

明 細 書

発明の名称：研磨剤リサイクル方法

技術分野

[0001] 本発明は、使用済み酸化セリウム系ガラス研磨剤（以下、「研磨剤廃棄物」という場合がある）からの研磨剤のリサイクル方法に関するものである。

背景技術

[0002] 酸化セリウム系ガラス研磨剤は、その組成に起因する化学的研磨作用から、各種ガラス研磨工程において広く工業的に使用されてきた。従来はその価格及び供給状態から、ガラス研磨に用いられた後のガラス研磨屑を含む使用済みスラリーは固液分離などのプロセスを経て廃棄されることが一般的であったが、近年の社会状況の変化を背景とした供給の不安定化、価格高騰などの状況から、ガラス研磨プロセスにおける使用量の低減、使用済みの研磨剤からのリサイクル、新たな供給源の開発などが大きな課題となっている。

[0003] 研磨剤廃棄物の再生方法としては、研磨剤廃棄物スラリーの沈殿物を粒径ごとに分離処理することが知られている（特許文献1）。しかし、この方法では、研磨剤を沈殿させるのに長時間を要し、設備投資が大きくなるという問題があった。

[0004] このため、研磨剤の凝集を促進するために凝集剤を用いる方法が提案されている（特許文献2）。しかし、この方法では回収すべき酸化セリウムが他の除くべき成分と共に凝集されてしまうという問題があった。

[0005] また、分散状態を良好とするために、研磨剤廃棄物スラリーをアルカリ性に調整しゼータ電位を変化させて、遠心分離により研磨剤を回収する技術が提案されている（特許文献3）。しかし、このアルカリを使用する方法では、研磨効果を低下させる珪素成分やアルミニウム成分の除去率が低いという問題があった。

[0006] さらに、研磨剤廃棄物スラリーを塩酸及びフッ酸で処理する方法が提案されている（特許文献4）。しかし、この酸処理による方法では、焼成を行わ

なければ、使用前の新品の研磨剤と同等の研磨効果を奏するリサイクル品が得られていない（特許文献4の実施例1）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2005-14187号公報

特許文献2：特開平9-327603号公報

特許文献3：特開2002-28662号公報

特許文献4：特開2007-276055号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、珪素成分やアルミニウム成分の除去率が高く、使用前の新品の研磨剤と同等の研磨性能を有する研磨剤を簡便にリサイクルする方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、研磨剤廃棄物スラリーのpHを所定の範囲に制御することにより、ガラス研磨工程で研磨剤廃棄物粒子の表面に付着し凝集状態となっている、化学的に研磨された分子状のガラス（SiO₂）等の研磨屑の分散性を向上させ、研磨剤成分を凝集させて速やかに沈降させて、研磨剤粒子の濃縮層とガラス研磨屑等の濃縮層のそれぞれが分離しやすい状態をつくりだせ、その結果、沈降する研磨剤濃縮相にガラス成分が殆ど含まれず、使用前の新品の研磨剤と同等の研磨効果を有する研磨剤を容易に回収できることを知見し、本発明を完成させた。

[0010] 本発明は、以下の通りである。

1. 使用済み酸化セリウム系ガラス研磨剤から研磨剤をリサイクルする方法であって、使用済み酸化セリウム系ガラス研磨剤のスラリーのpHを0.5～3.0の範囲に調整する工程を含む研磨剤リサイクル方法。
2. pH調整のための薬剤として、塩酸又は硫酸を用いる上記1に記載の研

磨剤リサイクル方法。

3. 使用済み酸化セリウム系ガラス研磨剤のスラリーのpH調整温度が100℃以下である、上記1又は2に記載の研磨剤リサイクル方法。

4. 使用済み酸化セリウム系ガラス研磨剤を水中に分散させてスラリーを得る工程、スラリーのpHを0.5～3.0の範囲に調整する工程、スラリーから研磨剤を回収する工程を含む上記1～3のいずれか1項に記載の研磨剤リサイクル方法。

5. スラリーから研磨剤を回収する工程が、沈降した研磨剤粒子を主成分とする層を分別回収するために、沈降状態を保持したまま上澄み相を除去する上記1～4のいずれか1項に記載の研磨剤リサイクル方法。

発明の効果

[0011] 本発明は、珪素成分やアルミニウム成分の除去率が高く、使用前の新品の研磨剤と同等の研磨性能を有する研磨剤を簡便にリサイクルする方法を提供する。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の方法にて研磨剤廃棄物をリサイクル処理した場合の粒度分布データである。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明は、使用済み酸化セリウム系ガラス研磨剤（研磨剤廃棄物）から研磨剤をリサイクルする方法に関する。酸化セリウム系ガラス研磨剤は、使用に伴い研磨性能が低下してくるので、ある時点で廃棄されている。本発明は、従来は廃棄されていた、研磨剤廃棄物から研磨剤をリサイクルする方法に関する。

[0014] 研磨剤廃棄物は、酸化セリウム系ガラス研磨剤をガラスの研磨に用いる過程で発生するものであれば特に限定されない。例えば、乾燥粉体、含水ケーキ、スラリーなどが挙げられる。使用済み酸化セリウム系ガラス研磨剤は、水のスラリーとして発生するが、保管や輸送の便宜上、脱水してケーキの形態とすることが多い。

[0015] 本発明のリサイクル方法は、使用済み酸化セリウム系ガラス研磨剤のスラリーのpHを0.5～3.0の範囲に調整すること含む。pHは、好ましくは、1.0～2.5、より好ましくは1.0～2.0である。

[0016] 研磨剤廃棄物のスラリーのpH調整は、無機又は有機の酸の添加により行うが、無機酸によるのが好ましい。無機酸としては、塩酸、硝酸、塩酸、リン酸等が挙げられ、塩酸が好ましい。有機酸としては、蟻酸、酢酸、シュウ酸等が挙げられる。酸は、2種以上の酸を併用してもよいが、pHを所定の範囲に調整できれば単独の酸の使用で十分である。

研磨剤廃棄物のスラリーのpH調整は、好ましくは100℃以下、より好ましくは90℃以下の温度で行なう。不要成分の除去という観点からは、加熱下、例えば50～100℃、好ましくは60～100℃、特に80～90℃の温度でpH調整するのがよい。

[0017] 研磨剤廃棄物のスラリーは、pH調整と同時に、ゼータ電位を調整するのが好ましい。ゼータ電位の調整は、酸又はアルカリの添加によって行うことができる。酸としては、pH調整のために用いるものと同様である。アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物が挙げられる。

[0018] 研磨剤廃棄物の性状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、乾燥粉体、脱水ケーキ、含水ケーキ、スラリーなどが挙げられる。酸化セリウム系研磨剤を使用する工程や企業において、乾燥粉体であることがよければ、回収方法において、脱水・乾燥を行い乾燥粉体として回収物を得て、回収物を乾燥粉体として供給することも可能であるし、研磨工程で用いられるように水に分散された状態がよければ、適切なパルプ濃度のスラリー状態で回収物を得ることで、脱水・乾燥工程の実施を省略でき低コストで回収物を得ることができる。

[0019] 研磨剤廃棄物が脱水ケーキ、含水ケーキとして回収されるときは、再生処理前に解粒処理を行うことが好ましい。

[0020] 解粒処理は、酸化セリウム系研磨剤及びガラス研磨屑を含有するケーキ状

の研磨剤廃棄物を水などと混合し、解粒機により解粒する工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。好ましくは、酸水溶液及びアルカリ水溶液のいずれかと混合することがよい。ここで、「解粒」とは、研磨剤廃棄物中の酸化セリウム系研磨剤の凝集状態を解きほぐすことを意味する。

[0021] 研磨剤廃棄物中の酸化セリウム系研磨剤は凝集剤などにより凝集状態にあるため、解粒処理において研磨剤廃棄物を解粒しつつ酸化セリウム系研磨剤とガラス研磨剤などの他の成分とを分離し、酸化セリウム系研磨剤の回収が容易になる。

[0022] また、解粒機に投入する研磨剤廃棄物が含水ケーキ状であれば、スラリー状にするエネルギーが少なくてすむため工程の短縮が可能であり、かつ解粒処理において使用する水の量を低減できるため、解粒処理における処理効率が高くなる。

[0023] (1) 研磨剤廃棄物

研磨剤廃棄物は、酸化セリウム系研磨剤と、ガラス研磨屑とを少なくとも含有し、更に必要に応じて、凝集剤などのその他の成分を含有する。研磨剤廃棄物は、代表的にはケーキ状である。

[0024] ケーキ状の研磨剤廃棄物は、例えば、使用済みの酸化セリウム系研磨剤とガラス研磨屑とが混在した混合物スラリーに凝集剤を添加して酸化セリウム系研磨剤を凝集させた後に、固液分離手段などにより水分を減少又は除去して湿ケーキ状（脱水ケーキ状）又はそれを乾燥することにより得られる。研磨剤廃棄物の水分量は、通常、30質量%～60質量%程度である。

[0025] ここで、「ケーキ」とは、固形分が水分を含有した状態でろ過装置による圧搾などで固まり状になったもののことをいい、「スラリー」とは、固形分が水などの液中に分散され、液状または泥状になったもののことをいう。研磨剤廃棄物のスラリーは、研磨剤粒子等の固形分が水に分散したスラリーであればよいが、通常、固形物含量が1～60重量%、好ましくは3～40重量%であるのが好ましい。研磨剤廃棄物がケーキの形態の場合は、水を加え

てスラリーとする。この際に、研磨剤粒子等をボールミル等により解粒するのが好ましい。

[0026] 研磨剤廃棄物の状態（大きさ）としては、特に制限はなく、解粒機に供給可能な大きさ（一般的には数cm程度以下）になっていればよい。

[0027] （２）酸化セリウム系ガラス研磨剤

酸化セリウム系ガラス研磨剤の材質、形状、大きさ、構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0028] 酸化セリウム系ガラス研磨剤の材質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、酸化セリウムを少なくとも含有し、更に必要に応じて酸化ランタン、酸化プラセオジウムなどを含有する酸化セリウム系研磨剤が挙げられる。酸化セリウム、酸化ランタン、酸化プラセオジウムその他の成分の配合は、原料となる鉱石の構成成分に依存する。

[0029] 酸化セリウム系ガラス研磨剤の平均粒子径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、 $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ が挙げられる。ここで、平均粒子径は、例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置（一例として、堀場製作所製粒子径分布測定装置 Partica LA-950V2）により測定することができる。

[0030] 酸化セリウム系ガラス研磨剤に含有されるセリウム、ランタン、プラセオジウムなどの希土類元素（レアアース）は、貴重な資源であり、回収による再利用が望まれている元素である。

[0031] （３）ガラス研磨屑

ガラス研磨屑は、酸化セリウム系ガラス研磨剤を用いて、ガラスディスク、水晶ウエーハ、液晶パネルなどのガラス材料を研磨した際に発生する研磨屑である。

[0032] 酸化セリウム系ガラス研磨剤を用いた前記ガラス材料の研磨は、通常の研磨剤（例えば酸化アルミニウム）を用いた研磨のように、物理的又は機械的に被研磨物を削るようなものではなく、酸化セリウム系研磨剤がガラス材料と接触したとき、珪素成分が化学的に反応を起こし、原子レベルの大きさで

剥ぎ取られ、酸化セリウムに付着することによって行われると考えられている。そのため、前記ガラス研磨屑の大きさは、前記酸化セリウム系研磨剤よりも非常に小さい。そして、研磨剤廃棄物において前記ガラス研磨屑は、主に前記酸化セリウム系研磨剤に付着している。

[0033] (4) 凝集剤

研磨剤廃棄物は、前記のとおり、ケーキ状とする際に、凝集剤を使用することが一般的である。凝集剤としては、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、塩化鉄、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム等の高分子凝集剤などが挙げられる。

本発明では、凝集剤を含む研磨剤廃棄物も使用できるが、凝集剤を含まない研磨剤廃棄物の使用が好ましい。

[0034] (5) 解粒機

解粒機としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メディア型ミル、ロールミル、強攪拌型の攪拌機、ラインミキサーなどが挙げられる。

[0035] メディア型ミルとしては、容器内にボール又はビーズ（以下、メディアと称することがある）を入れ、固体や液体と共に攪拌する装置であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0036] 前記メディア型ミルとしては、例えば、密閉容器を機械的に振盪しメディアを強力に攪拌するペイントシェイカー、密閉容器を機械的に回転させメディアを攪拌するボールミル、蓋付き容器内に攪拌子（回転軸に多数の棒を取り付けた攪拌子や回転軸に多段の円盤を取り付けた攪拌子等、機器メーカーにより様々な形状を有する）を入れて回転させ、メディアを強力に攪拌するアトライターやサンドミル、密閉容器内に多数の円盤（アジテーターディスクと称される）が取り付けられた回転軸を有し、これを回転させ、メディアを強力に攪拌するビーズミルなどが挙げられる。

[0037] メディア型ミルの装置の呼称は製造メーカーによって異なる場合も多々あるが、何れの装置においても、固体や液体と一緒に攪拌されるメディア同士

の衝突力により、強力に解粒できることが特徴である。これらの装置は、無機物の粉碎、分散、混合等や、塗料顔料の練肉、分散等に広く用いられているものが使用できる。

[0038] メディアの材質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ソーダガラス、アルミナ、ジルコニア、テフロン（登録商標）などが挙げられる。

[0039] メディアの大きさとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、直径が、5 mm～30 mmが好ましく、10 mm～20 mmがより好ましい。

[0040] ロールミルとしては、例えば、2本ロールミル、3本ロールミルなどが挙げられる。これらの中でも、解粒能力の点から3本ロールミルが好ましい。3本ロールミルの運転条件としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前ロール回転数50 rpm～200 rpm、前ロール：中ロール：後ロールの各回転比が1.0：1.5：5.0～1.0：3.0：8.0であることが好ましい。

[0041] 解粒機の運転時間、即ち解粒時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、研磨剤廃棄物中の凝集剤含有量が多い、又は含水率が低いなどの理由によりケーキの強度が高いときには、解粒の時間を長くすることで、解粒の効果を高めることができる。研磨剤廃棄物の成分組成や、ケーキの性状によって解粒の適正条件は変化するが、前記解粒の時間が短い場合には、十分な解粒が行われないことで、凝集状態を保った固形物の内部に酸処理の効果が及ばず、目的とする再生品（回収物）の組成や粒度が得られないことがあり、前記解粒の時間が長い場合には、解粒後の一次粒子の粉碎が過剰に進行し、再生品（回収物）の粒度が研磨剤などのリサイクル用途の目的とそぐわないことがある。前記解粒の時間が、好ましい範囲であると、研磨剤を一次粒子まで均一に解粒することで、回収したい固形分と除去したい成分を効果的に分離できると同時に、研磨剤粒子を過剰に粉碎することなく、研磨剤や他の用途に適した粒度を得られる

という点で有利である。

[0042] 解粒処理により得られる解粒物の平均粒子径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ が挙げられる。ここで、平均粒子径は、例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置（一例として、島津製作所製、SALD2000A）により測定することができる。

[0043] 本発明のpH調整は、研磨剤廃棄物のスラリーに対して行なわれるが、研磨剤廃棄物からのスラリーの調製と同時に行うこともできる。すなわち、研磨剤廃棄物からスラリーを調製する際に、スラリーのpHを $0.5\sim 3.0$ の範囲に調整する態様も本発明の範囲内である。このpH調整は、前記した酸によって行うことができるが、塩酸、硫酸、硝酸、及びシュウ酸の少なくともいずれかが好ましい。

本発明のリサイクル方法は、スラリーから研磨剤を回収する工程、回収した研磨剤を洗浄、乾燥、解砕する工程を含むことができる。

[0044] スラリーから研磨剤を回収する工程は、pH調整されたスラリーから凝集した研磨剤を分離する工程である。分離方法として、沈降分離する方法、遠心分離する方法、濾過による方法などが採用できる。スラリーから研磨剤を回収する工程は、沈降した研磨剤粒子を主成分とする層を分別回収するために、沈降状態を保持したまま上澄み相をポンプなどにより除去することであり得る。研磨材を回収する工程は、遠心分離機、特にスクリュードカンターを用いて行なうことができる。

使用済み酸化セリウム系ガラス研磨剤を水中に分散させてスラリーを得る工程、スラリーのpHを $0.5\sim 3.0$ の範囲に調整する工程及びスラリーから研磨剤を回収する工程を1サイクルとして、このサイクルを2回、3回及びそれ以上くりかえすことができる。

[0045] 回収した研磨剤を洗浄、乾燥、解砕する工程は、回収した研磨剤に付着するケイ酸成分やアルミニウム成分を洗浄除去し、洗浄した研磨剤を通常の乾燥機で乾燥し、次いで、通常の解砕する工程である。

[0046] 本発明の方法で得られるリサイクルされた研磨剤は、珪素成分やアルミニウム成分の除去率が高く、使用前の新品の研磨剤と同等の研磨性能を有する。

実施例

[0047] 本発明を以下の実施例で説明する。

[0048] 1. 酸化セリウムを主な成分とする研磨剤廃棄物のリサイクル
(実施例 1 ～ 3、及び比較例 1、2)

酸化セリウムを主な成分とするガラス研磨工程から排出される研磨剤廃棄物スラリーを原料とした。このスラリー固形物含有量（パルプ濃度）は 47.3 g/L であった。

[0049] 固形分の化学組成は表 2 の「試験原料」欄に示すとおりである。

[0050] (実験 1)

均一な状態となるように良く攪拌した上述の研磨剤廃棄物スラリー 200 mL を容量 500 mL のガラスビーカーに採取し、スターラーを用いてよく攪拌した（攪拌回転数：200 rpm）。ここに、濃度 35% の濃 HCl を表 1 に示す各添加量水準で添加したサンプルを作製し、それぞれのサンプルを容量 500 mL のメスシリンダーに入れて、経時的な沈降性の評価を行った。この結果、それぞれの HCl 添加量水準におけるスラリー pH は表 1 に示すとおりとなった。

[0051] 試験原料、及びこれに HCl を添加した系においては、一定時間静置させた場合に固形物が沈降する速度に違いが確認され、表 1 に示す各条件のうち実施例 1 の「HCl 添加量 3 vol%」（pH = 1.33）の条件で沈降が最も早く進み、攪拌停止から 1 分後には固形物の沈降相と上澄み相との境界が明確な状態となり完全に分離し、境界の高さはメスシリンダー容量のおおよそ 50% の高さとなった。実施例 2（pH = 1.06）及び 3（pH = 0.72）は、攪拌停止 1 分後ではほぼ分離し、同 10 分後には完全分離した。ところが、比較例 1（pH = 3.34）、比較例 2（pH = 0.40）の条件では、1 時間静置した場合にも境界は明確な状態とならず、各相を分離す

るために必要な、不純物除去が充分になされ、かつ高い収率を得るという結果の両立ができない不適切な条件であることがわかった。

[0052] [表1]

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	比較例4
	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5
HCl添加量 [vol%]	1	3	5	10	15
pH	3.34	1.33	1.06	0.72	0.40

[0053] (実験2)

均一な状態となるように良く攪拌した上述の研磨剤廃棄物スラリー500 mLを容量2 Lのガラス・ビーカーに採取し、スターラーを用いてよく攪拌した(攪拌回転数: 300 rpm)。ここに濃度35%の濃HClをpH=1.33なるまで添加し実施例1と同条件のスラリーを得た。

[0054] pH調整後、10分間攪拌を続けた後、20分間静置した結果、研磨剤が沈降した沈降相と透明度の高い上澄み相が明確に分かれたため、チューブポンプを用いて上澄み相を除去した。この後、トータルの容量が500 mLとなるように純水を添加し、再度20分間の沈降処理を2回繰り返し、最後に同様に清澄相を除去、沈降相を回収し、これを温度105℃、大気雰囲気 conditionsで12時間乾燥した。この結果得られた乾燥回収物の組成分析を蛍光X線分析装置: XRF(株式会社リガク製 SuperMini)を用いて実施した。これらの分析結果を試験原料のそれと合わせて表2に示した。

[0055] 表2には、今回の試験対象となる研磨剤(使用前のもの)の組成データも記載した。

[0056]

[表2]

		実施例1		
		試験原料	リサイクル品	ヴァージン品
化学組成 [wt%]	CeO ₂	68.70	93.20	99.60
	La ₂ O ₃	N.D.	N.D.	N.D.
	Pr ₆ O ₁₁	N.D.	N.D.	N.D.
	Nd ₂ O ₃	N.D.	N.D.	N.D.
	TREO	68.70	93.20	99.60
	F	N.D.	N.D.	N.D.
	SiO ₂	17.70	2.14	0.11
	Al ₂ O ₃	5.49	0.27	0.07
	ZrO ₂	0.36	0.78	0.04
	SO ₃	0.13	0.05	0.06
	Fe ₂ O ₃	N.D.	N.D.	N.D.
	CaO	0.86	0.06	0.05
	ZnO	N.D.	N.D.	N.D.
	K ₂ O	0.13	0.05	N.D.
	P ₂ O ₅	2.10	3.12	N.D.
	Cl	0.10	0.36	0.08
	SrO	0.15	N.D.	N.D.
	SnO ₂	N.D.	N.D.	N.D.
	MgO	N.D.	N.D.	N.D.

[0057] 今回の処理により、研磨剤の主成分であるCeO₂の含有量は試験原料（使用済みスラリー）の68.7%から、リサイクル品の93.2%へと大幅に向上した。また回収固形物中のCeO₂含有量と、回収された固形物量からCeO₂回収率は94.5%と算出され、原料（使用済みスラリー）に含まれるCeO₂成分の大部分が回収されたことがわかった。

[0058] また、前述のチューブポンプを用いて除去した上澄み部分を中和、固形物の沈降回収を行った結果、その主成分は、SiO₂: 48.1wt%及びAl₂O₃: 14.0wt%であった。これから、ガラス研磨工程にて発生した成分が効率良く除去されていることが確認できた。

[0059] 2. 酸化セリウム及び酸化ランタンを主な成分とする研磨剤廃棄物のリサイクル

酸化セリウム及び酸化ランタンを主な成分とするガラス研磨工程から排出される研磨剤廃棄物スラリーを原料とした。このスラリー固形物含有量（パルプ濃度）は434.5g/Lであった。

[0060] （実施例4～9、及び比較例3～6）

均一な状態となるように良く攪拌した上述の研磨剤廃棄物スラリー500

mL を容量 2 L のガラス・ビーカーに採取し、スターラーを用いてよく攪拌した（攪拌回転数：300 rpm）。ここに、濃度 35% の濃 HCl を表 3 に示す各条件の pH となるまで添加した。HCl 添加後も攪拌を 10 分間継続した後に攪拌を停止し、20 分間自然沈降させた。実施例 1 と同様に、上澄み層をチューブポンプを用いて除去、沈降相の純水洗浄を行い、得られた固形物の濃縮スラリーをろ過し、大気雰囲気 105℃ の条件にて乾燥を行った。

[0061] （実施例 10～15、及び比較例 7～10）

実験 1 に示した方法・条件にて各 pH 水準に調整したスラリーを、遠心分離機用の容器（遠沈管）に投入し、遠心分離機（BECKMAN 製 J2-21）で回転数設定値：4000 rpm で 1 分間の遠心沈降処理を行った。遠心沈降処理による上澄み相を除去し、温度 105℃、大気雰囲気条件にて 12 時間の乾燥を行った。

[0062] 以上の実験の各試験条件における XRF 組成分析データを、試験原料スラリーをそのまま乾燥したサンプルと合わせて表 3 に示す。

[0063]

[表3]

処理条件		研磨材主成分						不要成分					(Si+Al+Ca) /(TiO ₂ +F)	(Si+Al+Ca) (変化率)
		TiO ₂ (Ce+La+Pr+Nd)	CeO ₂	La ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	F	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO				
酸処理後 自然沈降	pH調整なし	比較例3	90.00	56.80	29.50	3.70	N.D.	3.71	2.45	0.39	0.53	3.37	27.8	-
	pH0.5	実施例4	90.58	58.50	28.70	3.38	N.D.	4.36	2.37	0.11	0.19	2.68	35.5	1.28
	pH1	実施例5	90.48	58.00	28.40	4.08	N.D.	5.18	2.03	0.11	0.19	2.33	41.0	1.47
	pH1.5	実施例6	90.14	58.20	28.40	3.54	N.D.	5.49	2.11	0.11	0.19	2.40	39.8	1.43
	pH2	実施例7	90.47	58.40	28.30	3.77	N.D.	5.08	2.15	0.15	0.23	2.53	37.8	1.36
	pH2.5	実施例8	90.82	58.90	28.70	3.22	N.D.	4.77	2.12	0.17	0.20	2.49	38.4	1.38
	pH3	実施例9	89.70	57.20	28.90	3.60	N.D.	5.69	2.14	0.21	0.22	2.57	37.1	1.33
	pH7.5	比較例4	89.86	56.40	29.60	3.86	N.D.	4.43	2.31	0.39	0.48	3.19	29.6	1.06
	pH9.4	比較例5	90.34	56.70	30.20	3.44	N.D.	3.62	2.35	0.39	0.55	3.29	28.6	1.03
	pH12	比較例6	89.18	56.90	28.70	3.58	N.D.	4.96	2.22	0.37	0.50	3.08	30.5	1.10
酸処理後 遠心沈降	pH調整なし	比較例7	90.00	56.80	29.50	3.70	N.D.	3.71	2.45	0.39	0.53	3.37	27.8	-
	pH0.5遠心	実施例10	90.15	57.00	29.00	4.15	N.D.	4.54	2.23	0.11	0.20	2.54	37.3	1.34
	pH1遠心	実施例11	90.13	57.80	28.60	3.73	N.D.	5.43	1.92	0.12	0.21	2.25	42.5	1.53
	pH1.5遠心	実施例12	90.07	57.00	29.50	3.57	N.D.	5.74	1.87	0.11	0.20	2.17	44.1	1.59
	pH2遠心	実施例13	91.14	57.50	29.70	3.47	0.47	4.72	1.87	0.16	0.19	2.23	43.1	1.55
	pH2.5遠心	実施例14	90.33	57.50	29.30	3.53	N.D.	5.39	2.05	0.17	0.20	2.42	39.6	1.42
	pH3遠心	実施例15	89.52	56.40	29.30	3.82	N.D.	6.12	2.10	0.26	0.24	2.60	36.9	1.33
	pH7.5遠心	比較例8	90.14	56.10	30.40	3.64	N.D.	4.40	2.03	0.34	0.48	2.85	33.2	1.20
	pH9.4遠心	比較例9	90.50	56.40	30.50	3.60	N.D.	4.12	2.06	0.35	0.50	2.92	32.4	1.17
	pH12遠心	比較例10	88.53	56.30	28.70	3.53	N.D.	5.51	2.12	0.36	0.52	2.99	31.4	1.13

[0064] 表3のXRF分析結果は、代表的な成分として、一般的な研磨剤の主成分（ CeO_2 、 La_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 、F）と、ガラス研磨に伴いガラスからCMP（Chemical Mechanical Polishing：化学機械研磨）作用により、研磨・剥離され研磨剤に付着すると考えられる成分（ SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO ）、つまり要除去成分とを抜粋している。使用済みの研磨剤スラリーのリサイクル処理効果の指標として、研磨剤主成分と要除去成分の比を算出し表3に合わせて示したが、例えば本サンプルについて言えば、この値が処理前の値27.8に対して、35以上を示す条件を好適なりサイクル処理条件としてpH管理範囲に設定することができる。さらに、原料の研磨剤廃棄物によるバラツキを考慮して、未処理品の値に対する変化率をとると、変化率1.25以上に向上させることがリサイクル条件として好適であることがわかる。つまり、HCl添加によりpHを0.5以上3.0以下とすることで、高いリサイクル処理効果が得られることとなる。さらに遠沈沈降処理を行うことで、自然沈降処理と比較して効率よく同等以上の値にすることができる。pH範囲が適性条件範囲外である場合には、ガラス研磨により研磨剤粒子に付着する不要成分の除去効率が低く、リサイクル品を用いた場合に十分なガラス研磨性能が得られないこととなる。

[0065] （実施例16）

実施例7で作製したリサイクル研磨剤について、粒度分布及びガラス研磨性能評価を行った。

[0066] 粒度分布の測定は以下の通りである。測定装置（堀場製作所製粒子径分布測定装置 Partica LA-950V2）を用い、超音波分散（出力30W）を行いながら、測定に好適なスラリー濃度に希釈し分析を行った。測定結果として、累積頻度10%、50%、90%の各代表径を表4に、粒度分布のグラフを使用前の研磨剤（ヴァージン品）を用いた評価結果と合わせて、図1に示した。

[0067] ガラス研磨性能評価方法は以下の通りである。研磨装置はオスカー式研磨

装置で、研磨対象として石英ガラス基板を用い、1枚あたり2時間の研磨を6枚の基板について連続で実施した。評価項目は、1枚あたりの研磨量、これに基づいて算出した研磨レート（速度）、及び研磨面の仕上がり状態として、外観（研磨傷、ムラなどがないか）である。

[0068] 使用前の研磨剤（ヴァージン品）を用いた評価結果と合わせて、表4にデータを記載する。

[0069] [表4]

サンプル	代表径 [μm]		
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
リサイクル品	0.85	2.55	5.02
ヴァージン品	0.88	2.49	4.87
原料(使用済みスラリー)	2.18	4.13	7.03

[0070] リサイクル品の各代表径はヴァージン品の値と比較して±4%以内とほぼヴァージン品と同等レベルの値となり、図1のグラフ上からも分布がほぼ一致する結果となることが確認できた。使用済みスラリーについては、ヴァージン品、リサイクル品と比較して、粗粒側に分布があることがわかる。本実施例に示す方法、条件での処理を行うことで、不要成分の混入により大幅に変化していた粒度分布が、表3に示したように、成分分析結果において不要成分が除去され、ヴァージン品に近い値が得られ、これによって、粒度分布もヴァージン品に近い結果が得られる効果となって現れている。

[0071] 3. 評価試験

(1) 研磨評価

実施例7で得られたリサイクル品及びヴァージン品研磨剤を使用して、ガラス研磨性能評価を実施した。研磨を行ったガラスは光学用途の球面状の石英系ガラスで、研磨装置は研磨対象に対して特別に作製したオスカー式研磨装置を用いて研磨を実施した。レンズ1枚あたり2時間の研磨を合計6枚について行い、各ガラスにおける研磨量と研磨終了後の表面状態つまり研磨傷や、研磨ムラ肌やけなどの発生についての評価を実施した。表5にこの結果をまとめた。

[0072]

[表5]

項目	リサイクル処理品 (実施例7, pH=2)	ヴァージン品	
		(平均値)	(使用終了時)
研磨レート ($\mu\text{m}/\text{min.}$)	1.47	1.50	1.33
仕上がり	なし	なし	-
研磨傷	なし	なし	-
外観(研磨ムラ、肌やけなどがない)	良好	良好	-

[0073] ヴァージン品を使用した場合、試験開始時の研磨レート： $1.50 \mu\text{m}/\text{min.}$ に対して、試験終了時にはその89% ($1.33 \mu\text{m}/\text{min.}$)にまで研磨レートが低下していた。これに対して、リサイクル品の研磨レートは、ヴァージン品に対して98%とほぼ同等の値が得られ、研磨ガラスの表面状態についても差が見られず、ヴァージン品同等に使用できるものを得ることができた。

[0074] (実施例17) 加熱処理の評価

実施例7にて用いた、酸化セリウム及び酸化ランタンを主な成分とするガラス研磨工程から排出される使用済みスラリーと同銘柄だが、異なるロットのサンプルを原料として以下に示す処理試験を行った。

[0075] 均一な状態となるように良く攪拌した上述の試験原料スラリー500mLを容量2Lのガラス・ビーカーに採取し、スターラーを用いてよく攪拌した(攪拌回転数： 300rpm)。ここに濃度35%の濃HClをpH=1.5となるまで添加した。HCl添加後にスラリーを所定の温度(80又は90℃)まで加熱した後、その温度でも攪拌を10分間継続した後に攪拌を停止し、20分間自然沈降させた。実験2と同様に、上澄み層をチューブポンプを用いて除去、沈降相の純水洗浄を行い、得られた固形物の濃縮スラリーをろ過し、大気雰囲気105℃の条件にて乾燥を行った。原料及び80℃、90℃で処理したサンプルの組成分析データを表6に粒度分布データを表7に示す。

[0076]

[表6]

処理条件	研磨材主成分					不要成分					変化率		
	TREO + F		CeO2	La2O3	Pr6O11	Nd2O3	F	SiO2	Al2O3	CaO		(Si+Al+Ca)	(TERO+F) /(Si+Al+Ca)
原料(スラリーのまま乾燥)		90.24	55.40	27.30	3.30	0.39	3.85	3.93	0.39	0.53	4.85	18.6	-
	80℃	93.75	57.00	27.20	3.48	N/D	6.07	2.11	0.14	0.19	2.44	38.4	2.1
90℃	95.16	58.10	27.50	3.65	N/D	5.91	2.22	0.11	0.18	2.51	37.9	2.0	

[0077] [表7]

サンプル	代表径 [μm]		
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
(実施例7)	0.85	2.55	5.02
80℃	0.79	2.21	4.91
90℃	0.74	2.16	4.87
原料(使用済みスラリー)	2.18	4.13	7.03

[0078] (T R E O + F) / (S i + A l + C a) の変化率の値を比較すると、実施例7の各データと比較しても高い値が得られており、不要成分の除去効果は高くなっていることがわかる。ただし、表7に示したように、粒度分布を比較すると、処理温度を上昇させるに従い、代表径が小さくなり、粒度分布が微粒側にシフトしていることがわかる。これは、温度を上げた処理により研磨剤粒子表面の溶解効果が進行した結果と想定される。これは、研磨効果にも影響を与えることが予想され、かつ処理温度を上げるために必要なエネルギーを考えると、100℃以下の温度で実施することが望ましいと考えられる。

[0079] (実施例18) 他の酸による処理

実施例4にて用いた、酸化セリウム及び酸化ランタンを主な成分とするガラス研磨工程から排出される使用済みスラリーを原料として以下に示す処理試験を行った。

[0080] 均一な状態となるように良く攪拌した上述の試験原料スラリー500mLを容量2Lのガラス・ビーカーに採取し、スターラーを用いてよく攪拌した(攪拌回転数: 300rpm)。ここに濃度98%の濃H₂SO₄をpH=1.5となるまで添加した。H₂SO₄添加後にスラリーを常温(約25℃)のまま攪拌を10分間継続した後に攪拌を停止し、20分間自然沈降させた。実験2と同様に、上澄み層をチューブポンプを用いて除去、沈降相の純水洗浄を行い、得られた固形物の濃縮スラリーをろ過し、大気雰囲気105℃の条件にて乾燥を行った。得られたサンプルの組成分析結果を表8に示す。

[0081]

[表8]

処理条件	研磨材主成分						不要成分					
	TREO + F	CeO2	La2O3	Pr6O11	Nd2O3	F	SiO2	Al2O3	CaO	(Si+Al+Ca)	(TERO+F) /(Si+Al+Ca)	変化率
原料(スラリーのまま乾燥)	90.24	55.40	27.30	3.30	0.39	3.85	3.93	0.39	0.53	4.85	18.6	-
実施例18	92.96	59.50	25.40	3.44	N.D	4.62	2.47	0.10	0.22	2.80	33.2	1.8

[0082] 本実施例においても、その他の実施例と同様に不要成分除去効果が得られた。ただし、本実施例では酸処理時に液粘度が上がることや、硫酸起因の硫黄分の除去が困難であり、本実施例では酸処理後に純水を用いてスラリー量

が500mlとなるまでリパルプ洗浄を3回繰り返したが、原料では不検出の硫黄分が0.8%残留するなど、洗浄が比較的困難であるという問題点を有する。

[0083] (実施例19)

本実施例は、スクリュードカンターを用いた処理の一例を示すものである。試験の対象とした研磨材の使用前（ヴァージン品）、およびガラス研磨工程にて使用後の研磨材（使用済み品）のXRF組成分析結果を表9に示す。

[0084] [表9]

	TREO	CeO ₂	La ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₀	Nd ₂ O ₃	F	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO	ZnO
ヴァージン品	95.2	61.7	29.7	3.81	N.D.	3.68	0.13	0.11	N.D.	N.D.
使用済み品	80.9	53.8	24.9	2.26	N.D.	N.D.	11.6	1.53	4.85	0.23

[wt%]

[0085] 上記の使用済み研磨材を乾燥重量としての濃度が10wt%となるように水と混合してスラリーの状態としたうえで10分間の攪拌を行った。攪拌した状態のまま、濃度17.5%のHClを添加し、スラリーpHが1.3となるように調整を行った。

巴工業株式会社製スクリュードカンタPTMO15を、遠心力：1500G、主動機とスクリュードコンベアの回転数差速：10rpmの条件で運転し、ここに上記の使用済み研磨材スラリーを6.0l/分のスピードで供給した。スクリュードカンタ出口にて、固形物が濃縮された脱水ケーキと廃液のそれぞれを回収した。脱水ケーキは、空気雰囲気下、100℃の温度で10時間の乾燥処理を行い、得られた乾燥品のXRF分析を行った。

また、回収された乾燥ケーキは乾燥重量としての濃度が10wt%となるように水と混合しスラリーの状態とし、上記のHCl処理からスクリュードカンタによる処理までを繰り返した。繰り返し回数は、計3回まで行った。各処理回数別の回収乾燥ケーキのXRF分析結果を表10に示す。

[0086] [表10]

処理回数	TREO	CeO ₂	La ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₀	Nd ₂ O ₃	F	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO	ZnO
1回	85.3	52.5	29.2	3.04	0.52	N.D.	12.5	0.23	0.50	N.D.
2回	85.1	53.4	28.5	2.73	0.45	2.16	10.8	0.23	0.38	N.D.
3回	88.9	57.8	28.0	2.59	0.47	1.78	8.0	0.17	N.D.	N.D.

[wt%]

[0087] スクリューデカンターによる繰り返し処理で不純物除去効果が上がり、リサイクルの効果が得られていることがわかる。繰り返し処理により、研磨材の有効成分であるＴＲＥＯとフッ素の総量は、一定の増加傾向にある。

産業上の利用可能性

[0088] 本発明によれば、研磨剤廃棄物から簡便な方法で、珪素成分やアルミニウム成分の除去率が高く、使用前の新品の研磨剤と同等の研磨性能を有する研磨剤がリサイクルできるので、経済的観点や環境保護の観点からも、産業上有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 使用済み酸化セリウム系ガラス研磨剤から研磨剤をリサイクルする方法であって、使用済み酸化セリウム系ガラス研磨剤のスラリーのpHを0.5～3.0の範囲に調整する工程を含む研磨剤リサイクル方法。
- [請求項2] pH調整のための薬剤として、塩酸又は硫酸を用いる請求項1に記載の研磨剤リサイクル方法。
- [請求項3] 使用済み酸化セリウム系ガラス研磨剤のスラリーのpH調整温度が100℃以下である、請求項1又は2に記載の研磨剤リサイクル方法。
- [請求項4] 使用済み酸化セリウム系ガラス研磨剤を水中に分散させてスラリーを得る工程、スラリーのpHを0.5～3.0の範囲に調整する工程、スラリーから研磨剤を回収する工程を含む請求項1～3のいずれか1項に記載の研磨剤リサイクル方法。
- [請求項5] スラリーから研磨剤を回収する工程が、沈降した研磨剤粒子を主成分とする層を分別回収するために、沈降状態を保持したまま上澄み相を除去する請求項1～4のいずれか1項に記載の研磨剤リサイクル方法。