

鉛製錬工程を利用したブラウン管鉛ガラスカレットの資源化処理プロセスに関する研究

東北大多元研 柴田悦郎

概要

国内で排出される廃ブラウン管式テレビのファンネルガラス(鉛含有ガラス)カレットのほぼ全量が海外へブラウン管ガラス原料として輸出されている。したがって、海外の工場閉鎖に伴う輸出の停止により、国内での鉛ガラスカレットの処理が必要不可欠となり、その資源化処理の重要性が増す可能性がある。国内では、ブラウン管ガラスへの再資源化が出来ないため、現状では一部の鉛ガラスカレットが鉛溶鉱炉での鉛原料として再資源化されている。しかし、ガラス中にはシリカが多量に含まれていることなどもあり、鉛溶鉱炉で再資源化量は、現在でも限界に近い状態と考えられる。

研究目的

本研究では既存の鉛製錬プロセスを利用することで、効率的かつ環境負荷の少ない資源化プロセスを提案する。本プロセスでは、家電リサイクル工場から回収されるフッ素からフッ酸を得て、ガラスカレットを溶解、一部既存の鉛電解精製工程で鉛を回収、電解精製に導入できない溶液は既存の電解槽を用いた電解採取による鉛の回収、その他、溶液から選択的に鉛を沈殿回収して鉛溶鉱炉原料として鉛を回収する。残渣として残るシリカ分は化学製品等として回収することも考えられる。

今回は、このプロセスの実現に向け、まずは鉛ガラスカレットの溶解率ならびに鉛は鉛の効率的回収、鉛電解採取に関する基礎的研究を行った。

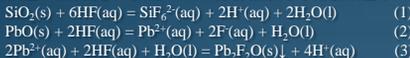
実験方法(溶解実験)

ブラウン管(CRT)ガラスカレット粉砕物サンプルを実験に用いた。粒度分布は、D10=29.8 μ m、D50=136.3 μ m、D90=257.2 μ mである。表1に示すガラス粉末0.5~10gを200mlテフロンビーカーに入れ、徐々にHF溶液(5~47mass%)100mlを加えた後、テフロン製時計で覆った。マグネットホットスターターで30℃または60℃に保持しながら、500rpmで攪拌した。その後、10分から24時間保持した。硫酸添加による硫酸鉛の回収実験では、1mol/l及び5mol/lのH₂SO₄溶液を10vol%になるように添加した。HF溶液からのアルカリフルオロケイ酸の回収実験では、5mol/lのNaOH溶液を10ml添加した。採取したスラリーサンプルをメンブランフィルターでろし、ろ液をICP分析(Pb, Sr, Ba, Al, Ca, Zr, Na, K, Si)に供与した。ろ過残渣は、XRD分析及びWDXIによる元素定量分析を行った。

実験結果(溶解実験)

(HF濃度の影響)

図2に各HF溶液濃度(5, 10, 47mass%)でのPb溶解率の時間変化を示す。ガラスカレット量は5g、溶解温度は30℃である。47mass% HFではガラスカレット中のPbがPb₂F₆ならびにBaPbO₃として析出して未溶解残渣へと分配される(図3 XRD分析結果)。未溶解残渣中にPbOは検出されずSiの溶解率が約95%であることから、一度溶解したPbが再析出していると考えられる。



5mass%ならびに10mass% HF溶液では溶解速度が低下し、10mass% HFの場合は24時間で溶解率は69%、5mass% HFでは全量が溶解している。5mass% HFの場合はPbがフッ化物として析出沈殿せずに溶解したと考えられる。一方でBaは5mass% HFの場合も溶液中に溶解せずに未溶解残渣に析出し、Pbと分離されていた。Siの溶解率は、5mass% HFの場合でも24時間で約91%と高かった。これより、低濃度HF溶液(5mass%)でガラスカレットを溶解することによりPb全量を溶液中に溶解できることがわかる。

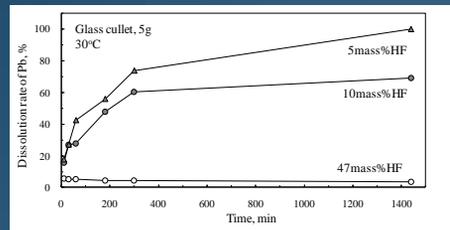


図2 Pb溶解率の時間変化 (HF濃度の影響)

(HF溶液からの硫酸鉛とアルカリフルオロケイ酸の回収)

CRTガラスカレット(5g)中のPbは5mass% HF溶液100mlを用いた場合、フッ化物等で析出沈殿せずにほぼ全量が溶液中に溶解することが確認された。そこで、CRTガラス中の鉛を硫酸鉛として回収する一連のフローに関する実験を行った。硫酸鉛として回収できれば、鉛溶鉱炉用の原料として受け入れやすいと考えられる。また、HF溶液中に溶解したSiの回収に関しては、硫酸鉛回収後の溶液にNaOH溶液の添加することによりHF溶液からのアルカリフルオロケイ酸の回収を行った。



CRTガラスのHF溶解ろ液へのH₂SO₄添加によりPb全量が硫酸鉛として析出沈殿した。硫酸鉛を回収した後のろ液中にはSiが溶解しており、ガラス中のSiに対してその溶解率は52.5%である。ろ液にNaOH溶液を添加するとアルカリフルオロケイ酸が析出し、硫酸鉛を回収したろ液からのSiの析出回収率は99.3%であった。溶液添加によるPb回収率のXRD分析結果(図5)を見るとPbSO₄の明確なピークが確認された。NaOH溶液添加によるSiの回収沈殿(図6)を見ると、Na₂SiF₆の明確なピークが確認されており、添加したNaOHとケイフッ酸が反応することによりアルカリフルオロケイ酸が析出回収されていることがわかる。

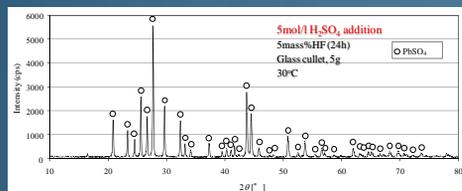


図5 H₂SO₄溶液添加による硫酸鉛沈殿のXRD分析結果

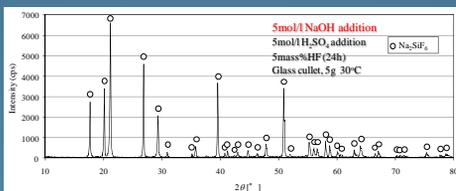


図6 NaOH溶液添加によるアルカリフルオロケイ酸沈殿のXRD分析結果

(鉛電解液の電位-電流曲線)

CRTガラスカレット(5g)を5mass% HF溶液100mlを用いて溶解した場合、ほぼ全量のPbが溶液中に溶解する。

表3にこの条件より想定した電解液組成と電解条件、図7に極曲線を示す。(カソード電極電位-0.5V (vs Ag/AgCl) 以下でPbの電解析出反応が進行)

上記実験結果より、HF溶液処理によるCRTガラスカレットの鉛製錬原料化に関して図8に示すようなプロセスフローが想定される。

表3 電解条件 (電位-電流曲線)

Electrolyte Solution	
Working electrode (WE)	PbSiF ₆ 0.00674 g/ml (Pb: 0.004 g/ml)
Counter electrode (CE)	H ₂ SiF ₆ 0.07 g/ml
Volume	pH: 1.32 Volume: 250 ml
Electric potential	-1 ~ 1.8 V (vs Ag/AgCl)
Temperature	25 °C
Distance between electrodes	11.6 cm
Working electrode (WE)	0.882 cm ² (Pt plate)
Counter electrode (CE)	0.882 cm ² (Pt plate)
Scanning speed	0.1 V/sec

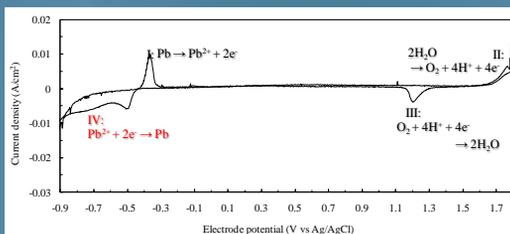


図7 H₂SiF₆電解液の電位-電流曲線

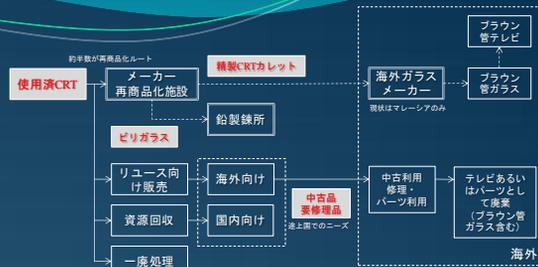


図9 使用済みブラウン管式テレビの処理フローの概略

表1 CRTガラスカレットの化学組成(mass%)

SiO ₂	PbO	SrO	BaO	Al ₂ O ₃	CaO	ZrO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
58.5	8.45	4.45	5.69	2.44	1.37	1.05	6.98	7.48

表2 各残渣のWDXIによる化学組成分析結果 (上mass%, 下mol%)

Residue	O	Si	F	Ca	Ba	Pb	Sr	Na	Al	K
HF solution	2.62	3.87	38.31	2.13	14.33	4.96	12.54	1.07	5.75	14.44
H ₂ SO ₄ addition	5.03	4.18	61.68	1.65	3.24	0.75	4.42	1.80	6.59	11.08
NaOH addition	23.65	0.03	0.55	0.14	6.11	51.14	5.68	0.10	0.04	0.48
	65.26	0.04	1.28	0.15	1.98	10.92	2.87	0.19	0.06	0.54
HF solution	4.46	9.31	48.15	-	-	-	-	38.09	-	-
	5.80	6.90	52.78	-	-	-	-	34.51	-	-

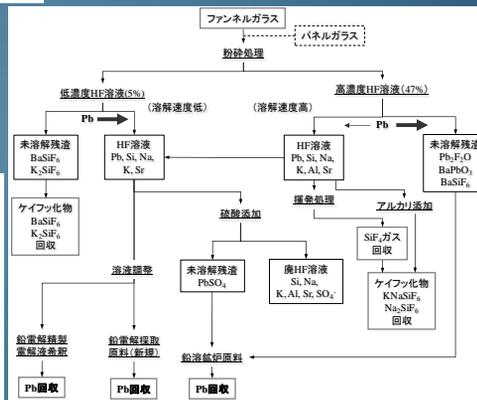


図8 鉛製錬プロセスを利用したHF溶液によるCRTガラスからのPb回収フローの提案