

化学的方法によらない
酸化セリウム系ガラス研磨材のリサイクル

福島県ハイテクプラザ

酸化セリウム系ガラス研磨材のリサイクルに関する研究

化学的方法によらない酸化セリウム系ガラス研磨材のリサイクル

ハイテクプラザいわき技術支援センター 機械・材料科 加藤和裕
株式会社オプトネクス 坪井 忠・宗像優博・蒲生金太郎
新協工業株式会社 服部喜清・渡邊敏広

酸化セリウム系ガラス研磨材のリサイクルを検討した。その結果、廃研磨材スラリーを静置すると研磨材成分が沈降し、ガラス分と分離することが分かった。次に最大50Lのスラリーが処理できる研磨材沈降装置を試作して、研磨材回収試験と回収した研磨材での研磨試験を行った。また研磨材沈降装置に傾斜板を設置することが沈降効率の向上に有効と思われた。

Key words:酸化セリウム、研磨材、リサイクル、レアアース、沈降

1. 緒言

酸化セリウム系ガラス研磨材はレンズやプリズムといった光学部品や液晶パネル用ガラス、ガラス製ハードディスクなどの精密研磨に使用されており、その使用量は年々増加している。この研磨材の原料の希土類鉱石の生産は現在ほぼ中国の独占状態にあり、昨今では中国の内需優先策あるいは環境・資源保護政策で輸出量が制限され、研磨材の価格が上昇している¹⁾。また研磨材は水に懸濁して使用するため、その廃棄物は含水率が高く廃棄コストが嵩むという問題もあり、使用量、廃棄物量の削減が求められている。

ハイテクプラザでは平成9～12年度にかけ、凝集剤やガラス成分の入った廃研磨材を処理し、再び使用できる研磨材の回収を試みた。その結果60℃の6M水酸化ナトリウム水溶液で廃研磨材中のガラス成分と凝集剤成分を分解すると、研磨材が回収でき、その研磨材はガラス研磨性能を保持していることを確認した^{2),3),4),5),6)}。しかしこの方法は、高濃度アルカリを使用するため大がかりな設備が必要となること、研磨材と水酸化ナトリウムの分離に手間と時間を要すること、アルカリ性廃液が発生すること、プロセスの操業にある程度の化学的知識が要求されることなどの問題があった。

そこで本研究では酸やアルカリなどの薬品や大がかりな設備を使用しない簡便なプロセスの提案を目的とした。凝集剤を添加する前の廃研磨スラリーをリサイクルの対象として検討をおこない、自然沈降法による研磨材回収が有効との結論を得た。さらにそれを原理とした研磨材沈降装置の試作や本装置による研磨材回収試験、研磨試験など行ったので報告する。

2. 廃研磨スラリーの沈降挙動

新品の酸化セリウム系ガラス研磨材を水に投入し攪拌すると、均一なスラリーとなる。これをしばらく静置すると短時間で研磨材が沈降し、水と分離する。一方、一度研磨に使用した廃研磨スラリーは長時間安定で、研磨材はほとんど沈降しないようにも見える。

しかし調査の結果、実際は廃研磨材スラリーからも沈降がおきていることが分かった。

廃研磨スラリーを3日間静置するとわずかに色が薄くなり、試験管の底部には沈降物の層が観察された。またこの沈降物には流動性が無いため、容易に非沈降スラリーと分離できた。さらに沈降物と非沈降スラリーをそれぞれ乾固すると色合いの異なる粉体が得られることが分かった。図1にこの様子を示す。

そこで次のように廃研磨スラリーからの沈降挙動を調査した。試験には実際に新協工業(株)の生産工程で使用された廃研磨スラリーを用いた。これには凝集剤等は添加されていない。廃研磨スラリーを乾固し、波長分散型蛍光X線分析装置で簡易定量分析すると、SiO₂含有量は、約10wt%であった。この廃研磨スラリーを所定時間静置後、沈降物と非沈降スラリーに分離、それぞれ乾固し重量を測定、式(1)で沈降率を計算した。また乾固物中のSiO₂含有量を波長分散型蛍光X線分析装置で簡易定量した。

$$\text{沈降率}(\%) = \frac{\text{沈降物乾固重量} \times 100}{\text{沈降物乾固重量} + \text{非沈降スラリー乾固重量}} \quad (1)$$



図1 廃研磨スラリーからの沈降試験

沈降率の測定結果を図2に示す。48時間以上の静置で、沈降率は約80%で一定となった。また図3に沈降物と非沈降スラリーの SiO_2 含有量の変化を示す。廃研磨スラリー乾固物の SiO_2 含有量は約10wt%であったが、沈降物では2wt%以下程度まで低減した。対して、非沈降スラリーの SiO_2 含有量は45wt%程度となり、 SiO_2 は沈降せず、スラリー中に濃縮されることがわかる。

このように一度研磨に使用したスラリーを静置する

という極めて簡単な方法でガラス分と研磨材成分の分離ができた。

3. 研磨スラリー中異物

廃研磨スラリーから再生研磨材を回収し、再利用しようとする場合、異物の有無が再生研磨材の品質に大きく影響すると考えられる。そこで廃研磨スラリー中に異物があるか調査した。廃研磨スラリーを目開き125および $36\mu\text{m}$ のステンレス製ふるいを通過させ、 $125\mu\text{m}$ ふるい上の残留物および $36\mu\text{m}$ ふるい通過物

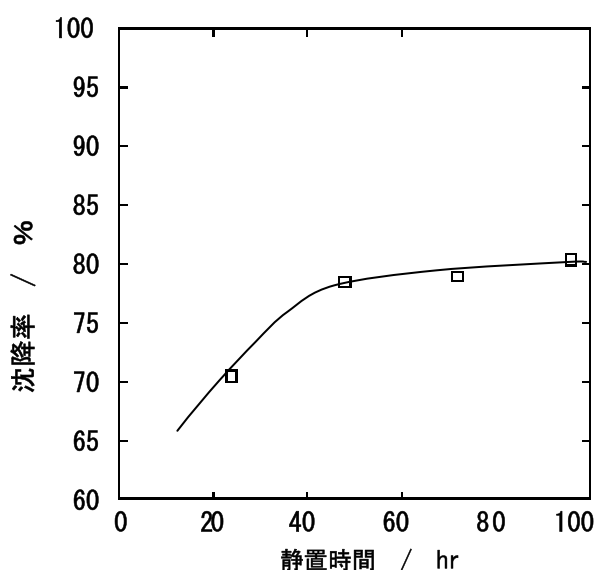


図2 廃研磨スラリーからの沈降時の沈降率の時間変化

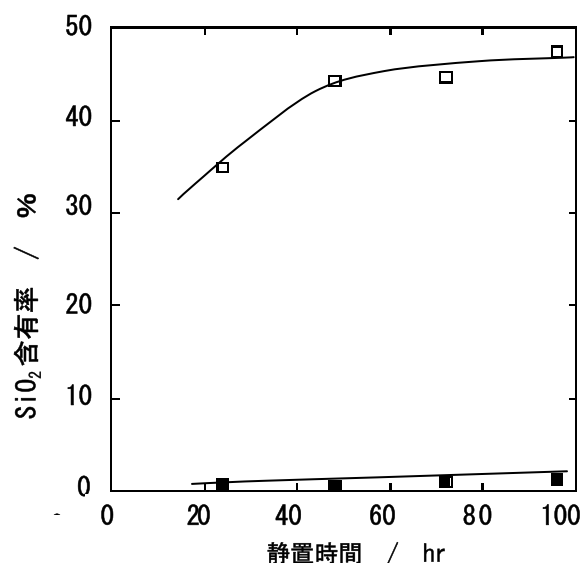


図3 廃研磨スラリーからの沈降物および非沈降スラリーの SiO_2 含有量変化
■：沈降物、□：非沈降スラリー

を回収し、実体顕微鏡、走査型電子顕微鏡で観察した。

図4は目開き 125 μm ふるい上残留物の実体顕微鏡観察結果である。研磨材の凝集体以外にガラスや金属らしき異物粒子が確認された。図5に代表的な異物粒子の走査型電子顕微鏡観察像と元素分析結果を示す。研磨作業環境を考えると、これらの異物粒子はそれぞれガラス、治工具や装置部材から混入する金属アルミニウム、他の研磨工程から混入したアルミナ系研磨材などであったと推測される。

図6は、目開き 36 μm のふるいを通過したものの実体顕微鏡観察結果である。ここでも研磨材以外の異物粒子が確認された。

再生研磨材へ異物粒子が混入すると不良原因となることが予想される。基本的には「研磨工程見直しにより廃研磨スラリーに異物を混入させない事」が重要ではあるが、後述するように、ガラスを研磨することで生じたケイ酸分が研磨スラリー中で重合し粗大粒子となっている可能性もあり、品質の安定した再生研磨材を回収するには粗大粒子除去工程が必要である。



図4 ふるい（目開き 125 μm ）上残留物

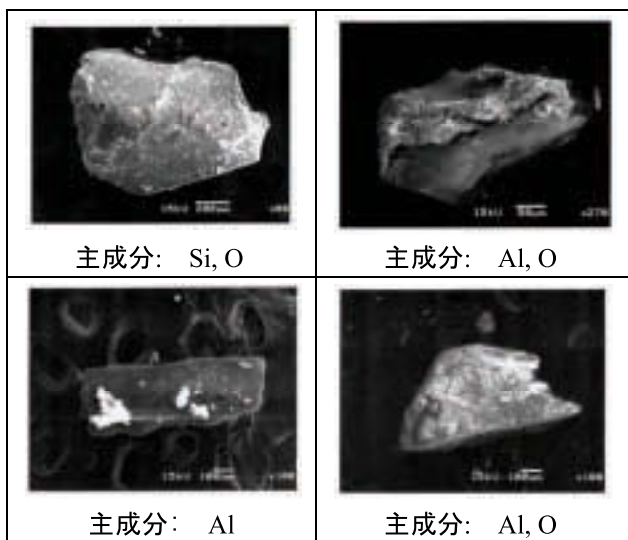


図5 代表的異物粒子の電子顕微鏡観察像と主成分

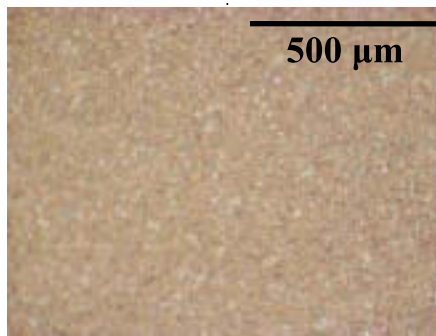


図6 ふるい（目開き 36 μm ）通過物

4. 異物粒子除去方法の検討

前節で示したように、廃研磨材スラリーには粗大な異物粒子が混入している場合があり、再生研磨材回収の時にはこの異物粒子を除去する必要がある。しかし現在のところ、異物粒子のサイズが不明であるうえ、目詰まりの問題から目の細かいふるいで異物粒子を除去することは難しい。

そこで異物粒子除去のため、2段階での自然沈降処理を検討した。廃研磨材スラリーを十分攪拌後5分間静置、沈降物（以下5分沈降物）を分離した。非沈降スラリーを更に2日間静置後、沈降物（以下2日沈降物）を回収した。5分沈降物と2日沈降物の走査型電子顕微鏡観察結果を図7に示す。5分沈降物は 100 μm 程度の粗大凝集粒子を形成しているのに対し、2日沈降

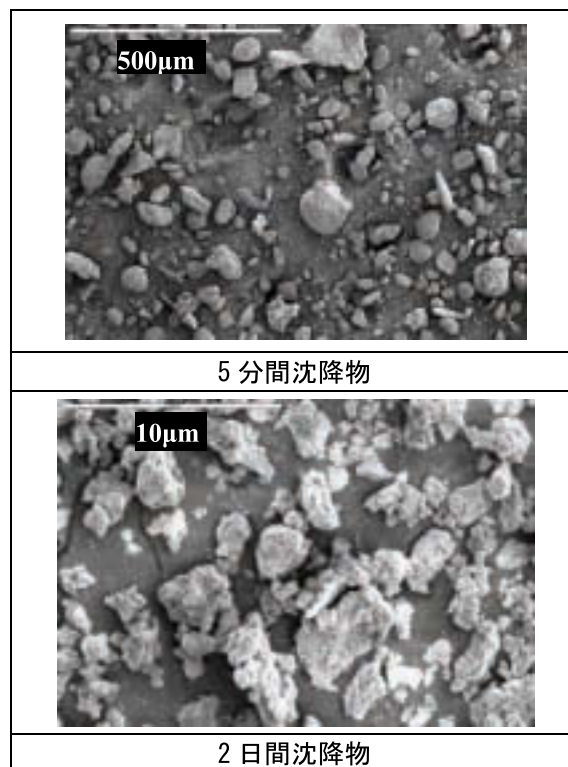


図7 沈降時間が異なる沈降物の電子顕微鏡観察

物では粗大な異物粒子や凝集物は観察されず、数 μm 程度の粒径であった。また両者の元素分析結果を表1に示す。5分沈降物の方がケイ素濃度が高く、再生研磨材の回収は2段階で処理を行うことが好ましいと思われる。

表1 沈降時間の異なる沈降物の化学組成比較

試料	含有量 / %			
	SiO ₂	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁
5分沈降物	8.0	24.6	49.5	2.9
2日沈降物	2.1	29.7	52.5	3.4

5. 研磨材沈降装置

本研究の共同研究企業では研磨機1台あたり20Lの研磨スラリーを循環させながら使用しているので、研磨現場で処理を行う事を想定し、最大処理容量50Lの研磨材沈降装置を試作した。このとき前節の検討結果を受けて、2段階の沈降処理を行う方法を採用した。

図8に試作した研磨材沈降装置を示す。本装置は2槽からなっており、第1槽①に廃スラリーを投入、十分攪拌機②で攪拌後、5分間静置してスラリー中の粗大粒子を沈降させる。次に第1槽の底に沈降した粗大粒子を乱さないよう留意しながら、第1槽から第2槽③へチュービングポンプ④でスラリーを移送する。第2槽では移送したスラリーを3日間静置し、研磨材を沈降させる。その後非沈降スラリーは排液バルブ⑤から排出、沈降物は沈降槽底部から回収する。回収が容易にできるよう沈降槽は⑥の位置で上下に分割できる構造とした。また第2槽には再生研磨材回収容器を設

置した。この装置により廃スラリーからの回収試験を行った。

6. 研磨材沈降装置による研磨材回収試験

いくつかの廃研磨スラリーで試験をしたうち、特徴的であった結果を示す。

廃研磨スラリーAは、通常研磨に使用しているスラリーと外観上目立った違いはなかったが、廃研磨スラリーB中には白色の浮遊物が認められた。

表2にそれぞれの廃研磨スラリーで回収試験をしたときの処理前スラリー濃度、処理量、沈降物量、非沈降スラリー濃度および沈降率を示す。ここで沈降率は式(2)から概算した。

$$\text{沈降率}(\%) = \frac{\text{沈降物量} \times 100}{\text{処理量} \times \text{処理前スラリー濃度}} \quad (2)$$

表3には廃研磨スラリーA、Bの乾固物、廃スラリーからの沈降物および非沈降スラリー乾固物を波長分散型蛍光X線分析装置で簡易定量分析した結果のうち主な元素を示す。表中Na、Si、Kはガラス由来成分、残りのF、La、Ce、Prは研磨材由来成分である。

スラリーAとBを比較すると、スラリーAの回収率が大きく、また得られた沈降回収物のSiO₂含有量が低くなり、処理が良好に進行したことが分かる。一方、スラリーBでは回収率は小さく、処理前後でSiO₂含有量にほとんど変化が見られなかった。

このように廃研磨スラリーの状態により処理が良好に進行しない場合があり、作業上留意が必要である。

廃研磨スラリーや廃スラリーを処理した非沈降スラリーを数週間放置するとゲル状になることがある。図9に例を示す。未使用の研磨スラリーではこの現象は

表2 研磨材回収試験実施例(1)

	処理前スラリー濃度 w/w%	処理量 kg	沈降物量 kg	処理後スラリー濃度 w/w%	沈降率 %
廃スラリーA	9.0	17	1.3	1.8	87
廃スラリーB	7.8	9	0.4	5.5	57

表3 研磨材回収試験実施例(2)

		組成 / wt%						
		Na ₂ O	SiO ₂	K ₂ O	F	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁
A	廃研磨スラリー乾固物	0.4	5.5	0.3	11.2	24.7	49.2	3.5
	沈降回収物	trace	1.9	trace	11.6	27.3	50.8	3.9
	非沈降スラリー乾固物	4.3	41.3	2.6	4.3	6.4	30.6	1.6
B	廃研磨スラリー乾固物	1.4	7.5	1.5	12.9	22.6	44.4	2.8
	沈降回収物	0.7	6.8	1.3	11.9	23.5	46.3	2.8
	非沈降スラリー乾固物	2.5	12.7	2.4	10.1	17.8	43.4	2.5



- ① 第一沈降槽
- ② 攪拌機
- ③ 第二沈降槽
- ④ チュービングポンプ
- ⑤ 排液バルブ
- ⑥ 沈降槽分割位置
- ⑦ 再生研磨材回収容器

図8 試作した研磨材沈降装置

確認されておらず、これはケイ酸の重合によると思われる。非沈降スラリーから生じたゲルをさらに乾燥すると図10のような状態となる。これを走査型電子顕微鏡で拡大観察したものを図11(a)、(b)に示す。一方図11(c)、(d)は廃研磨スラリー中に存在していた粗大粒子の電子顕微鏡写真である。両者はいずれも数百nm程度の粒子の凝集体でよく似た形態を示している。従って廃研磨スラリー中の粗大粒子の一部は被研磨物の破損でできた単なるガラス片ではなく、ケイ酸の重合や研磨スラリーの乾燥で発生したものであると考えられる。研磨スラリーからのガラス分分離は、粗大粒子発生を抑制する効果があると思われる。



図9 廃研磨スラリーや非沈降スラリーから生成したゲル状物



図10 非沈降スラリーゲルの乾燥物

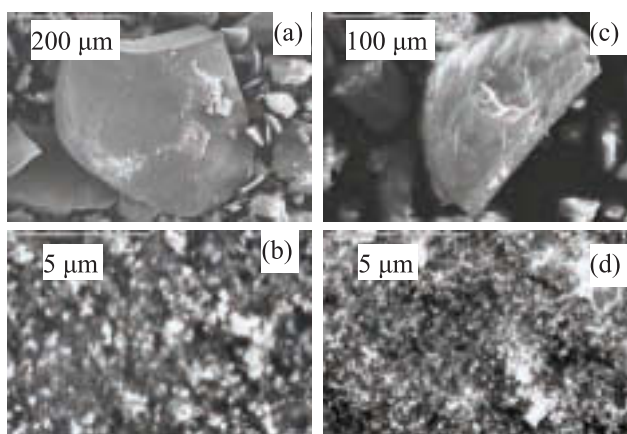


図11 非沈降スラリーゲルの乾燥物と廃研磨スラリー中に存在した異物粒子の電子顕微鏡による比較

(a), (b) : 非沈降スラリーゲルの乾燥物
(c), (d) : 廃研磨スラリー中に存在した異物粒子

廃スラリーBで研磨材とガラス分の分離ができなかったのは、すでにゲル化が始まっていたためと考えられ、研磨材リサイクルをする上では、できるだけ「新鮮な」廃研磨材を使用するなどの注意が必要である。

7. 再生研磨材の研磨性能

良好に処理できたスラリーAから回収した再生研磨材を使用し、共同研究企業の株式会社オプトネクサスで研磨試験を実施した。詳細は同社の報告書にあるが、「再生研磨材の研磨速度は新品研磨材と比べるとやや小さいものの十分研磨に使用でき、キズ等不良の発生も新品研磨材とほぼ同等である」という良好な結果が得られている。

8. 沈降装置の高効率化の検討

以上述べたように廃研磨スラリーを静置するという簡単な操作で、研磨材成分とガラス分と分離でき、さらに分離した研磨材成分が研磨性能を持っていることを確認した。しかし試作した沈降装置では沈降に3日程度必要であり、実用上問題である。一般に沈降効率を高めるための技術として傾斜板の設置がある。これは、沈降槽に多数の傾斜した板を挿入して有効表面積を増やして沈降効率を高める方法である。

そこでこの方法が廃研磨材からの研磨材沈降においても有効であるか検証するため、傾斜板のモデルとして傾斜したパイプを用い、以下の実験を行った。

廃研磨スラリー80gを入れた内径20mmアクリル製パイプを図12の状態に静置し、所定時間経過後、非沈降スラリーを回収、重量を測定してから乾燥した。乾固物の重量も測定し、スラリー重量と乾固物重量の比からスラリー濃度を求めた。また乾固物の組成を波

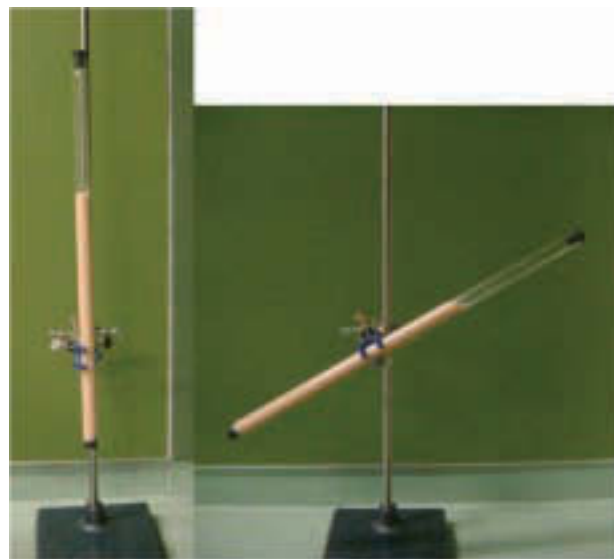


図12 アクリルパイプによる沈降試験
鉛直設置と傾斜設置(30°)

長分散型蛍光X線分析装置で分析し $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$ 比を求めた。スラリー濃度の経時変化を図 13 に示す。傾きを付けて設置した方が早くスラリー濃度が小さく、沈降速度が大きいことが分かる。

また図 14 に非沈降スラリー乾固物の $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$ 比の経時変化を示す。傾斜して設置した方が鉛直設置よりも、 $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$ 比が大きく、研磨材がより選択的に沈降していることを示している。

以上のようにパイプを傾けることによって、沈降速度が大きくなり、かつ CeO_2 沈降の選択性も高まることがわかった。従って傾斜板の設置が研磨材回収に有効であると考えられる。

しかし今回試作した沈降装置の沈降槽は図 15(a)の

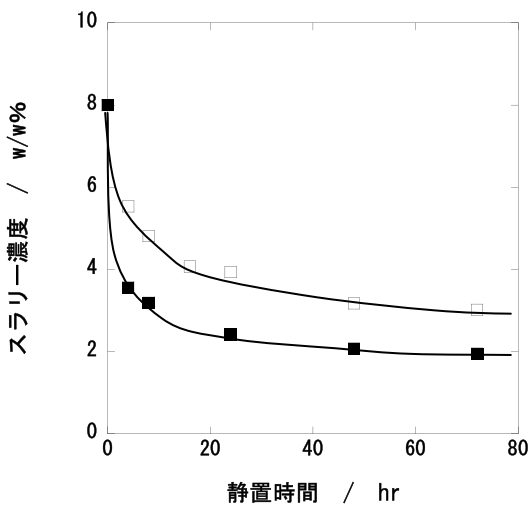


図 13 スラリー濃度の変化に対するパイプ傾斜の影響

■ : 傾斜設置, □ : 鉛直設置

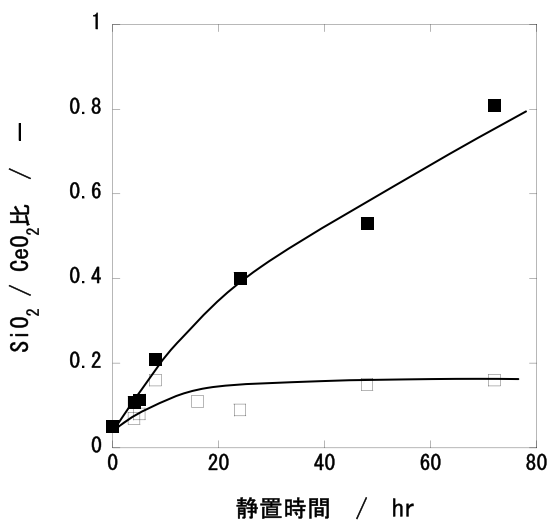


図 14 スラリー組成の変化に対するパイプ傾斜の影響

■ : 傾斜設置, □ : 鉛直設置

形状をしており、この内部に傾斜板を追加設置すると、例えば図 15 (b)のように構造がやや複雑で清掃等が煩雑となり、現場での使い勝手が悪くなるおそれがある。そこで一案と図 16 のような漏斗状傾斜板であれば設計や設置、清掃等が容易と考え、アクリルパイプのモデルを使った試験を行った。

内径 65mm のアクリルパイプの内部に脚部を切断した市販のプラスチック漏斗 (口径 60mm) を約 7mm の間隔で重ね、沈降装置のモデル (図 17) とした。これに廃研磨スラリーを入れ、1 日間静置後のスラリー濃度を調べた。同様の試験をアクリルパイプのみでも行い、比較した。

図 18 に処理前の廃研磨スラリー、パイプのみ 1 日

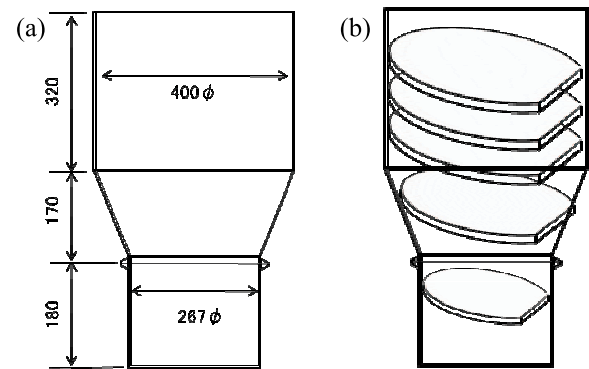


図 15 研磨材沈降装置形状 (a) と想定される傾斜板設置状況 (b)

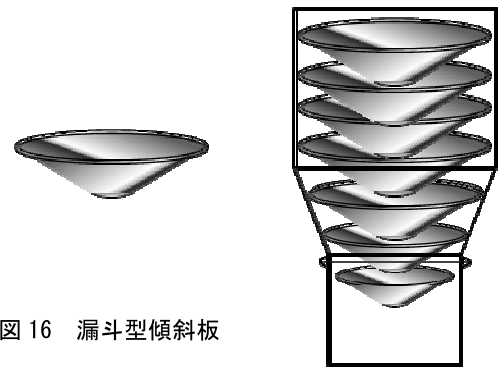


図 16 漏斗型傾斜板



図 17 脚部切断漏斗と沈降装置モデル

静置、パイプのみ3日静置、漏斗付パイプ1日静置の時のスラリー濃度を示す。漏斗を設置することで、静置時間1日で、パイプのみ3日静置した時とほぼ同じスラリー濃度となっており、この形式の沈降板が沈降時間短縮に有効であることが示唆された。

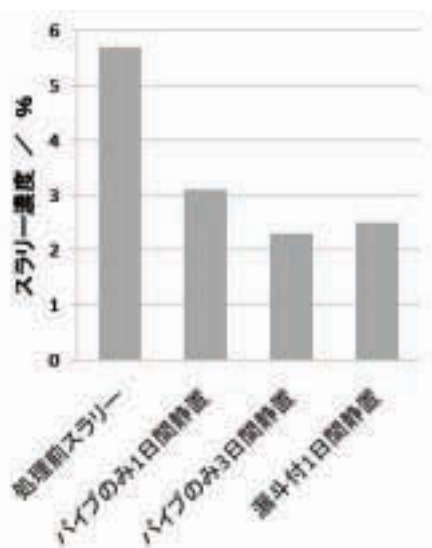


図18 漏斗付パイプによる沈降試験結果

9. 研磨工程における研磨材収支

研究では、廃研磨スラリーからの再生研磨材回収を目的に種々検討をおこなったが、同時に研磨工程を改めて見直す機会にもなった。その結果、次のことが確認された。

ガラス研磨において、研磨材は水に懸濁し10%程度のスラリーで使用される。研磨材スラリーはスラリータンクで常に攪拌されつつ、ポンプで研磨機上部に送られ、被研磨物と接触後研磨機下部からスラリータンクに戻るといふ、循環式を採用している。

研磨をおこなっていると、スラリー量は次第に減少する。スラリーがある量を下回ると、ポンプによるスラリー循環ができなくなるため、新たにスラリーを補給して研磨を継続する。

研磨工程の中で研磨材の収支を概算した。研磨材は、研磨開始時と研磨途中でのスラリー補給時に工程へ投入される。一方工程外への流出は、製品・作業員への付着分と研磨盤修正時の流出分と見積もった。さらに研磨終了時にスラリータンク内に残った研磨材量を測定した。研磨機内にも研磨材の沈着がおきる(図19)が、この量の実測は困難であったので、全投入量から流出量とスラリータンク内残留量を差し引いて求めた。

結果は表4のとおりである。研磨材の半分以上が工程外へ流出、または研磨機へ付着していることが分か

った。

製品などに付着しての流出分や研磨盤修正時流出するスラリーは濃度が低いこと、また研磨機付着分はガラス分により硬化している部分が多いことから、それぞれ再生研磨材回収には適さないと思われる。研磨材再生に適さない部分については、ここから化学的手法でランタンやセリウム等を抽出することを検討するのが望ましいと考える。

またこの流出量や研磨機への付着量削減も研磨材使用量の有効な手段であり、検討は重要と考えられる。



図19 研磨機内部に付着した研磨材

表4 研磨工程における研磨材収支例

投入	回収
研磨開始時 2.0 kg	スラリータンク内 5.0 kg
スラリー補給時 12.5 kg	研磨機内付着 2.0kg
	製品・作業員付着 3.5 kg
	研磨盤修正時流出 4.0kg

10. まとめ

本研究では、ガラス研磨後に発生する廃研磨スラリーをできるだけ簡単な方法で処理し、再び研磨に使用できる再生研磨材の回収することを検討した。

その結果、廃研磨スラリーを2~3日間静置すると、研磨材成分が優先的に沈降しガラス分と分離できることがわかった。次に沈降法により研磨材とガラス分を分離する装置を試作し、この装置で分離回収した研磨材で研磨試験を実施した。さらに沈降の効率向上を図るには、傾斜板設置が有望であるとの結論を得た。

1 1. 結言

本報告では、廃研磨スラリーから自然沈降させ、回収した再生研磨材が研磨性能を有しており、これで良好に研磨が行うことができた事例を紹介した。

しかし実際には、使用している研磨材の品種、研磨スラリー濃度や使用期間また研磨対象であるガラスも形状や硝種などが事業所により多種多様であり、発生する廃スラリーの性状も様々であると推測される。また再生研磨材に要求される品質も事業所あるいは生産品目により差があると思われる。このため、ある廃研磨材スラリーに本手法が有効であるか、また回収した研磨材を再度研磨に使用できるかどうかは、現段階では個別に試験し確認する必要がある。こういった個別の試験を繰り返すことで、本手法の適用可能範囲が明らかになっていくものと考えられる。

さらに、データの蓄積がプロセスの改良に繋がり、最終的にはより多様な廃研磨スラリーに適用できるプロセスが構築できるよう期待する。

また本研究で製作した研磨材沈降装置は、現段階では研磨事業所に持ち込んで現場で処理を行うまでには多くの課題が残されている。今後さらに検討を加え、より効率がよく、使いやすい形としていくことが必要である。

参考文献

- 1) 南, 金属資源レポート2007.7, 227-233(2007).
- 2) K.Kato, T.Yoshioka and A. Okuwaki, *Ind. Eng. Chem.Res.*,**39**, 943-947 (2000).
- 3) K.Kato, T.Yoshioka and A. Okuwaki, *Ind. Eng. Chem.Res.*,**39**, 4148-4151 (2000).
- 4) 加藤, 吉岡, 奥脇, *日本化学会誌*, 2000, 725-731(2000).
- 5) 加藤, 平成12年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告, 78-81(2001).
- 6) 特許第3134189号「研磨材の回収方法」