、王水を用いたインジウム、スズ抽出を行う事とした。

Fig2.8 に、2枚の未粉砕ガラス試料からの王水 25ml による攪拌抽出時間と、インジウムおよびスズ抽出率の関係を示す。攪拌条件等は 2.5.3 節の条件と同じである。この結果から、本研究で用いる ITO ガラス試料中インジウムおよびスズは 25ml の王水に対し 30min の攪拌で十分に溶ける事が分かる。また、インジウム、スズについて全量が王水抽出出来なかったことから、未粉砕 ITO ガラス試料中にすでにインジウム、スズが取り込まれており抽出が困難であることが分かる。二つの試料について抽出率にばらつきが出た理由としては、第一に上記のように力学的攪拌条件が完全にそろえられなかった事、第二に ITO ガラス中への取り込み量が ITO ガラス毎にばらついていた事、第三に ITO 膜圧の不均一性 (1200~1600Å) からくる初期含有量の違い ($\pm 14\%$ 程度の誤差) によるものが考えられる。

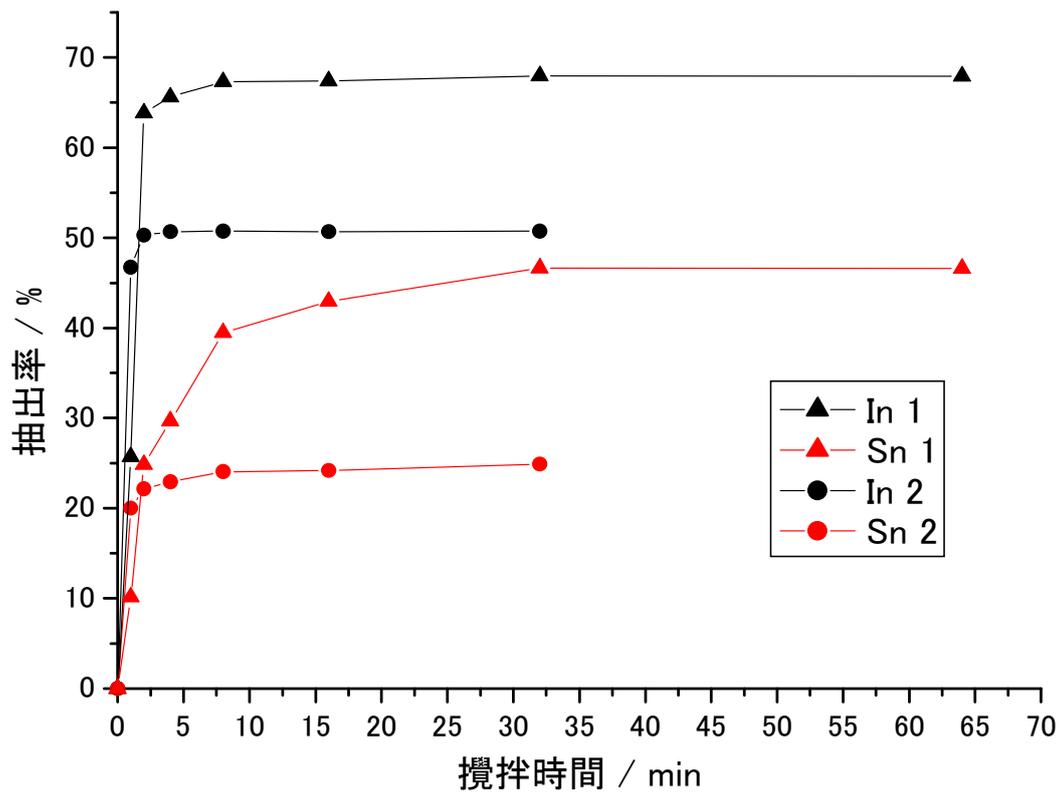


Fig.2.8 攪拌時間とインジウム，スズ王水抽出率の関係

2.6 ITO 透明伝導性ガラスからの乾式塩化法による In 回収

スラッジの実験と同様にして、ITO 試料と、所定量の塩化アンモニウム粉末（和光純薬製）を物理混合し、油圧式プレス機を用いて成型したペレットを塩化揮発実験に供した。横型電気炉内に設置した石英管内で加熱して、ヘリウム流通下で塩化揮発実験を行った。

2.6.1 実験手順

1. 石英管入口に試料をのせたポート（またはるつぼ）を置き、反応管内およびガス流通系内にヘリウム(99.9999%, 流量 300ml/min)を 30min 流し続け、系内を十分にヘリウムで満たし不活性雰囲気にした。
2. 炉の温度がピークとなる位置を 400℃まで昇温した。
3. 炉の温度が安定したら試料をのせたポート（またはるつぼ）を炉内の温度ピーク位置まで挿入し、30min 塩化反応に供した。
4. 30min の塩化反応が終了した後、電気炉の出力を止め、炉を 30min 冷ました。この際系内への空気混入を避けるため、炉内にはヘリウムを流し続けた。
5. 実験終了後、石英管に付着した塩化揮発生成物を 100ml のイオン交換水を用いて回収した後、ホットプレートを用い 25ml まで回収液を濃縮し、ICP 発光分析に供した。
6. 反応残渣（ポートおよびるつぼ内壁に付着したものを含む）を 100ml のイオン交換水に溶かしマグネチックスターラーを用い 30min 攪拌を行ったのち（攪拌速度は 10 段階中 5 段階目の速度）、溶液を真空濾過し ICP 発光分析に供した。
7. 6 の溶液を真空濾過した際に得られる反応残渣を 25ml の王水に溶かしマグネチックスターラーを用い 30min 攪拌を行ったのち（攪拌速度は 10 段階中 5 段階目の速度）、イオン交換水を用い溶液を 50ml に調製した後、真空濾過し ICP 発光分析に供した。
8. 7 の溶液を真空濾過した際に得られる反応残渣をテフロンビーカー中で 30ml のフッ酸に溶かしマグネチックスターラーを用い 30min 攪拌を行ったのち（攪拌速度は 10 段階中 5 段階目の速度）、25ml の王水を加えマグネチックスターラーを用い 30min 攪拌を行ったのち（攪拌速度は 10 段階中 5 段階目の速度）、イオン交換水を用い溶液を 100ml に調製した後、真空濾過し ICP 発光分析に供した。

2.7 ITO ガラスへの塩化剤添加法の検討

ITO ガラスはソーダガラスの片面に ITO が蒸着されていることから、原理的には、蒸着面のみに塩化剤が添加されればよい。したがって、塩化剤の添加法について種々

の手法の検討を行った。その添加法としては、粉末をコーティング面に振り掛ける（単純添加）、粉末を振りかけた後に蒸留水を数 ml 滴下し乾燥させる手法（固結添加）、寒天溶液に塩化剤を混合しコーティング面に載せる（寒天添加）、 NH_4Cl 飽和水溶液を霧吹きで噴射し乾燥させる手法（噴射添加）、アンモニア蒸気と塩化水素蒸気を接触させることにより生成する NH_4Cl 微粒子を ITO ガラス上に沈降・付着させる手法（沈着法）などを検討した。Fig.2.9 にそれぞれの手法で調整した試料の外観写真、沈着法については実験法の概略図を示す。

塩化反応は、前節までと同様に、横型電気炉内に設置した石英管を 400°C に加熱して、ヘリウム流通下で 30min 行った。

反応後に、石英管低温部に凝縮した生成物（以下、生成物と称す）をイオン交換水で回収し、メンブレンフィルターでろ過した後に ICP 発光分析法にて金属元素の量の定量を行った。



Fig.2.9 ITO コーティング面への塩化剤の添加法、沈着法概念図

2.8 軸受鋼表面処理合金中インジウムの乾式塩化法による回収

インジウム含有廃棄物として、軸受鋼の摺動性向上を目的として表面処理された合金について検討した。銅基板上に Pb-In-Sn (8:1:1 in wt.%) 合金がめっきされたモデル材料を D 社より提供を受けた。塩化剤をめっき面に塗布した状態で塩化揮発実験に供した。

塩化反応は、歯科用貴金属合金リサイクルスラッジや ITO ガラスの実験と同様に、横型電気炉内に設置した石英反応管を用いて行った。反応容器を 400°C に加熱して、ヘリウム流通下で 30min 塩化反応を行った。

反応後に、石英管低温部に凝縮した生成物（以下、生成物と称す）をイオン交換水で回収し、メンブレンフィルターでろ過した後に ICP 発光分析法にて金属元素の量の定量を行った。

2.9 金属-アンモニア溶液による塩化インジウムの還元反応

2.9.1 試料の調整

実験試料として液体アンモニア、 InCl_3 、Na を用いた。液体アンモニアは 2.9.1.1 節で述べるようにアンモニア水から蒸留により調整した。用いた試料の詳細は Table 2.7 に示す。

2.9.1.1 液体アンモニアの調製

Fig. 2.10 に示す装置を用いて真空ライン中で調整を行った。

1. 真空ライン本体を真空にした後（このときアンモニア水は液体窒素で固体にしておき、1,2,3 のコックは開けておく）、3 のコックを閉じ、固めておいたアンモニア水を -60°C のエタノールバスを用いて溶解後、真空蒸留であらかじめ Na を入れておいたトラップに導入し、液体窒素温度で保持した。蒸留の際、CaO に通じることによって乾燥を行った。
2. 十分な量のアンモニアが移動した時点で、トラップの温度を約 -60°C に保ち、液体アンモニア中に残存する水分と Na を 1 時間以上反応させた。
3. 発生する H_2 を排除するため、アンモニアを固化させた後、ラインを真空に引いた。
4. 2,3 の操作を 2 回繰り返した。
5. トラップの温度を上げ、 LiNO_3 の入った容器に液体アンモニアを導き保管し

た。これは、 LiNO_3 飽和でアンモニアの蒸気圧が下がるため沸点が上昇し、常温でもガラス容器内の内圧が、とくに容器の強化を必要としない程度になる。このため液体アンモニアの安全な保管が可能になるためである。

2.9.1.2 InCl_3 の調製

今回の実験では $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いた。 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の脱水温度を調べるために、空气中で TA Instruments TGA2050 を用いて熱重量分析を行った。その結果を Fig.2.11 に示す。

InCl_3 は融点が 586°C 、昇華点が 500°C であり、 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中で InCl_3 の占める質量は約 75.5% である。TG の結果、 200°C 付近で水と水の脱離と考えられる重量減少が見られた。このことから 200°C で $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を 1h 真空乾燥させた。

還元実験ごとに上記の InCl_3 の脱水を行った。

Table2.7 使用した試料

物質	製造会社	純度
アンモニア水	和光純薬工業	28.0~30.0%
$\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	和光純薬工業	74.0~77.0%
Na	和光純薬工業	99%

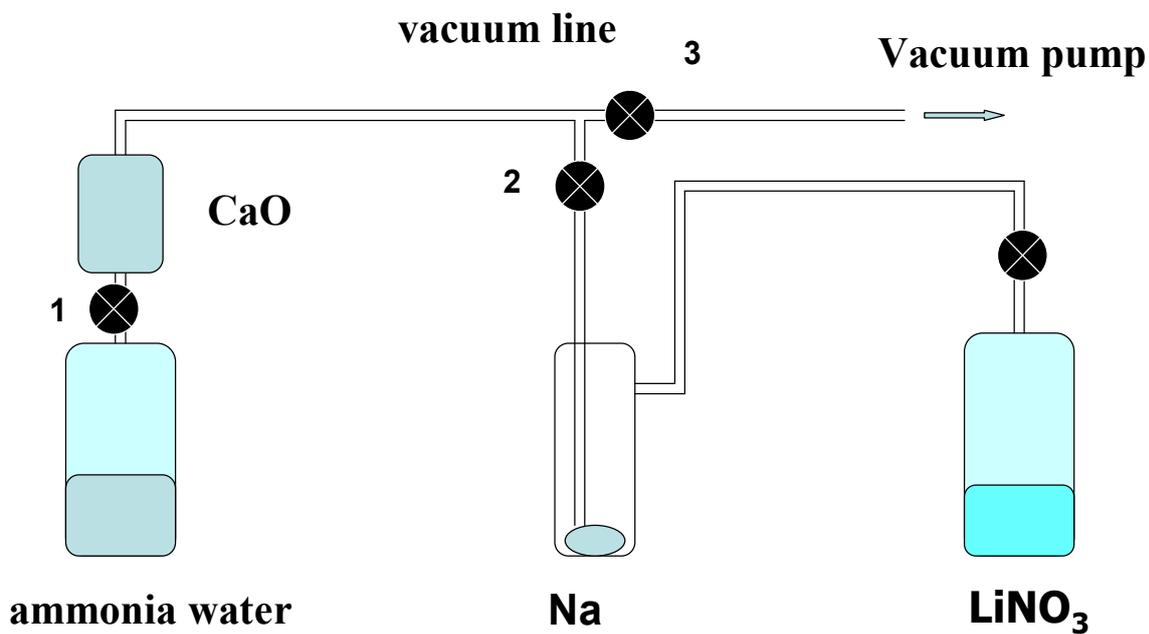


Fig.2.10 実験装置

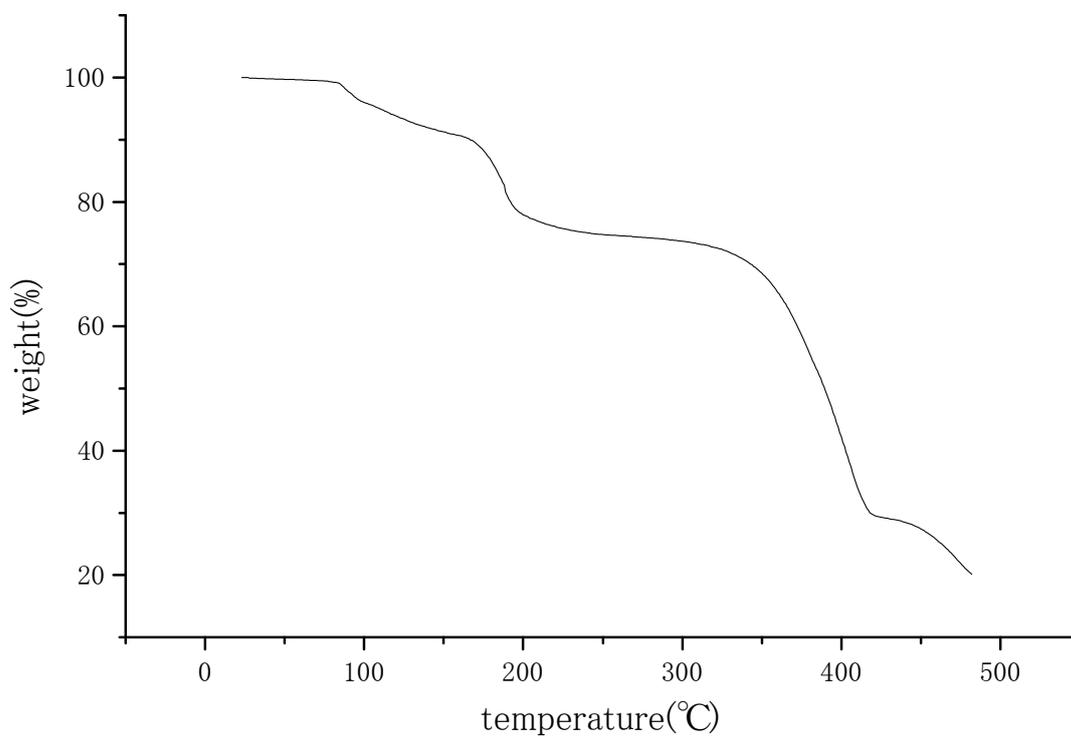


Fig.2.11 InCl₃ · 4H₂O の TG 結果

2.9.2 還元実験

液体アンモニアに Na を溶かし，ナトリウム-アンモニア溶液による InCl_3 の還元を行った．予想される反応式は次式のような反応式となる．



2.9.2.1 反応器

内径 29mm，高さ 200mm の円筒型パイレックス容器を実験に用いた．事前に反応容器は王水により洗浄した．また，反応温度はアルコールバスの温度を T 型熱電対を用いて測った．

2.9.2.2 実験手順

Fig.2.12 に示す装置を用いて真空ライン中で実験を行った．

1. 2.9.1.1 で調製した液体アンモニアを，真空蒸留により，液体窒素温度に保持した反応容器に移す．反応容器中の Na の量は 200mg である．
2. 所定量のアンモニアが移行した時点で，実験温度を保持したエタノールバスに容器を保持してアンモニアを溶解させる．このときの反応容器中のアンモニアの量は約 10ml である．
3. ナトリウム-アンモニア溶液と InCl_3 を反応させる．容器を振ることによって容器内の溶液を攪拌する．
4. 反応後，アンモニアを蒸発させて容器を大気中に開放し，水を加えて未反応の Na 及び水溶性の塩を溶解させ，不溶の反応生成物を回収する．なお水と残留ナトリウムが激しく反応するので最初はエタノール(99.5%)100ml を加え，その後水 400ml を加えた．またこのときの水溶性物質には，未反応の InCl_3 中残アンモニア，塩化アンモニウムなどが含まれる．
5. 反応生成物の回収においては，メンブレンフィルター $0.1 \mu\text{m}$ による吸引ろ過を行った．
6. 生成物を恒温炉(約 100°C)中で 1 時間以上乾燥させた．

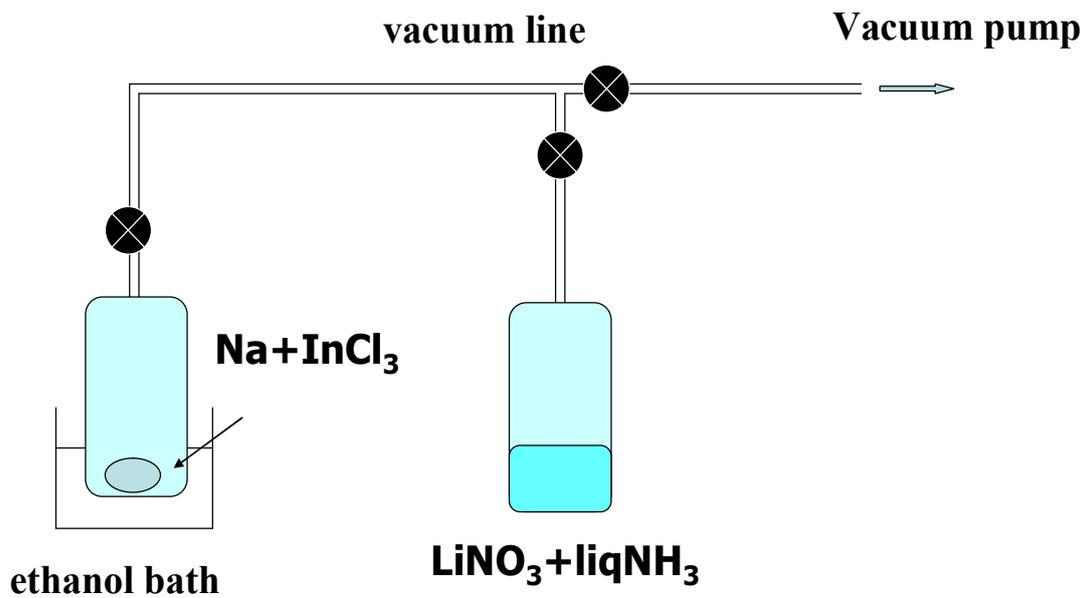


Fig.2.12 実験装置

2.9.2.3 実験条件

以下に示す条件で実験を行った。(Table2.8)

Table.2.8 実験条件

記号	反応温度 °C	反応時間 min	InCl_3 質量 g	溶液量 ml	Na モル分率
(a)	-60	30	700	10	0.02
(b)	-60	10	690	10	0.02
(c)	-40	10	600	10	0.02
(d)	-60	5	745	10	0.02

2.9.3 反応生成物の分析

反応生成物の同定を行うため、島津 XRD-6100 型により走査速度 3° min ($\text{CuK}\alpha$ 線(1.54 \AA), 管電圧 40 kV , 管電流 30 mA を線源として利用)で X 線回折分析を行い, Scherrer の式による結晶子サイズを算出した. また, 走査型電子顕微鏡(JEOL JSM-6060), 透過型電子顕微鏡(200 kV 電子顕微鏡(日立 / H-800))で観察を行った.

2.10 アルカリ混合塩処理に用いるタンタルコンデンサのキャラクタリゼーション

2.10.1 実験試料

実験試料として, DAEWOO 社製のタンタルコンデンサ (TBM1E105BECE, 以下コンデンサと表記) を用いた.

タンタルの固体コンデンサにはタンタル粉末の多孔性焼結体が用いられており, 焼結体の間隙に MnO_2 を充填させ, 難燃性の樹脂を用いて焼結体本体をコーティングすることで生産される¹¹⁾. コーティング法として, 焼結体を樹脂のケース内に入れる場合と, 焼結体に液体樹脂を浸して乾燥させる場合があり, 前者はチップ型, 後者はディップ型と呼ばれている (Fig. 2.13, 2.14 参照). 本研究では, 後者のディップ型タンタルコンデンサを用いて一連の実験を行った.



Fig.2.13 チップ型コンデンサ



Fig. 2.14 ディップ型コンデンサ

2.10.2 コンデンサ熱重量分析

本研究では、コンデンサの前処理として空気酸化を行った。空気酸化を選んだ理由として、廃棄物の加熱処理を行う場合において、He や Ar などの不活性雰囲気下より、空気雰囲気下で行うほうがコスト面で有利であることが挙げられる。この空気酸化前処理の条件を決定するために、試料コンデンサの熱重量分析(TG)を実施した。測定はTA Instruments 社製 TGA2050 を使用し、昇温速度は 10°C/min, 雰囲気には空気と、比較のために He を選択し、各々の気体で十分に置換した雰囲気にて分析を行った。

2.10.3 熱重量分析実験結果及び考察

Fig. 2.15 に空気雰囲気下による熱重量分析の結果を、Fig. 2.16 に He 雰囲気下による熱重量分析の結果をそれぞれ示す。Fig. 2.15 より 350°C程度において1段階目の重量減少がみられ、470°C程度において2段階目の重量減少がみられた。その後、500°C以降において重量は増加した。650°C付近の挙動はノイズによるものと考えられる。一方で Fig. 2.5 からは、350°C程度において1段階目の重量減少がみられたが、Fig. 2.4 でみられた 470°C程度における2段階目の重量減少は起こらず、400°C程度で分解が終了した。1段階目で重量減少量が雰囲気によって変わらないことより、350°C程度より始まる重量減少は樹脂の熱分解であり、470°C程度より始まる重量減少は樹脂の燃焼によるものと考えられる。また、500°C以降における重量増加は金属部分の酸化によるものと考えられる。以上の結果より、酸化前処理は樹脂の分解には充分高温である 800°Cを選択し、5min の処理を行った。

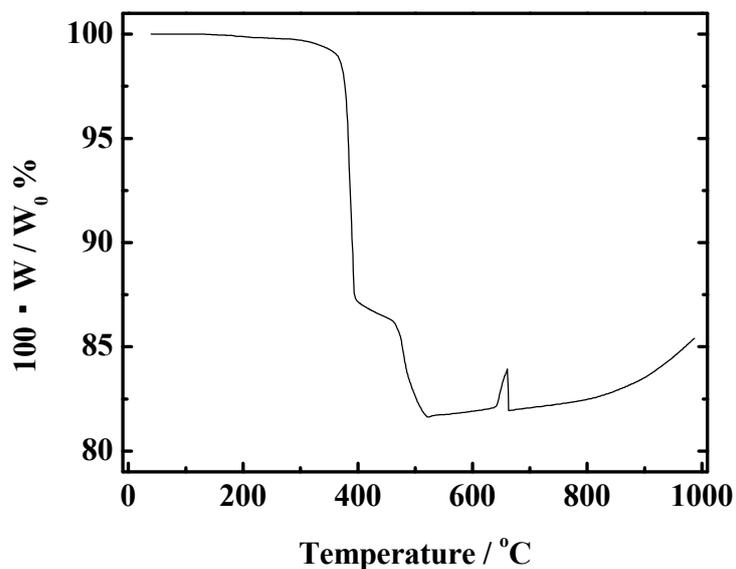


Fig. 2.15 タンタルコンデンサ熱重量分析結果（雰囲気：空気）

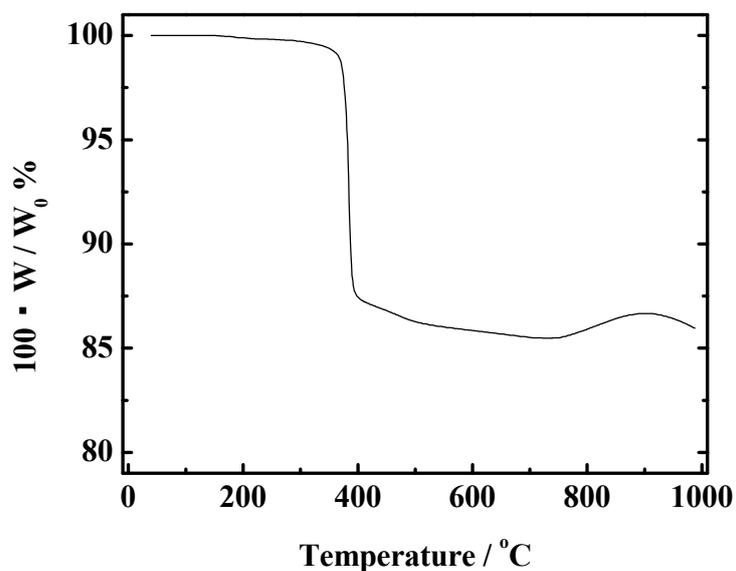


Fig. 2.16 タンタルコンデンサ熱重量分析結果（雰囲気：He）

2.10.4 酸化処理実験

前節において、酸化前処理の温度と時間の条件を決定した。ここでは、酸溶解実験に用いるコンデンサを Fig. 2.17 に示す装置によりその条件で酸化処理し、処理前後における重量変化を測定した。実験手順は以下のとおりである。

1. 反応管入口にコンデンサを乗せたボートを置き，反応管内に空気を流した．
2. 炉の温度がピークとなる位置を 800°Cまで昇温した．
3. 炉の温度が安定したら，コンデンサを乗せたボートを炉内の温度ピーク位置まで挿入し，5min 酸化させた．
4. 5min 経過後，ボートを引き出し，ボートを冷却させた．

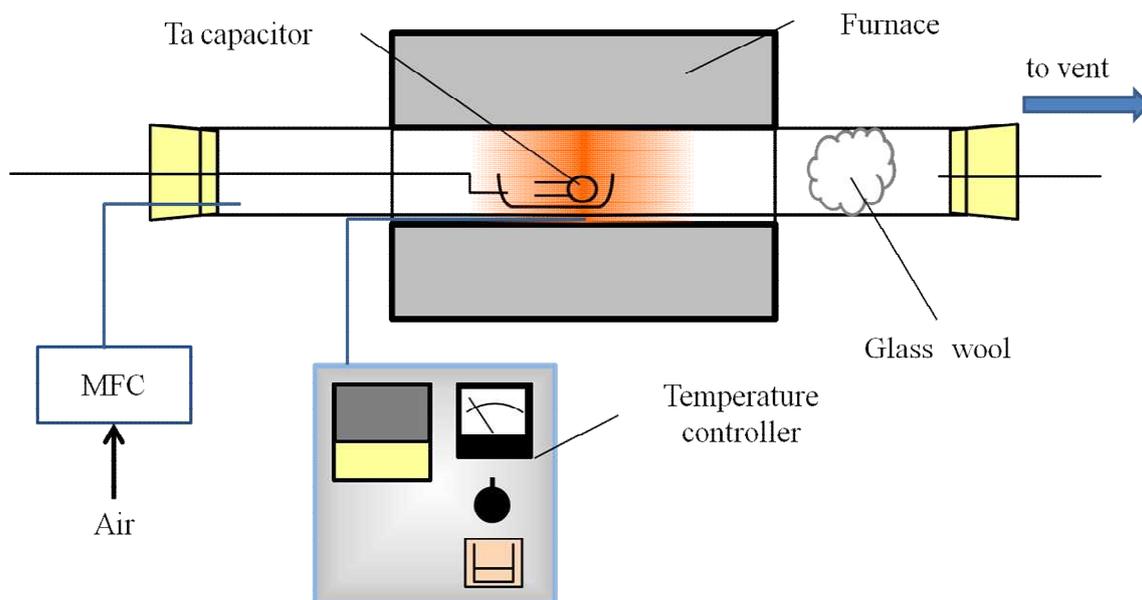


Fig. 2.17 空気酸化前処理実験装置図

2.10.5 酸化処理実験結果及び考察

Table 2.9 に酸化処理前後のコンデンサ質量と重量減少率，重量変化を示す．この結果より，コンデンサの初期重量に関わらず，樹脂部分は 20mass%程度の割合を占めていることが分かる．この値は先の熱重量分析実験の結果と合致する．

Table 2.9 酸化処理実験結果

Run	酸化前(mg)	酸化後(mg)	重量減少率(%)	重量変化(%)
1	166.4	130.5	21.57	78.43
2	138.7	112.5	18.89	81.11
3	137.8	116.3	15.60	84.40
4	171.8	130.8	23.86	76.14
5	140.4	112.9	19.59	80.41
6	159.7	131.8	17.47	82.53
7	154.1	130.7	15.18	84.82
8	159.1	131.8	17.16	82.84
9	149.4	117.9	21.08	78.92
10	138.2	109.4	20.84	79.16
平均值	151.6	122.5	19.13	80.87
標準偏差	11.92	8.92	2.647	2.647

2.10.6 酸溶解による成分分析

試料からの特定元素の分離・回収を行うにあたり，試料中に含まれる元素の組成を知る必要がある．そこで，空気酸化前処理を行ったコンデンサを，王水とフッ化水素酸(HF)水溶液を用いて溶解させ，コンデンサ 1 個中に含まれる金属元素の定性・定量分析を行った．Table 2.10 に，実験に用いた酸の製造会社，濃度を示す．

Table 2.10 使用した酸と製造会社及び濃度

試薬名	製造会社	濃度
濃塩酸	和光純薬工業	HCl: 35.0~37.0%
濃硝酸	和光純薬工業	HNO ₃ : 60~61%
フッ化水素酸	和光純薬工業	HF:46.0~48.0 mass%

2.10.7 実験手順

1. あらかじめ濃硝酸と濃塩酸を 1:3 の体積比率で混合して王水を作製しておき，この王水を 10ml 計りとして 100ml ガラスビーカーに加え，イオン交換水を 40ml 加えて 20%王水を調製した．
2. 酸化前処理済みのコンデンサをガラスビーカー内に移し，マグネチックスターラーを用いて攪拌溶解処理を 4h 行った．
3. 4h 経過後，メンブレンフィルター(ADVANTEC 製，品名：A010A047A，孔径 0.10 μ m)を用いて減圧濾過を行った．
4. 濾液にイオン交換水を加えて全量を 100ml となるように調製した．この溶液を分析に供した．
5. 濾過後のフィルターをガラスビーカーに移し，デシケーター内にて乾燥後，計量した．
6. テフロンビーカーにイオン交換水を 40ml 加え，ビーカー内にて計量後のフィルター上に付着している残渣を洗い流し，残渣を回収した．
7. フッ化水素酸を 10ml 計りとしてビーカー内に加え，室温にて所定の時間溶解させた．溶解操作に際し，マグネチックスターラーを用いて攪拌溶解処理を 4h 行う場合 (Run 1-5)と，ホットプレート上にて 24h 加温しながら浸漬する場合(Run 6-10)の 2 通りを行った．

8. ビーカー内容物の減圧濾過を手順 3, 4 と同様に行い、濾液の全量を 100ml となるように調製した。この溶液を分析に供した。
9. 濾過後のフィルターをテフロンビーカーに移し、デシケーター内にて乾燥後、計量した。フィルター上の残渣については SEM-EDS 装置による分析を行った。この詳細は後述する。

2.10.8 試料の同定

前節 2.107 の操作 4. 及び 8. で得られた溶液について、ICP 発光分光分析装置（セイコーインスツルメンツ社製 SPS7800）を用いて、ICP 発光分光分析法による定性および定量分析を行った。

2.10.9 酸溶解実験結果

定性分析の結果、Ag, Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Sn, Ta, V, Zn, Zr の 11 元素が存在している可能性が分かった。これら 11 元素のうち、Ta, Mn, Fe, Cu について定量分析を行った。Table 2.11 に 4h 王水攪拌溶解実験の結果を、Table 2.12 に HF 溶解時の結果をそれぞれ示す。Table 2.12 について、Run 1-5 が 4h の攪拌溶解実験結果であり、Run 6-10 が 24h 加温浸漬実験結果である。なお、Run10 の結果については疑わしいため、平均値や標準偏差の計算に Run 10 の値は用いていない。

王水溶解時の結果より、コンデンサ試料から Mn, Fe, Cu の溶出が確かめられた。Mn についてはタンタル粉末焼結体の間隙に充填された電解質由来であると考えられる。また、Fe, Cu についてはコンデンサリード線由来であると考えられる。しかし、以上の 3 元素の由来はこの結果からは断定できないため、SEM-EDS による Ta 素子及びリード線の分析を行って判断する。Ta についてはほぼ検出されていないが、これは Ta がフッ化水素酸以外の酸に溶解しない性質によるため、妥当な結果といえる。

HF 溶解時の結果より、今回分析した 4 元素の検出が確かめられた。Mn, Fe, Cu については先の王水溶解実験において溶解しきれなかったものが溶出されたと考えられる。HF 溶解によって Ta の溶出が確認されたが、これはタンタル粉末焼結体素子由来であると考えられる。また、常温で攪拌する場合に比較して加温しながら浸漬させたほうがより溶出していることが分かる。

Table 2.11 王水溶解実験結果

Run	酸化後 試料重量 (mg)	溶出金属量(mg)				残渣重量 (mg)
		Ta	Mn	Fe	Cu	
1	130.5	0	4.42	49.9	9.73	41.6
2	112.5	0	4.03	56.9	6.43	32.5
3	116.3	0	4.12	59.5	6.51	29.5
4	130.8	0	3.60	57.6	8.98	27.7
5	112.9	0	3.86	53.1	10.88	35.7
6	131.8	0	4.42	49.1	6.84	53.9
7	130.7	0.01	4.44	53.1	6.75	53
8	131.8	0	3.75	55.1	5.79	54.3
9	117.9	0	5.21	67.0	6.12	18.5
10	109.4	0.00	9.83	88.2	29.35	36
平均值	123.91	0.00	4.20	55.7	7.56	
標準偏差	8.21	0.00	0.46	5.15	1.72	

Table 2.12 HF 溶解実験結果

Run	王水处理後 残渣重量 (mg)	溶出金属量(mg)				残渣重量 (mg)
		Ta	Mn	Fe	Cu	
1	41.6	1.16	0.12	0.20	0.05	19.1
2	32.5	1.90	0.22	0.31	0.01	10.2
3	29.5	1.12	0.13	0.23	0.00	9.7
4	27.7	1.70	0.20	0.43	0.01	11
5	35.7	0.95	0.11	0.57	0.01	6
平均值		1.37	0.15	0.35	0.02	
標準偏差		0.366	0.047	0.135	0.018	
6	53.9	6.47	0.57	0.93	0.03	11.8
7	53	6.63	0.54	0.97	0.01	13.1
8	54.3	6.24	0.49	1.14	0.04	7.4
9	18.5	5.74	0.42	0.99	0.01	2
10	36	6.76	3.04	7.97	10.65	6.1
平均值		6.27	0.50	1.01	0.02	
標準偏差		0.335	0.057	0.080	0.015	

さらに、以上 Table 2.11, 2.12 の結果より物質収支を計算した結果を Table 2.13 に示す。この結果より、今回分析した 4 元素では収支が 66%程度しかとれていないことが分かる。この原因として、Ag, Al, Sn など、今回未分析の元素が存在していることに加え、コンデンサ樹脂中にガラス分を含むことが原因であると考えられる。

Table 2.13 酸溶解処理物質収支

run	酸化後 試料重量 (mg)	酸溶出金属元素合計(mg)				HF 後 残渣 重量(mg)	合計 (mg)	収支 (%)
		Ta	Mn	Fe	Cu			
1	130.5	1.16	4.53	50.08	9.78	19.1	84.66	64.87
2	112.5	1.90	4.26	57.21	6.44	10.2	80.01	71.12
3	116.3	1.12	4.25	59.73	6.51	9.7	81.31	69.92
4	130.8	1.70	3.80	58.02	8.99	11	83.50	63.84
5	112.9	0.95	3.96	53.66	10.89	6	75.47	66.85
平均	120.6	1.37	4.16	55.74	8.52	11.20	80.99	67.32
収支(%)		1.13	3.45	46.22	7.07			
6	131.8	6.47	4.99	50.02	6.87	11.8	80.15	60.81
7	130.7	6.64	4.97	54.06	6.76	13.1	85.53	65.44
8	131.8	6.24	4.24	56.19	5.84	7.4	79.91	60.63
9	117.9	5.74	5.63	68.00	6.13	2	87.50	74.21
10	109.4	6.76	12.88	96.14	39.99	6.1	161.87	147.96
平均	128.05	6.27	4.96	57.07	6.40	8.58	83.27	65.27
収支(%)		4.90	3.87	44.57	5.00			

2.10.10 SEM-EDS 観察による試料分析

含有金属の同定と同様に，特定元素の分離及び回収プロセスの構築において，含有金属の存在形態を知る必要がある．そこで，空気酸化前後のタンタルコンデンサに対して SEM-EDS 装置による観察を行い，元素の分布などを調査した．

2.10.11 観察用試料の作製

空気酸化前タンタルコンデンサの観察用試料作製は，以下のように行った．エポマウント主剤とエポマウント硬化剤（リファインテック株式会社）を 100：9～10 の体積比で混合した溶剤中にタンタルコンデンサを 1 日間静置し，硬化させた．その後，樹脂埋めされた試料を研磨して，これを観察用試料とした．一方で，空気酸化後タンタルコンデンサは，2.10.4 節で述べた実験手順と同じ条件で空気酸化処理を行い，観察用試料を作製した．空気酸化前後の写真を Fig. 2.18 と Fig. 2.19 に示す．

タンタルコンデンサの素子部分は，酸化前は黄色の樹脂状物質で覆われていたが，酸化後，この物質は分解し残留物は細かく崩壊した．残留物表面は茶色がかった灰色であったが，崩壊した内部は赤茶色を呈していた(Fig. 2.20)．残留物を取り除くと，内部より金属端子に接続された素子状物質の存在が確認された(Fig. 2.21)．素子状部分から細い金属線様の物質が出ており，この部分と金属端子が接続されていた．この部分がタンタル粉末の多孔性焼結体であると考えられる．金属端子部分については，酸化前は表面に金属光沢があったが，酸化後は表面が黒変し，ピンセットで触ると容易に剥離した．黒変した部分を取り除くと，中に銀白色の金属線の存在が確認された(Fig. 2.22)．



Fig. 2.18 空気酸化前コンデンサ



Fig. 2.19 空気酸化後コンデンサ

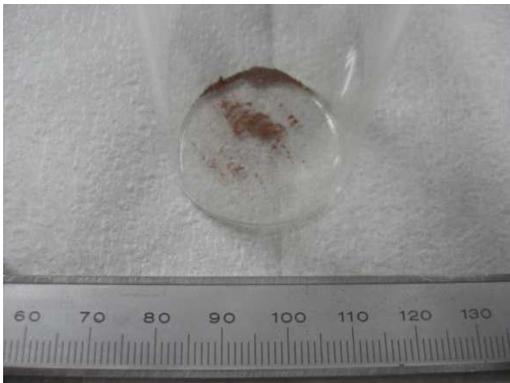


Fig. 2.20 樹脂状部残留物

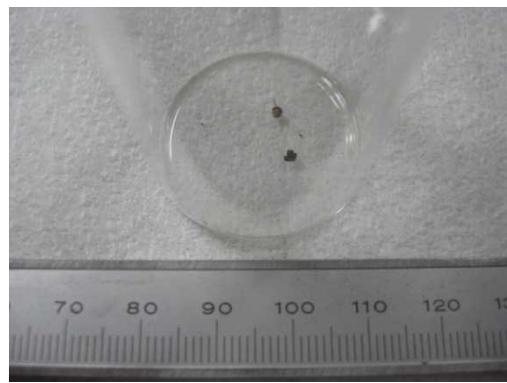


Fig. 2.21 素子状部分

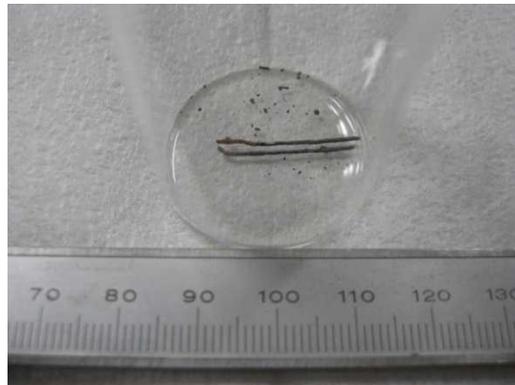


Fig. 2.22 金属端子部分

2.10.12 SEM 観察結果

空気酸化前のコンデンサに対し樹脂埋めを行い，それぞれ素子部分と端子部分を研磨し観察を行った．まず素子部分について行った結果を Fig. 2.23-2.26 に示す．素子部断面は大きく 4 つの部分に分けられ，中央部がタンタル線，その周りがタンタル粉末焼結体，タンタル粉末焼結体の周りが半導体金属酸化物，最外殻が樹脂部分であると考えられる．さらに，タンタル粉末焼結体と思われる部分の外側を多孔質の物質が覆っていることが観察できた(Fig.2.23)．中央のタンタル線と思われる部分を拡大すると，その周辺には多孔質状物質の存在が確認できた(Fig. 2.24, 2.25)．また，Fig. 2.23 左下部は金属端子部分と考えられるが，この部分を拡大すると(Fig. 2.26)，金属端子様部分は中心部と周辺の一層に分かれており，その外側を別の物質が覆って端子周辺の多孔質状物体と接続している様子が観察できた．次に金属端子部分について行った結果を Fig. 2.27, 2.28 に示す．これより，金属端子部分は中心部とその周辺に異なる二層が存在していることが観察できた．

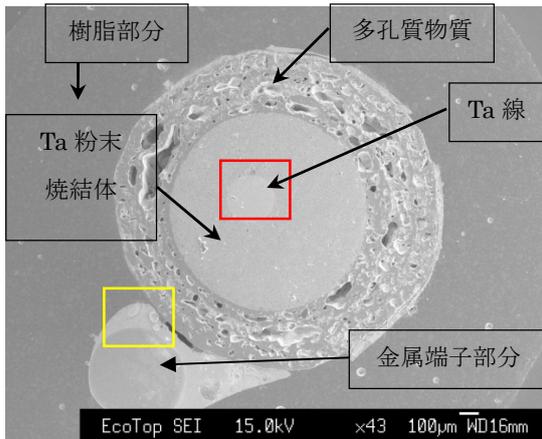


Fig. 2.23 素子部断面画像

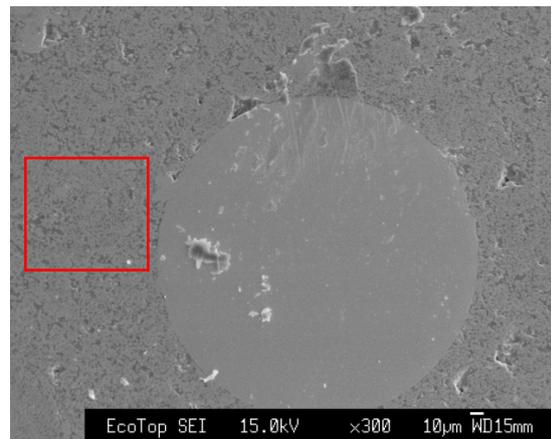


Fig. 2.24 素子中央部拡大画像
(Fig. 2.23 中, 赤四角部分の拡大画像)

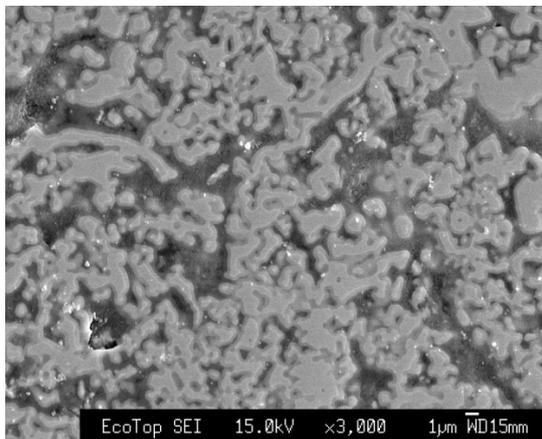


Fig. 2.25 素子中央部周辺画像
(Fig. 2.24 中, 赤四角部分の拡大画像)

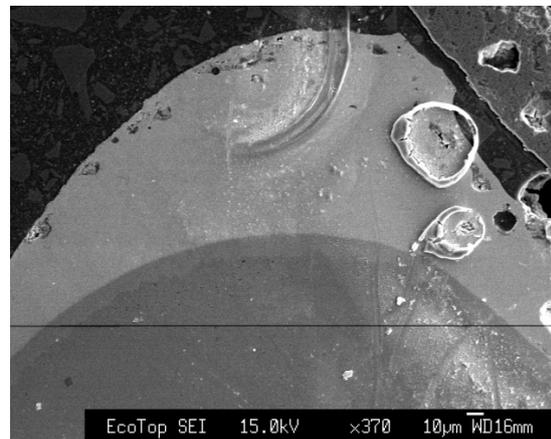


Fig. 2.26 素子接続部画像
(Fig. 2.23 中, 黄四角部分の拡大画像)

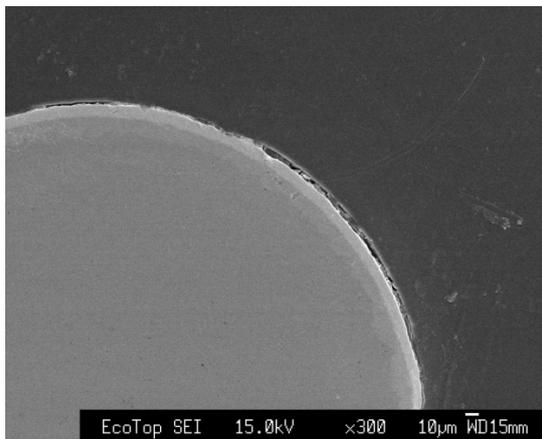


Fig. 2.27 端子部 300 倍画像

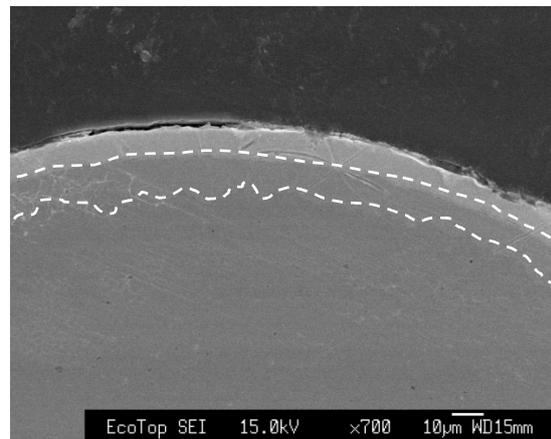


Fig. 2.28 端子部 700 倍画像

空気酸化後のコンデンサに対しては、樹脂状部分残留物と金属端子部分に対し観察を行った。樹脂状部分残留物(Fig. 2.29)は大きさも形も様々な粒子により構成されていることが確認できる。金属端子部分(Fig. 2.30)については、端子表面より層状に剥離している物質が確認できた。

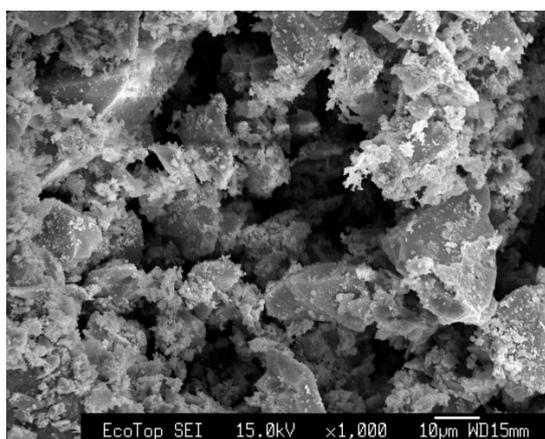


Fig. 2.29 空気酸化後樹脂状部分残留物

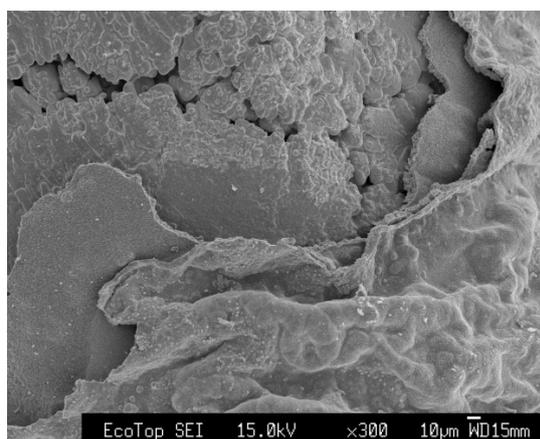


Fig. 2.30 空気酸化後金属端子部分

HF4h 処理後、フィルター上の残渣に、粒状物質、棒状物質、粉末状物質が確認されたため、これらについて観察を行った結果を示す。Fig. 2.31 が棒状物質、粒状物質の写真であり、Fig. 2.32 が粒状物質の、Fig. 2.33 が棒状物質の、Fig. 2.34 が粉末状物質の拡大写真である。粒状物質については、球状物質の集合で構成されている様子が観察できる。また、棒状物質の表面は所々ひび割れているものの平滑な表面状態であることが観察できる。粉末状物質については、大きさも形も様々な粒子の存在が確認できた。

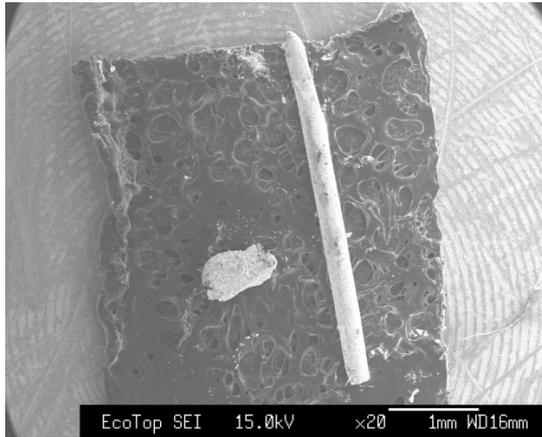


Fig. 2.31 粒状物質と棒状物質の全景



Fig. 2.32 粒状物質拡大図

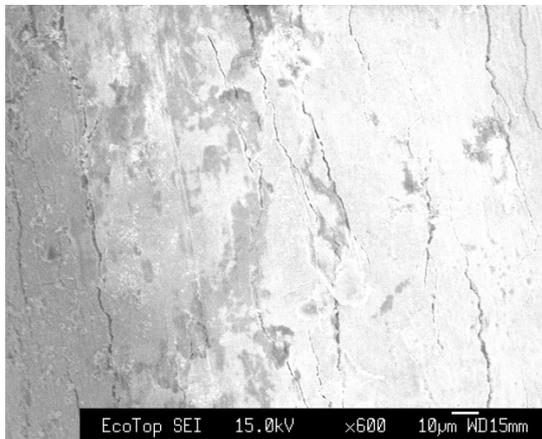


Fig. 2.33 棒状物質拡大図

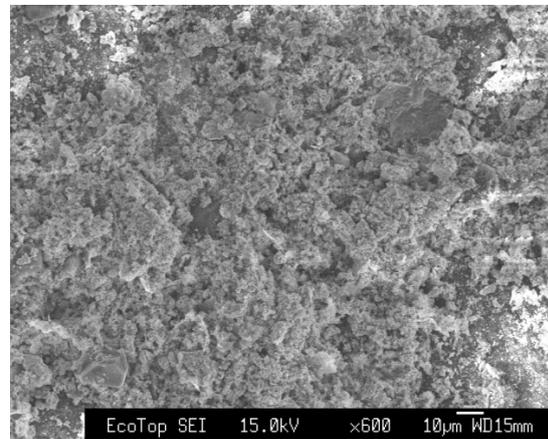


Fig. 2.34 棒状物質拡大図

2.10.13 SEM-EDS 分析結果

2.10.12 節で観察した部位のうち、Fig. 2.23, 2.26, 2.28, 2.29, 2.30, 2.32, 2.33, 2.34 の各部分について EDS 分析を行い、元素分布を調査した。

Fig. 2.23 に示したタンタルコンデンサ素子部断面について分析を行った結果を、Fig. 2.35-2.38 に示す。素子部中心に Ta が集中しており、Ta の周辺に Mn が存在している。また、Mn については Ta の集中する中心部にも存在が認められる。また、Fig. 2.22 左下部分については、Fe 存在部の周辺に Cu の存在が認められる。

Fig. 2.26 に示した素子接続部について分析を行った結果を、Fig. 2.39-2.42 に示す。端子中央部に Fe が、その外側に Cu の存在が確認でき、さらに、端子外側（写真上部）に広がっている部分には Sn, Ag の存在が確認できた。

Fig. 2.28 に示した端子断面について分析を行った結果を、Fig. 2.43-2.45 に示す。端子中央部（写真下部）より外側（写真上部）に向かって順に、Fe, Cu, Sn の各元素

の存在が認められる。これより、コンデンサをはんだ付けするために鉄の端子に銅の下地めっきをし、さらにスズめっき処理をしていると考えられる。

Fig. 2.29 に示した酸化処理後の素子部残留物について分析を行った結果を、Fig. 2.46, 2.47 に示す。全体に Si, O の各マッピングがあることから、Si の酸化物が残留物の主成分であると考えられる。

Fig. 2.30 に示した酸化処理後の金属端子部分について分析を行った結果を、Fig. 2.48-2.51 に示す。剥離部分に Fe, O が、芯部分に Cu, Sn の各マッピングが認められることから、酸化処理後に Fe 酸化物が金属端子より剥離しているものと考えられる。

Fig. 2.32 に示した HF 処理後に認められた粒状物質について分析を行った結果を、Fig. 2.52 に示す。粒子全体に Ag のマッピングがあることから、この物質は Ag であると考えられる。

Fig. 2.33 に示した HF 処理後に認められた棒状物質について分析を行った結果を、Fig. 2.53 に示す。全体に Ta のマッピングがあることから、この棒状物質は Ta であると考えられる。

Fig. 2.34 に示した HF 処理後に認められた粉末状物質について分析を行った結果を、Fig. 2.54, 2.55 に示す。全体に Ta のマッピングがあることから、粉末状物質は Ta の化合物が主であり、O プロットから酸化物形態で存在しているものとみられる。

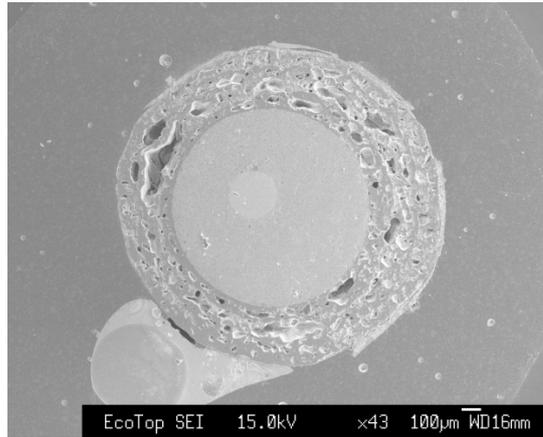


Fig. 2.23 素子部断面画像

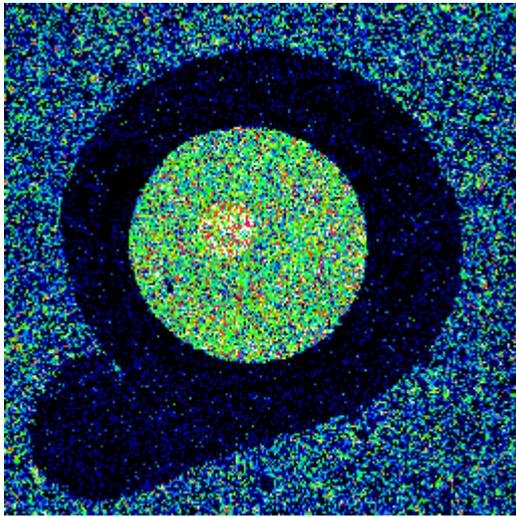


Fig. 2.35 Ta-map

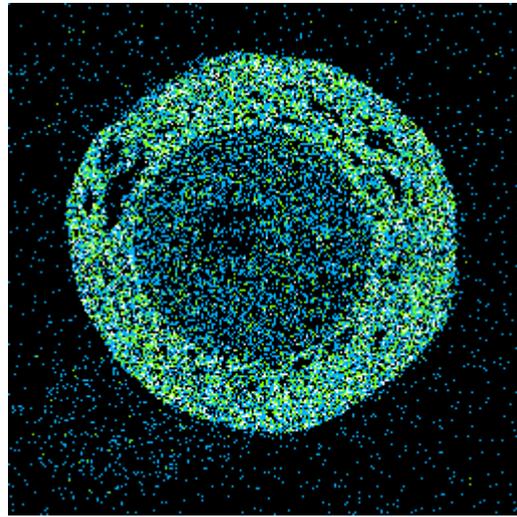


Fig. 2.36 Mn-map

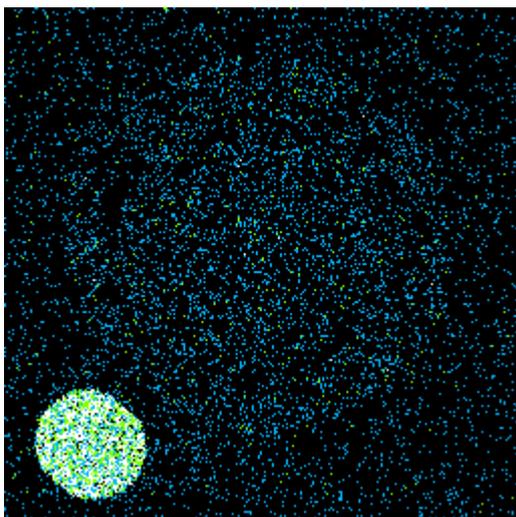


Fig. 2.37 Fe-map

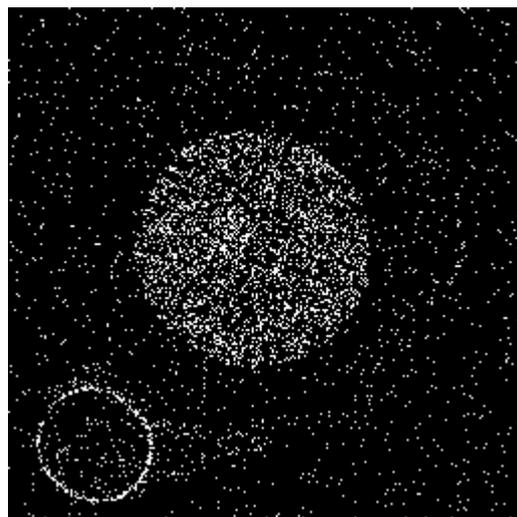


Fig. 2.38 Cu-map

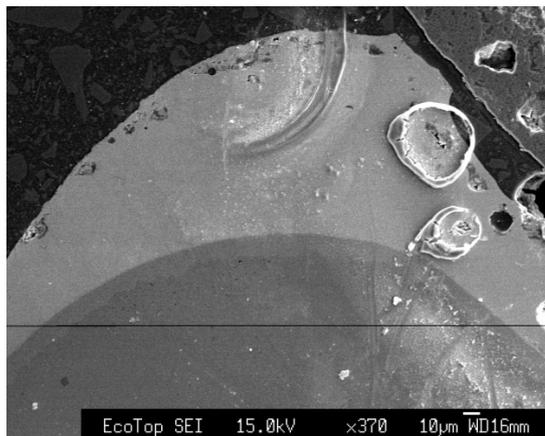


Fig. 2.26 素子接続部画像

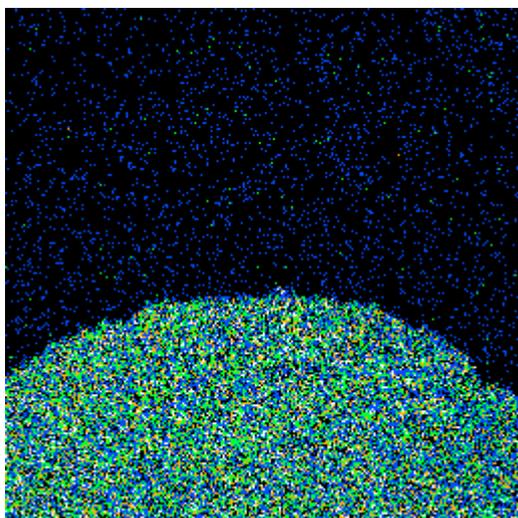


Fig. 2.39 Fe-map

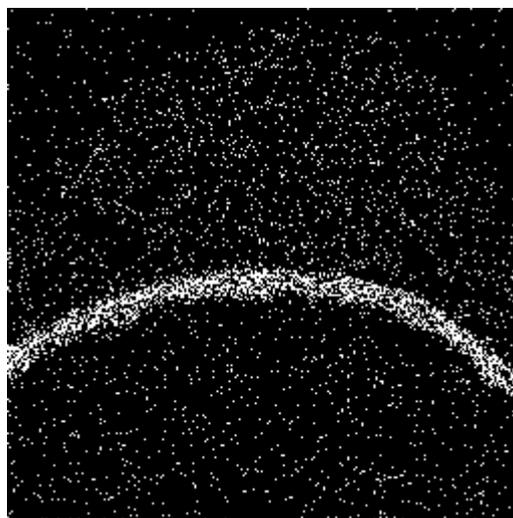


Fig. 2.40 Cu-map

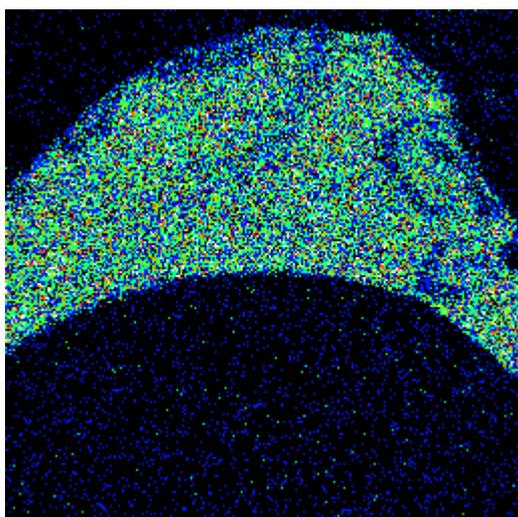


Fig. 2.41 Sn-map

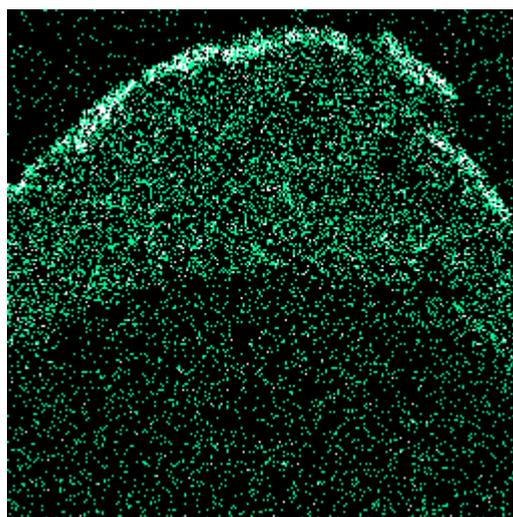


Fig. 2.42 Ag-map

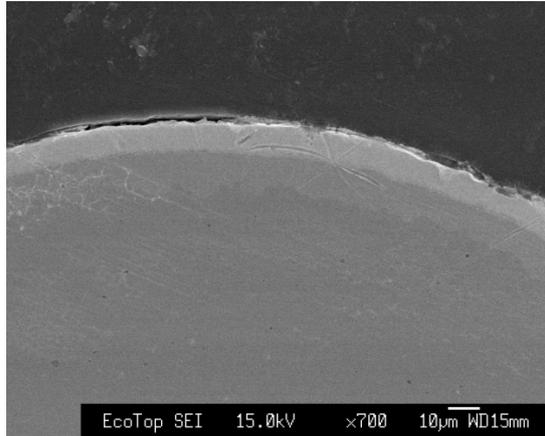


Fig. 2.28 端子部 700 倍画像

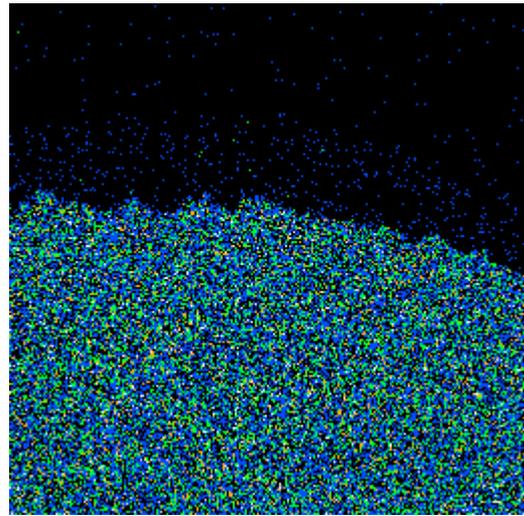


Fig. 2.43 Fe-map

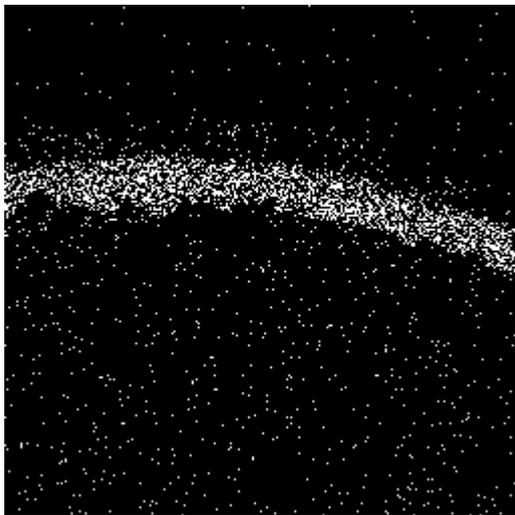


Fig. 2.44 Cu-map

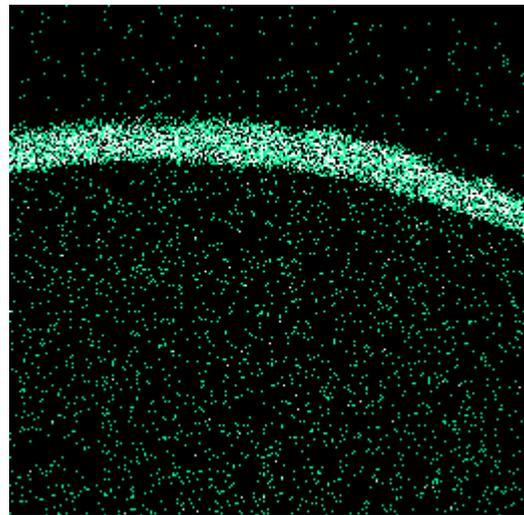


Fig. 2.45 Sn-map

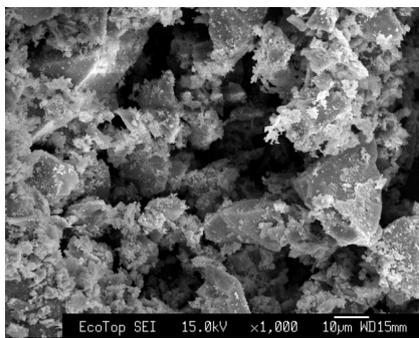


Fig. 2.29 空気酸化後樹脂状部分残留物

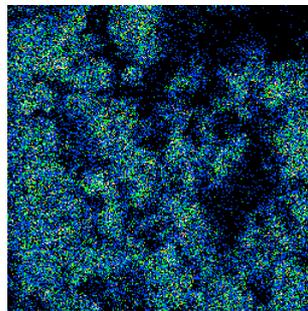


Fig. 2.46 Si-map

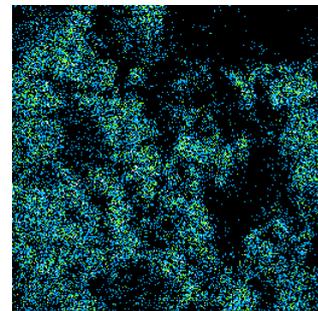


Fig. 2.47 O-map

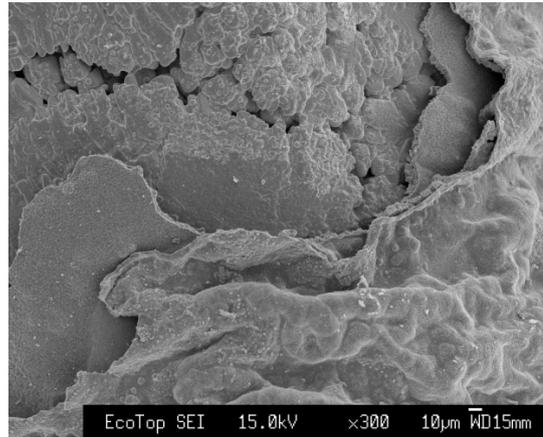


Fig. 2.30 空気酸化後金属端子部分

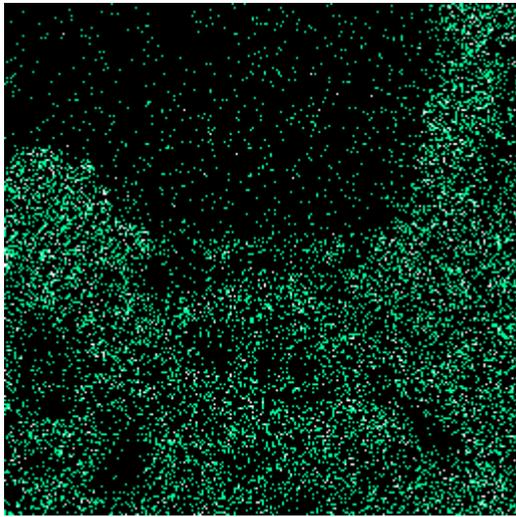


Fig. 2.48 Fe-map

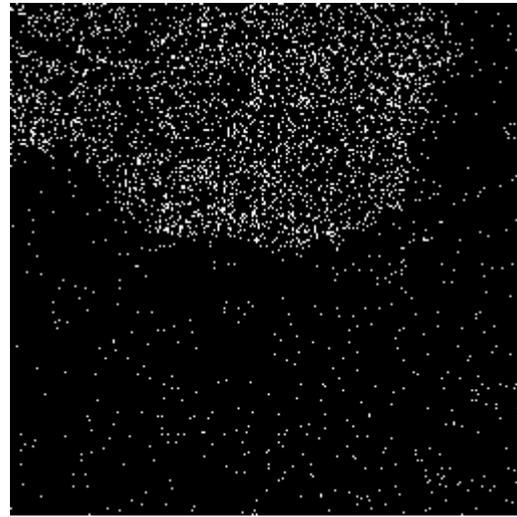


Fig. 2.49 Cu-map

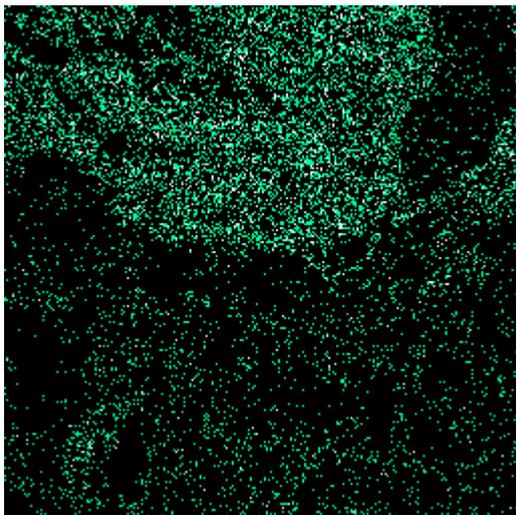


Fig. 2.50 Sn-map

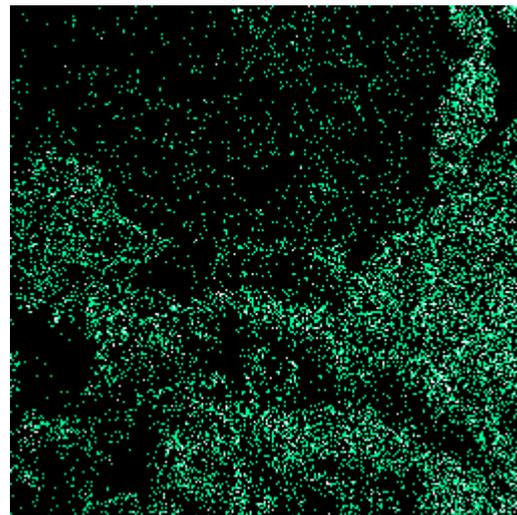


Fig. 2.51 O-map

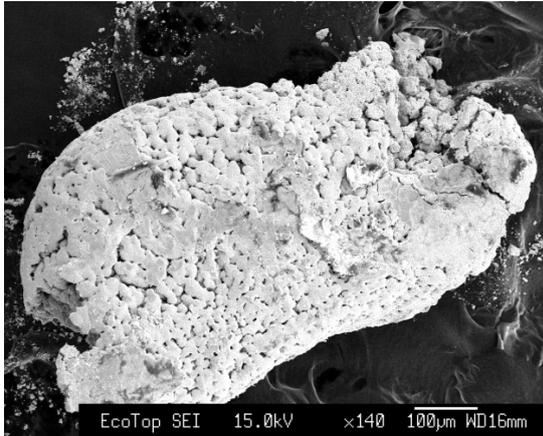


Fig. 2.32 粒状物質拡大図

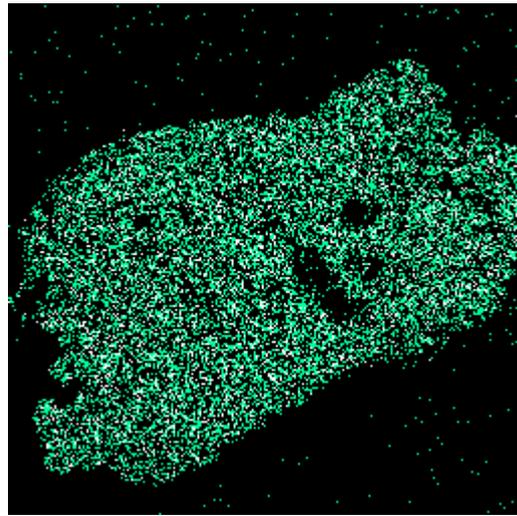


Fig. 2.52 Ag-map

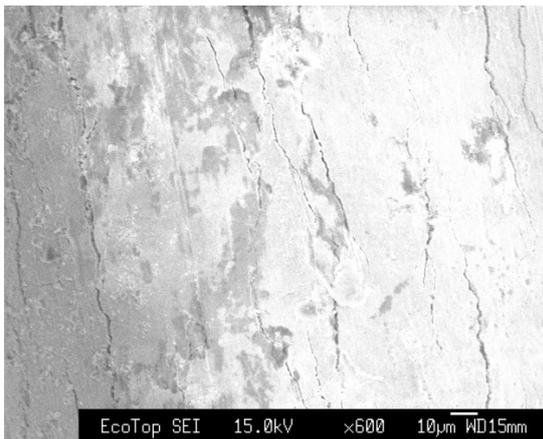


Fig. 2.33 棒状物質拡大図

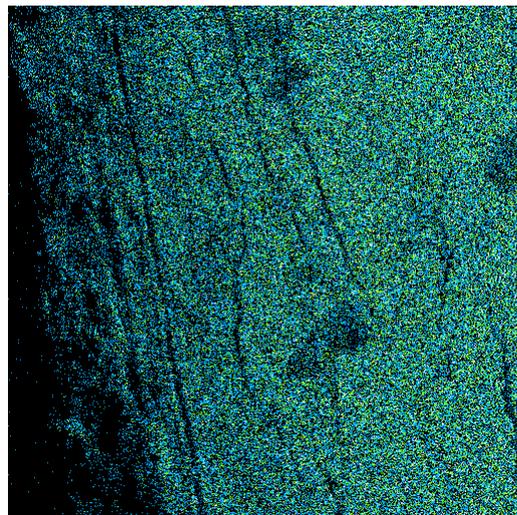


Fig. 2.53 Ta-map

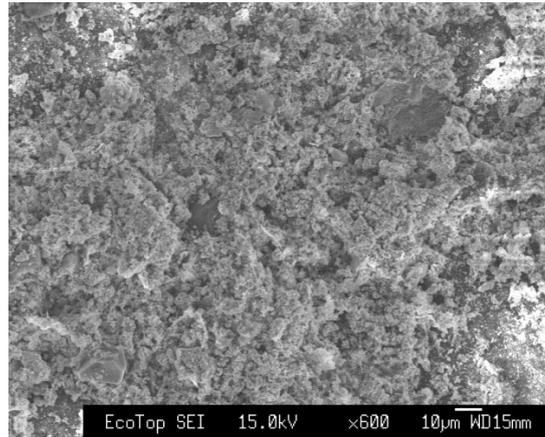


Fig. 2.34 粉末状物質

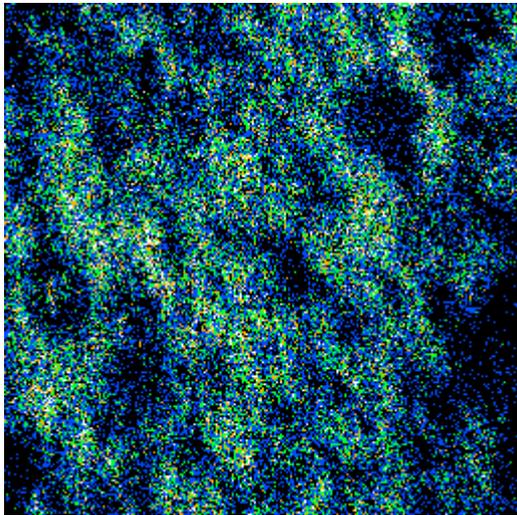


Fig. 2.54 Ta-map

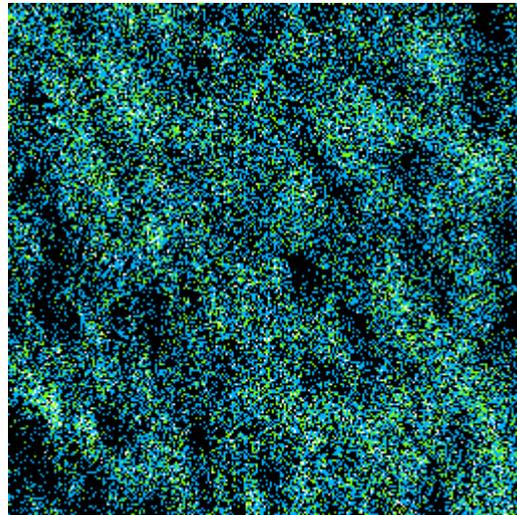


Fig. 2.55 O-map

2.10.14 タンタルコンデンサのキャラクタリゼーションに関する小括

実験に用いたディップ型タンタルコンデンサについて熱重量分析及び酸処理、SEM-EDS 観察を行った結果、得られた知見について以下にまとめる。

- ・熱重量分析の結果、空気酸化において 500°C以上であれば十分に樹脂部分の除去が可能であることが分かった。また、空気酸化処理の結果、用いたコンデンサの重量のうち、19.1%が樹脂由来であることが分かった。
- ・王水と HF を用いて酸処理を行った結果、王水処理時には Mn, Fe, Cu が溶出し、HF 処理時には Ta が溶出したことが分かった。HF 処理においては、処理時間の増加、処理温度の上昇によって Ta 溶出量が増加し、平均して 6.37mg の溶出が確認された。しかし、HF 処理後の残渣に対し SEM-EDS による分析を行った結果から、未反応の Ta や Ag の存在することもわかった。
- ・酸化処理前後のコンデンサを SEM-EDS により分析した結果、コンデンサ素子部分には Ta, Mn が多く存在し、端子部分は Fe の表面に Cu, Sn によって被覆されていることがわかった。酸化処理後の素子部残留物は、Si の酸化物であることがわかった。

2.11 タンタルコンデンサのアルカリ処理

2.10 節で述べた酸化前処理を行ったモデルコンデンサに対して、熔融アルカリ処理を行い、金属成分の溶出挙動を調査した。

2.11.1 試料準備

アルカリには、水酸化ナトリウム(NaOH)と水酸化カリウム(KOH)を用いた。Table 2.14 に、実験に用いたアルカリの製造会社、純度を示す。

Table 2.14 使用した試薬と製造会社及び純度

試薬名	製造会社	純度
NaOH	和光純薬工業	Assay(NaOH) min. 97.0%(mass/mass)
KOH	和光純薬工業	Assay(KOH) min. 85.0%(mass/mass)

2.11.2 実験手順

【酸化前処理】

1. 反応管入口にコンデンサを乗せたボートを置き，反応管内に空気を流した．
2. 炉の温度がピークとなる位置を 800°Cまで昇温した．
3. 炉の温度が安定したら，コンデンサを乗せたボートを炉内の温度ピーク位置まで挿入し，5min 酸化させた．
4. 5min 経過後，ボートを引き出し，ボートを冷却させた．

【溶融アルカリ処理】

5. 水酸化ナトリウム(NaOH)と水酸化カリウム(KOH)を乳鉢で粉砕したのち，ジルコニウムるつぼに所定量を量りとった．
6. るつぼをドラフト内に設置した縦型電気炉に挿入し，所定の温度に加熱した．実験装置図を Fig. 2.56 に示す．
7. るつぼ内のアルカリ混合物が溶融したのを確認してから，4.で得られた試料を粉砕等を行わず，そのまま溶融アルカリ浴に投入し，所定の時間静置した．
8. 実験終了後，イオン交換水によってるつぼ内のアルカリを溶出回収し，メンブレンフィルター(ADVANTEC 製，品名：A010A047A，孔径 0.10 μ m)を用いて減圧濾過を行った．
9. 濾液を 250ml にメスアップして水溶液を調製後，pH 調整は行わず，ICP 発光分光分析法より金属元素の定量を行った．

2.11.3 試料の同定

前節 2.11.2 の操作 9.で得られた溶液について，ICP 発光分光分析装置（セイコーインスツルメンツ社製 SPS7800）を用いて，ICP 発光分光分析法による定性および

定量分析を行った。

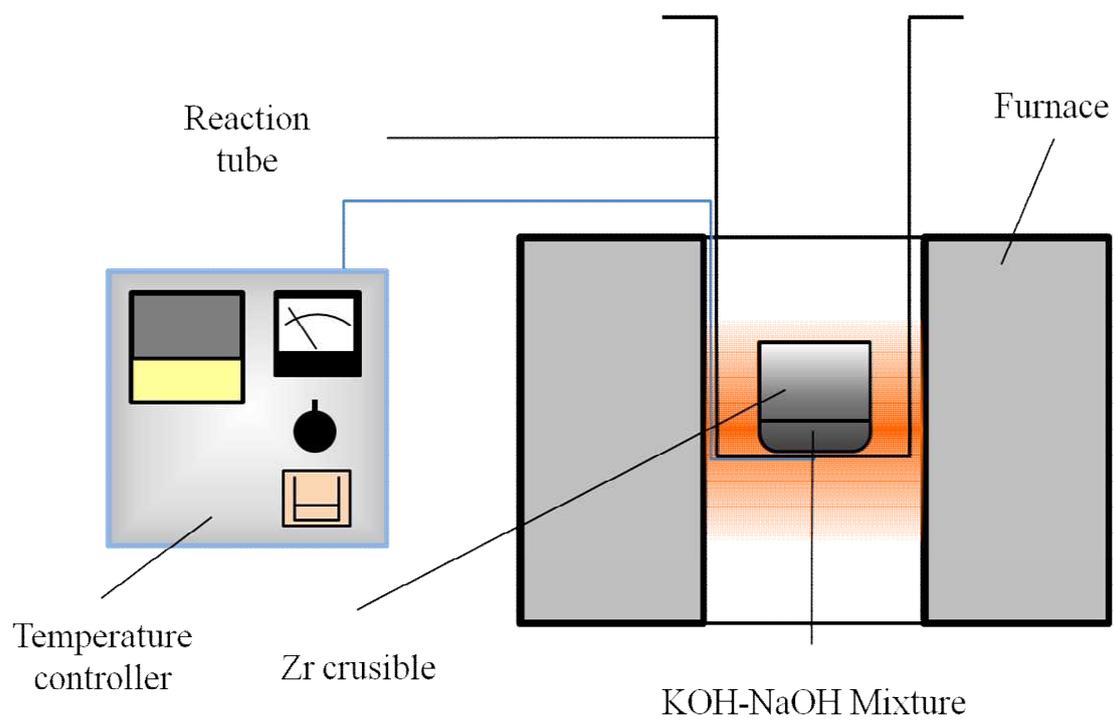


Fig. 2.56 アルカリ融解実験装置概略図

3. 研究結果と考察

3.1 塩化反応による歯科用合金リサイクルスラッジからの In の揮発分離により得られた生成物の定量分析結果

Table3.1 にスラッジと NH₄Cl の混合物, およびスラッジのみの試料を 400°C または 280°C で加熱し塩化反応を生じさせ, その結果, 反応管内低温部に凝縮した生成物をイオン交換水に溶解した溶液について ICP 発光分析を行った結果を示す.

Table3.1 に示すように, 塩化剤混合比(質量)Sludge:NH₄Cl=2:3 かつ温度 400°C の条件下でのみ, 生成物中に In のみ単独で検出された. なお, Table3.1 の数値は濃度を示すが, 一部負の値を示した. これは ICP 発光分析におけるバックグラウンド補正の結果であり, これらの数値は検出限界以下であった事を示す.

この結果から, 塩化剤として NH₄Cl を用いて塩化反応による揮発分離を生じ In の分離および回収をする事が, 温度および混合比の条件次第では可能である事が確認できた.

以下では, 塩化反応及び反応生成物におよぼす温度の影響と添加する塩化剤の混合比(質量)の影響の二点について検討した.

3.1.1 温度の影響

緒言で述べたように, 今回塩化剤として使用した NH₄Cl は, 337.8°C で昇華し, 以下の化学反応により分解する事が知られている.



今回の実験では, 400°C 及び 280°C において実験を行った. ここで, 280°C 以下においては塩化剤の昇華温度以下であり, 気相の NH₄Cl の分解によって生じる HCl の分圧が低いため, スラッジ中の In の塩化反応が進行しなかったと考えられる. ただし, In 塩化物が生成したものの, 蒸気圧が低く蒸発・分離しなかった可能性もあるため, 本研究を進めていく上で, 今後検討していく.

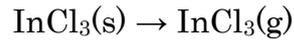
Table3.1 塩化生成物定量結果

	混合比 温度	In	Pd	Pt	Sn	Cu	Ni	Co	Ag	Au	Ti
D1:NH ₄ Cl	2:3 400℃	152.7	-0.7	0.2	-0.2	1.3	-0.1	0.0	0.2	-0.1	0.1
D3:NH ₄ Cl	2:3 400℃	225.3	-0.7	0.2	-0.4	3.5	-0.1	-0.1	0.2	-0.2	0.0
D1:NH ₄ Cl	2:3 280℃	0.8	-0.7	0.2	-0.5	-0.1	-0.1	-0.1	0.2	-0.2	0.0
D3:NH ₄ Cl	2:3 280℃	-0.6	-0.7	0.2	-0.5	-0.1	-0.1	-0.1	0.2	-0.2	0.0
D1:NH ₄ Cl	1:0 400℃	-0.8	-0.7	0.2	-0.5	-0.1	-0.1	-0.1	0.2	-0.2	0.0
D3:NH ₄ Cl	1:0 400℃	-0.8	-0.7	0.2	-0.5	0.5	-0.1	-0.1	0.2	-0.2	0.0

※数値は濃度(ppm)

3.1.2. 塩化剤の混合比の影響

今回の実験では、所定の混合比として Sludge:NH₄Cl=2:3 及び 1:0 において実験を行った。In 塩化物である InCl₃は、Fig.3.1 に示すように、蒸気圧の値が高く、一般に 300°C以上において以下のように昇華反応を生じる事が知られている。



本研究の実験結果において、塩化剤を混合して作成した試料においてのみ、In の分離及び回収が確認できた。この結果から、元のスラッジには In は塩化物として存在していないと推測される。

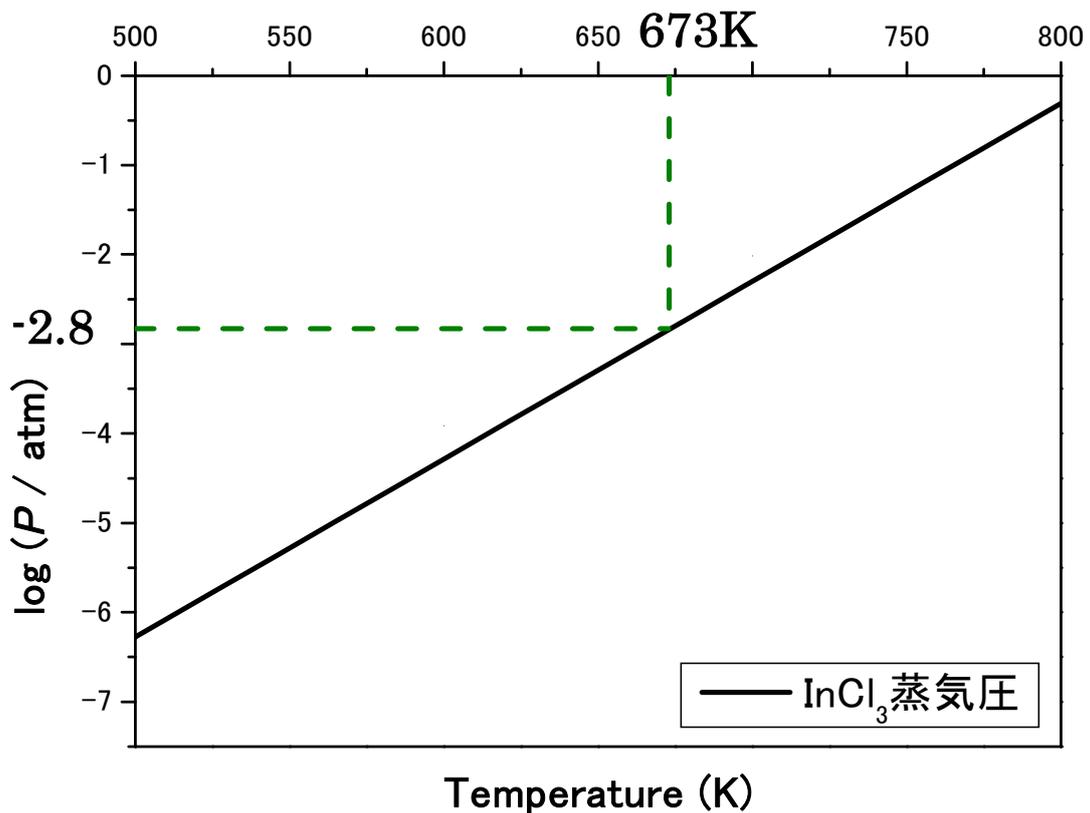


Fig.3.1 InCl₃の蒸気圧と温度の関係

3.1.3 In 回収割合

Table3.2 に、塩化による揮発分離によって回収した In 量と、成分分析結果とを比較した結果について示す。

Table3.2 塩化による In 回収割合

	スラッジ中全 In 量 (g In / g sludge)	抽出 In 量 (g In / g sludge)	回収割合 (%)
D1	$(7.8 \pm 0.4) \times 10^{-2}$	6.5×10^{-2}	84.5
D3	12.1×10^{-2}	9.5×10^{-2}	78.5

Table3.2 に示すように、本実験においてスラッジに含有されている全 In 量の約 80% を回収できた事が確認できる。

3.2 塩化剤混合比および反応雰囲気の変更による In, Sn 回収量

3.1 の結果より、スラッジ中の In を塩化剤 NH_4Cl を用いて塩化し、揮発分離させる事が可能であると判明した。

より効率的な塩化条件を検討するために、①塩化剤混合比、②反応雰囲気、を変えて同様の塩化実験を行った時の In および Sn 回収量を Fig.3.2 に示す。

Fig.3.2 の結果より、上記の①と②の条件については以下のようにまとめられる。

- ① In の回収率に関しては、ほぼ右肩上がりで混合比 60%まで上昇し、およそ 70%の回収率を示した所で頭打ちとなった。この塩化反応プロセスでは、回収率 $70\% \pm 15\%$ 程度が回収限度と推測される。また、Sn の回収率に関しては、塩酸を用いた場合には In と同様に右肩上がりで上昇した。一方、水による回収では、ほとんど回収されなかった。
- ② 不活性雰囲気である He 雰囲気下の方が、回収率の面で優れている事が確認された。しかし 80~90%という高い混合比を用いての実験においては He 雰囲気下とほぼ同等の値を得るに至った。この理由としては、Fig.3.3 に示すポテンシャルダイアグラムを参考に推測し、その内容を 3.2.1 に示す。

3.2.1 Air 雰囲気下における In および Sn の回収率抑制原因の推測

In および Sn がスラッジ中に酸化物として存在していると仮定し、熱力学計算ソフト(FactSage, Thermfact and GTT-Technologies)を用いて平衡計算を行った。この計算から得られた 400°Cにおける In-Cl-O 系および Sn-Cl-O 系ポテンシャルダイアグラムを Fig.3.3 に示す。また、本実験(He 雰囲気下)においてターゲットとする酸素分圧-塩素分圧の領域を図中網掛けにて表示した。この領域は、塩化剤混合比 60%、試料 600mg とした場合における試料中の In₂O₃, SnO₂ および NH₄Cl 含有量を FactSage に入力し、算出した。

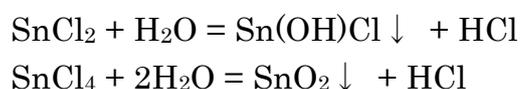
Fig.3.3 から、本実験の条件において、

- ① 酸素分圧が低い場合：塩化物として安定な領域。
- ② 酸素分圧が高い場合：酸化物として安定な領域。

に属する事が確認される。以上の事から、不活性な He 雰囲気下では酸素分圧が低いために酸化物の状態より塩化物として存在する事がより安定であるため、効率よく塩化反応が進行する。また、Air 雰囲気下においては酸素分圧が高いために酸化物として安定な領域に入るので、その結果、塩化反応の進行が抑制され、回収率が低い値を示すに至ったと考えられる。また、Air 雰囲気においても塩化剤混合率が 80~90% と高くなると気相中 HCl および NH₃ の量が増える。そのため酸素分圧が相対的に下がり、その結果塩化物としての安定領域に至り、回収率が増えたと考えられる。

3.3 抽出液の違いによる Sn 回収挙動の変化

揮発生成物を塩酸にて回収すると、スズも回収されることがわかった。これは、揮発生成物をイオン交換水にて回収すると、



の反応により、スズの塩化物が加水分解を起こし、沈殿を生成するためと考えられる。現段階では、塩化揮発する化合物中の Sn の価数は不明であり、詳細な反応機構は今後の検討課題である。しかしながら、上記の反応式より 2 価、4 価いずれの場合でもスズ塩化物は水溶液中で沈殿することから、生成物を水で回収し、濾過を行うことで濾液中のスズ含有沈殿物が除去されると考えられる。

3.4 In および Sn と NH₄Cl に関する塩化反応の物質収支

反応生成物の水溶液，水トラップ中の溶液，残渣の抽出水溶液についてのイオンメーターによる Cl⁻と NH₄⁺の測定結果を Table3.3 に示す。

Table3.3 の Total の値に着目すると，Cl⁻は 100%，NH₄⁺もほぼ 90%程度となっており，物質収支が取れている事が確認できる。また，反応生成物中に Cl⁻が，水トラップ中に NH₄⁺が多く存在している事も確認する事ができる。

Table3.3 の値および ICP 発光分析による定量結果を用いて，反応生成物中の構成成分の比率を計算し，その結果を Fig.3.4 に示す。この結果から，反応生成物は以下に示す 4 つの成分から構成されている事が推測される。HCl:12%，NH₄Cl:51%，InCl₃:27%，SnCl₂:13%，計 103%。

上記結果より反応生成物のマスバランスは十分に取れていると考えられる。本結果および気体分子運動論の拡散係数 D の関係

$$D=1/3 \lambda c$$

$$\left[\begin{array}{l} \lambda = kT/(\sqrt{2}\sigma p) \\ c = \sqrt{3RT/M} \\ \lambda : \text{mean free path (平均自由行程)}, \sigma : \text{衝突断面積}, p : \text{圧力} \\ c : \text{mean speed (平均速度)}, k : \text{ボルツマン定数} \end{array} \right]$$

から，反応機構を推定した。

- ① 337.8°Cで NH₄Cl が昇華し，NH₃ および HCl に分解される。
 - ② まず NH₃ が気相中を速やかに拡散し(NH₃ の分子量 M_{NH3}=17 が，HCl の分子量 M_{HCl}=36.5 と比較して小さいため)，その間に HCl がスラッジ付近に滞留し，スラッジ中の有価金属と反応し，In および Sn を塩化させる。
 - ③ 塩化された In および Sn 塩化物が揮発し，反応生成物として反応管低温部に凝縮する。この時，余分に存在した HCl も同時に拡散して凝縮する。
- 今後，更に実験を進め，詳しい反応機構について引き続き検討を行う必要がある。

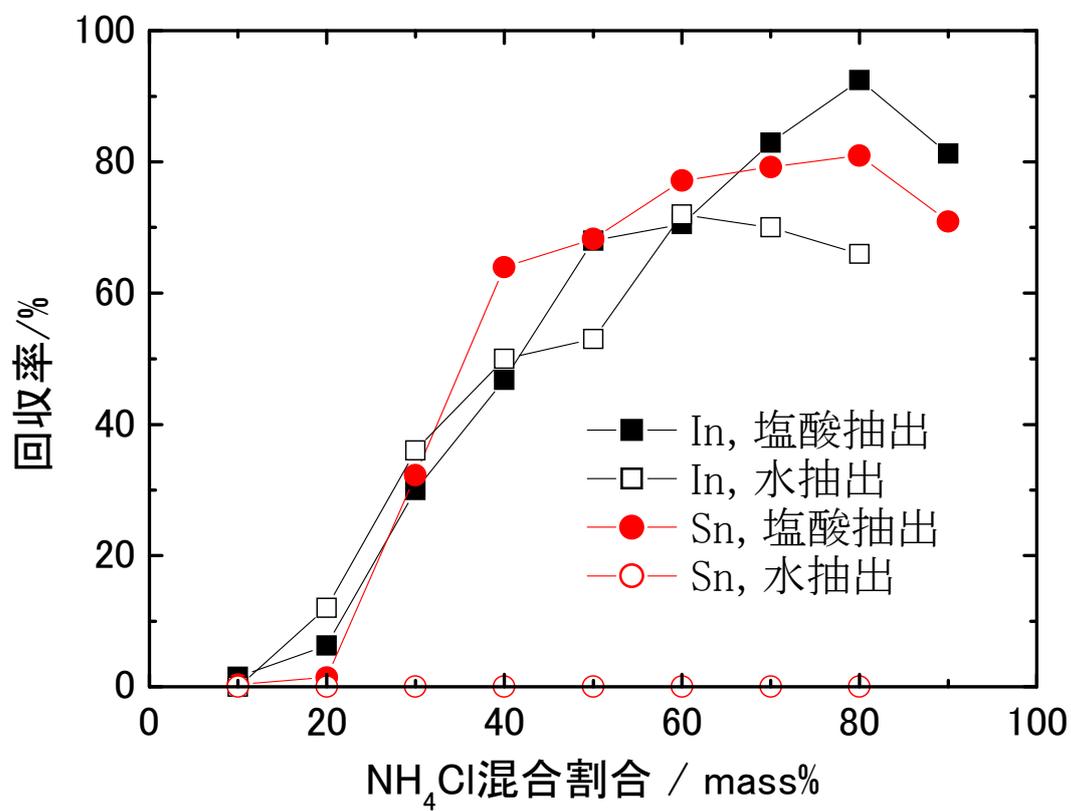


Fig.3.2 塩化剤混合比と In・Sn 回収率

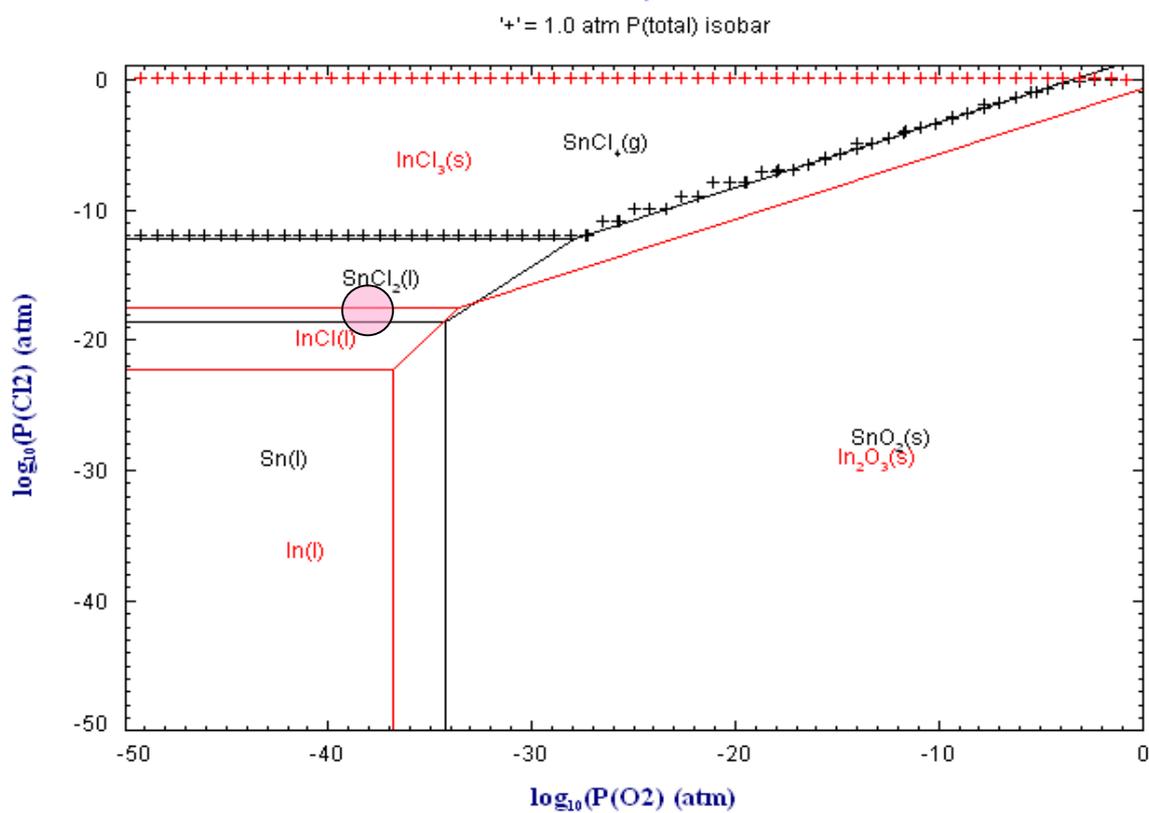


Fig.3.3 In-Cl-O 系および Sn-Cl-O 系 Potential Diagram (673K)

Table3.3 イオンメーターによる測定結果

	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	pH
Reaction Product	61.1±2.3	31.1±2.4	2.8±0.0
Water Trap	11.6±1.2	55.2±2.8	10.3±0.0
Residue	38.8±0.9	0.3±0.0	4.4±0.0
Total	111.5±2.0	86.6±0.3	

※数値は収率(%)を示す.

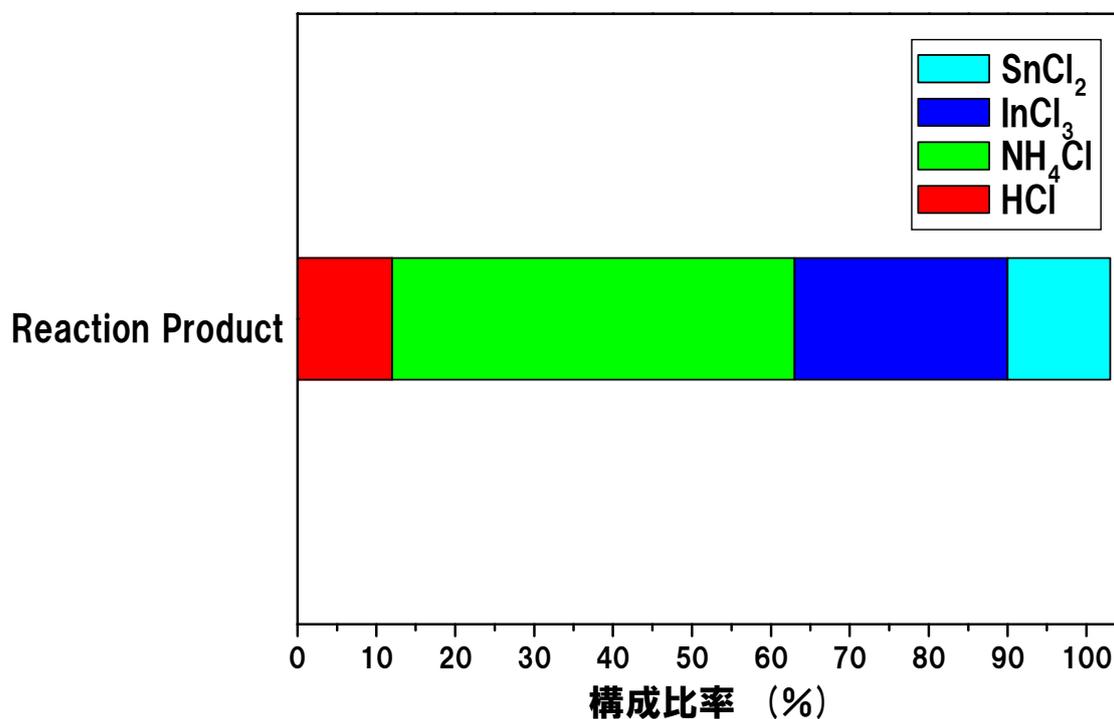


Fig.3.4 反応生成物の構成比率 (塩化剤混合率 40%)

3.5 In および Sn 塩化物の凝縮温度差を利用した分離・回収方法の検討

前項までの結果より，塩化反応生成物を水で回収し，加水分解により生じたスズ沈殿を濾過により除去すれば，インジウムとの分離が可能と考えられる．ただし，その場合，生成物の回収時の pH 制御と沈殿生成速度についての配慮が必要であることから，本手法の実用化の際，装置の大型化によって，スズの加水分解による沈殿分離が実用的になるか否か，現時点では必ずしも明確でない．このため，塩化揮発・凝縮回収時における In, Sn の分離が重要であると考えられる．

上述の理由により，同時に塩化揮発が進行する In, Sn 両元素に対し，塩化物毎の凝縮温度差を利用した分離の可能性に着目した．この両元素の塩化物が異なる凝縮温度を示せば，凝縮位置を操作する事により両元素の塩化物を分離・回収する事が可能であると考え，凝縮温度が異なる可能性を確認するために，電気炉の温度勾配をコントロールする事を試みた．実験装置の概略図を Fig.3.5 に示す．前項までの実験に用いていた電気炉とは異なり，温度勾配が 400℃～低温度(50℃付近)まで緩やかに傾斜している横に長い電気炉を用いて実験を行った．また，前項までの実験では，反応生成物を全て一括で回収していたのに対し，本実験では温度毎の生成物の成分を調べるために，石英反応管(o.d.30mm,i.d.26mm,length800mm)の低温部に 10mm ずつ 23 ピースに切断した径の細い石英管(o.d.24mm,i.d.20mm,all length230mm)を入れ，その管の内部に生成物を凝集させる事とした．

Fig.3.6 に反応中心部からの距離と石英管内温度，および各分画域から回収された In と Sn の回収率の結果を示す．図より，In 塩化物の凝縮は 270℃付近をピークとし，Sn 塩化物は 250℃付近をピークとしていることがわかる．この結果より，凝縮温度差を利用して温度コントロールを行えば，塩化揮発法を用いて In と Sn を効率よく分離・回収することが可能であることが判明した．

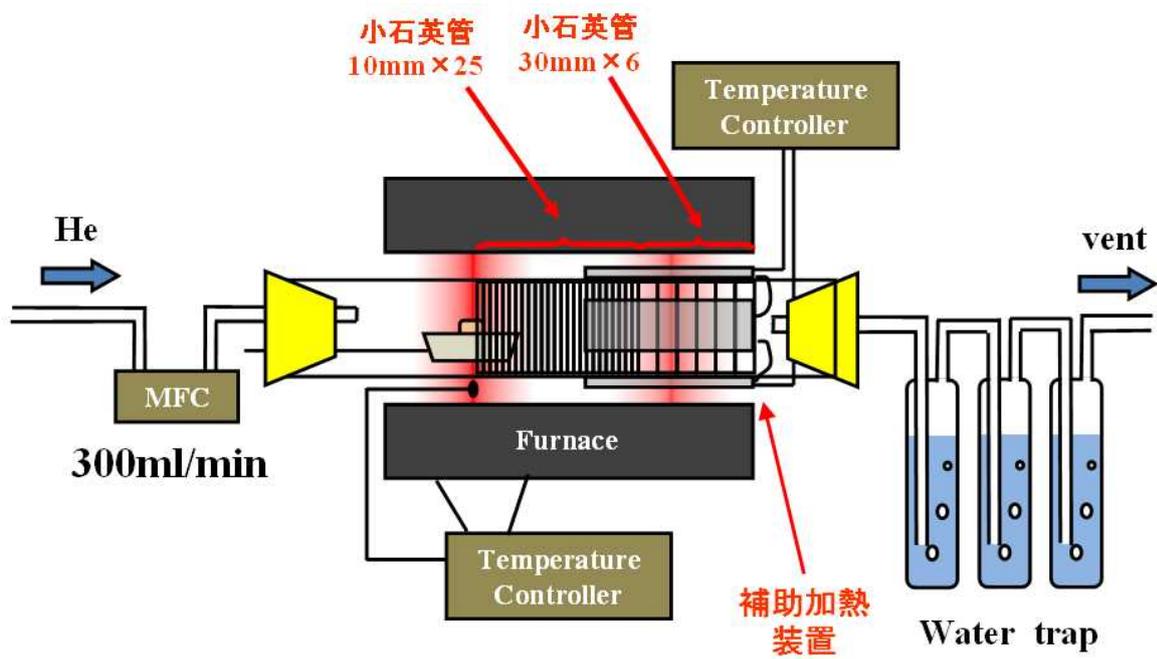


Fig.3.5 実験装置図

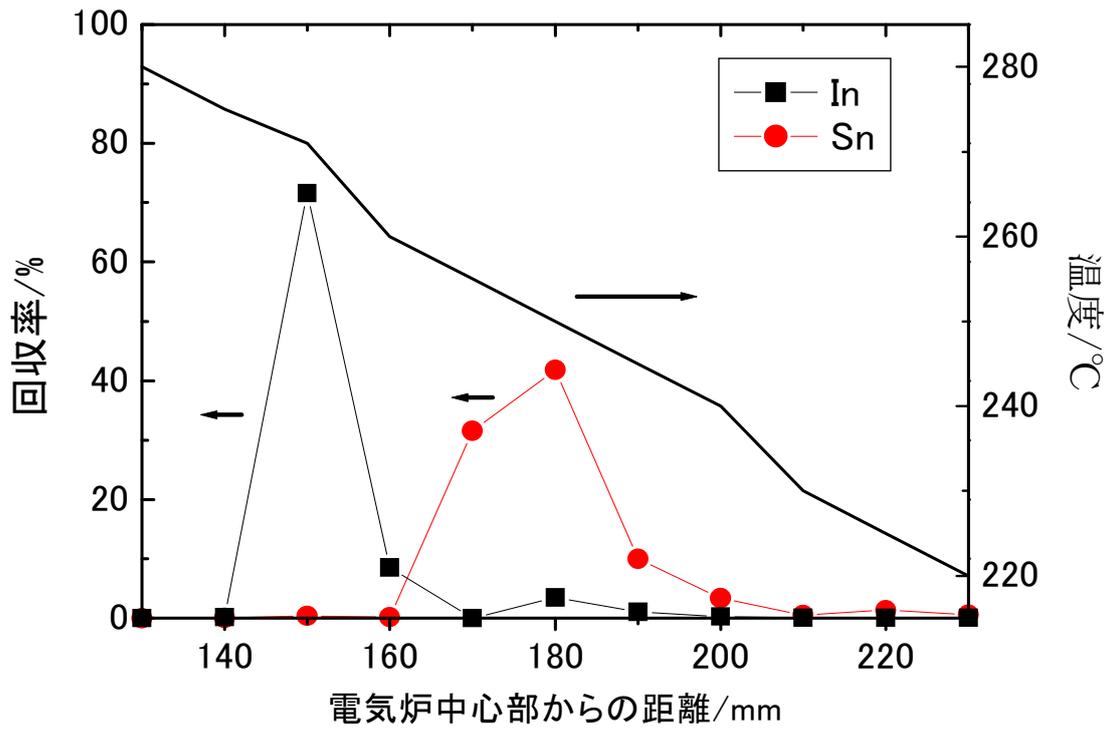


Fig.3.6 凝縮温度とインジウム，スズ回収率の関係

3.6 Sn 化合物と NH₄Cl の反応の熱重量分析

3.6.1 Sn 化合物, NH₄Cl および混合物の熱重量分析

スラッジ中に存在する Sn 化合物が In と共に塩化され, 同時に生成物として回収される場合が確認された. 反応過程の推定から, 原因として Sn の塩化反応および還元反応が生じていると仮定したが, 未だ詳細は不明のままである. 本項において, 未だ未解明である Sn の塩化反応の詳細について熱重量分析を用いて検討する事とした. 分析をするにあたり, 本研究に用いたスラッジ中に含有されている Sn を酸化物(SnO, SnO₂)と仮定した. ここでは, モデル実験として Sn 酸化物(SnO:株高純度化学研究所製 純度 99.9%, SnO₂:和光純薬工業(株)製), 塩化剤である NH₄Cl 及びこれらの混合物の熱重量分析(TG:TA Instruments 社製 TGA2050)を行い, その挙動を検討した.

測定は He 雰囲気下, 昇温速度 10°C/min で行い, 各々約 50mg のペレットにした試料を用いた. また, 混合試料においては Sn 化合物:NH₄Cl=3:2 の比率で物理混合したものを用いた.

3.6.2 スラッジ中 SnO の空気酸化による塩化揮発抑制の可能性

3.6.1 の TG 分析の結果を Fig.3.7~3.10 として示す. この結果から, SnO₂ と NH₄Cl を物理混合して作った試料において, Sn 化合物の質量減少が確認されなかった.

以上の結果から以下の二点が考察される.

- ① 塩化剤混合割合が少なく, そのため十分な塩素分圧が得られず塩化揮発反応が生じず, その結果, 四価の SnO₂ に関しては塩化揮発反応による質量減少が見られなかった. また, 推定ではあるが, 揮発はしなかったものの残渣中に Sn 酸塩化物として生成している可能性が考えられる.
- ② 二価の SnO に関しては, 四価に比べ塩化に必要な Cl 量が少なく, 塩化された SnCl₂ または SnCl₄ の揮発が生じて, その分の質量減少が見られたと考えられる.

3.1-3.5 で行ったスラッジを用いての塩化実験では, スラッジ中の Sn 量に対して過剰量の NH₄Cl が存在している状況が考えられるが, 本項の TG 実験においては塩化剤混合割合が異なるため, 結果の単純な比較はできない.

今後, 塩化剤の比率を増やし, Sn 化合物を塩化するための必要量以上の塩化剤の混入を行った実験を行い, 更に Sn 化合物に対する熱重量分析の実験を進める予定である.

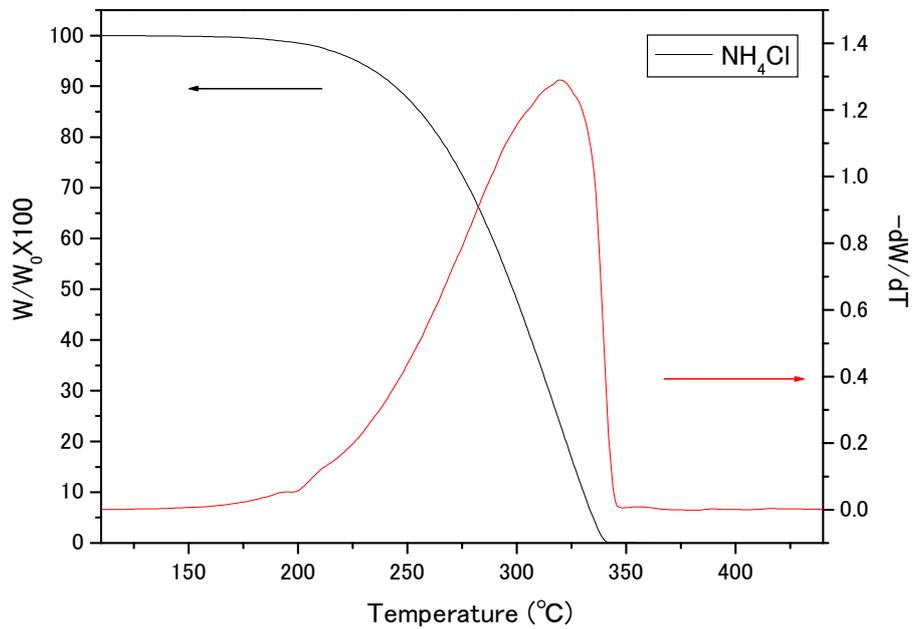


Fig.3.7 NH_4Cl のみ TG 結果

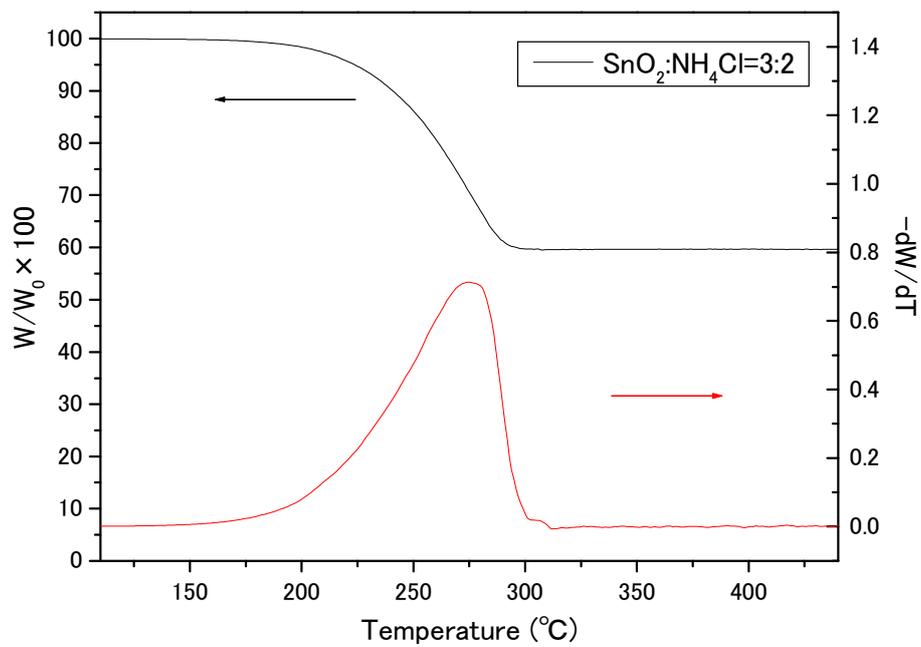


Fig.3.8 $\text{SnO}_2:\text{NH}_4\text{Cl}=3:2$ TG 結果

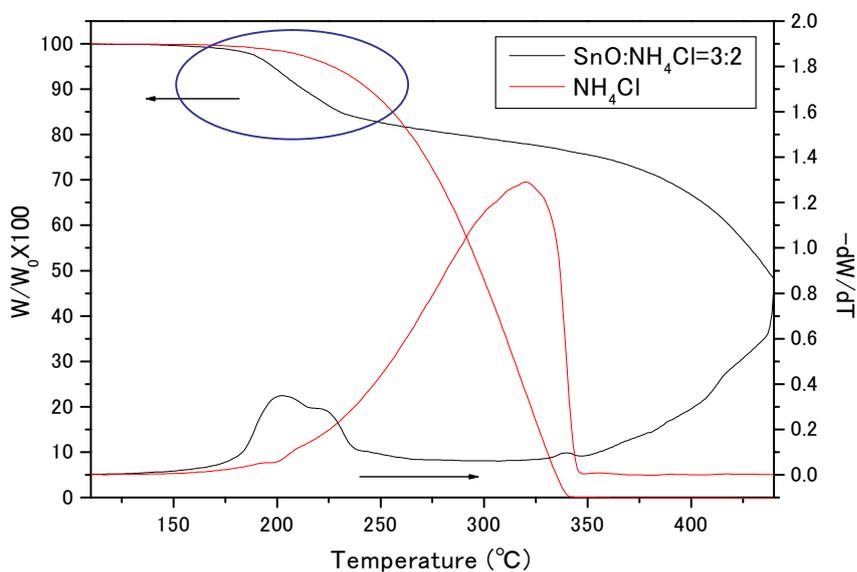


Fig.3.9 SnO:NH₄Cl=3:2 と NH₄Cl のみ TG 結果比較

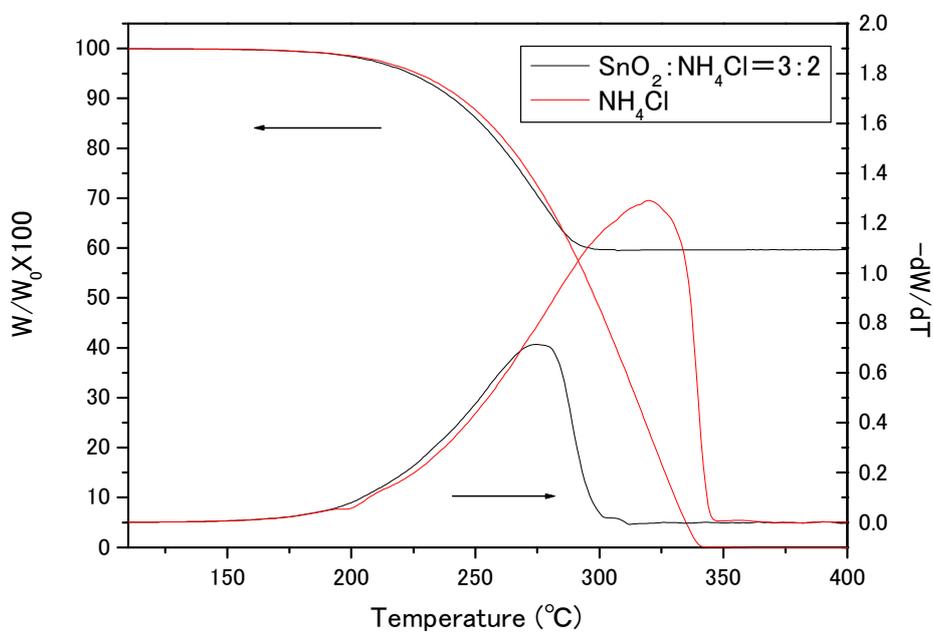


Fig.3.10 SnO₂:NH₄Cl=3:2 と NH₄Cl のみ TG 結果比較

3.7 ITO ガラスからのインジウム回収

3.7.1 反応温度がインジウム回収率におよぼす影響

Fig.3.11 に、反応温度と塩化揮発生成物からのインジウムおよびスズ回収率の関係を示す。反応温度の上昇と共にインジウム回収率も上昇し、インジウム回収率は反応温度 800°C の時最大で約 79% である。一方、400°C においてはインジウム回収率は 32% 程度であった。スズについては、温度に関わらず ~10% 程度の値をとっている。

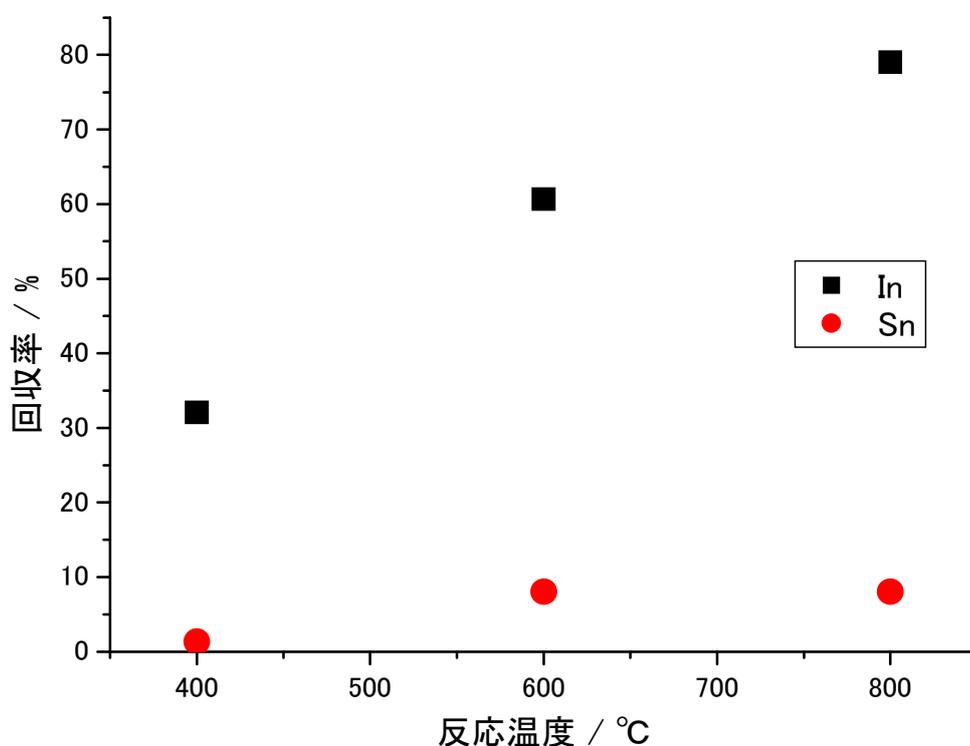


Fig.3.11 反応温度と回収率の関係

温度と共にインジウム回収率が上がる理由を考察する。Fig.3.12~3.14 に 400, 600, 800°C における In-Cl-O 系および Sn-Cl-O 系ポテンシャルダイアグラムを示す。図中には、試料中成分が全て酸化物として独立に存在すると仮定して、その含有量と混合 NH₄Cl 量から、3.2.1 節と同様に、熱力学計算ソフト Fact Sage(Ver.6.0)を用い平衡計算を行って、得られた塩素、酸素分圧値を黄色網掛け領域に示す。インジウムについて、

温度上昇に伴い酸化物安定領域から塩化物安定領域に移っており，温度上昇とともに塩化物生成に有利になる事がわかる。

本研究の目的は，比較的低温下でのプロセス確立である．低温で行うメリットとして，エネルギー消費量が抑えられる事，またインジウム選択的塩化の為の他金属塩化抑制につながる事が挙げられる．従って，以下の実験においては 400°Cでのインジウム回収率の上昇を目指す．

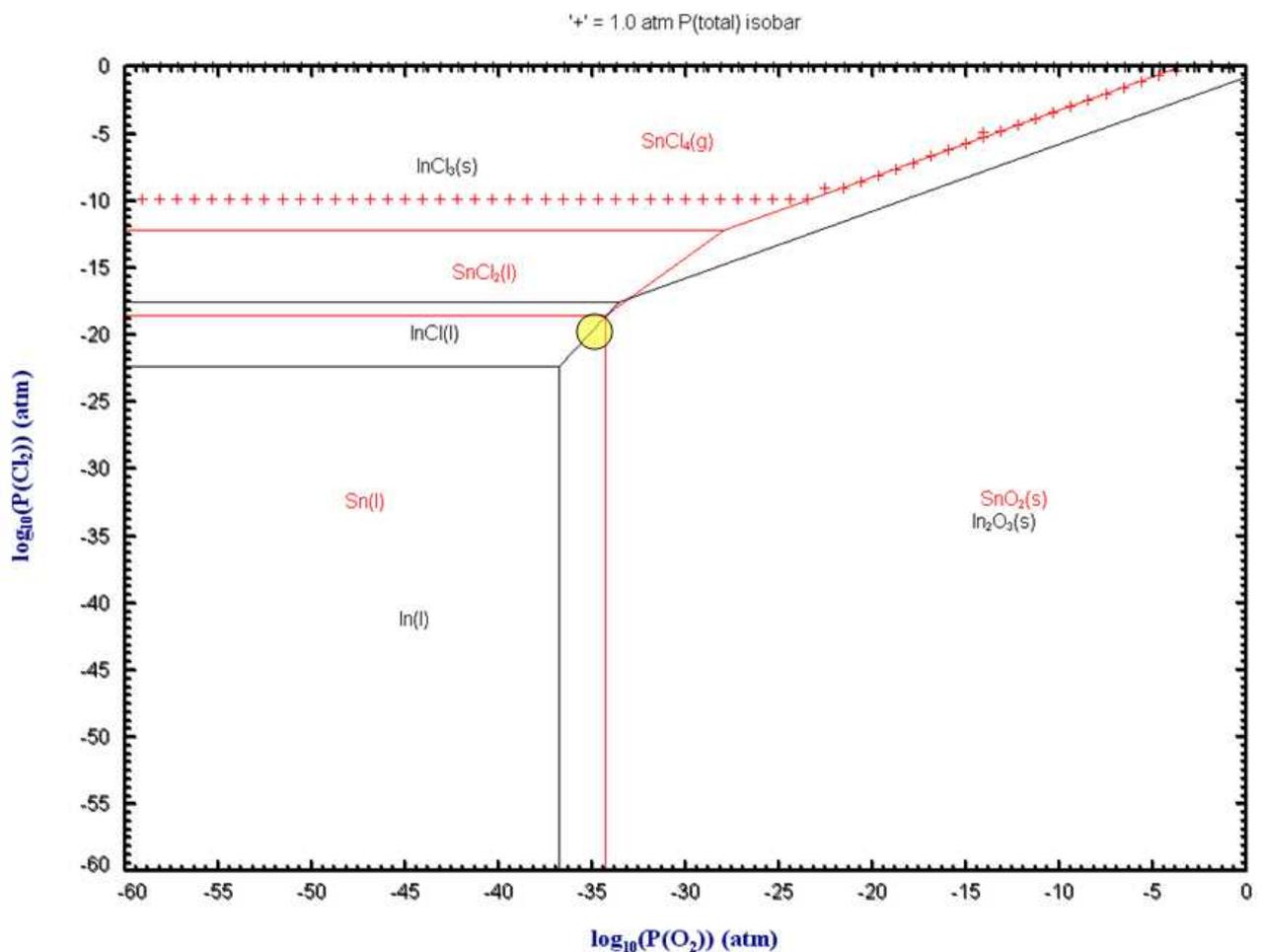


Fig.3.12 In-Cl-O 系，および Sn-Cl-O 系ポテンシャルダイアグラム(400°C)

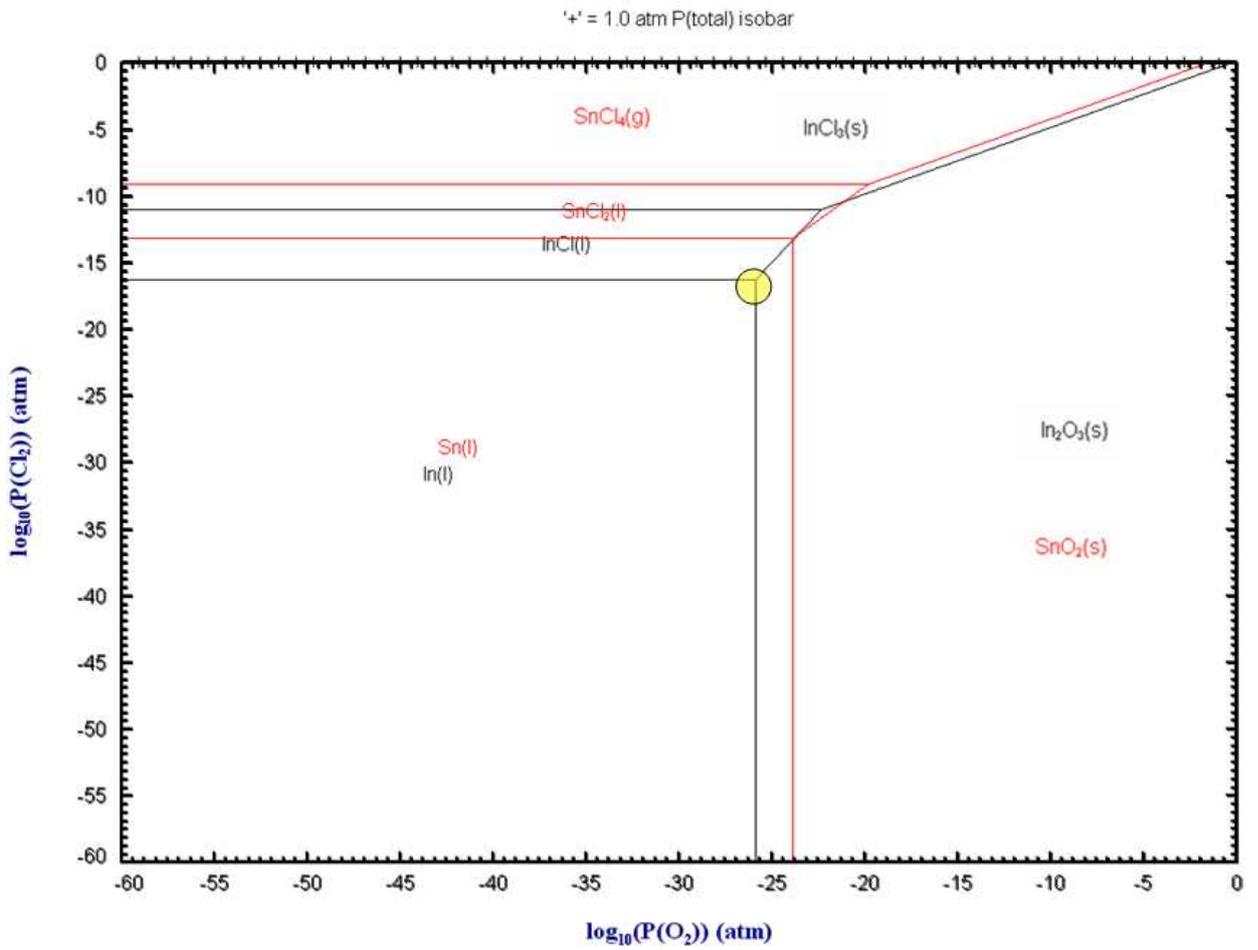


Fig.3.13 In-Cl-O 系, および Sn-Cl-O 系ポテンシャルダイアグラム(600°C)

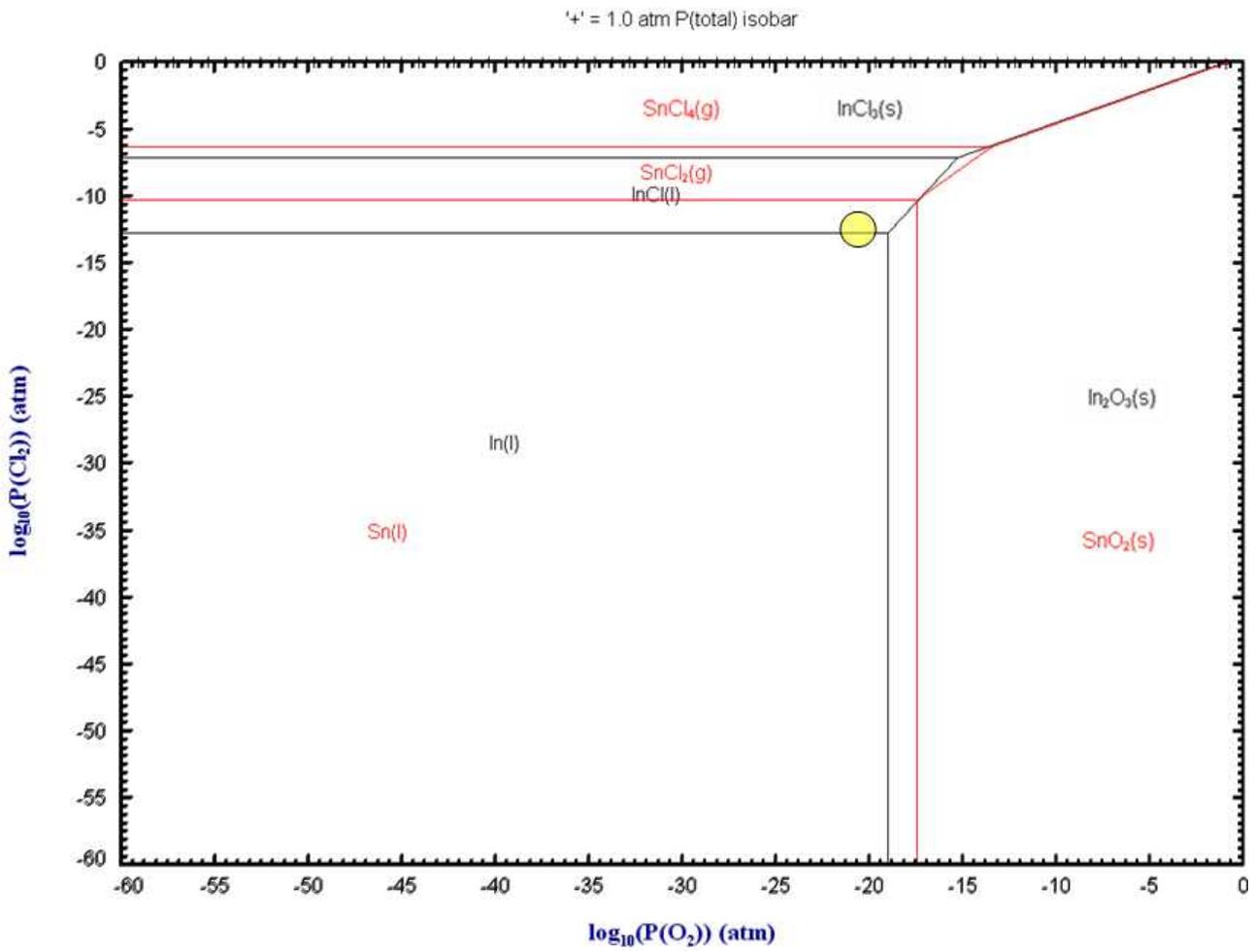


Fig.3.14 In-Cl-O 系, および Sn-Cl-O 系ポテンシャルダイアグラム(800°C)

Fig.3.23 に ITO ガラス粉砕時間と ITO ガラスの比表面積，メジアン径の関係を示す．また，Fig.3.24 に粉砕時間と揮発生成物からのインジウム，スズ回収率の関係を示す．Fig.3.24 から，ITO ガラス粉砕時間がインジウム回収率に大きく影響し，粉砕の長時間化に伴い回収率が減少することがわかった．スズについては，粉砕時間に関わらず回収率は非常に小さい．

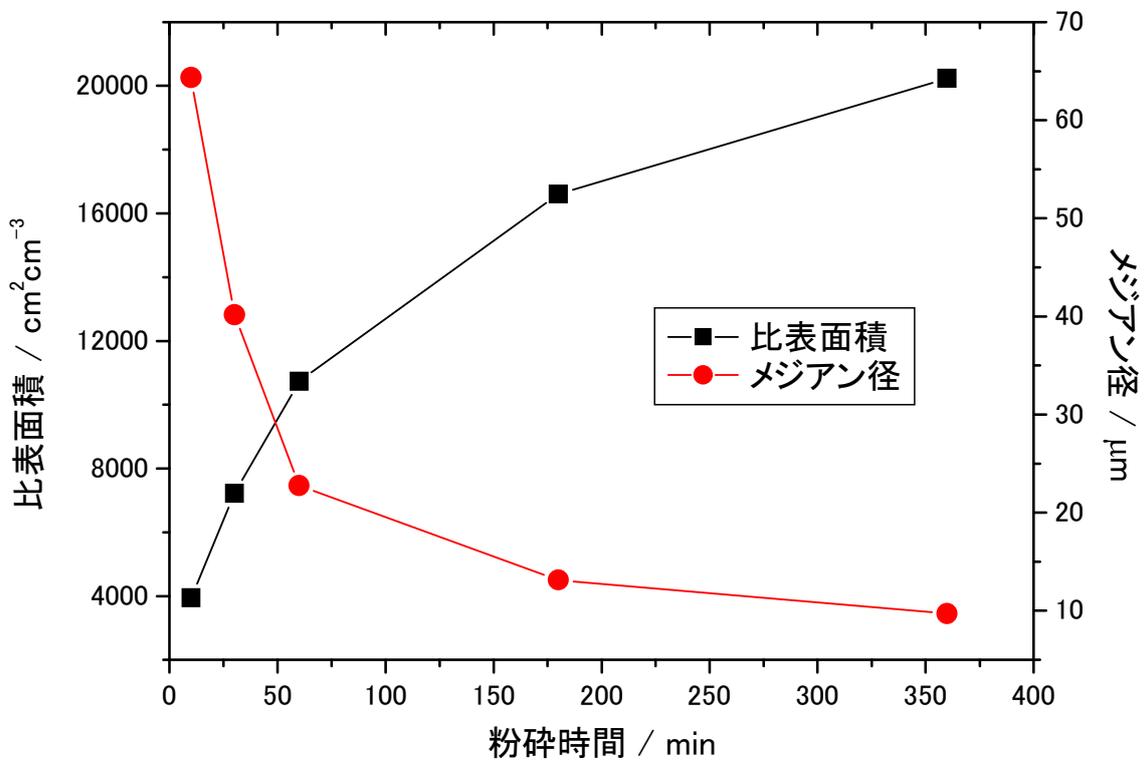


Fig.3.23 粉砕時間と比表面積，メジアン径の関係

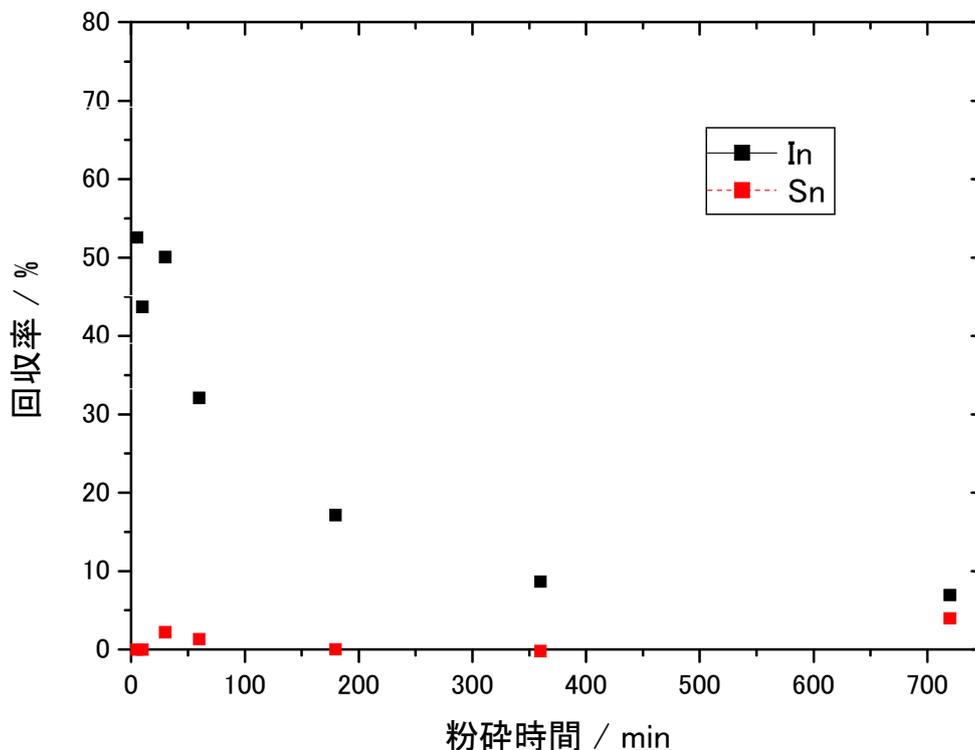


Fig.3.24 粉砕時間と回収率の関係

Fig.3.25 に各粉砕時間での生成物，および残渣からのインジウム回収率を示す．図において残渣水洗いではインジウムは殆ど抽出されない．このことは，塩化したインジウムはほぼ全量が揮発したことを示す．一方，残渣の王水洗いによって抽出されるインジウム量は未塩化のインジウム量であり，粉砕時間とともに増加している．このことの理由として，第一に，粉砕に伴い比表面積が増加し，ソーダガラスの ITO 付着面と NH_4Cl の接触面積が減少することが考えられる．また，残渣フッ酸洗いによって得られるインジウム量がガラス中に取り込まれたインジウム量と見なされるので，図において粉砕時間が長いほどガラス中インジウム量も増加していることになり，粉砕によるメカノケミカル効果で，長時間の粉砕ではガラス中に ITO が取り込まれた可能性も考えられる．この第二の理由も，揮発生成物のインジウム回収量が粉砕時間の増加とともに減少することを説明できる．

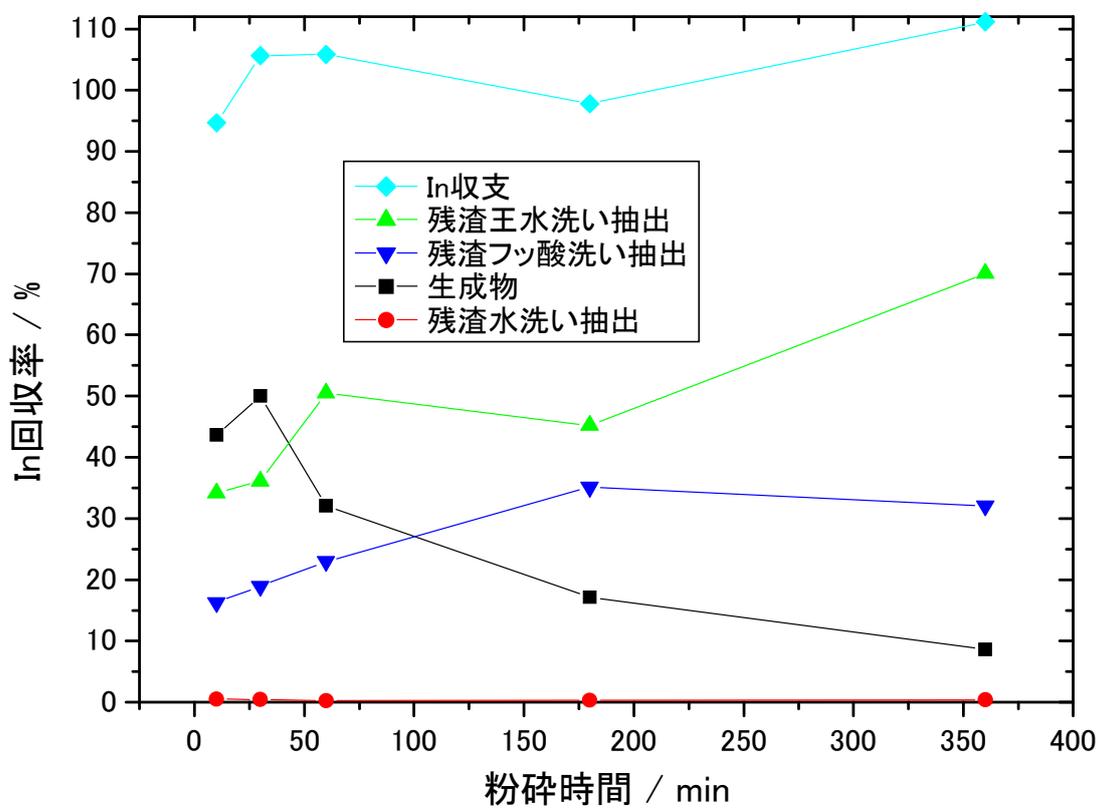


Fig.3.25 粉砕時間と溶液抽出回収率の関係

3.8 NH₄Cl 混合・添加率がインジウム回収率におよぼす影響

3.8.1 粉砕 ITO ガラスに対する結果

Fig. 3.26 に粉砕 ITO ガラスへの NH₄Cl 混合率と塩化揮発生成物からのインジウム回収率の関係を示す。図より、NH₄Cl 混合率の上昇と共にインジウム回収率は上昇しており、グラフの形から、若干のばらつきはあるが、NH₄Cl 混合率 10wt%以上でインジウム回収率は 25%前後の値を取り頭打ちとなると推測される。

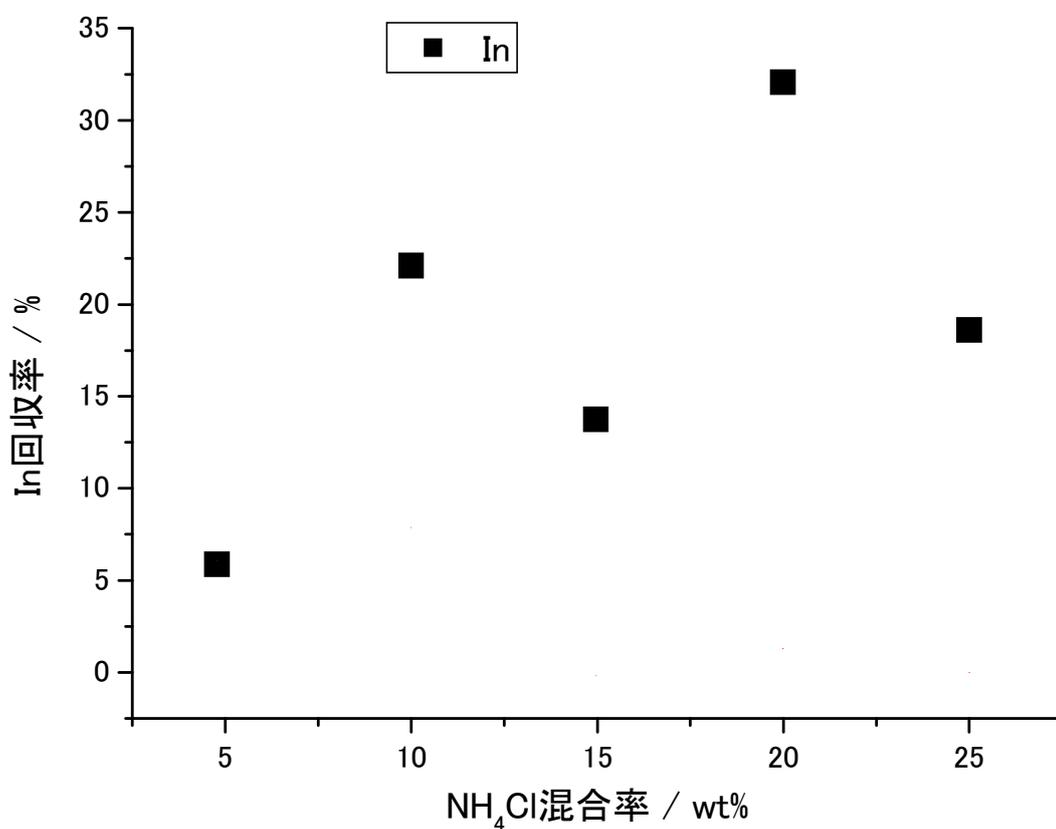


Fig. 3.26 粉砕 ITO ガラス試料中 NH₄Cl 混合率とインジウム回収率の関係

3.8.2 未粉砕 ITO ガラスの結果

Fig. 3.27に未粉砕 ITO ガラスへの NH_4Cl 添加率と塩化揮発生成物からのインジウム回収率の関係を示す。ここで、塩化剤の添加法は単純添加と固結添加の結果のみを示す。Fig. 3.26 と同様、固結添加法による NH_4Cl 添加率の上昇と共にインジウム回収率は上昇しており、グラフの形から、20wt%以上の添加でインジウム回収率は80%前後で頭打ちになると推測される。このインジウム回収率は、粉砕 ITO ガラスを用いた Fig. 3.26 の結果と比べ、かなり大きい値である。単純添加法を用いて得られた回収率は、33%程度と低いものであった。

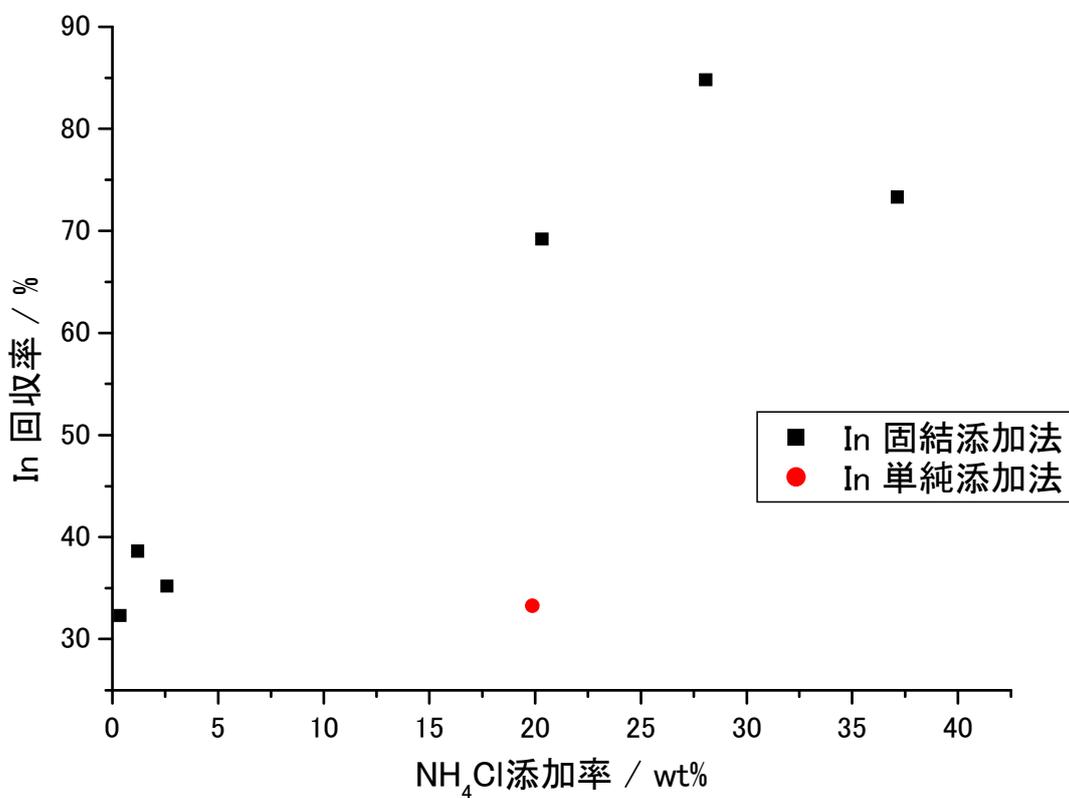


Fig. 3.27 未粉砕 ITO ガラスへの NH_4Cl 添加率とインジウム回収率の関係

3.8.3 考察

3.8.1, 3.8.2 節で得られた結果について, 以下の通り考察する.

【未粉砕試料からのインジウム回収率が高くなる理由】

Fig.3.26 と 3.27 の比較から, NH_4Cl が 20wt% の条件において未粉砕 ITO ガラス試料からのインジウム回収率が最大となる理由を考察する.

理由として, 未粉砕試料に関して, 第一にソーダガラス ITO 付着面と NH_4Cl の接触面積が最大となる事, 第二に粉砕によるメカノケミカル効果によってインジウムがガラス中に取り込まれないこと, 第三にイオン交換水を用い一旦 NH_4Cl を溶解させた事で, ITO 薄膜上に比較的均一に NH_4Cl 膜が生じたためであると考えられる. 固結添加法と直接添加法の回収率の差は, 第三の理由から生じたものであると推測される. 未粉砕試料への 20wt% の NH_4Cl 固結添加により得られたインジウム回収率約 69% は大変高いと言え, また本プロセスを実用化する際に粉砕処理工程を省略できるため, コスト・効率の点からも大変有意義な結果であるといえる.

【 NH_4Cl 量増加に伴いインジウム回収率が高くなる理由】

Fig.3.26 と 3.27 において, NH_4Cl 量の増加に伴いインジウム揮発量が増えた理由を考察する.

今回の実験は全て約 3~5g の ITO ガラスを用いているが, ITO ガラス試料 5g 中のインジウム, およびスズを全量塩化 (スズは 4 価の SnCl_4 になると仮定) するのに必要な NH_4Cl 重量は約 2mg である. したがって, 各実験においてはインジウム, スズ全量を十分に塩化させうる NH_4Cl が存在していると言える. (19.2~3004.3mg)

NH_4Cl 添加率増加に伴ってインジウム回収率が増加する理由としては, 第一に, 反応に関与する HCl 量が増加した事が挙げられる. 反応によって生じた HCl の一部はガス流れの影響によって反応に関与せず流されていくことが分かっている. そのため, 反応速度論的観点から塩化反応に必要な量以上の過剰な NH_4Cl 添加率が必要であると考えられる.

また第二の理由として, NH_4Cl 添加率上昇による系内の塩素分圧, 酸素分圧の変化による塩化揮発量の上昇が考えられる. Fig. 3.28 に In-Cl-O 系, および Sn-Cl-O 系ポテンシャルダイアグラムを示す. 黄色網掛け領域については, In, Sn が酸化物として独立に存在していると同時に, ガラス中の酸化物の活量もすべて 1 と仮定して FactSage Ver.6.0 (Thermfact and GTT-Technologies) を用い, 算出したものである. 黄色網掛け領域は, NH_4Cl 添加率の増加に伴い塩素分圧が上昇, 酸素分圧が低下した領域に移っていることがわかる. 今回の結果はインジウム回収率が NH_4Cl 添加率の増加に伴い増えているが, これは塩素分圧上昇および酸素分圧低減による塩化反応促進効果によるものであると考えられる.

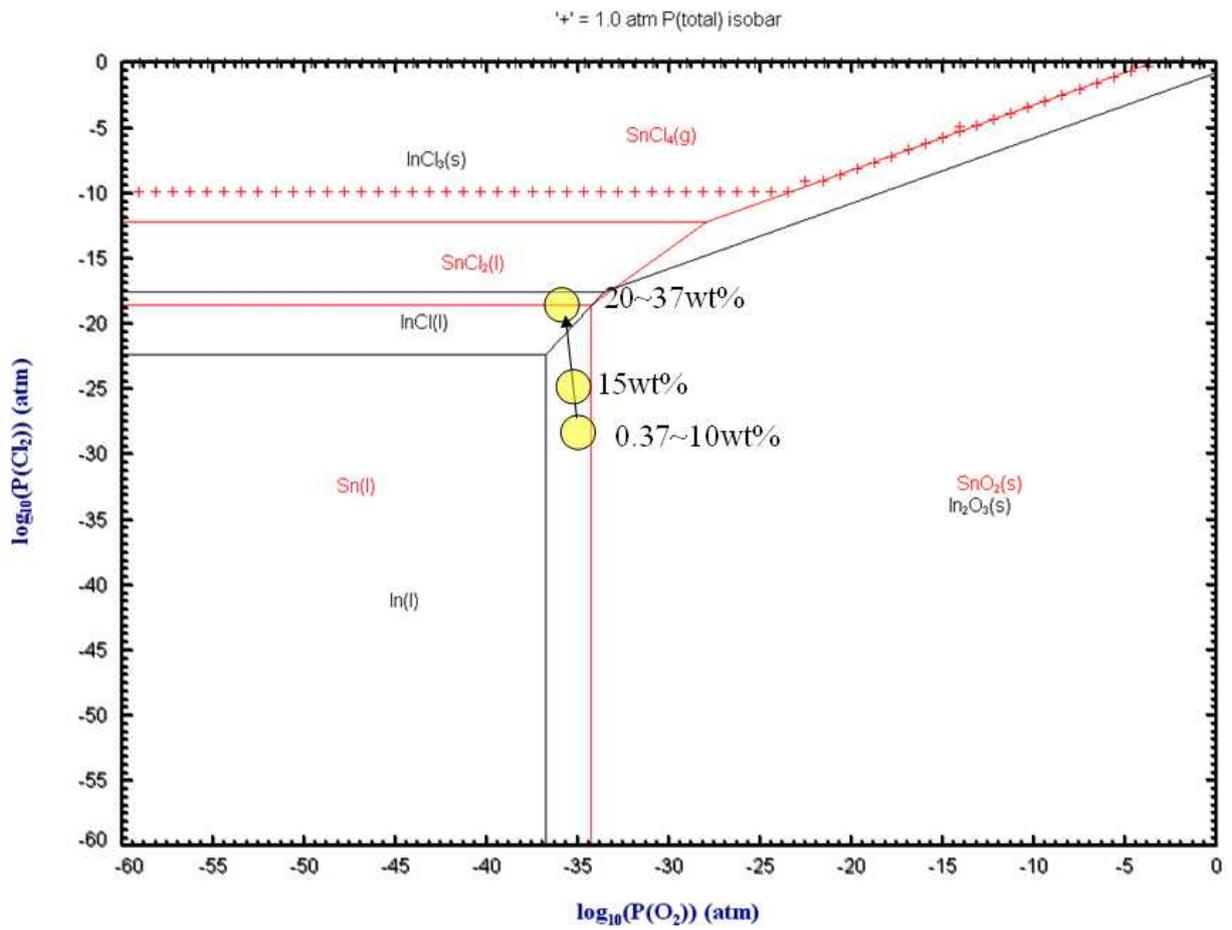


Fig. 3.28 In-Cl-O 系, および Sn-Cl-O 系ポテンシャルダイアグラム(400°C)

3.9 未粉砕 ITO ガラスに対する塩化剤添加法の検討

3.8 節の結果より，未粉砕試料においては粉砕試料と比較して，高いインジウム回収率を得た．また，この際，固結添加と単純添加で回収率が大幅に異なった．従って，塩化剤添加法は回収率に大きな影響を及ぼす因子と考えられる．従って，塩化剤の添加法に関して，さまざまな手法を検討した．

ITO ガラスからのインジウムの塩化回収について，Fig.3.29 に，塩化剤添加量に対して In 回収率をプロットした結果を示す．なお，図中には比較のために，ITO ガラスを回転メノウ乳鉢で 60min 粉砕後，塩化剤を乳鉢中で混合し，ペレット化して調製した試料に対する塩化揮発実験の結果 (Fig. 3.26) も示してある．

図より明らかなように，塩化剤添加量の増加と共に In 回収率が上昇しているが，粉砕試料と未粉砕の試料を比較すると，後者のほうが回収率が高い結果となった．これは前述のように，粉砕のメカノケミカル効果により，インジウムがガラスマトリックス中に取り込まれたために，インジウムの活量が低下したこと，ならびに，粉砕によって ITO ガラス粒子表面の ITO 付着面と塩化剤の相対的な接触面積が減少したためと考えられる．

また，図より，未粉砕試料についても，添加法によって回収率に違いが見られた．すなわち，単純添加法ならびに寒天添加法は In 回収率が他の未粉砕試料に対する添加法と比較して低い結果となった．単純添加法では固結添加法や沈着法よりも ITO コーティング面と塩化剤との接触面積が減少していると考えられる．また，寒天添加法では加熱時に寒天が熔融し，塩化剤が ITO ガラスから流出したためと考えられる．未粉砕試料のその他の添加法に関しては，In 回収率と塩化剤添加量の関係に大きな差異は認められず，良好な相関を示した．したがって，これらの添加法において ITO との接触状態は，接触面積なども含めて大きな差はないと考えられる．固結添加法では In 回収率が 80%程度の高い値まで達し，本手法は有効であるといえる．

一方で，ITO ガラス中の In 酸化物の塩化が次式の化学反応により行われると仮定すれば，3.8.3 節で述べたように，化学量論的には ITO ガラス 1 枚 (約 5g) 当たり 2mg 程度の塩化アンモニア量ですべて塩化が可能である．



現時点では，過剰な塩化剤を必要とすることが図よりわかる．これは NH_4Cl の分解のみならず昇華により揮発損失による反応率の低下の影響も大きいと考えられる．この点に関しては，今後，ガス流れの影響などを検討する必要がある．

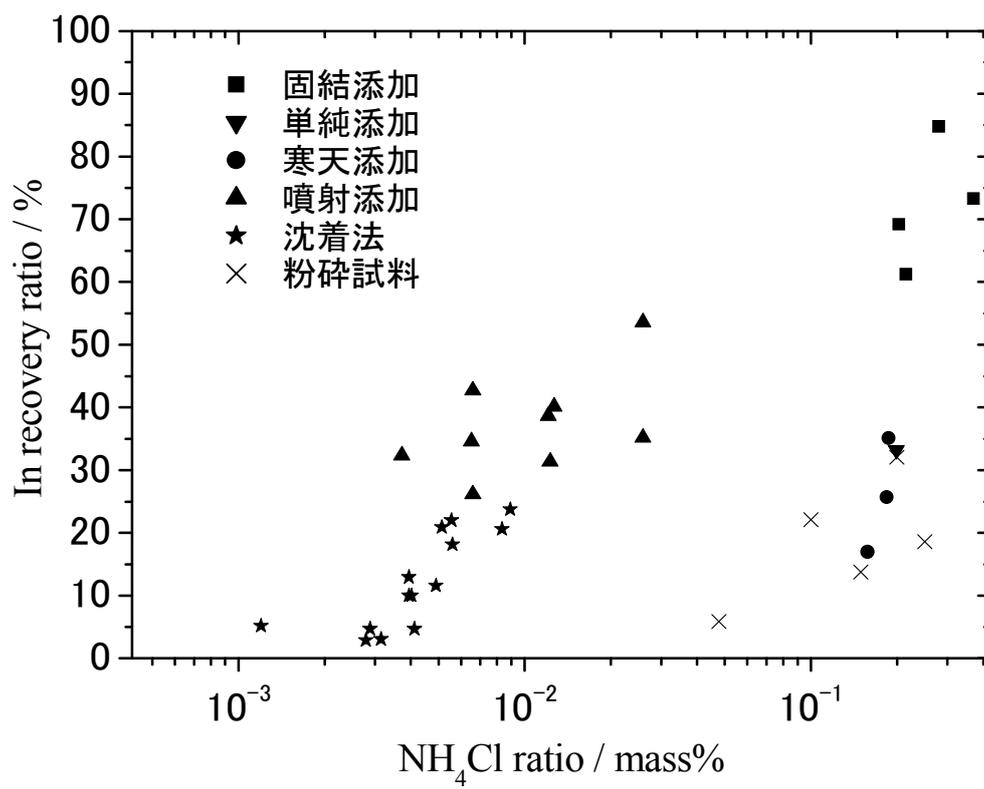


Fig.3.29 塩化剤添加量と In 回収率の関係

3.10 塩化反応炉内雰囲気の影響

Table3.4 に固結添加法により調製した試料について、キャリアガスを変えて塩化実験を行った際の In 回収率の値を示す。ITO 蒸着膜厚のばらつきなどを考慮すると、本結果より気相中酸素雰囲気は In 回収率に影響しないといえる。また、粉碎試料については炭素粉末を混合することによって、回収率の向上が見られたが、未粉碎試料については、塩化剤の固結添加後に炭素粉末を混合しても、回収率は 60-70%程度で変化しなかった。これは、塩化反応が ITO 面と塩化剤接着面にて起きていることから、気相の影響が少ないためと理解される。

本結果は、コストがかかる不活性雰囲気が不要であることを示しており、実プロセスへの適用にあたって、大変有意義な知見といえる。

Table3.4 反応雰囲気に及ぼす In 回収率への影響。ガス流量はすべて 300mL/min.

キャリアガス 種	He	Ar	N ₂	Air
In 回収率	61	67	61	62

3.11 インジウムの選択的分離回収の検討

これまで、塩化揮発生成物からのインジウムの回収率のみに注目してきた。しかし、ITO ガラス中にはインジウムの他に塩化揮発する可能性のある金属（スズ、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム等）が多数存在する。インジウムのみを選択的に回収するため、本節ではこれらの金属塩化物とインジウムの分離回収について検討する。

3.11.1 他金属回収率について

インジウム以外の塩化揮発金属を調べるため、塩化揮発生成物を王水回収し、ICP 発光分析により定量分析を行った。

3.11.1.1 実験手順

180min 粉砕した ITO ガラス試料 (5072.9mg) と NH_4Cl (1268.4mg)を物理混合し作成したペレットを用い、塩化反応に供した。得られた塩化揮発生成物を 20%王水 25ml を用い回収し、減圧濾過を行った後、ICP 発光分析を用いてインジウム、スズ、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム塩化物濃度を測定した。

3.11.1.2 結果

Fig.3.29 に生成物中の金属濃度を示す。インジウムとスズ塩化物が多く検出されており、ともに 6~7ppm 程度であった。他の金属塩化物の回収溶液中濃度は、ほぼゼロであったため、これらの金属塩化物は揮発していないと言える。回収率としてはインジウム約 13%、スズ約 35%が得られており、イオン交換水による回収では、ほとんどスズが回収されなかったことと比較して、スズ回収率が多く出ている。これは、回収溶液を水から王水に変えたことによるものであると考えられ、その理由を以下で考察する。

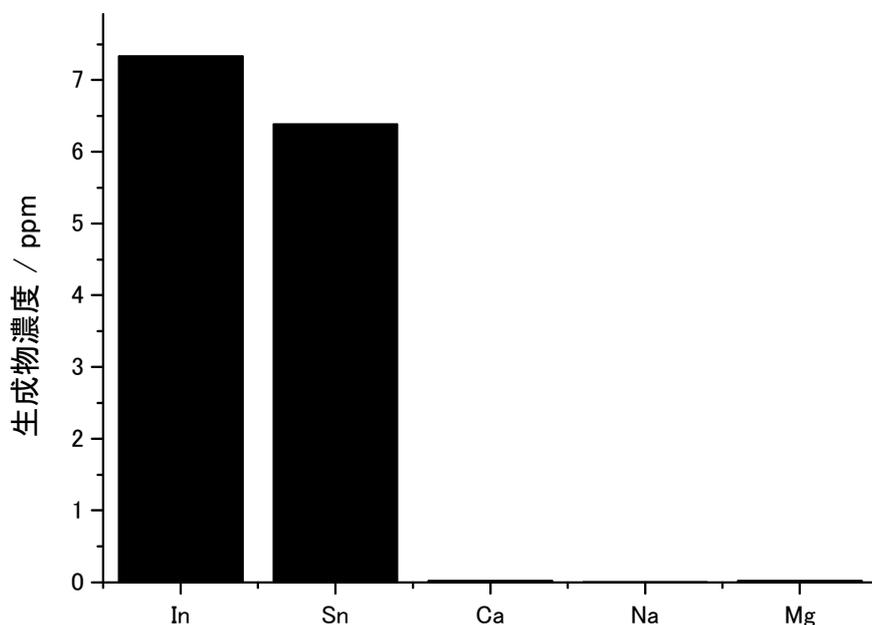


Fig. 3.30 王水回収溶液からの各金属塩化物濃度

3.11.1.3 考察

【スズ塩化物の価数について】

Fig. 3.30 に InCl_3 および SnCl_4 , SnCl_2 について熱力学データから得られる蒸気圧曲線を示す¹²⁾. 図から, 400°C においてインジウム塩化物よりスズ塩化物の方が蒸気圧が高いことがみてとれる. 従って, 共に塩化して塩化インジウム, 塩化スズが生成すれば, スズも塩化揮発する事が予想される. 3.3 節でも一部示しているが, スズ塩化物 SnCl_2 と SnCl_4 それぞれの性質を以下に示す⁷⁾.

【 SnCl_2 】融点 247°C , 沸点 652°C . 多量の水に溶かすと加水分解して水酸化物塩を沈殿する.



空气中で塩化水素とともに反応させると以下のように酸化する.



【SnCl₄】融点-33℃，沸点 114℃．常温で無色の液体．空气中で激しく発煙する．水に発熱して溶け徐々に加水分解して酸化スズ(IV)のコロイドと塩酸を生じる．



この塩酸の一部は未反応の四塩化スズと反応しクロロスズ酸 H₂(SnCl₆)を生じる．

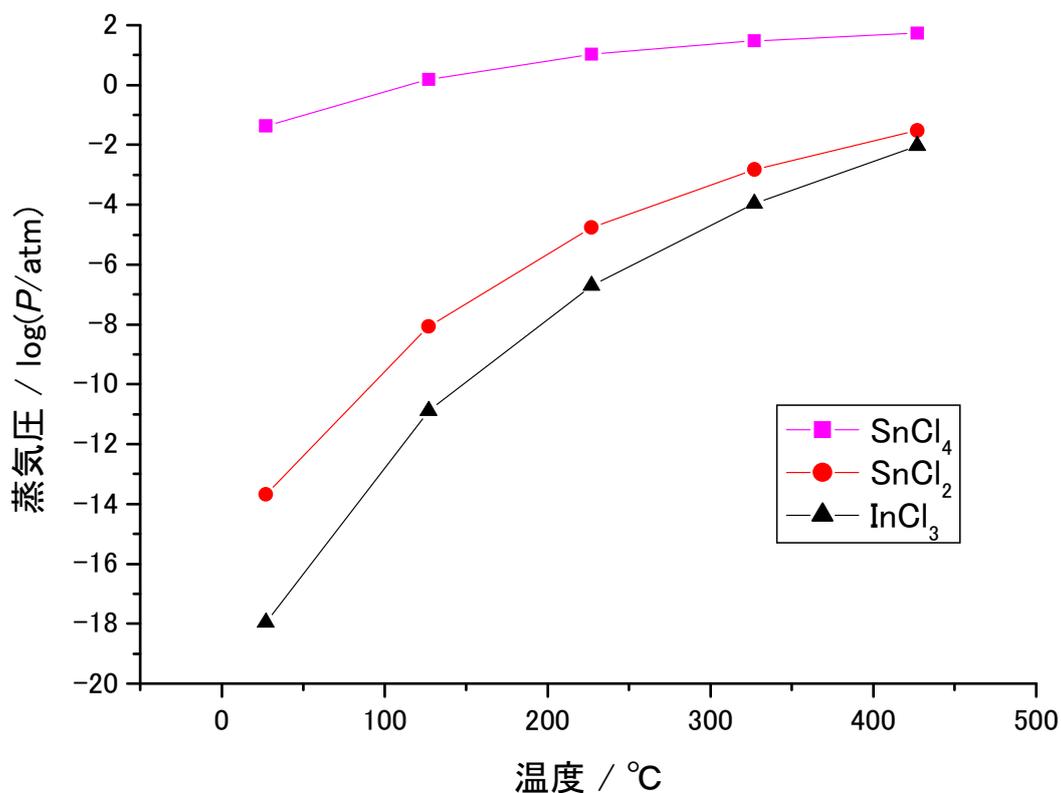
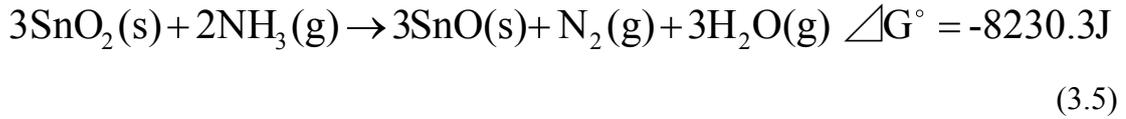
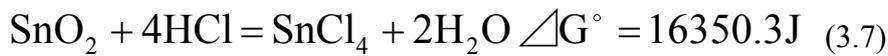
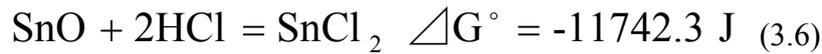


Fig. 3.31 インジウム，スズ塩化物の蒸気圧と温度の関係

本研究において，塩化揮発したスズが 4 価 (SnCl₄) または 2 価 (SnCl₂) いずれの形で揮発したかを考察する．元々ITO ガラス中にスズは 4 価(SnO₂)の形で存在しているが，NH₄Cl の昇華により生じる NH₃ の還元作用によって，2 価に還元されている可能性がある．その場合，スズは以下のように還元される．(標準ギブス自由エネルギーは 400℃における値¹³⁾を示す)



$\Delta G^\circ < 0$, また NH_3 分圧は H_2O , N_2 分圧より大幅に高いことが予想されるので, この反応は自発的に進行すると考えられる. また, SnO , SnO_2 の塩化反応における 400°C での標準ギブス自由エネルギーを示す.



(3.6)および(3.7)式の平衡定数をそれぞれ K_{SnCl_2} , K_{SnCl_4} とすると

$$\text{SnO 塩化反応} \cdots K_{\text{SnCl}_2} = P_{\text{SnCl}_2} \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{HCl}}^2} \right) \Rightarrow \log\left(\frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}\right) = \log\left(\frac{P_{\text{SnCl}_2}}{K_{\text{SnCl}_2}}\right)$$

$$\text{SnO}_2 \text{ 塩化反応} \cdots K_{\text{SnCl}_4} = P_{\text{SnCl}_4} \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{HCl}}^4} \right) \Rightarrow \log\left(\frac{P_{\text{HCl}}^4}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}\right) = \log\left(\frac{P_{\text{SnCl}_4}}{K_{\text{SnCl}_4}}\right)$$

となるそれぞれ, 400°C における平衡定数を代入する. また, 揮発分離に必要な分圧は 0.1atm 程度⁴⁾と言われていることから, $P_{\text{SnCl}_2} = P_{\text{SnCl}_4} = 0.1$ を代入し,

$\log\left(\frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}\right)$ について解くと,

$$\text{SnO 塩化反応} \cdots \log\left(\frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}\right) = \log\left(\frac{0.1}{8.15}\right) = -1.91$$

$$\text{SnO}_2 \text{ 塩化反応} \cdots \log\left(\frac{P_{\text{HCl}}^4}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}\right) = \log\left(\frac{0.1}{0.0538}\right) = 0.135$$

となる. $\log\left(\frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}\right)$ の値が低いほど塩化反応が進行しやすいことから, SnO は SnO_2

よりも塩化反応が進行しやすいといえる。

また、3.11.3 節で示す実験において、スズ塩化物は 256~257°C 付近に凝縮する事が分かっている。凝縮温度は沸点以下であるはずなので、この凝縮物は SnCl_2 である可能性が高い。（【 SnCl_2 】沸点 652°C，【 SnCl_4 】沸点 114°C）

ヨウ素デンプン反応を利用した酸化還元滴定によって、生成物回収溶液中スズの価数を調べる事は可能であると考えられる¹⁴⁾。しかし、

- スズ濃度が非常に微量なため、終点の見極めが難しい事
- スズが水溶液中ですぐに沈殿を形成する事(Fig. 3.32)
- 水溶液中で Sn^{2+} が Sn^{4+} に酸化してしまうため、これを防ぐために不活性ガスを流し続ける必要がある事

が問題点として挙げられ、現実的に酸化還元滴定による価数の調査は困難であると言える。

【スズ塩化物加水分解について】

先程の議論から、スズは SnCl_2 の形で塩化揮発している可能性が高いが、実際にはどのような機構によってスズが塩化揮発しているかは不明である。しかし、上記の(3.2),(3.4)式により 2 価、4 価いずれの場合においてもスズ塩化物は水溶液中で加水分解し、沈殿を生成する。

生成物を王水回収した Fig. 3.26 の結果ではスズ回収率が 35%程度得られていた。この結果から、スズは確かに塩化揮発していることが確認される。この結果に対し、ほぼ同条件である粉碎時間 180min の結果（イオン交換水回収）では、スズ回収率はほぼゼロであった。この理由は、前者は回収溶液が王水であったため、加水分解反応が起こらず、スズが ICP 発光分析の前処理で行う濾過によって除去されず溶液内に残存し、後者においては、加水分解反応により生じたスズ沈殿が濾過によって除去されたためであると推測される。

この加水分解により生じたスズ沈殿を濾過により除去することで、インジウムとの分離に利用できると考えられる。次節にて、加水分解を利用したスズ沈殿除去について検討する。

3.11.2 スズ沈殿分離について

3.11.1 から、スズが塩化揮発している事、および加水分解により生じるスズ沈殿が濾過により除去可能である事が分かった。そこで、イオン交換水による回収を行った際、スズが完全に加水分解するのに必要な時間を調べた。

3.11.2.1 実験手順

1. 板状 ITO ガラス試料 (5088.3mg) 表面に固結添加法を用い NH_4Cl (3004.3mg) を接着した試料を、塩化反応に供した。
2. 実験終了後、石英管に付着した塩化揮発生成物を 50ml のイオン交換水を用い回収した後、速やかに回収溶液 5ml を取り分け、王水 2ml を加え ICP 発光分析に供した。(これは、回収溶液放置時間 0min の結果と見なせる)
3. 残った回収溶液を一定時間放置した後、溶液を真空濾過することで沈殿物を取り除き、5ml を分け王水 2ml を加え ICP 発光分析に供した。
4. 3 の操作を繰り返した。

3.11.2.2 結果

Fig.3.32 に回収溶液放置時間、および回収溶液から得られたスズ濃度を示す。横線はイオン交換水から得られるスズのバックグラウンド濃度である。回収直後の溶液中スズ濃度は約 2.9ppm だったのに対し、4min 放置後の溶液を濾過しスズ沈殿を除去することで、溶液中のスズ濃度はほぼバックグラウンドの値に近づき、ゼロになったといえる。

同様の試料におけるインジウム濃度を Fig.3.33 に示す。インジウム濃度は溶液放置時間に関わらずほぼ一定の値をとっており、スズのように沈殿し濾過によって除去されない事が分かる。従って、溶液濾過によるインジウムとスズの完全な分離が可能であることが分かった。

Fig. 3.32, 3.33 の結果を回収率の形で表したものを Fig.3.34 に示す。スズについて、回収率は回収直後を除き、ほぼ 0~10%程度の値を取っていることが分かる。これは、スズ全量が非常に微量であるために、Fig.3.32 の濃度測定結果の微妙なバラツキを大きく拾ってしまったために生じるものである。沈殿除去によって濃度はほぼゼロとなるため、本質的にこれらの回収率はゼロであると言える。

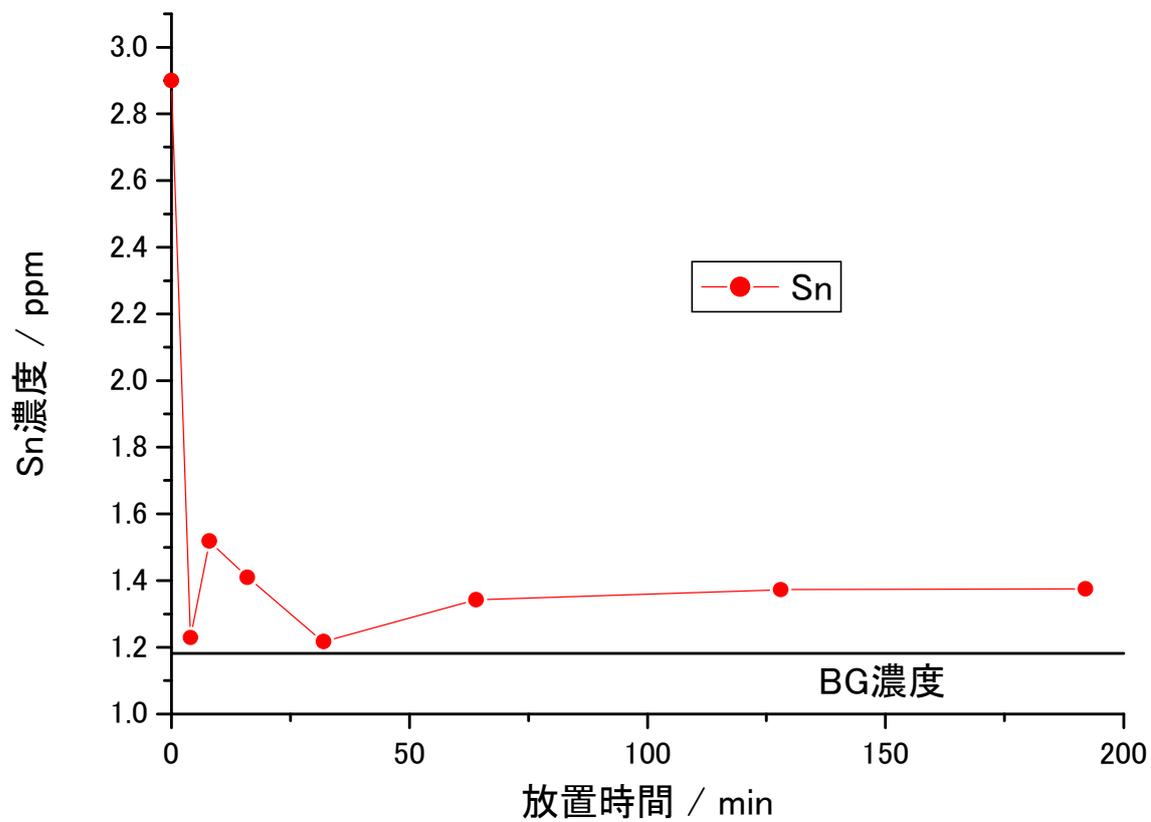


Fig. 3.32 回収溶液放置時間とスズ濃度の関係

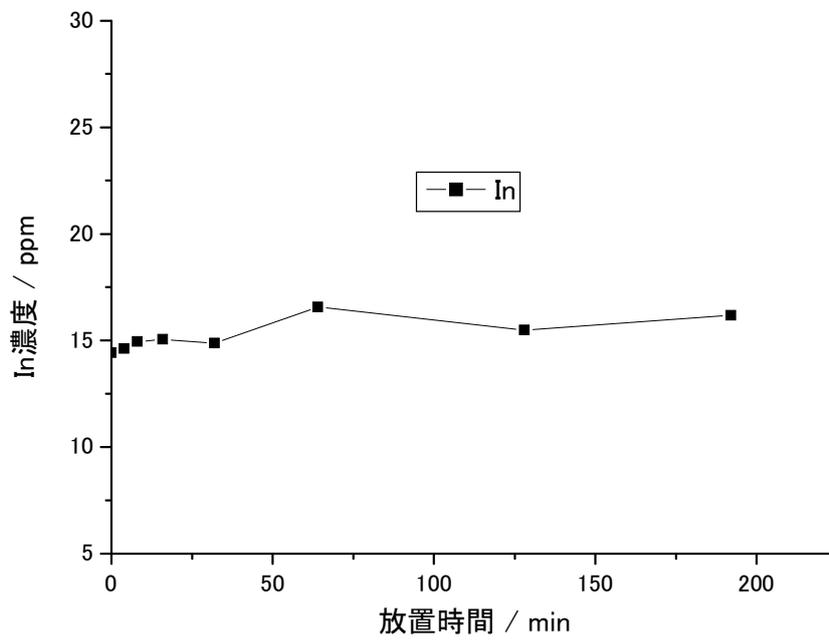


Fig. 3.33 回収溶液放置時間とインジウム濃度の関係

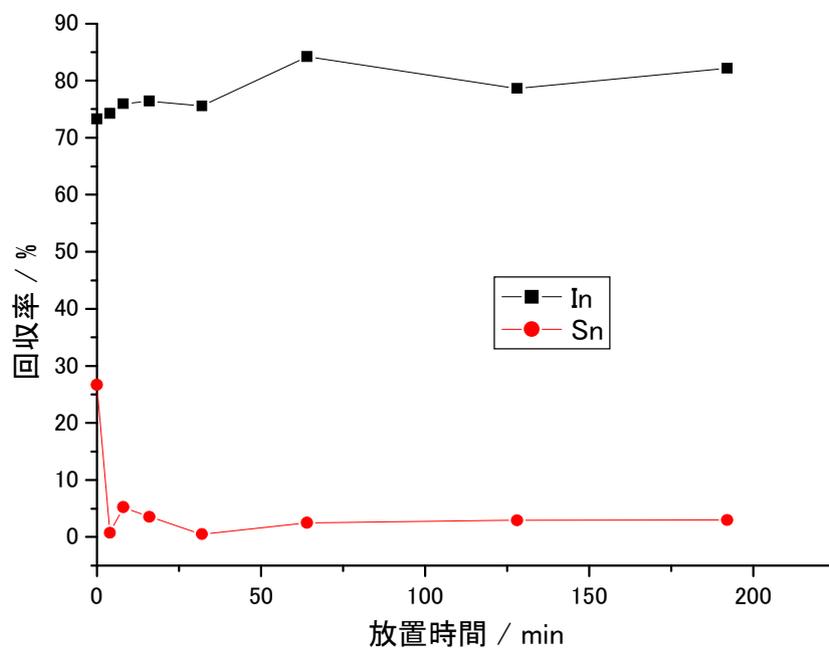


Fig. 3.34 回収溶液放置時間と回収率の関係

3.11.2.3 考察

Fig. 3.35 に, 25°Cにおける In-Cl-H₂O 系, および Sn-Cl-H₂O 系の電位-pH 図を示す. このグラフは, NH₄Cl 混合率 20wt%の時の反応系内の気相および固相の化学種のみを考慮し, 算出したものである. NH₄Cl 混合率 20wt%の時の生成物回収溶液は pH=4.15 程度であることから, この pH=4.15 と E=0 の直線を図中に破線で示す. この破線の交点から, インジウムはイオン交換水回収溶液中で塩化物安定領域であるのに対し, スズは塩化物安定領域に存在するものの, 酸化物安定領域に近く, 酸化物生成にある程度有利な領域にあると言える. そのため, 水溶液中で(3.2), (3.3)の加水分解反応 (3.11.1.3 節) が進行し, スズ沈殿が生成されたと推測される. Fig.3.35 から, pH=1 付近では, インジウム, スズともに塩化物安定領域に存在する. このことは, 王水回収によってスズが沈殿を形成しなかったという Fig.3.30 の結果とも整合性が取れている.

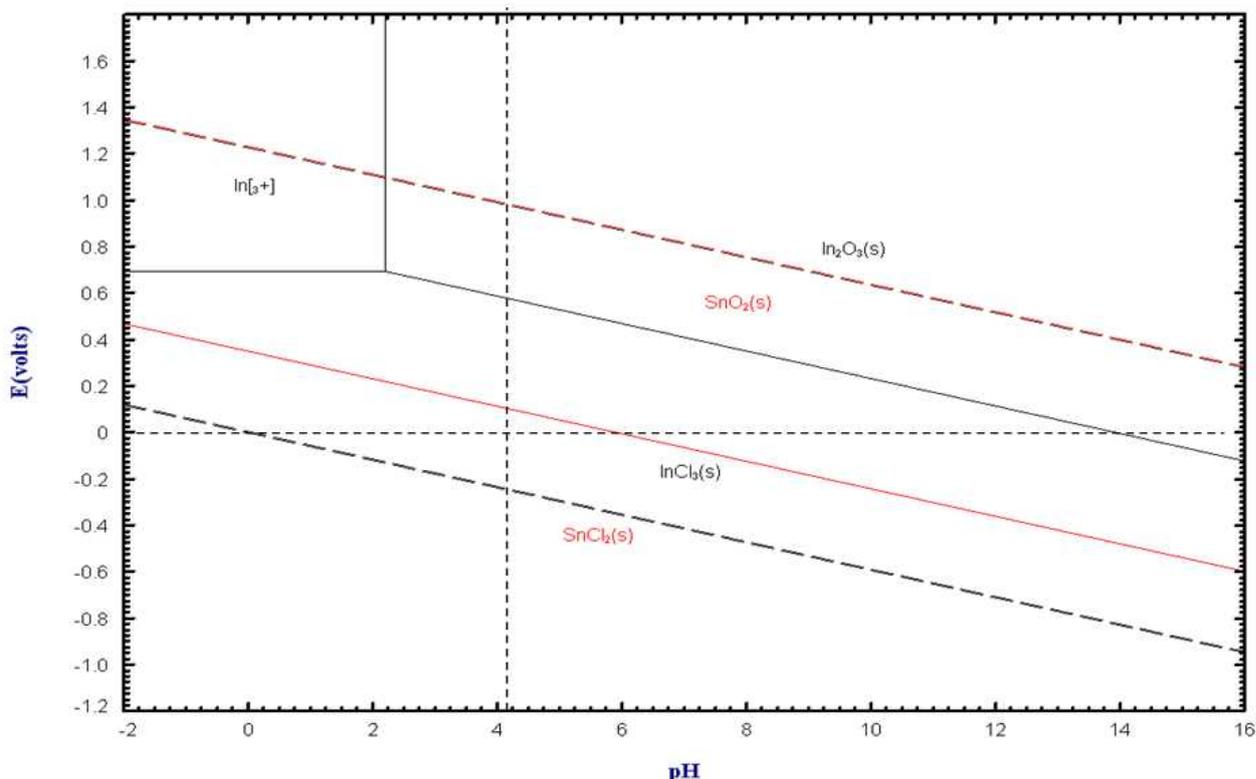


Fig.3.35 In-Cl-H₂O 系, Sn-Cl-H₂O 系電位-pH 図(25°C)

3.11.3 塩化揮発物の凝縮温度の差異を利用した分離

3.11.2 から、水溶液中のスズの加水分解を利用する事でインジウムのみ単独回収が可能である事が分かった。しかし、本手法には以下の欠点が考えられる。

- スズの加水分解反応は pH の影響を受ける事(Fig.3.35)
- 濃度によって沈殿完了までの経過時間が変わる事 (当研究室で過去に行われた歯科用スラッジ (スズ含有量 $0.38 \times 10^2 \text{mg/g sludge}$, ITO ガラスの約 420 倍のスズ含有率) からの塩化アンモニウムを用いたインジウム塩化揮発回収を行った際、生成物イオン交換水回収溶液中スズ沈殿が回収後 1 日放置した後に目に見えて増加したという報告がある。)

本手法の実用化の際の大型化によって、上記のような問題が発生し、Fig.3.32 の結果と同様に、即座にスズが加水分解し沈殿するか否かは不明である。そこで、回収の段階からインジウム、スズを分離する事は重要であると考えられる。

そこで、本節では両元素の塩化物毎の凝縮温度差を利用した分離の可能性に着目する。既述のように、歯科用スラッジからの塩化アンモニウムを用いたインジウムの分離回収においては、インジウムは 270°C 付近に、スズは 250°C 付近に凝縮することが分かっている。ITO ガラスからのインジウム回収においても、この両元素の塩化物が異なる凝縮温度を示せば、石英管内での凝縮位置を操作する事により両元素を分離・回収する事が可能であると考えられる。

3.11.3.1 実験装置

本実験に用いる装置概要を Fig.3.36 に示す。前章までの実験に用いていた電気炉とは異なり、温度勾配が 400°C ~ 低温度(50°C 付近)まで緩やかに傾斜している横に長い電気炉を用いて実験を行った。また、これまでの実験においては、塩化揮発生成物を全て一括で回収していたのに対し、本実験では、温度毎の生成物の成分を調べるために、石英反応管(外径 30mm, 内径 26mm, 長さ 730mm)内に、長さ 10mm の小石英管(外径 24mm, 内径 20mm)25 個、長さ 30mm の小石英管(外径 24mm, 内径 20mm)6 個を入れ、その管の内部に生成物を凝縮させた。反応終了後、これらの小石英管に凝縮した生成物をそれぞれ別々に王水回収を行った。内部に設置する小石英管は、電気炉出口側端から順に 30mm のものを 6 個、10mm のものを 25 個並べた。電気炉及び石英管以外の装置に関しては、前章までに使用していた装置と同様のものを使用した。

また温度分布を制御するために、電気炉と石英反応管との間に耐熱材でニクロム線を巻いた 260mm の補助加熱装置を電気炉出口側端から上下左右から包み込むように

設置した。この時、ニクロム線に VOLT-SLIDER(YAMABISHI)を用いて 20V の電圧をかけ、電流を流す事により、低温部の加熱を効率よく行い 270°C~250°Cの温度勾配をより緩やかにした。

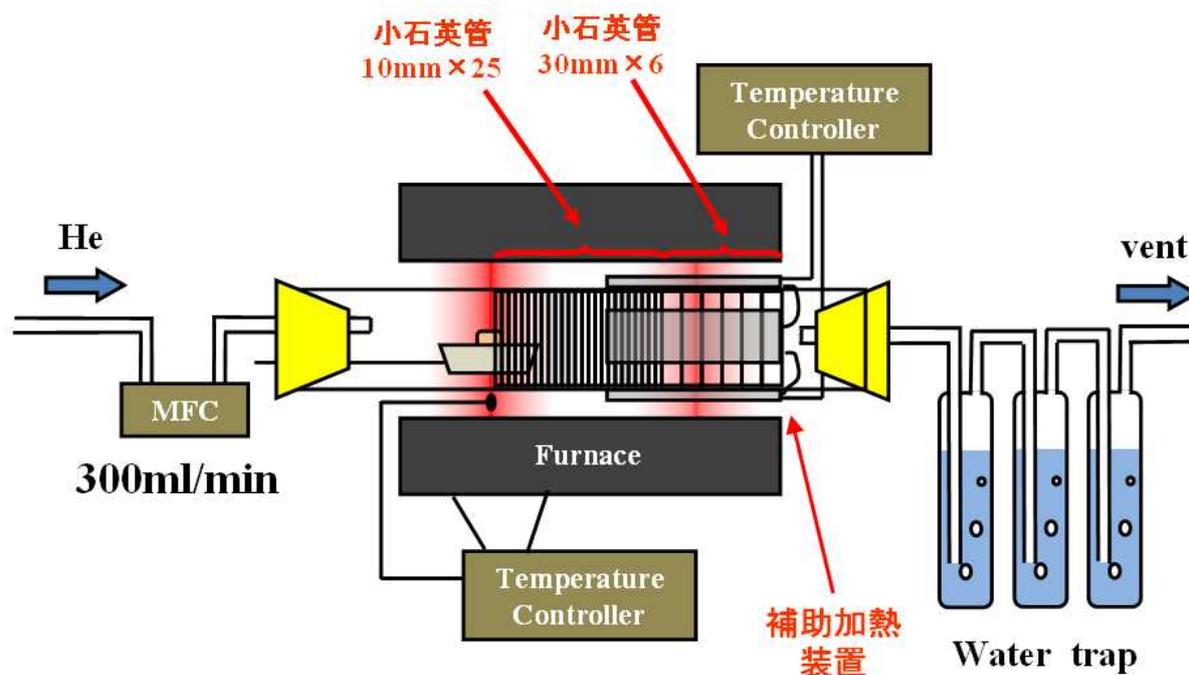


Fig.3.36 実験装置図

3.11.3.2 実験手順

1. 粉末 ITO ガラス試料と NH_4Cl 試料による混合ペレットを作成し、塩化反応に供した。
2. 実験終了後、小石英管に付着した塩化揮発生成物をそれぞれ 20%王水 25ml を用い回収した後、ICP 発光分析に供した。

3.11.3.3. 実験条件

補助加熱装置による温度分布制御の有無がスズ分離効率に与える影響を調べる。実

験条件は、以下 Table3.5 に示すとおりで、反応温度 400℃、炭素混合率 0%、ITO ガラス粉砕時間は 60min である。

Table.3.5 実験条件

Run	ITO ガラス重量 (mg)	NH ₄ Cl 重量 (mg)	補助加熱装置
1	5017.6	1251.7	無
2	5073.2	1268.3	有

3.11.3.4 結果および考察

Fig. 3.37, 3.38 に石英管内の温度分布および各位置でのインジウム、スズ濃度を示す。インジウムプロット付近に示す数字は、各回収位置でのインジウム率(wt%)であり、次のように定義する。

$$\text{インジウム率(wt\%)} = \frac{(\text{回収溶液中In重量})}{(\text{回収溶液中In + Sn重量})} \times 100$$

また、Table3.6 に各実験におけるインジウム、スズピークの凝縮温度、ピーク間の温度勾配、およびスズ分離率を示す。スズ分離率は、次のように定義する。

$$\text{スズ分離率(\%)} = \frac{(\text{全回収スズ濃度}) - (\text{インジウムピーク中スズ濃度})}{(\text{全回収スズ濃度})} \times 100$$

Table3.6 生成物凝縮温度、および温度勾配、スズ分離率

Run	In 凝縮温度 (℃)	Sn 凝縮温度 (℃)	回収箇所温度勾配 (℃/cm)	スズ分離率 (%)
1	273	256	17.0	25.1
2	276	257	6.3	49.6

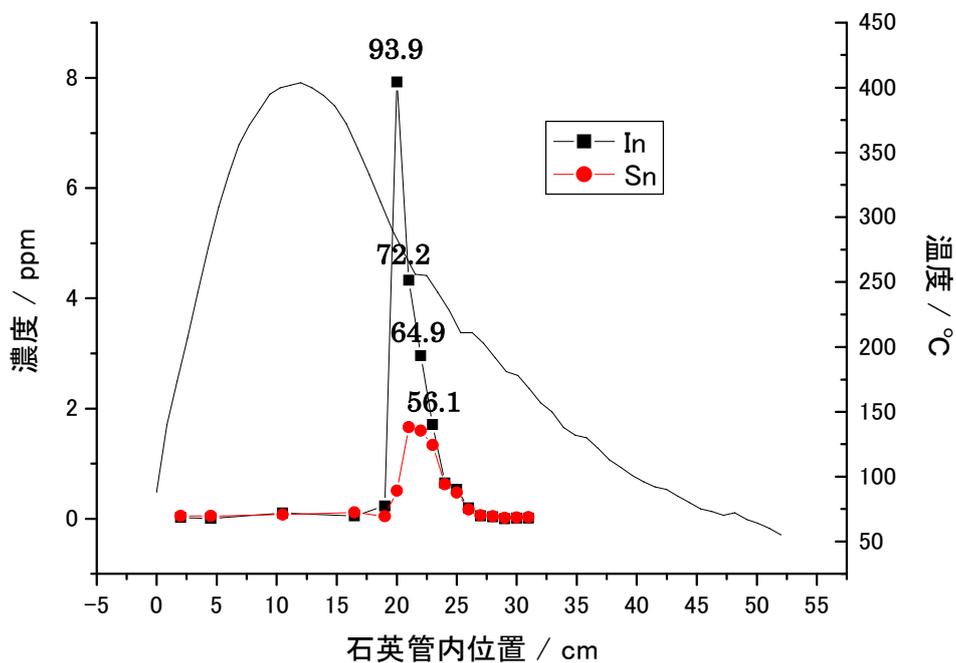


Fig.3.37 石英管内の温度分布および各位置での回収溶液中濃度 (Run1)

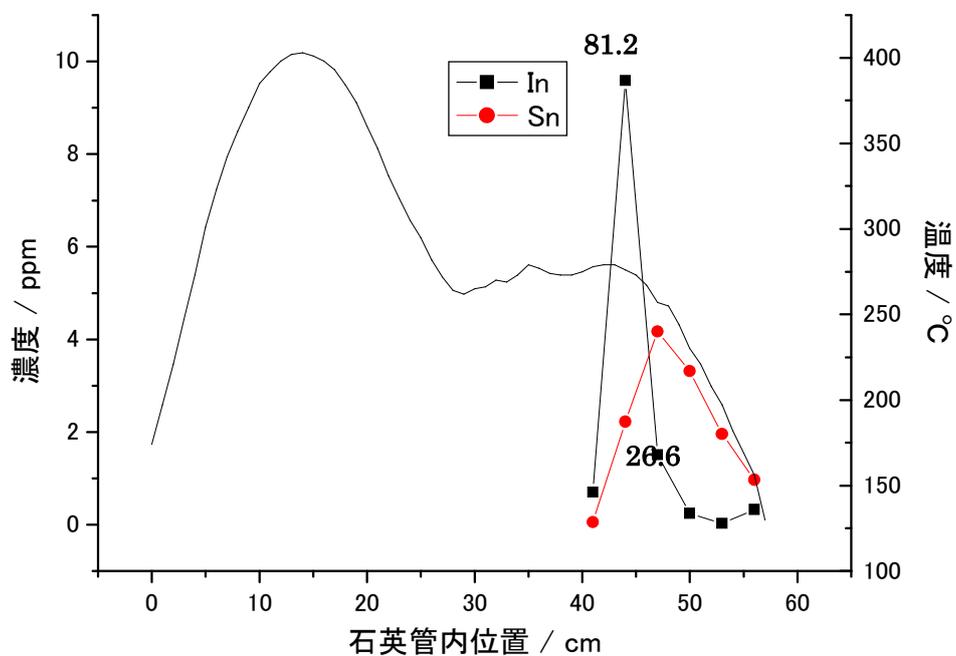


Fig.3.38 石英管内の温度分布および各位置での回収溶液中濃度 (Run2)

Fig. 3.37, 3.38 より、インジウム塩化物の凝縮温度の方がスズ塩化物の凝縮温度より若干高温領域にシフトしている事が確認される。これは、Fig. 3.31 の蒸気圧の関係からインジウム塩化物の方がスズ塩化物よりも高温側に付着するためである。また、黄色い生成物が凝縮していた位置とインジウム、スズピークが得られた位置がほぼ一致したため、黄色い生成物はインジウムまたはスズいずれかの揮発塩化物であると推測される。インジウム、スズ凝縮温度は歯科用スラッジからのインジウム回収時の値とほぼ同じ値が得られたので、これらの塩化揮発機構は近いものである事が推測される。

Table3.5 の Run1 と Run2 の比較により、生成物凝縮位置付近の温度勾配が緩やかな方が、インジウムとスズの分離が効率的に進む事がわかった。しかし、Run2 においてもスズ除去率は半分程度であり、温度勾配をさらに緩やかに制御することでインジウム、スズを完全に分離できると推測される。また、Run2 において、生成物はよりヘリウム流れ上流側に凝縮するものと予想しており、実際に付着した位置が 30mm の小石英管の位置であったので、この位置で 10mm の小石英管で回収すればより良好な分離率が得られたと予想される。

3.12 ガラスリサイクル

当研究の主目的はインジウムの塩化揮発分離であるが、ITO からの In リサイクルにおいては、とりわけ残渣ソーダガラスの SiO_2 純度向上によるガラスのリサイクルも重要な課題となる。従って、本節では、残渣ソーダガラス中において SiO_2 以外の不純物元素と考えられるナトリウム、カルシウム、マグネシウム除去の可能性を調べる。

3.12.1 実験手順

1. ITO ガラス粉末、 NH_4Cl 粉末および炭素粉末を Table3.3 に示した重量で混合し作成したペレット状試料をそれぞれ塩化反応に供した。
2. 反応残渣（ボート付着分を含む）を 100ml のイオン交換水に溶かしマグネチックスターラーを用い 30min 攪拌を行ったのち（攪拌速度は 10 段階中 5 段階目の速度）、溶液を減圧濾過し ICP 発光分析に供した。
3. 未反応 ITO ガラス、反応残渣、および水洗い残渣を SEM-EDS を用い表面観察および面分析を行った。

3.12.2 実験条件

粉碎 ITO ガラスを用い、炭素未混合、炭素混合試料について実験を行った (Table3.7)。

Table 3.7 実験条件

Run	ITO ガラス重量 (mg)	NH_4Cl 重量 (mg)	炭素重量 (mg)	炭素混合率 (wt%)
1	4500.1	1124.5	0	0
2	5002.3	1262.3	63.4	1.0

3.12.3 結果および考察

3.12.3.1 ITO ガラス表面からの不純物除去率

Run1 によって得られた反応残渣から，ソーダガラスに含まれる主要な金属元素について EDS により得られる原子分率を Table3.8 に示す．

Table3.8 表面観察箇所の各元素の原子分率

	未反応 ITO ガラス	反応残渣	水洗い残渣
Si	15.0	14.3	17.1
Na	5.1	5.6	3.2
Ca	2.9	2.3	2.8
Mg	1.1	1.2	1.1

また残存 Si 量をベースとした原子分率から求めた，水洗いによる表面塩化物除去率を Fig.3.39 に示す．図から，表面観察箇所のナトリウム原子数が水洗いにより 45% 程度減少していることが見て取れる．これは，塩化反応により残渣表面のナトリウムが塩化され，水洗いにより NaCl が除去されたためであると考えられる．同様に，カルシウム，マグネシウムもそれぞれ 15%，10%程度表面から除去されている事から，CaCl₂, MgCl₂ などが塩化反応により残渣表面に生成していると考えられる．

次に未反応 ITO ガラス，反応残渣，水洗い残渣についての 80 倍の SEM 画像を Fig.3.40～3.42 に，反応残渣，水洗い残渣について面分析結果を Fig.3.43，3.44 に，Cl およびソーダガラス中の主な金属元素(ナトリウム，カルシウム，マグネシウム)の元素マッピングを Fig.3.45～3.54 に示す．Fig.3.47～3.54 の元素マッピングを見ても，水洗いにより反応残渣表面の塩素量，ナトリウム量が大きく減少することがわかる．これは，ナトリウムが NaCl の形で水洗い除去されていることに他ならない．Fig.3.51～3.54 を見ると，他の金属元素については大きな変化は見受けられないことが分かる．粉末 ITO ガラスの表面ナトリウムは，本研究の手法により半分程度塩化除去が可能である事が分かった．

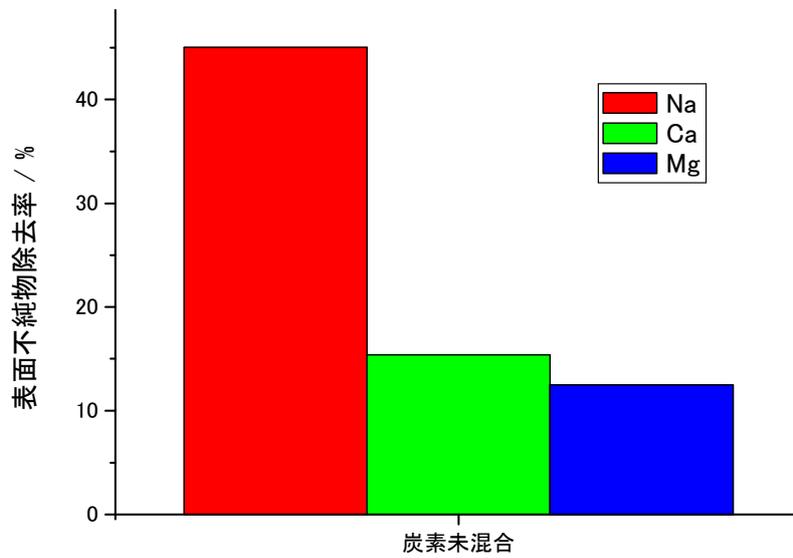


Fig.3.39 残渣ガラスからの表面不純物除去率

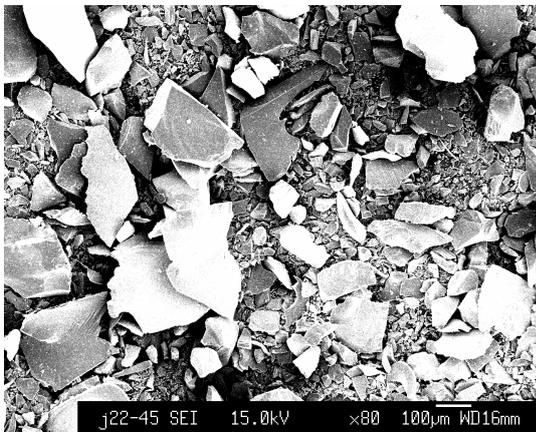


Fig.3.40 未反応の粉碎ITOガラス(×80)

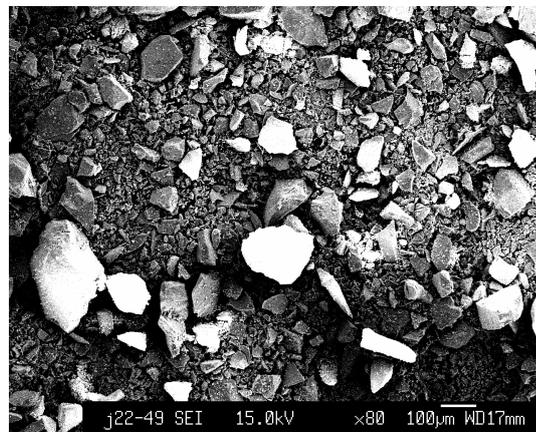


Fig.3.41 反応残渣(×80)

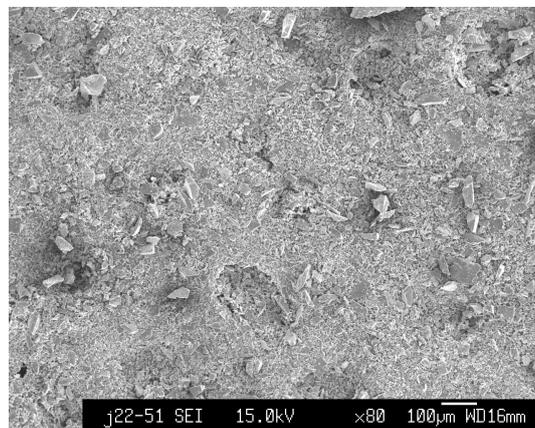


Fig.3.42 水洗い反応残渣(×80)

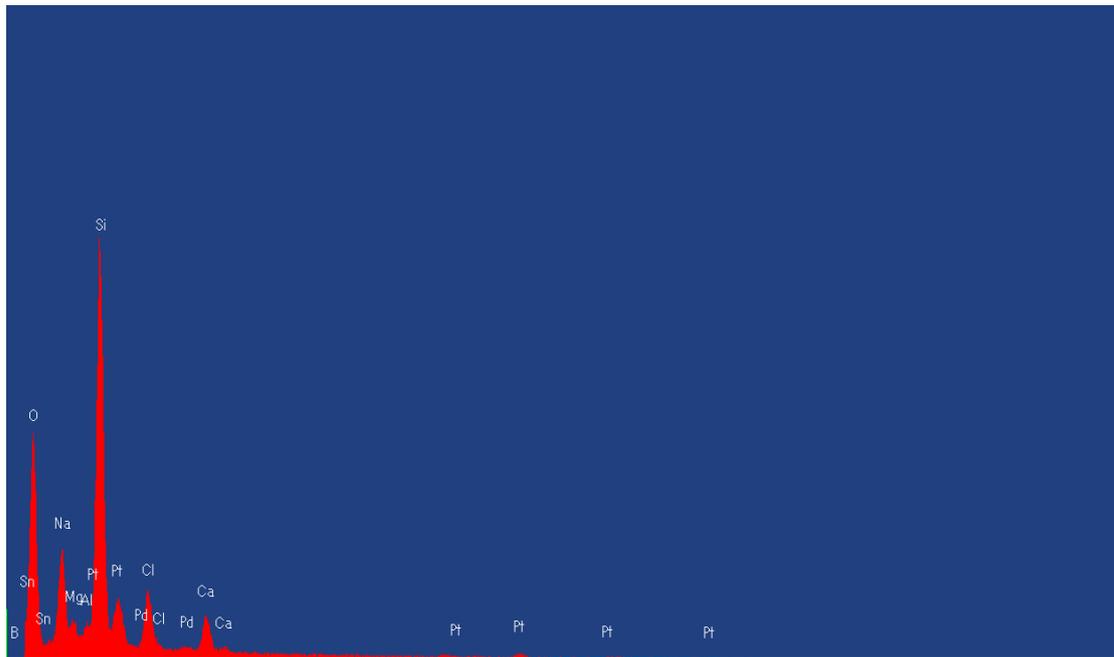


Fig.3.43 反応残渣面分析結果

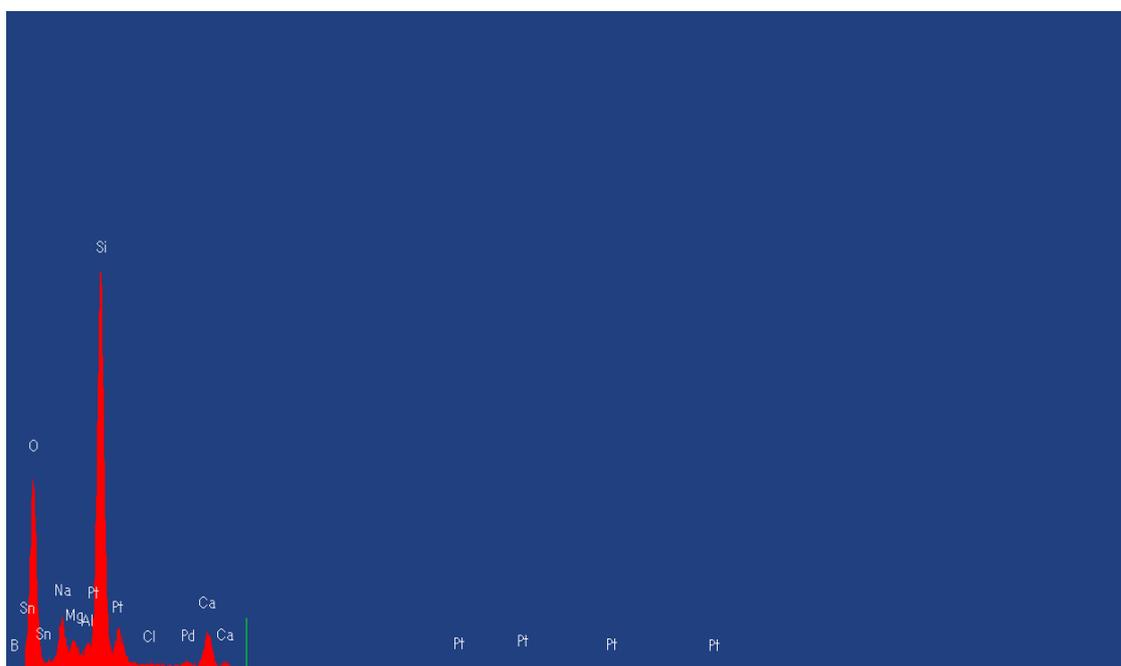


Fig.3.44 水洗い残渣面分析結果

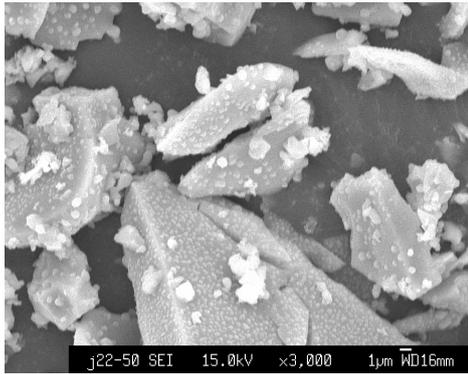


Fig.3.45 反応残渣(×3000)

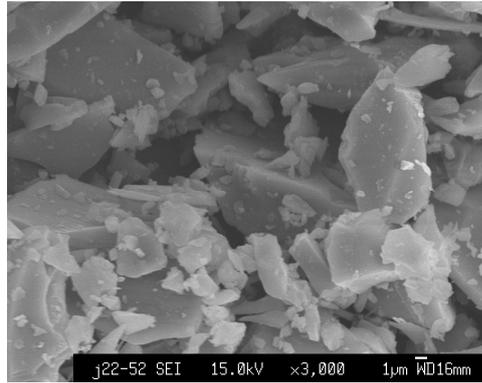


Fig.3.46 水洗い残渣(×3000)

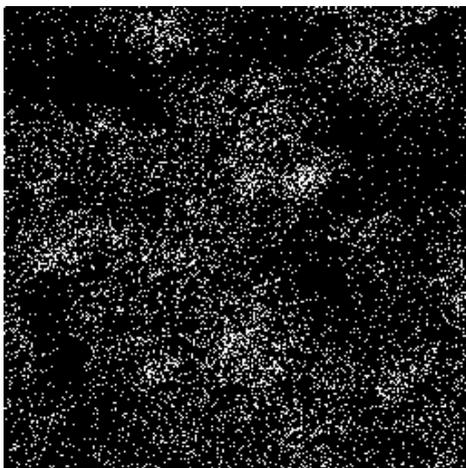


Fig.3.47 Cl-map(反応残渣)

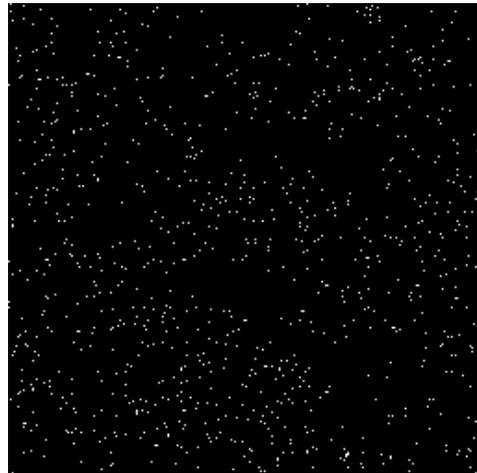


Fig.3.48 Cl-map(水洗い残渣)

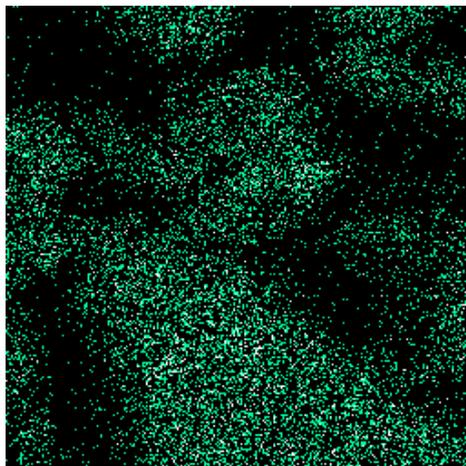


Fig.3.49 Na-map(反応残渣)

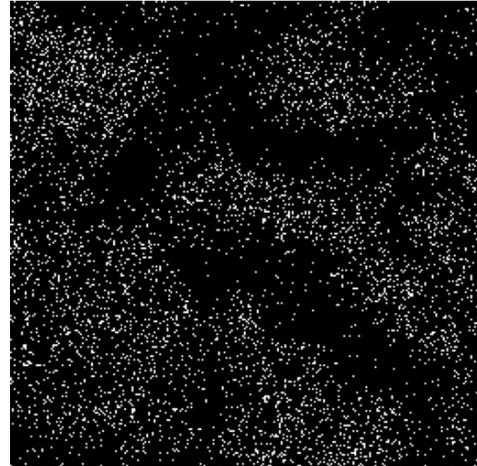


Fig.3.50 Na-map(水洗い残渣)

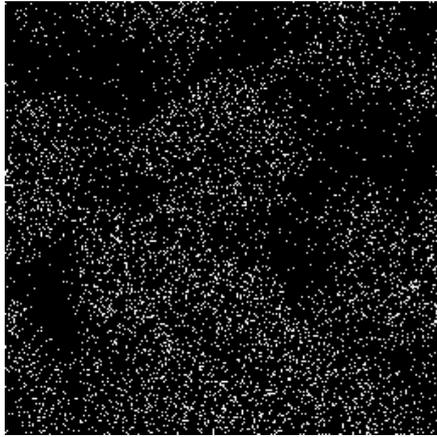


Fig.3.51 Ca-map(反応残渣)

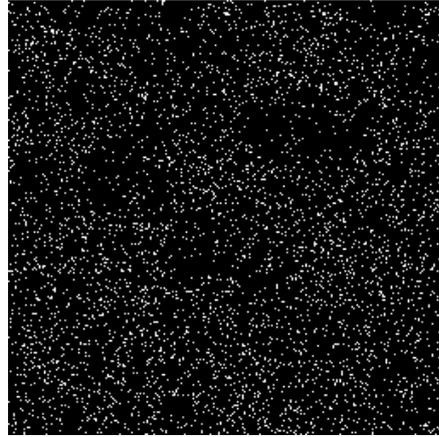


Fig.3.52 Ca-map(水洗い残渣)

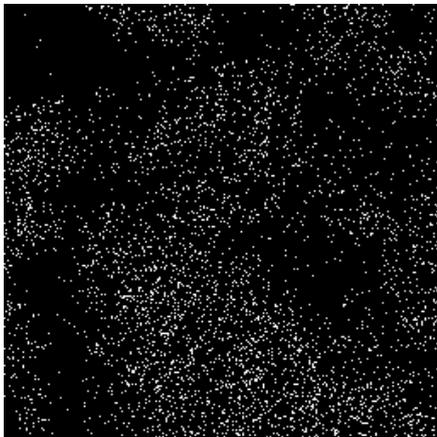


Fig.3.53 Mg-map(反応残渣)

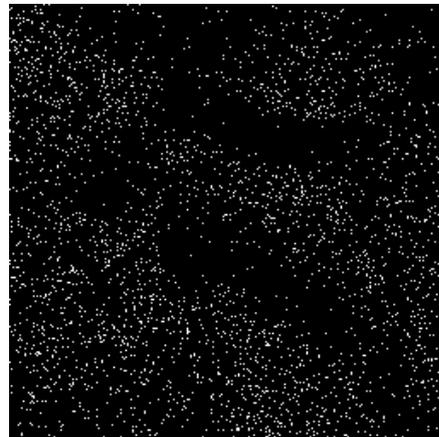


Fig.3.54 Mg-map(水洗い残渣)

3.12.3.2 ITO ガラス全体からの不純物除去率

Fig.3.55 に、残渣水洗い抽出液を ICP 発光分析に供することより得られた ITO ガラスからの金属塩化物水洗い除去率を示す。3.12.3.1 では表面塩化率を調べていたのに対し、今回の結果は ITO ガラス全体量に対する塩化率を示したものとみなせる。

炭素未混合試料に関してガラス表面ナトリウム除去率が 45%程度であったのに対し、全量から除去できたがナトリウム量は 12%程度であることがわかった。このことから、ソーダガラス内部に存在するナトリウムの塩化が困難であると言える。対照実験として、未反応の ITO ガラス 5.0g を水洗いしたところ回収溶液濃度は 4.1ppm で、除去率は 0.07%程度であった。そのため、ナトリウム除去について塩化処理の有効性が確認された。また、炭素混合によってナトリウム、カルシウム、マグネシウムの除

去率が増加した事が Fig.3.55 から確認される。これは、炭素存在下での酸素分圧低下に伴う塩化量の上昇によるものであるといえる。

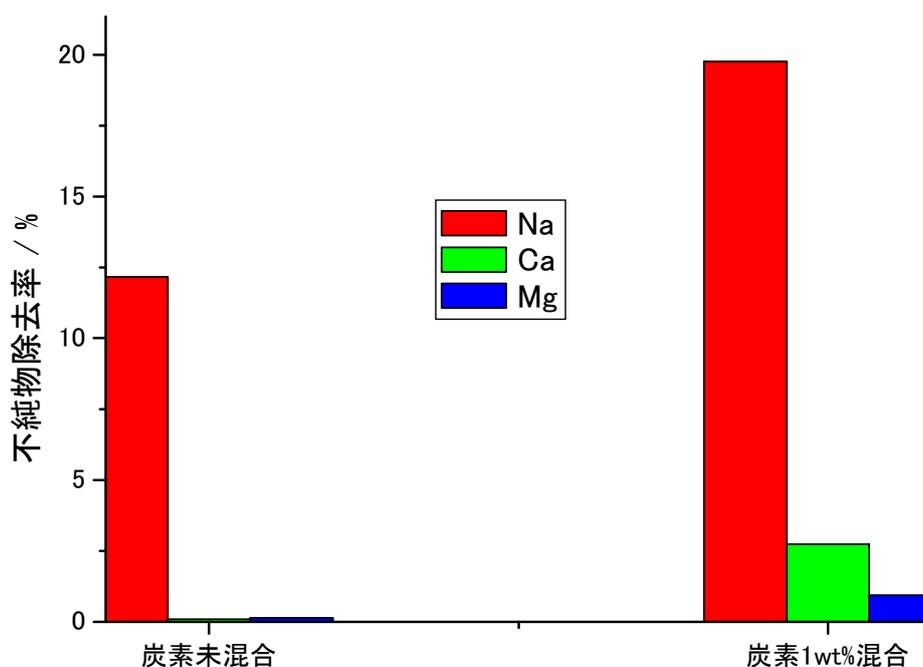


Fig.3.55 残渣ガラスからの不純物除去率

3.12.4 ガラスリサイクルに関する小括

粉末状 ITO 試料を塩化反応に供することで、ITO ガラス内部の金属酸化物はほとんど塩化されないが、表面金属酸化物は、ある程度塩化し、除去可能であると結論付けられる。したがって、残渣ソーダガラスからの不純物除去率をあげるためには、ITO ガラス粒径をより小さくし、ガラス比表面積を増加させ、表面酸化物量を増やすことが必要であると推測される。一方、3.8 の結果から、粉砕を行わないことが ITO ガラスからのインジウム回収率を高めるために重要であることがわかった。従って、インジウム回収率を高める事と不純物元素除去によるガラスリサイクルを両立させる事

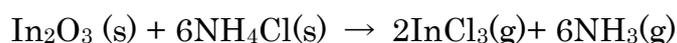
は原理的に困難であり、本処理単独ではなくガラスリサイクルのための新たなプロセスの開発が必要となる。

3.13 軸受鋼表面処理合金からのインジウム回収

軸受鋼表面の In 含有めっき相に対して、本研究を通じてこれまで調査してきた塩化アンモニウムを用いたインジウムの分離回収プロセスを検討した。

インジウム回収率に対する反応温度の影響を Fig.3.56 に示す。キャリアガスがヘリウム及び空気の両方において、反応温度が上昇するに従って、回収率が上昇した。キャリアガスが He で反応温度が 500°C の時はインジウム回収率が 84.6% になった。このことから反応温度が高くなると回収率が上昇することがわかった。キャリアガスが Air の場合は He と比べて回収率が低下した。これは気相中酸素分圧が高く、金属酸化物の生成が優先的に進行したためと考えられる。

本反応においては、これまで本研究において実施してきた酸化物系について予想した次式の総括反応



と異なり、金属の直接塩化が起きていると考えられる。今後、反応機構の解明が必要であるが、本手法の汎用性の高さが裏付けられた結果といえる。

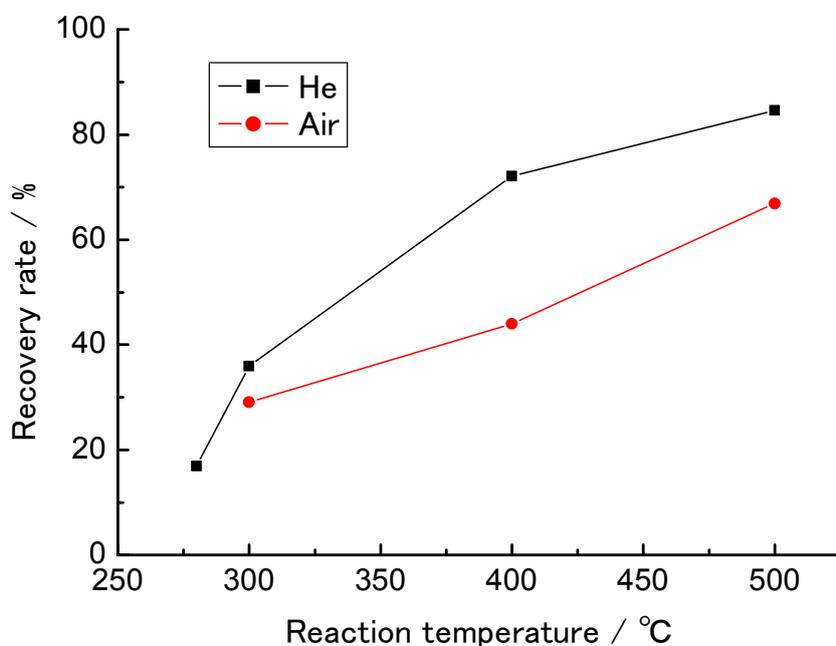


Fig.3.56 インジウム回収率に対する反応温度の影響

3.14 ナトリウムアンモニア溶液による塩化インジウムの還元反応

3.14.1 還元反応生成物の外観

塩化インジウムのナトリウムアンモニア溶液による還元実験について、Table.2.8に示した全ての実験条件で黒色の粉末が得られた。外観の例として実験(a)で得られた粉末状の生成物と InCl_3 の粉末の写真を Fig.3.57 に示す。

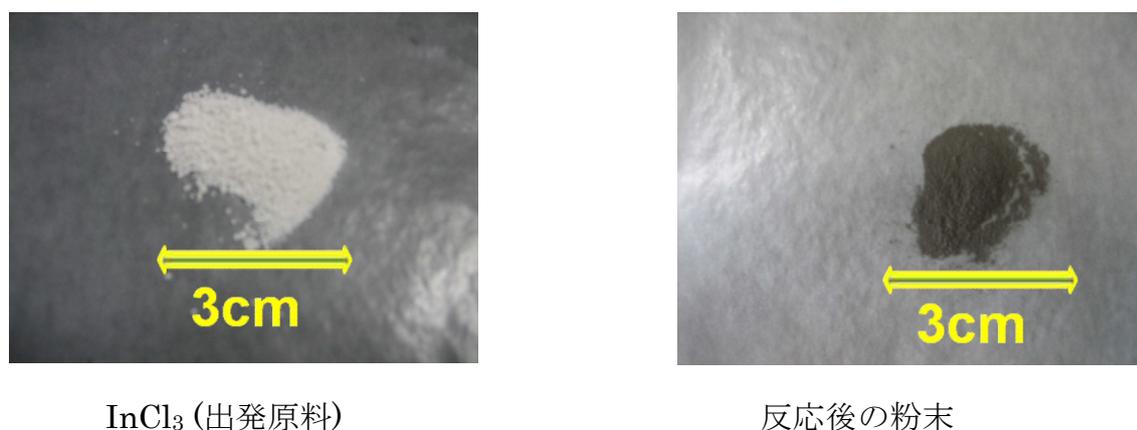


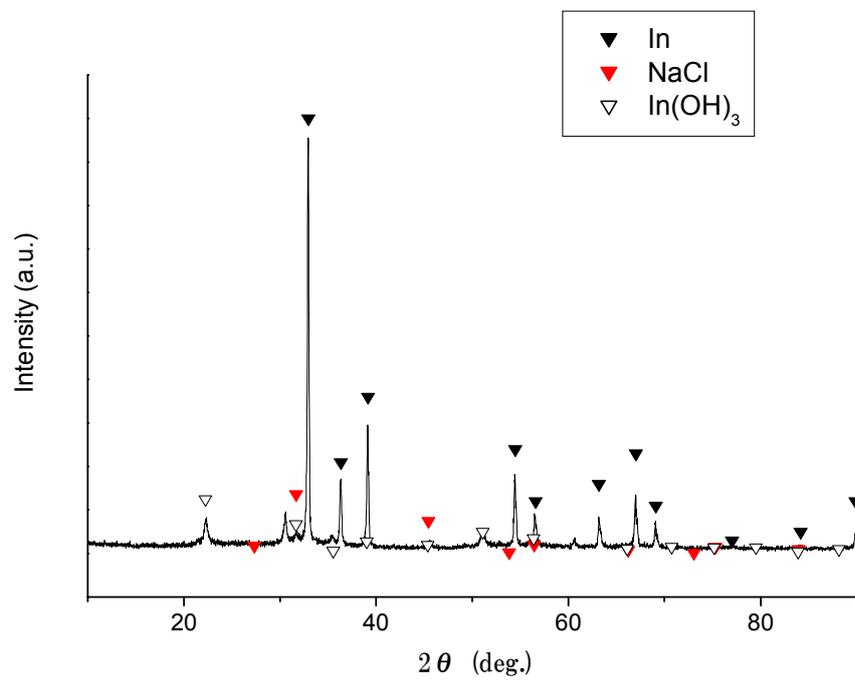
Fig.3.57 試料の写真

3.14.2 X線回折分析

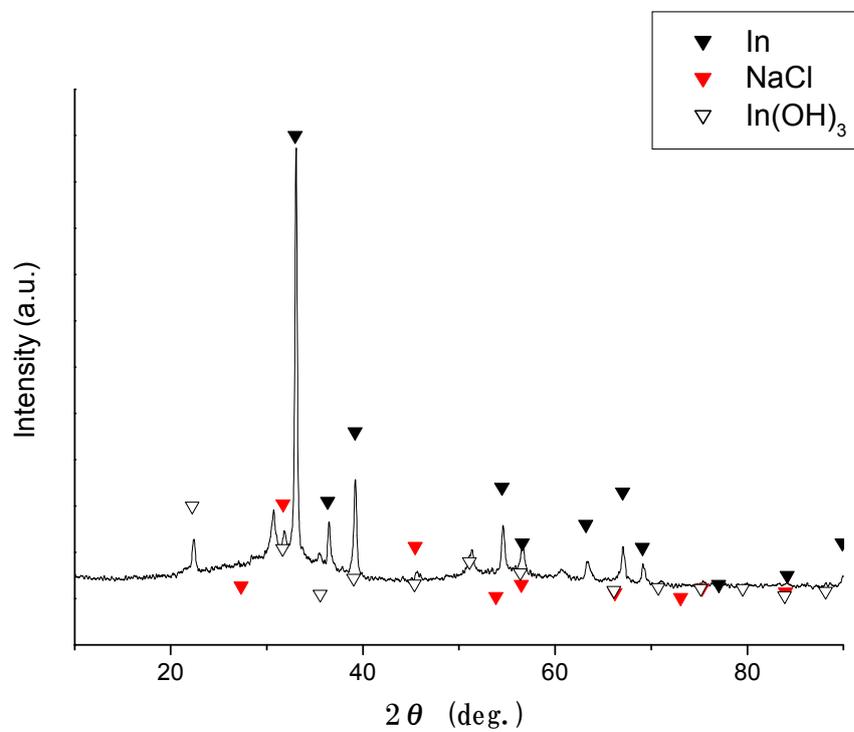
ナトリウムアンモニア溶液によって InCl_3 が還元され In 粒子が得られたのか、また、得られた場合、その結晶粒の大きさはどの程度のものか調べるため X線回折分析 (XRD) による分析を行った。実験 (a) ~ (d) で得られた生成物のそれぞれについての XRD ピークを Fig.3.58 (a)~(d)に示す。

Fig.3.58 (a)~(d)の XRD 結果において In のピークが見られた。このことからナトリウムアンモニア溶液によって InCl_3 を還元できることを確認できた。また、温度が異なっても In のピークが得られたので、実験条件の範囲では InCl_3 の還元反応が起こるといえる。

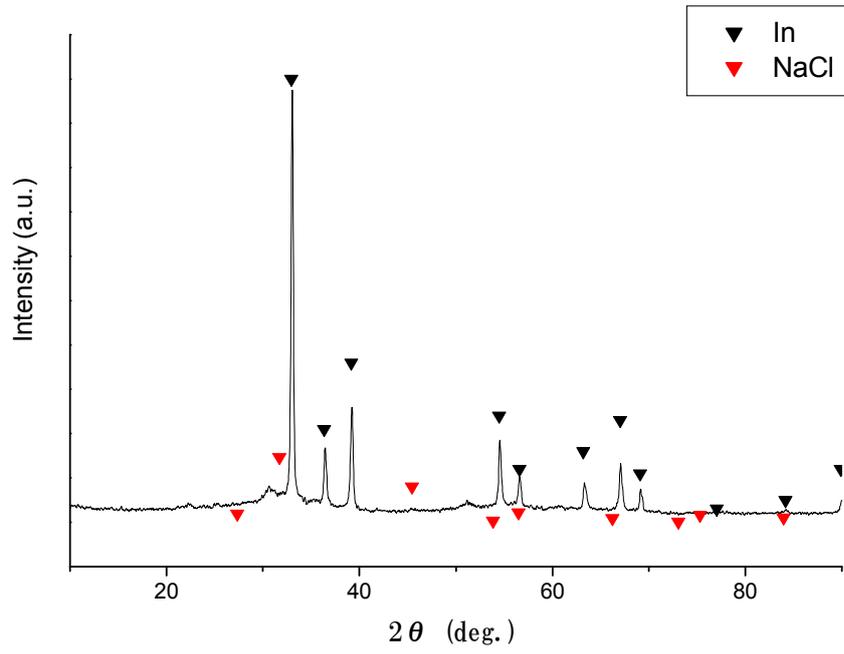
また XRD の結果においては、 In 以外のピークも見られ、とくに実験(d)で得られた生成物の場合には顕著である。本実験の条件から、 In 以外ものもとして考えられる物質は、水洗により完全には除去できなかった In の化合物($\text{InCl}_3, \text{In}_2\text{O}_3, \text{In}(\text{OH})_3$) や、 Na の化合物($\text{NaCl}, \text{Na}_2\text{O}, \text{NaOH}$)などがある。実際 Fig3.58 (a)~(d)で示したように、 NaCl 、 $\text{In}(\text{OH})_3$ については XRD ピークがデータベースと一致している。



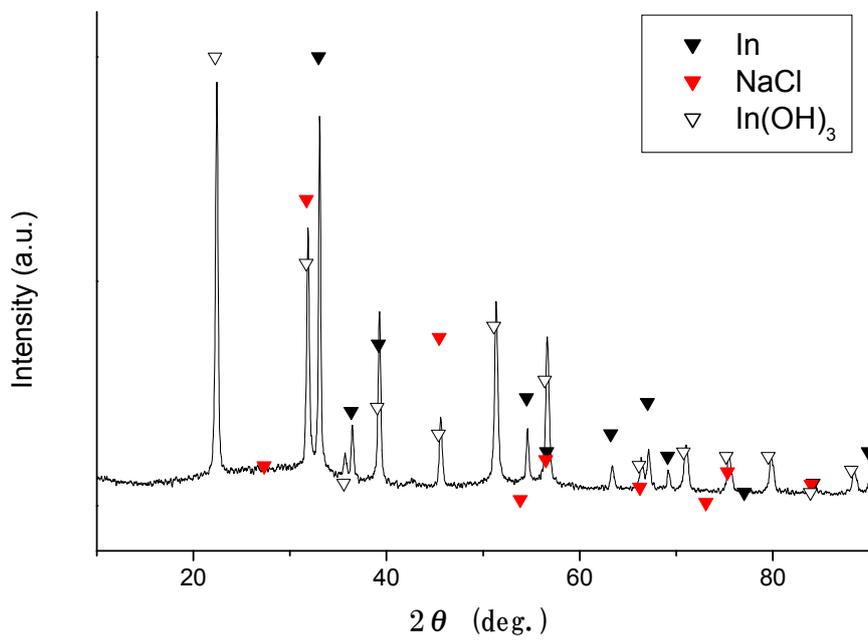
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.3.58 生成物の X 線回折分析

3.14.3 Scherrer の式による結晶子サイズの算出

XRD の結果を用いて Scherrer の式から In 粒子に対する結晶子サイズを算出した。Scherrer の式は

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}$$

で表され¹⁵⁾、X線回折分析の結果から結晶子サイズを求めることが出来る。

ここで、 t = 結晶子サイズ、 λ = X線の波長、 B は半値幅、 θ が回折ピークの角度である。(Fig.3.59)

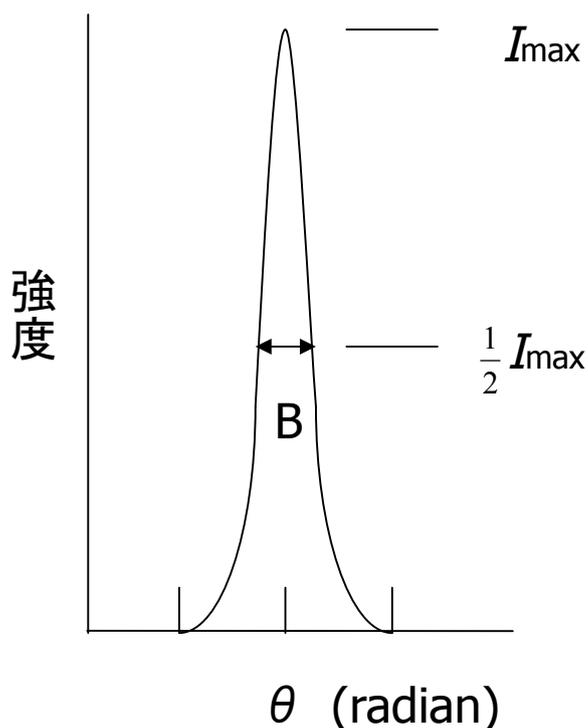


Fig.3.59 B, θ について

計算結果を Table.3.9 に示す。 $2\theta = 32.96^\circ, 36.33^\circ, 39.17^\circ, 54.48^\circ, 59.59^\circ, 63.2^\circ, 67.03^\circ, 69.11^\circ$ の8つのピークより算出した。

Scherrer の式から得た結晶子サイズでは約 20nm の粒子が出来ているという結果が得られた。また実験条件による結晶子サイズの違いは見られなかった。このことか

ら，反応時間や反応温度の違いは In 微粒子の生成には影響を与えないと考えられ，短時間で反応が終了する可能性があるといえる。

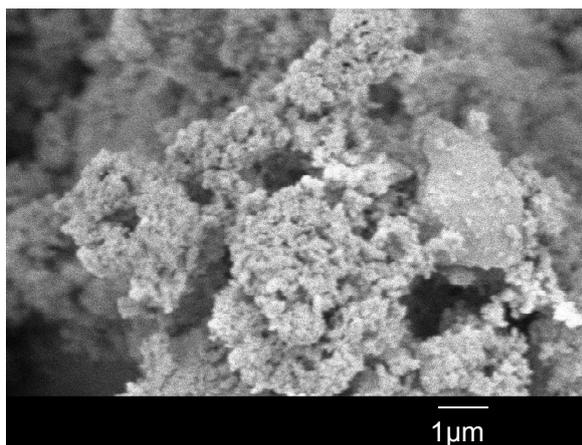
Table.3.9 結晶子サイズ

試料	結晶子サイズ(nm)
(a)	18.8 ± 2.4
(b)	19.3 ± 3.1
(c)	20.4 ± 4.3
(d)	21.0 ± 4.6

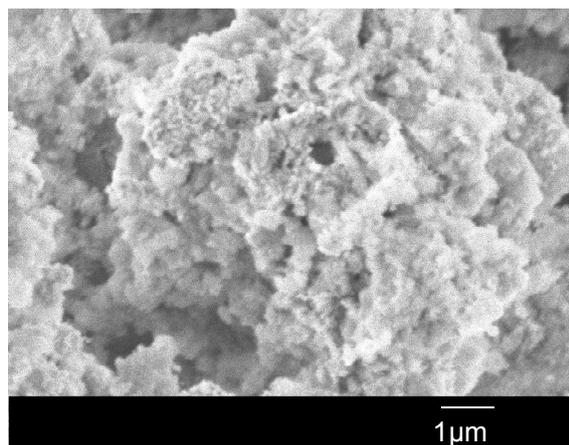
3.14.4 SEM 観察

In 微粒子の外観形状の観察のため，SEM による観察を行った．実験(a)～(d)で得られた生成物のそれぞれについての SEM 画像を Fig.3.60 (a)～(d)に示す．

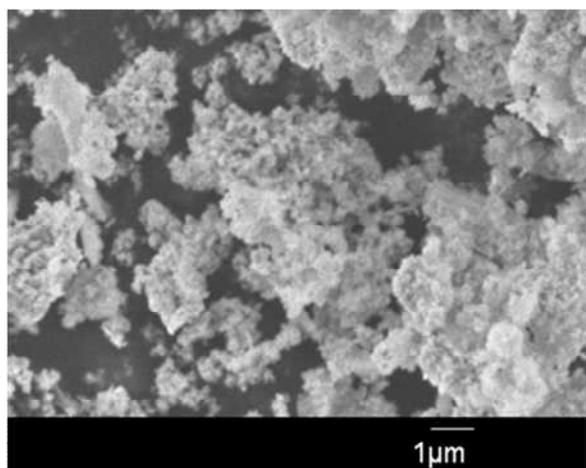
どの試料でも数十 nm～数百 nm と見られる粒子を観察することが出来た．このことからナトリウム-アンモニア溶液によって In の微粒子を得ることが出来るということが分かった．



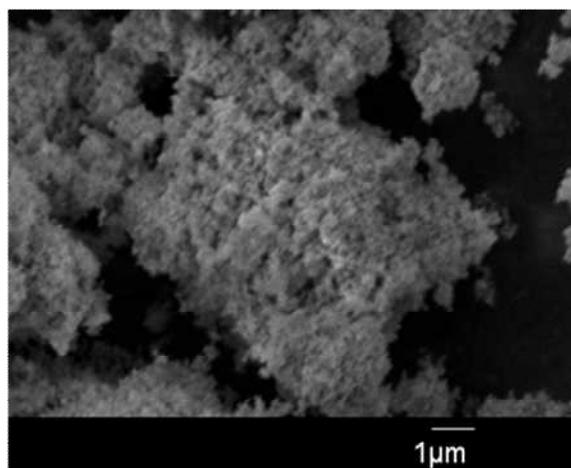
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.3.60 生成物の SEM 画像

3.14.5 TEM 観察

3.14.4 の SEM 観察では、どの試料でも数十 nm～数百 nm とみられる粒子を観察することができた。しかし、これらの粒子はナノメートルオーダーの微粒子のため、より詳しく観察するために TEM による観察を行った。実験(a)～(b)で選らせたそれぞれの生成物についての TEM 画像を Fig.3.61(a)～(b)に示す。

生成物を TEM によって観察したところ、2 種類の粒子が確認できた。1 つは Fig.3.61(a)の右の画像の一部や Fig.3.61(e)の画像の立方体の形をした粒子、もう 1 つは、Fig.3.61 (a)の左、Fig.3.61(b), Fig.3.61(c)の画像のように細かい粒子が凝集したものが観察できた。細かい粒子は大きさが数十 nm ほどで、X 線解析の結果と一致した。立方体状のものはそれよりも大きかった。

立方体状の形をした粒子と細かい粒子が凝集したものの立方体状の形をした粒子の電子回折図形は Fig.3.62 に示す。Fig.3.62 (a)は Fig.3.61 (c)の回折図形で、Fig.3.62 (b)は Fig.3.61(d)の回折図形である。

ここで面間隔の計算方法を示す。リング中心と周囲のリングとの半径 R 、電子顕微鏡の加速電圧における電子の波長 λ 、カメラレングス L 、面間隔 d には次式が成り立つ

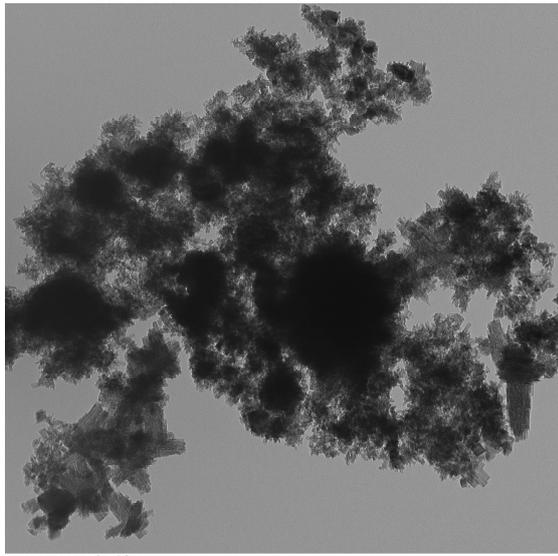
$$Rd = L\lambda$$

この式で、 $L\lambda$ は装置に固有な量で一定であるので、面間隔の分かっている金の標準試料のリング中心と周囲のリングとの距離 R' と金の面間隔 d' を用いて、以下の計算式で計算した。

$$Rd = R'd'$$

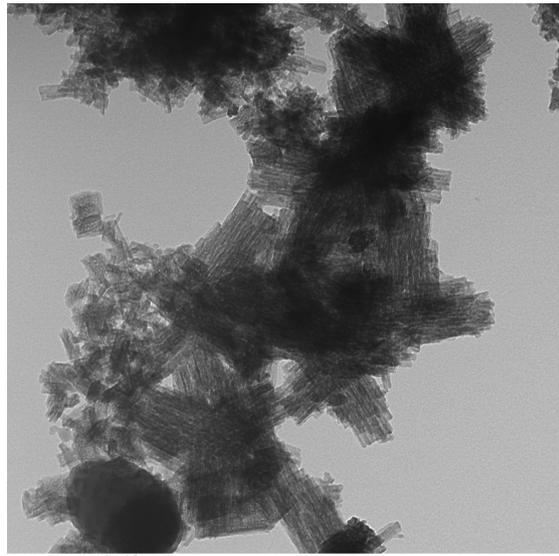
Fig.3.60 (c)の立方体状の粒子が少ないほうの図形は In のみが確認できたが、Fig.3.60(d)の立方体状の粒子が多く見られた方の図形では In だけでなく $\text{In}(\text{OH})_3$ も確認できた。

電子回折図形から、立方体状の粒子は $\text{In}(\text{OH})_3$ 、細かい粒子が凝集しているように見えるのは In であると考えられる。



In6030-006-60k.tif
Print Mag: 30100x @ 51 mm

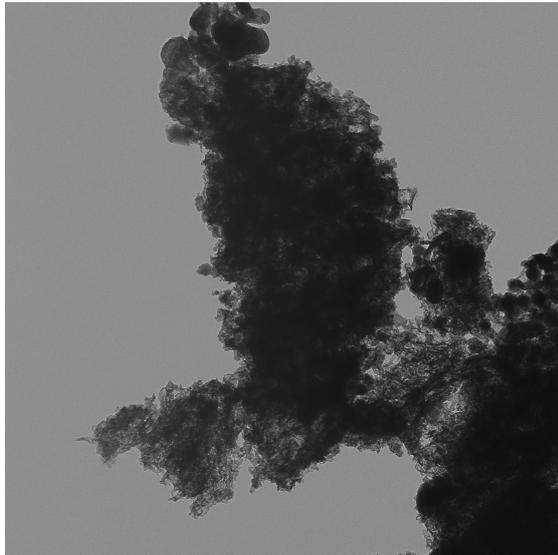
100 nm
HV=200.0kV
Direct Mag: 60000x



In6030-007-200k.tif
Print Mag: 100000x @ 51 mm

100 nm
HV=200.0kV
Direct Mag: 200000x

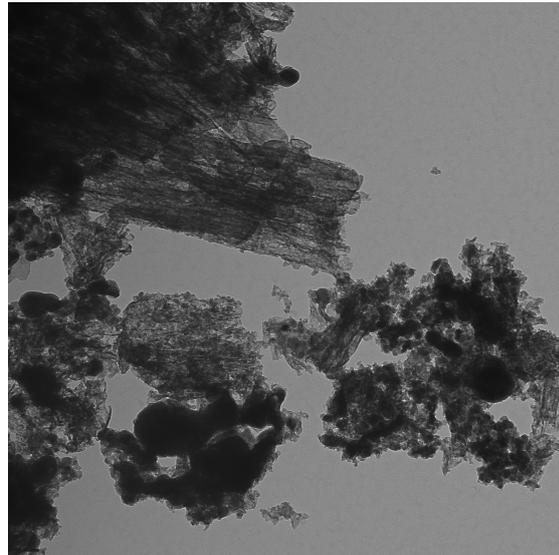
(a)



In6010-005-50k.tif
Print Mag: 25100x @ 51 mm

100 nm
HV=200.0kV
Direct Mag: 50000x

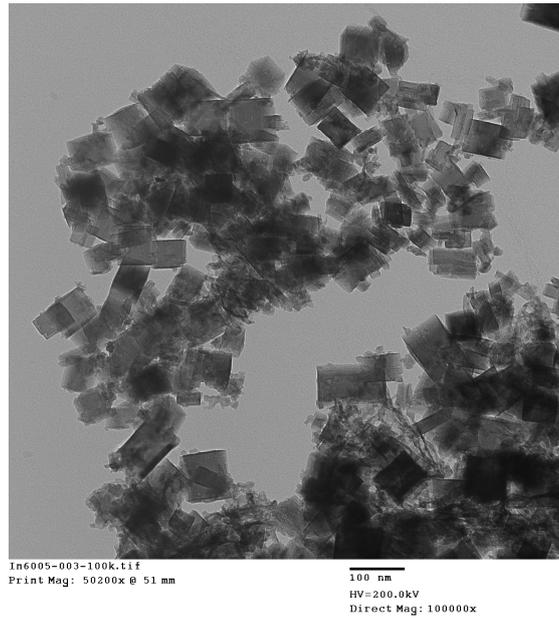
(b)



In40-003-50k.tif
Print Mag: 25100x @ 51 mm

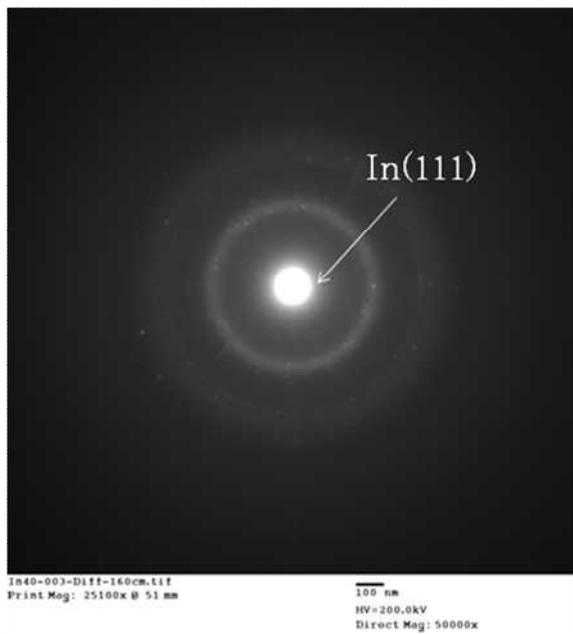
100 nm
HV=200.0kV
Direct Mag: 50000x

(c)

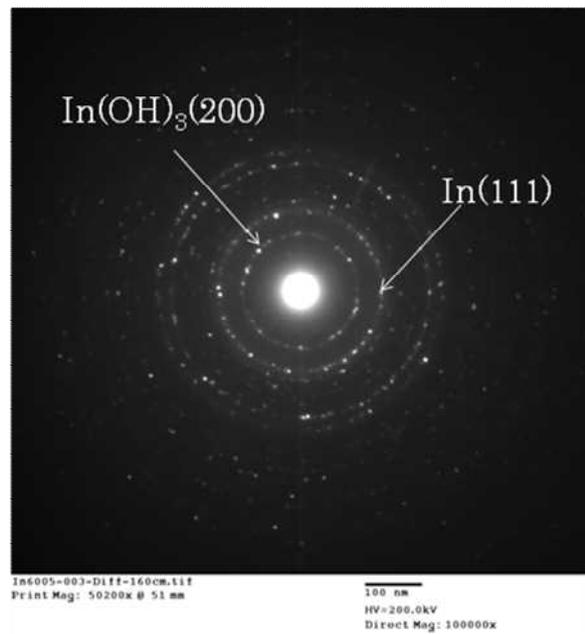


(d)

Fig.3.61 生成物の TEM 画像



(a)



(b)

Fig.3.62 生成物の電子回折図形

3.15 溶融アルカリ浴を用いたタンタルコンデンサからのタンタル溶出挙動

Fig.3.63 に、空気酸化を行った試料について、反応温度 300°C、51.5mol%NaOH の加熱浴を用いて溶出を行った時の、反応時間に対する Ta の見かけの溶出量の関係を示す。反応時間の増加と共にタンタルの溶出が進行することがわかった。また、反応温度を 400°Cにすると、Ta の溶解速度が上昇し、比較的短時間で一定値に近づいていることがわかる (Fig.3.64)。

後述するように、コンデンサに含まれる Fe や Cu については本処理で溶出されなかったことから、アルカリ浴処理により Ta を溶出させて浸出液として分離可能であることが本結果より示された。

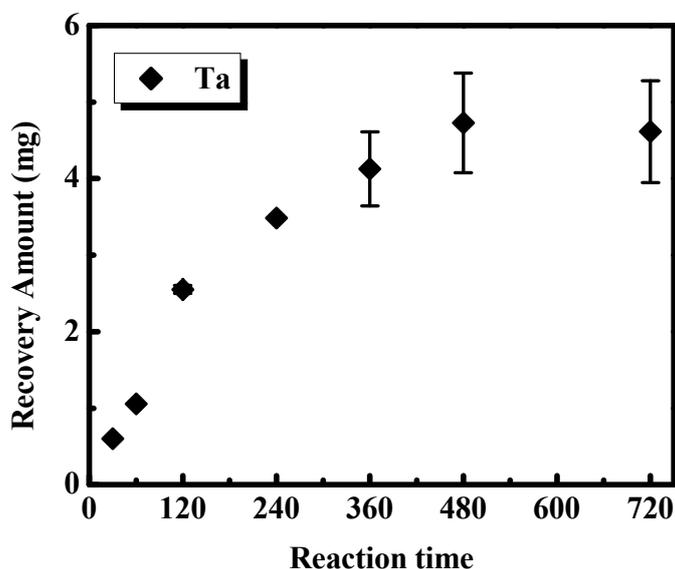


Fig.3.63 51.5mol%NaOH, 300°Cにおける反応時間変化時の Ta 溶出量結果

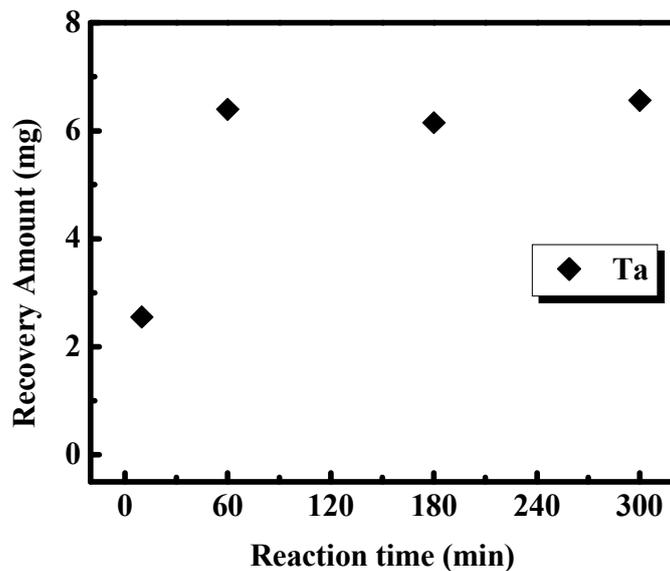


Fig. 3.64 400°Cにおける Ta 溶出量

3.16 反応温度変化時のその他金属元素溶出量変化

Fig. 3.65 に 300°Cでの, Fig. 3.66 に 400°Cでの実験結果を示す. 反応温度が 300°C, 400°Cのいずれの条件においても, Mn, Fe の見かけ溶出量は反応時間に関わらず 0.5mg 以下の値を示したが, Cu は反応時間が長くなるにつれて溶出量が増加していることが分かった. また, 反応温度が上昇すると, Cu の溶出速度が増加する様子が観察できた.

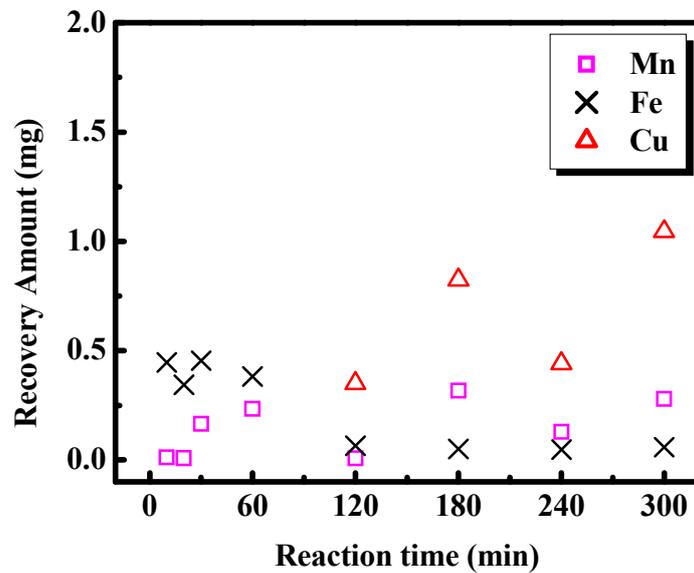


Fig. 3.65 300°Cにおけるその他金属元素溶出量

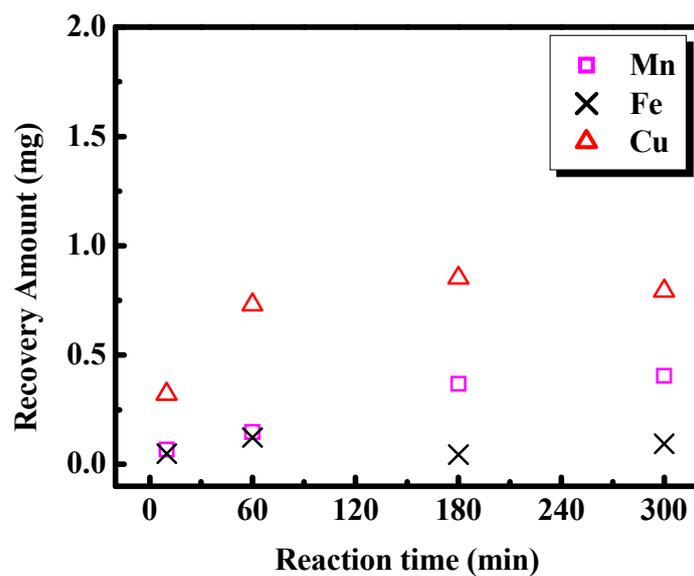


Fig. 3.66 400°Cにおけるその他金属元素溶出量

3.17 小括

以上の結果より、Ta の見かけ溶出量は反応温度に関わらず反応時間を増加させればある一定値に近づくこと、その他金属元素については反応時間が増加すると溶出量も増加するが、Ta と比較して微量であることが分かった。したがって、より低温で

の反応プロセスについて調査するために、以後の実験について反応温度を 300°C に設定し、反応時間、浴組成を変化させて以後の実験を行うこととした。

3.18 Ta 溶出量について

反応温度を 300°C，反応時間，浴組成を変化させて実験を行い，見かけの Ta 溶出量の違いを比較した．アルカリ浴組成は 30-80mol%NaOH に変化させ，反応時間は 30min-720min に変化させて実験を行った．

3.18.1 反応時間変化時の Ta 溶出量変化

Fig. 3.67 に 50mol%NaOH での，Fig. 3.68 に 51.5mol%NaOH での，Fig. 3.69 に 58.4mol%NaOH での実験結果をそれぞれ示す．エラーバーは 3 回の実験結果より誤差を算出している．いずれの場合でも，反応時間が 240min までは緩やかに見かけ溶出量が増加した．50mol%NaOH では 360min において最大となり，その後は溶出量が減少したが，51.5mol%NaOH, 58.4mol%NaOH では 480min において最大となり，720min で減少した．58.4mol%NaOH においては，360min, 720min において溶出量が減少する場合もみられた．

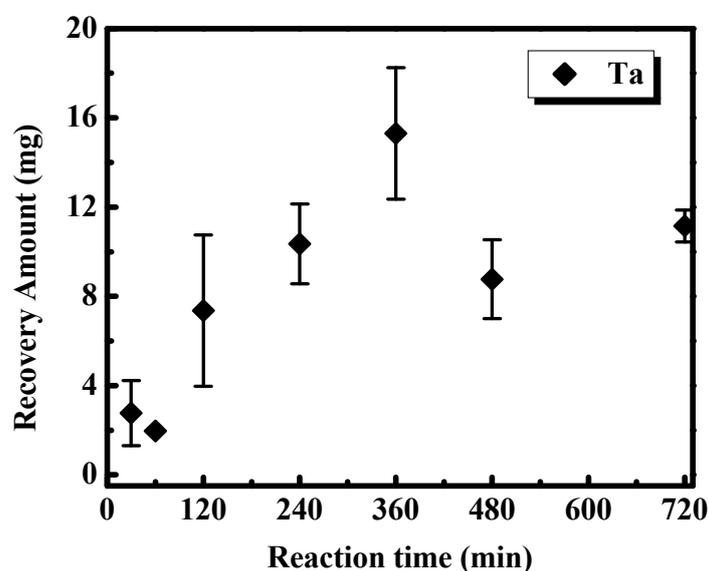


Fig. 3.67 50.0mol%NaOH での Ta 溶出量変化

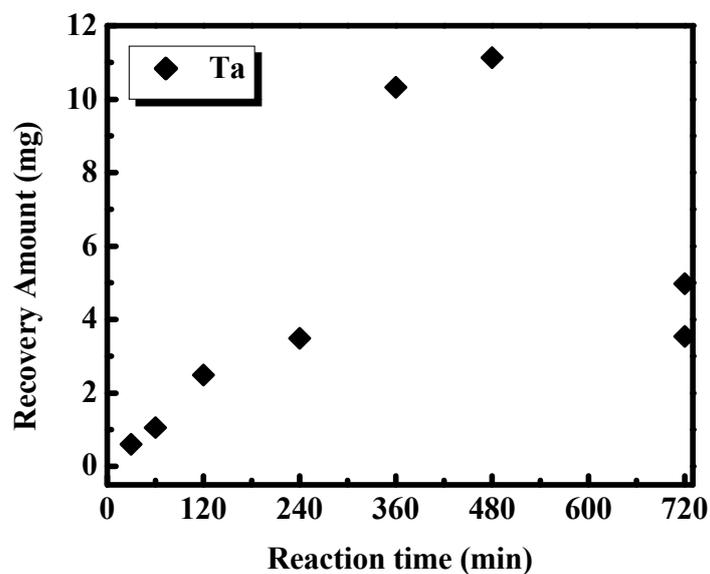


Fig. 3.68 51.5mol%NaOH での Ta 溶出量変化

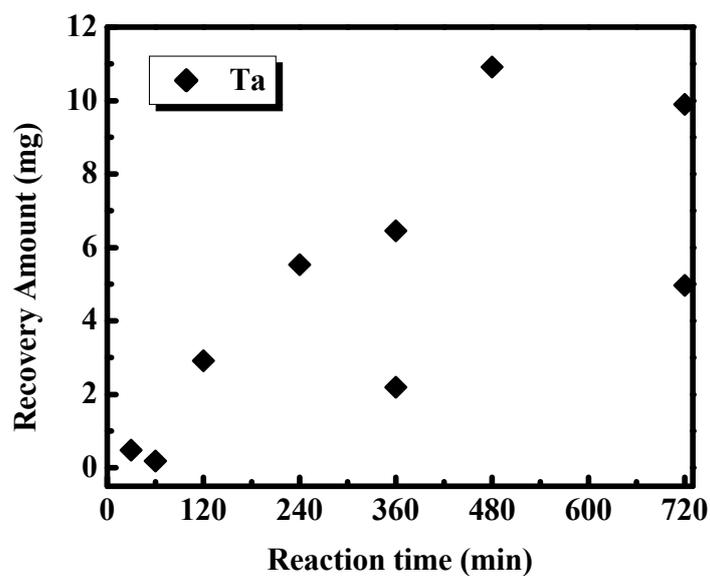


Fig. 3.69 58.4mol%NaOH での Ta 溶出量変化

3.18.2 浴組成変化時の Ta 溶出量変化

Fig. 3.70 に 120min での、Fig. 3.71 に 720min での実験結果をそれぞれ示す。エラーバーは 3 回の実験結果より誤差を算出している。反応時間 120min においては、NaOH モル分率が増加するに伴い Ta 溶出量が増加する傾向が見られたが、反応時間 720min においては逆の傾向を示した。また、反応時間 120min では 50mol%NaOH

において極大値を，反応時間 720min では 51.5mol%NaOH において極小値をとる結果が得られた．比較を容易にするために，120min と 720min での実験結果を合わせたグラフを Fig. 3.72 に示す．

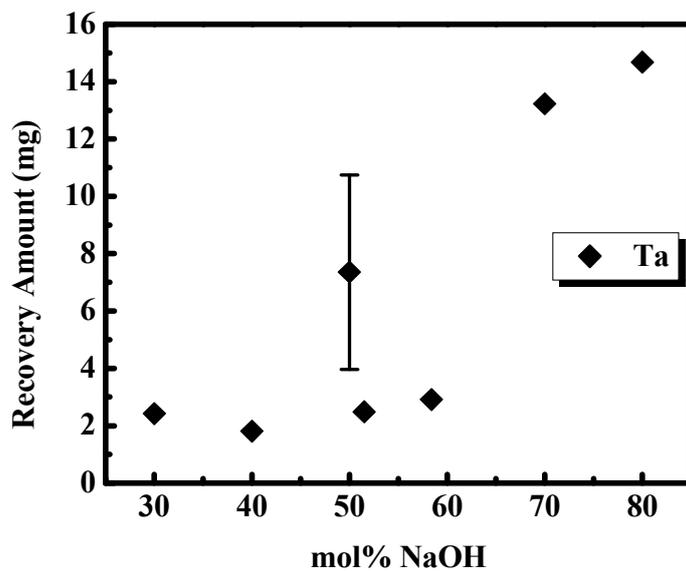


Fig. 3.70 120min での Ta 溶出量変化

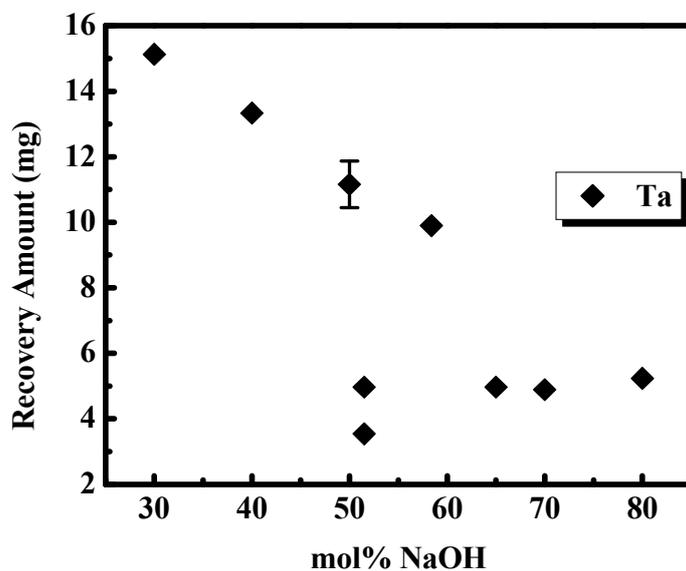


Fig. 3.71 720min での Ta 溶出量変化

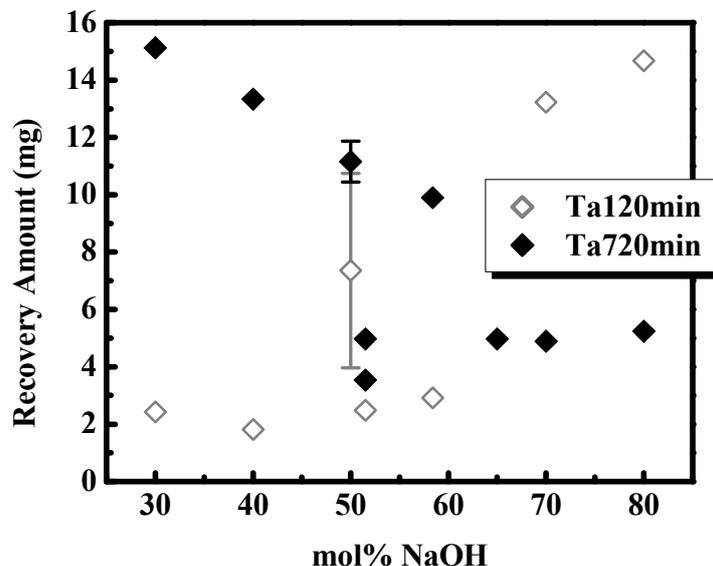


Fig.3.72 浴組成変化時の反応時間別 Ta 溶出量変化

3.19 その他金属元素溶出量について

3.18 節と同様に反応温度を 300℃, 反応時間, 浴組成を変化させて実験を行い, 見かけのその他金属元素溶出量の違いを比較した. アルカリ浴組成は 30-80mol%NaOH に変化させ, 反応時間は 30min-720min に変化させて実験を行った.

3.19.1 反応時間変化時のその他金属元素溶出量変化

Fig. 3.73 に 50mol%NaOH での, Fig. 3.74 に 51.5mol%NaOH での, Fig. 3.75 に 58.4mol%NaOH での実験結果をそれぞれ示す. エラーバーは 3 回の実験結果より誤差を算出している. Mn についてはいずれの場合においても反応時間の増加に伴い溶出量は増加した. 720min において溶出量が減少する場合もみられた(Fig. 3.74). Fe についてはいずれの場合においても反応時間の増加に伴い溶出量は減少する傾向が見られた. Cu の場合は Fe とは逆に反応時間の増加に伴い溶出量が増加するが, 特異的に高い溶出量を示す場合(Fig. 3.74, 240min; Fig.3.75, 480min)も見られた. この 3 つの場合を比較して, 共晶組成においては他の組成に比べその他金属元素溶出量が小さいことも読み取れた.

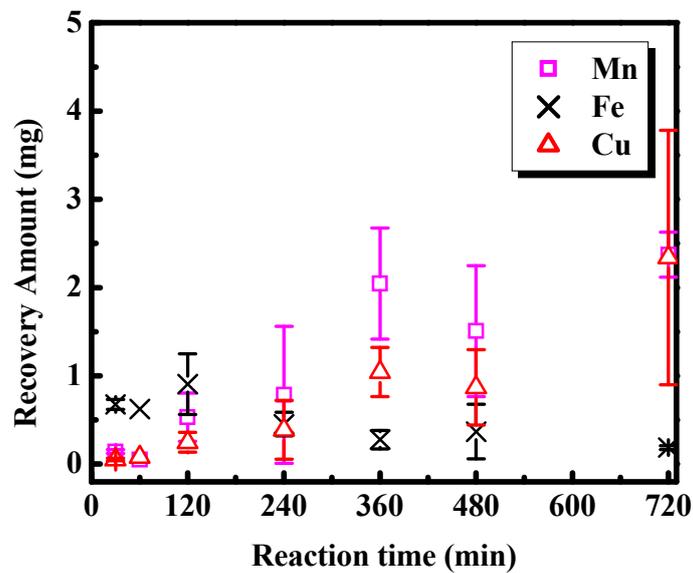


Fig. 3.73 50.0mol%NaOH における反応時間別その他金属元素溶出量変化

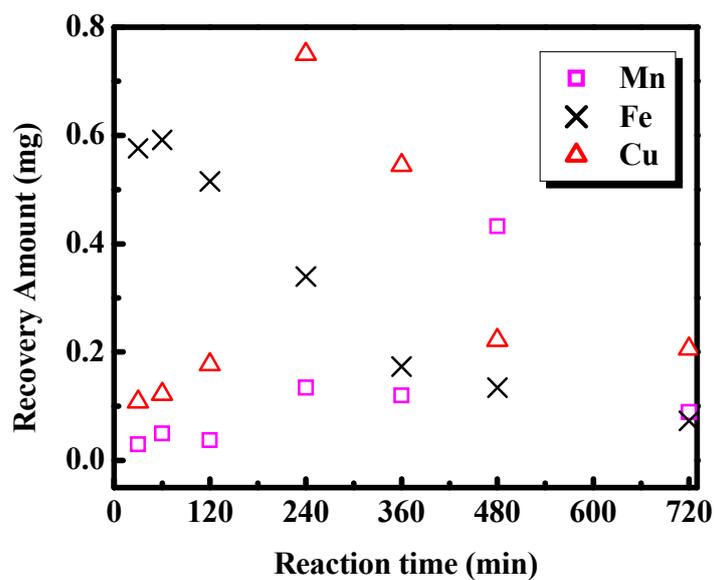


Fig. 3.74 51.5mol%NaOH における反応時間別その他金属元素溶出量変化

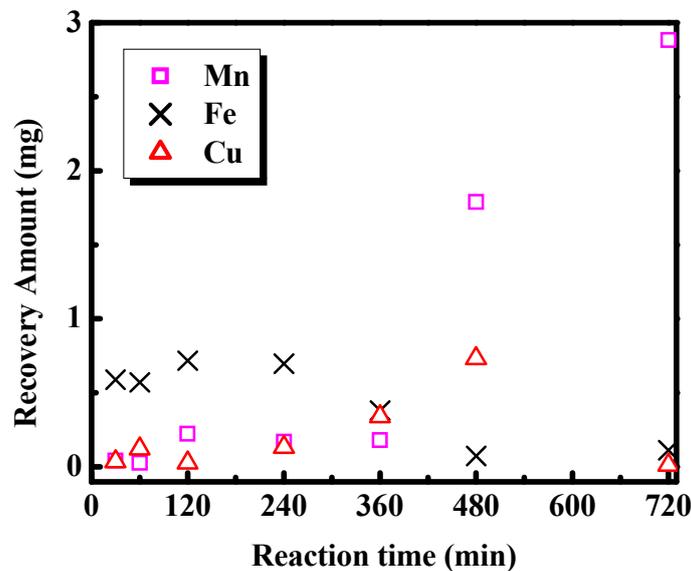


Fig. 3.75 58.4mol%NaOH における反応時間別その他金属元素溶出量変化

3.19.2 浴組成変化時のその他金属元素溶出量変化

Fig. 3.76 に 120min での、Fig. 3.77 に 720min での実験結果をそれぞれ示す。エラーバーは 3 回の実験結果より誤差を算出している。反応時間 120min においては、Mn, Fe が 50mol%NaOH において最大値を示した。Mn については NaOH モル濃度が高くなるにつれて溶出量が増加するが、Fe については 50mol%NaOH を極大とする溶出量変化を示した。Cu については浴組成の変化に関わらずほぼ一定の値で推移した。一方で反応時間 720min においては、NaOH モル濃度が高くなるにつれて Mn の溶出量が増加し 58.4mol%で最大となった後、それ以降の浴組成では溶出量が減少した。Fe については浴組成に関わらず溶出量はほぼ一定の値で推移した。Cu については、50mol%NaOH において極大値を示し、浴組成が NaOH になると溶出量が増加する傾向が見られた。

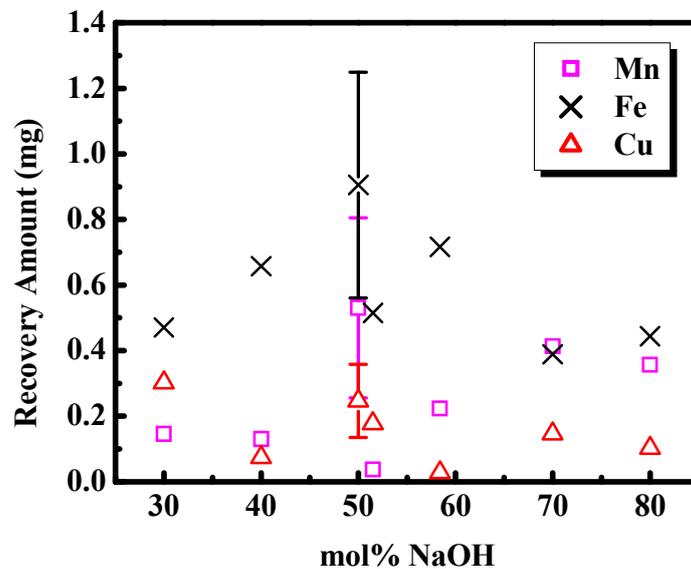


Fig. 3.76 120min における浴組成変化時のその他金属元素溶出量変化

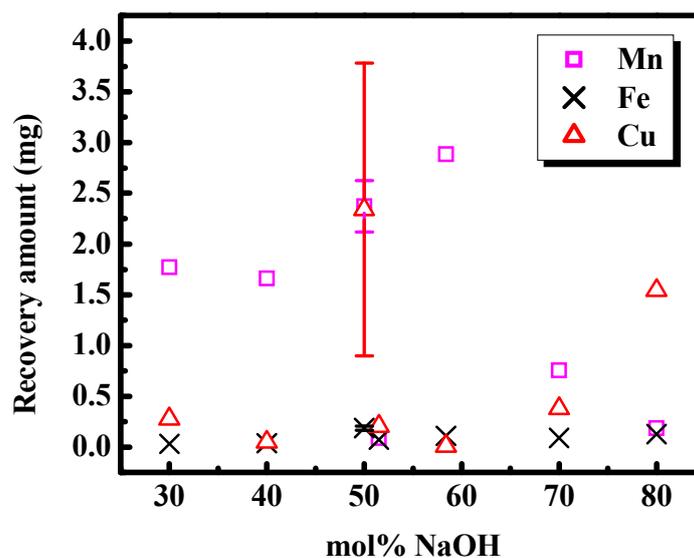


Fig. 3.77 720min における浴組成変化時のその他金属元素溶出量変化

3.20 残渣 SEM-EDS 分析結果及び考察

Fig. 3.78 に示すのは、浴組成 51.5mol%NaOH, 反応温度 300°C, 反応時間 360min の条件で実験を行い得られた水洗後の残渣の SEM 画像である。形も大きさも様々な粒子の存在が確認でき、さらに粒子表面に細かな粒子が付着している様子も観察でき

る. この部分に対し EDS 分析を行った結果を Fig. 3.79-3.84 に示す. 写真中央の粒子及びその周辺粒子に Ta, O のプロットが存在し, 同部位に Na, K のプロットが存在し, 全体に Mn, Fe プロットが存在していることから, Ta, Fe, Mn の各種酸化物もしくはタンタル酸の複合塩として存在しているものと考えられる.

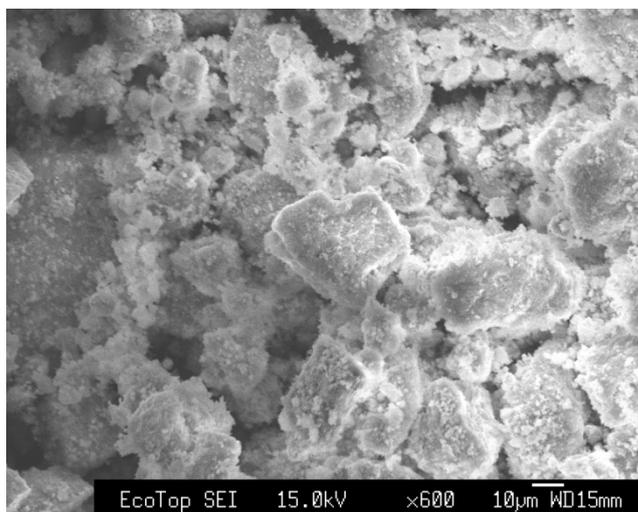


Fig. 3.78 51.5mol%NaOH, 300°C, 360min 実験残渣 SEM 画像

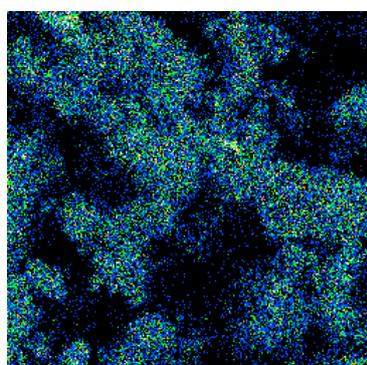


Fig. 3.79 Ta-map

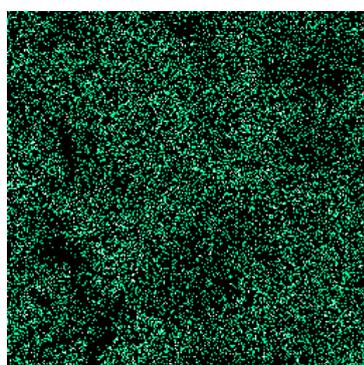


Fig. 3.80 Mn-map

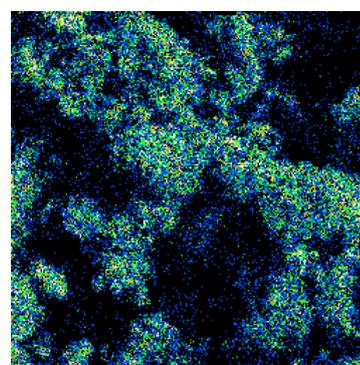


Fig.3.81 O-map

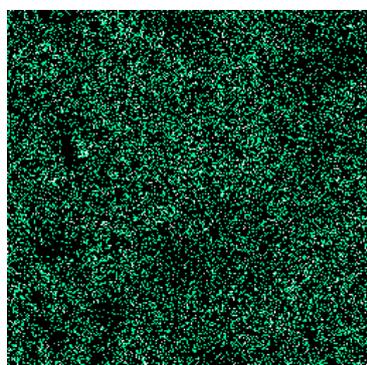


Fig. 3.82 Fe-map

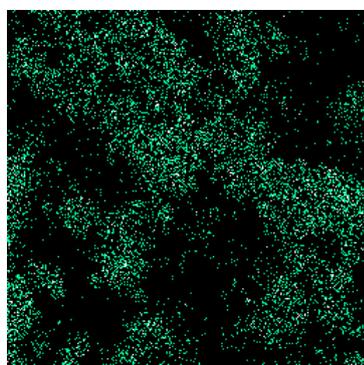


Fig. 3.83 Na-map

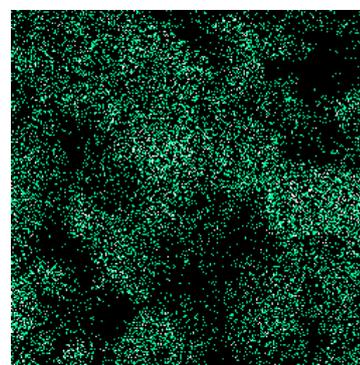


Fig. 3.84 K-map

3.21 空気酸化前処理を行わないタンタルコンデンサの溶融アルカリ処理

これまでの実験においては、あらかじめコンデンサ被覆樹脂を燃焼処理し、アルカリ溶融処理に供していたが、プロセスの簡略化のためには、このような前処理を経ずにアルカリ処理のみでタンタルの回収を行えることが望ましい。

加えて、研究目的の項で述べたように、電子基板のリサイクルにおいては、必然的に、主成分である樹脂の処理を視野に入れなければならない。ここで、我々は、溶融アルカリ・水蒸気吹き込み同時処理することによって、基板の樹脂の加水分解反応を促進させ、アルコール類に選択的に添加することに注目している。その概念図を Fig.3.85 に示す。タンタルコンデンサは、図に示したように、耐熱性樹脂に被覆されている。前節までに議論したようにコンデンサを焼成し、樹脂を燃焼するのがオーソドックスな手法であろうが、炭素資源循環の観点から考えると、樹脂の有効な資源転換も考慮したプロセス設計が望まれる。そこで、溶融アルカリというドラスティックな反応雰囲気下において水蒸気を吹き込むことで、樹脂成分の積極的な加水分解、すなわち選択的なアルコールへの転換を行ない、同時にタンタルについては水酸化物の形で溶出し、後段は従来の Ta 精製プロセスにつなげるというプロセスの開発を目論んでいる。

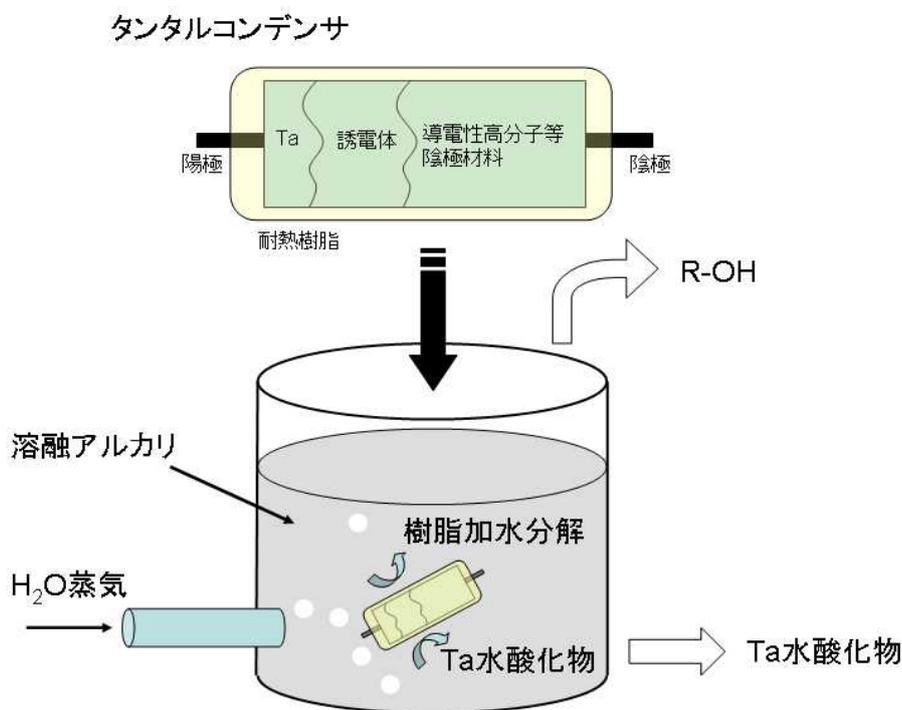


Fig. 3.85 タンタルコンデンサからのタンタル抽出とコンデンサ被覆樹脂のアルコール転換をねらった同時処理プロセスの概略図

以上のことから、酸化前処理を行わず、かつ、アルカリ浴中への水蒸気吹き込み同時処理の予備的検討を行った。ガラス容器中にイオン交換水を入れ、容器外部を100℃に加熱し、ヘリウムのキャリアガスを通じて、アルカリ浴内に導入した。Fig.3.86 に前処理を行わずにアルカリ・水蒸気吹き込み同時処理を行った場合の Ta 溶出挙動の結果を比較して示す。比較のために、前節までに示した酸化前処理を行った結果（ただし、水蒸気吹き込みは行なっていない）も示す。図より明らかなように、空気酸化を行うことで Ta 溶出が速やかに進行することがわかる。また、空気酸化を行わない場合には、20min 程度の処理では Ta の溶出がほとんど見られないことから、この時間にコンデンサの被覆樹脂が分解していると考えられる。また、空気酸化によりコンデンサの樹脂が燃焼されるとともに、タンタルの酸化が起き、かつ微粉化していることなどが、その後の溶融アルカリ処理における Ta 溶出挙動の違いに寄与していると考えられる。

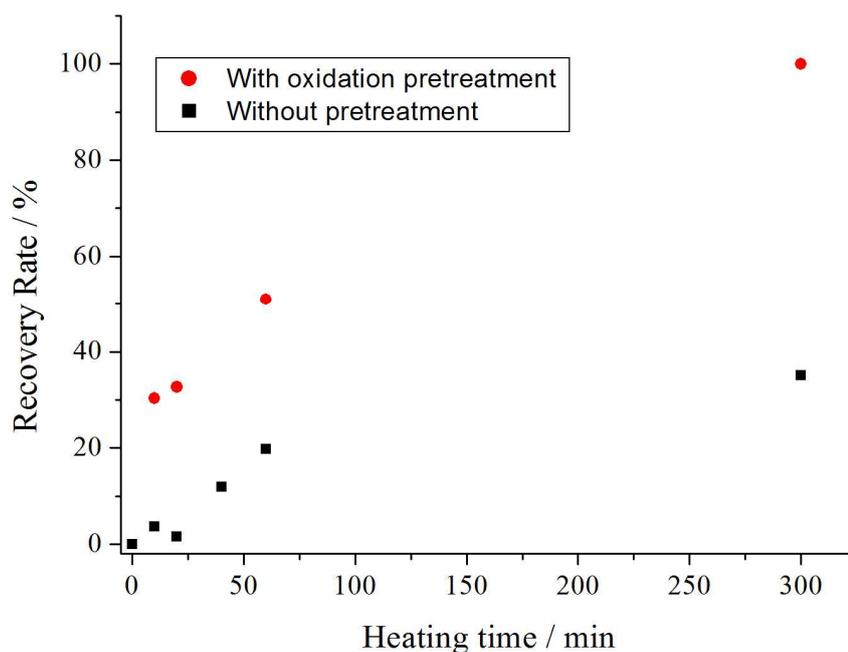


Fig.86 酸化前処理の Ta 溶出に及ぼす影響

4. 結論

本研究においてはインジウム含有廃棄物として、貴金属合金リサイクルスラッジ、ITO ガラススライドおよび軸受鋼用表面処理合金からの NH_4Cl を用いた乾式塩化揮発法による In 回収を試みたところ、比較的低温 (400°C) において可能であり、その有用性を確かめることができた。

一方、スラッジについて、 NH_4Cl の粉末混合により In の高回収率を得るためには、塩化剤をかなり多量に添加する必要がある。このため、実用性においては粉末混合より若干劣るが、水溶液による浸透など、 NH_4Cl の添加方法と添加量の最適化の検討が必要である。また、高温では高回収率が得られるため、実用化に当たっては、装置によって温度条件の最適化についての検討も必要と考えられる。ただし、本研究の 400°C より高い温度で塩化反応を行うと、スラッジ中に含まれる他の金属成分の塩化揮発も生じるので、凝縮温度の細かな制御も必要になってくると考えられる。

ITO ガラスについては、粉碎操作により In がガラス中に取り込まれて、回収が困難になることがわかった。さらに、ITO の粉碎を行わずに、固結添加することによって In 回収率を 400°C の処理温度で 80%程度までに向上することができた。また、固結添加法においては気相雰囲気の影響をほとんど受けないことが明らかになった。雰囲気制御が不要であることから、実プロセスへの適用が非常に容易であると考えられる。また、ITO ガラスについては、材料リサイクルの上で、In 回収後のガラスの取り扱いも課題になる。通常、ITO ガラスにはソーダガラスを用いることが多い。もし、本塩化処理によりソーダガラス中のアルカリ分の塩化が可能であれば、ガラス廃棄物中の SiO_2 濃度を高めることによってガラスリサイクルの観点からも新たな展開が期待できるかもしれない。

これら酸化物系廃棄物に加えて、合金からもインジウムを分離回収することが可能であった。今後、反応機構の解明などの検討は必要であるものの、本結果はインジウムを含むあらゆる種類の廃棄物に対して提案プロセスが適用できることを示したといえる。

塩化アンモニウムの分解により生じるアンモニアの有効利用の一案として、塩化揮発後のインジウム塩化物の金属還元を視野に入れたアルカリ金属—アンモニア溶液による直接還元法について調査を行った。そして、ナトリウム—アンモニア溶液を用いて塩化インジウムを、微細な金属インジウム微粒子に還元できることを見出した。今回実施した反応条件においては結晶子サイズ等に変化はなかった。本知見は、塩化アンモニウムを用いた塩化揮発処理により副成するアンモニアの有効利用につながる可能性を示したといえる。

以上より、塩化アンモニウムを用いた塩化揮発プロセスは In 回収において有効な手

段といえる。

今後の展開として、本手法を他の金属種に適用することが考えられるが、たとえば廃電子基板に含まれる有価金属は合金状態で使われていることが多く、対象とする金属の活量が低いことが予想される。したがって本手法を直接適用することが困難であると考えられるため、適切な前処理法の開発が望まれる。そこで、アルカリ浴と水蒸気吹込みを併用した処理により、廃電子基板中のプラスチック成分はアルコールへ転換し、金属成分に関しては、本塩化処理により選択的分離を行うプロセスの構想を抱き、タンタルコンデンサ中タンタルのアルカリ浴浸漬処理などの基礎的検討を行った。

熔融アルカリへの浸漬処理によって、300°C程度の温度で、タンタルを融解させることが可能であることがわかった。また、処理時間の増加と共に見かけ溶出量が増加した。

一方、今回用いた NaOH-KOH 系の液相線温度は 180°C 付近であり、より低温での処理が可能であれば、タンタルのリサイクルプロセスのエネルギー消費の面で有利である。このことについて検討するためには、熔融アルカリ中の成分活量の影響などの反応機構の解明ならびに反応速度論的検討が必要である。

また、空気酸化による前処理を経ずにアルカリ処理のみでタンタルの回収処理を行えることが望ましい。緒言で述べたように、将来的には、アルカリ熔融処理によるタンタル回収と樹脂の処理の同時進行プロセスの確立を想定しているため、基板由来の樹脂の分解、ならびに、樹脂の分解が同時進行する場合のコンデンサ中タンタル成分の融解挙動がどのように変化するか調査する必要がある。

これらの結果は、電子基板・部品を乾式プロセスで回収する道筋をつけたものといえる。今後、本前処理を行なったタンタルの塩化回収処理について検討し、プロセスの成立について総合的に検討する必要がある。

参考文献

- 1) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 鉱物資源マテリアルフロー2010, (2011).
- 2) 貴金属・レアメタルのリサイクル技術集成, エヌ・ティー・エス, (2007).
- 3) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 平成 19 年度版 鉱物資源マテリアルフロー, (2007).
- 4) 日本金属学会編, 金属精錬工学, 丸善, (1999).
- 5) K. Takahashi, A. Sasaki, G. Dodbiba, J. Sadaki, N. Sato and T. Fujita, *Metall. Mater. Trans. A*, 40, (2009), pp. 891-900.
- 6) K-S. Park, W. Sato, G. Grause, T. Kameda and T. Yoshioka, *Thermochim. Acta*, 493, (2010), pp. 105-108.
- 7) 長倉三郎ら編, 理化学辞典第 5 版, 岩波書店, (1998).
- 8) M. Hirasawa, Y. Nakamura and M. Shimoji, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 82, (1978), pp. 815-818.
- 9) O. Terakado, T. Kamiyama and Y. Nakamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, (1999), pp. 3561-3565.
- 10) 南博志, 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構: 金属資源レポート, (2008), 665-670.
- 11) 金子秀夫ら編, レアメタル, 森北出版, (1990).
- 12) I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, Weinheim, (1995).
- 13) FactSage Ver6.0 (Thermfact and GTT-Technologies)データベース.
- 14) 齊藤信房編, 大学演習 分析化学 改訂版, 裳華房, (1988).
- 15) 松村健太郎訳, カリティX線回折要論, アグネ, (1961).

研究発表

論文発表

1. 平澤 政廣, 寺門 修: 液晶用透明電極ガラスからの乾式塩化法によるインジウムの回収, ケミカルエンジニアリング, Vol.55, (2010), pp.354-358.
2. O. Terakado, T. Saeki, R. Irizato and M. Hirasawa: "Pyrometallurgical Recovery of Indium from Dental Metal Recycling Sludge by Chlorination Treatment with Ammonium Chloride", *Mater. Trans.*, Vol.51, (2010), pp.1136-1140.
3. 寺門 修, 平澤 政廣: 溶融アルカリ浴を用いたコンデンサからのタンタル回収, ケミカルエンジニアリング, Vol.55, (2010), pp.755-758.
4. 寺門修, 佐伯高史, 入里亮二, 平澤政廣: 塩化アンモニウムを用いた歯科用貴金属合金リサイクルスラッジからの乾式塩化法によるインジウム回収, 日本金属学会誌, Vol.75, (2011), pp.432-437.
5. O. Terakado, D. Iwaki, K. Murayama and M. Hirasawa: Indium Recovery from Indium Tin Oxide, ITO, Thin Film Deposited on Glass Plate by Chlorination Treatment with Ammonium Chloride, *Materials Transactions*, Vol.52, (2011), pp.1655-1660.
6. 寺門修, 平澤政廣: ITO 蒸着ガラスからの非高温型乾式塩化法によるインジウムの分離回収技術, セラミックス, Vol.47, (2012), pp.101-104.

学会発表

1. 岩城 大輔, 寺門 修, 平澤 政廣: 塩化アンモニウムによる ITO 電極用ガラスからのインジウムの塩化回収, 資源・素材学会 2009 秋季大会, 2009 年 9 月 9 日.
2. 寺門 修, 岩城 大輔, 平澤 政廣: 液晶パネル用透明電極ガラスからの乾式塩化法によるインジウムの分離・回収, 化学工学会第 75 年会, 2010 年 3 月 18 日.
3. 大石 貴士, 寺門 修, 平澤 政廣: アルカリ金属-アンモニア溶液を用いた金属微粒子製造プロセス, 日本金属学会 2010 年秋季 (第 147 回) 大会, 2010 年 9 月 25 日.
4. 村山 恭平, 寺門 修, 平澤 政廣: In 回収を目的とする ITO ガラス表面への NH_4Cl 添加法の最適化, 第 20 回学生による材料フォーラム, 2010 年 11 月 25 日.
5. O. Terakado and M. Hirasawa: Selective recovery of indium from wastes by pyrometallurgical process utilizing ammonium chloride as chlorination reagent, International symposium on EcoTopia Science 2011, 2011 年 12 月 10 日.