

平成 26 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

乾式試金法を基にして鉛ガラスを媒介とした廃棄物からの
各種金属の回収方法
(3K123019)

平成 27 年 3 月

地方独立行政法人 北海道立総合研究機構 稲野浩行

補助事業名	環境研究総合推進費補助金研究事業（平成 24 年度～平成 26 年度）
所管	環境省
国庫補助金	26,431,000 円
研究課題名	乾式試金法を基にして鉛ガラスを媒介とした廃棄物からの各種金属の回収方法
研究期間	平成 24 年 6 月 8 日～平成 27 年 3 月 31 日
研究代表者名	稲野浩行（地方独立行政法人 北海道立総合研究機構）
研究分担者	多田達実（地方独立行政法人 北海道立総合研究機構） 富田恵一（地方独立行政法人 北海道立総合研究機構） 広吉直樹（北海道大学大学院）

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要	1
1. 研究目的	1
2. 研究方法	1
3. 結果と考察	2
4. まとめ	8
5. 環境政策への貢献	8
6. 研究成果の実現可能性	9
7. 結論	9
総合研究報告書（本文）	10
1. 研究背景と目的	11
2. 研究の方法と目標	20
3. 対象廃棄物の調査	26
4. 基本現象の把握	36
5. 溶出試験	58
6. 実廃棄物（プリント基板）による金属回収試験	68
7. 実用化へ向けた検討	82
8. 結論	85
9. 研究発表	86
※「国民との科学・技術対話」の実施	87
10. 研究概要図	88
11. 英文概要	89

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

研究課題名：乾式試金法を基にして鉛ガラスを媒介とした廃棄物からの各種金属の回収方法

研究番号：3K123019

国庫補助金清算所要額：26,431,000 円

研究期間：平成 24 年 6 月 8 日～平成 27 年 3 月 31 日

研究代表者名：稲野浩行（地方独立行政法人 北海道立総合研究機構）

研究分担者：多田達実、富田恵一（地方独立行政法人 北海道立総合研究機構）、
広吉直樹（北海道大学大学院）

1. 研究目的

2015 年の世界的なブラウン管製造終了に向け、国内で現在も年間 200 万台回収されているテレビのブラウン管ガラスのリサイクルを円滑に行うために他の有価金属を同時に回収するプロセスを開発する。鉛を含むブラウン管ガラスから鉛を資源として回収し、他の廃棄物からは金、銀、銅、ニッケルなどの有価金属を回収する。有価金属を含有させ鉛の価値を高めることで、ブラウン管リサイクルのコスト負担を軽減する。資源確保と廃棄物の削減を行うことで、循環型社会の形成に寄与することを目的とする。

2. 研究方法

本研究では、まず基礎試験として、模擬ガラスに各金属試薬を混合し溶融した時の金属相、ガラス相、気相への、各金属の分配挙動を確認する。温度、酸化還元雰囲気、組成、塩基度などのパラメーターについて検討し、なるべく多くが金属相へ分配されるような条件を見いだす。その上で、実際のブラウン管ガラスに金属試薬混合し溶融し、最終的にブラウン管ガラスにプリント基板などを混合し還元溶融することで、金属を分離回収するプロセスを構築する。そして残りのガラス部分は、土木資材などにリサイクルできるように重金属の溶出を低減する技術を開発する。

2.1. 対象廃棄物の調査

有価金属を含む廃棄物、自動車のシュレッダーダスト(ASR)、液晶パネル(LCD)、電気電子製品のプリント基板(PCB)について、文献および実際の廃棄物を調査し、対象とする廃棄物の絞り込みを行った。

また、テレビを実際に解体し、ブラウン管の構成について調べるとともに、回収されたブラウン管ガラスカレットの成分分析を行った。

2.2. 基本現象の把握

ファンネルガラスと同等の Pb 分離性を示す模擬ブラウン管ファンネルガラス（以降、模擬ガラスと記す）を用いて、鉛ガラスからの鉛分離の基礎試験を行った。その模擬ガラスを使い、熱分析試験、還元剤の検討、温度別溶融試験およびその X 線 CT 装置による断層観察などを行い、鉛ガラスからの還元溶融による鉛分離のメカニズムを検討した。

ブラウン管ファンネルガラスに金属含有廃棄物を加えて、どの金属がどの位回収できるかを把握するために、模擬ガラスに金属試薬を加え、模擬ガラスでの金属添加還元溶融/塩化揮発ハイブリッド試験を行った。

添加した金属が、金属として沈殿金属に取り込まれるか、酸化物としてガラス残渣に分配されるか、については、化学熱力学計算を行い、理論的な検証を行った。

2.3. 溶出試験

鉛ガラスの還元溶融処理はケイ酸塩ガラスネットワーク中の PbO を金属鉛 Pb に還元し、凝集・沈殿させることでガラス産物と金属産物を分離するものだが、実際のプロセスでは未反応の PbO や沈殿しきれなかった Pb がガラス産物中に残存する。ここでは、ガラス産物からの Pb 溶出について検討した。

ファンネルガラス単独の場合と、他の廃棄物を加えた場合では、鉛の溶出特性が変化する可能性がある。廃電子基板中に最も多く含まれる金属は Cu なので、ここではガラス産物からの Pb 溶出に及ぼす Cu 量の影響について検討した。Cu 添加量の増大に伴ってガラス産物からの Pb 溶出量が増加するメカニズムについて考察する。

2.4. 実試料による試験

実ブラウン管ファンネルガラス粉末（FG 粉末と略）と、実プリント基板粉碎物（PCB）の組み合わせで、実用化をめざした還元溶融試験を行った。

まず、実試料での溶融条件を決め、ここまでで得られた最適な条件での溶融による残渣ガラス、金属、排気管について詳細な評価を行った。沈殿金属は硝酸および王水に溶解し、含有された金属量を ICP で評価し、回収率を算出した。

3. 結果と考察

3.1. 対象廃棄物の調査

廃棄物を調査し、表 1 のようにまとめ、対象廃棄物として、ASR は除外し、LCD と PCB に絞り込んだ。

表 1 各種金属含有廃棄物の評価結果

廃棄物	含有金属	その他
自動車のシュレッダーダスト (ASR)	粒径 2mm 以下の分画で、銅 Cu 0.05mass%程度	粒径 2mm 以下の分画の可燃分 4 割
液晶パネル (LCD)	インジウム In_2O_3 薄膜として微量	基板ガラスは無アルカリガラス、熔融温度高い
プリント基板 (PCB)	銅 Cu、ニッケル Ni、銀 Ag、レアメタル等を含む	可燃分 2 割 難燃剤として臭素 Br 含む

さらに PCB については、ICP で有価金属の定量分析を行った。

表 2 PCB 中の Au、Ag、Cu、Ni の ICP 定量結果

元素	主液原液濃度 (ppm)	残渣分解液濃度 (ppm)	濃度合計 (ppm)	PCB 中の濃度 (mass%)
Au	1.45	0.07	1.5	0.015
Ag	6.2	2.3	8.5	0.085
Cu	1640	8.5	1600	16
Ni	20	22	42	0.42

3.2. 基本現象の把握

3.2.1. 模擬ガラス組成の検討

実際のブラウン管ガラスは 10 成分程度の酸化物で構成されている。5 種類のガラスを熔融し、還元熔融試験を行い、ブラウン管ガラスに特性の似た $\text{SiO}_2\text{-PbO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 系の適正な組成を見いだした。

3.2.2. 模擬ガラスの評価と鉛分離条件検討

模擬ガラスを各種分析法で評価した後、模擬ガラスの熔融試験 (図 1)、窒素気流中での還元熔融試験、還元剤の検討、模擬ガラスによる熱分析試験、模擬ガラスの温度別熔融試験と X 線 CT 観察 (図 2) を行い、鉛ガラスから、還元熔融でどのように金属鉛が分離するのか現象を把握した。



図 1 還元熔融した模擬ガラスの切断面写真

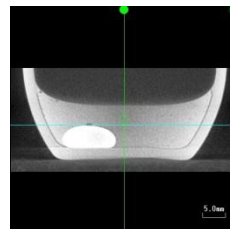


図 2 1200°C熔融試料の X 線 CT 像

3.2.3. 金属添加した模擬ガラスの還元溶融試験

模擬ガラス 20g、に還元剤、減粘剤を加え、金、銀、銅、ニッケル、インジウム各 0.2g を添加し、電気炉中 1200℃で還元溶融を行い、流し出した（図 4）。電子線微小部分分析法で元素分析を行ったところ、図 5 に示すように、金、銀、銅、ニッケルは、模擬ガラスから生成した鉛に多くが取り込まれ、回収することができたが、インジウムはガラス相に残った。



図 3 流し出したガラスと金属

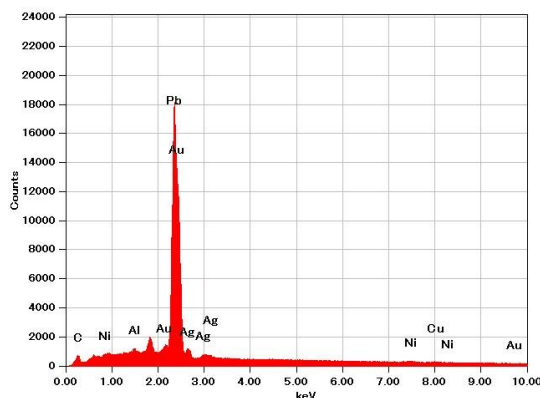


図 4 生成した鉛の電子線微小部分分析結果
金 Au、銀 Ag、銅 Cu、ニッケル Ni が検出された。

模擬ガラスに Au、Ag、Cu、Ni、In を加えて還元溶融を行った時の物質フローは図 5 のようになる。

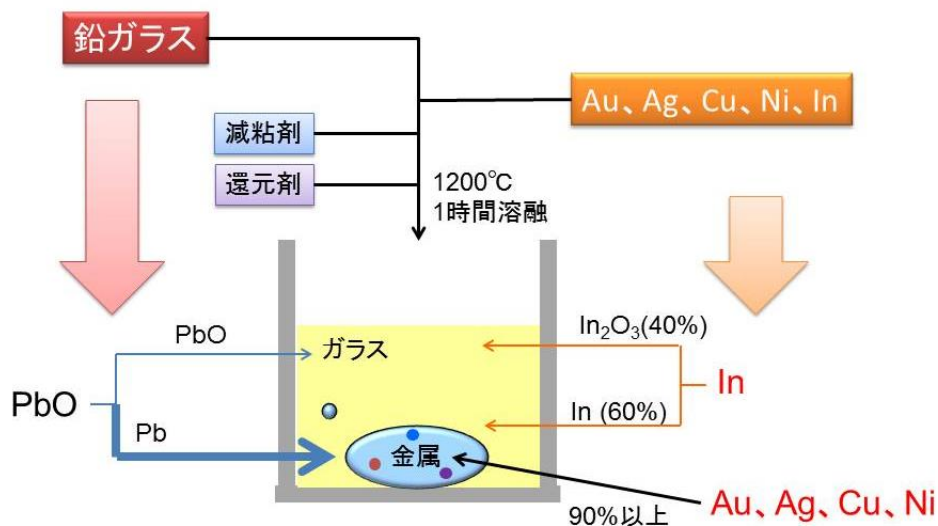


図 5 還元溶融時の各金属のフロー

3.2.4. 金属添加溶融ガラス残渣の塩化揮発試験

還元溶融ガラス残渣に塩化剤として塩化カルシウムを加え 1200℃で溶融したところ、ガラス中に残っていたインジウムは塩化物となりガラスから除去された。

実ファンネルガラスに金属を加えた場合も、インジウムは回収率が悪く、他の金属と混合して加えた場合は、他の金属の回収に悪影響を与え、全体的に回収率が低下することが判明した。

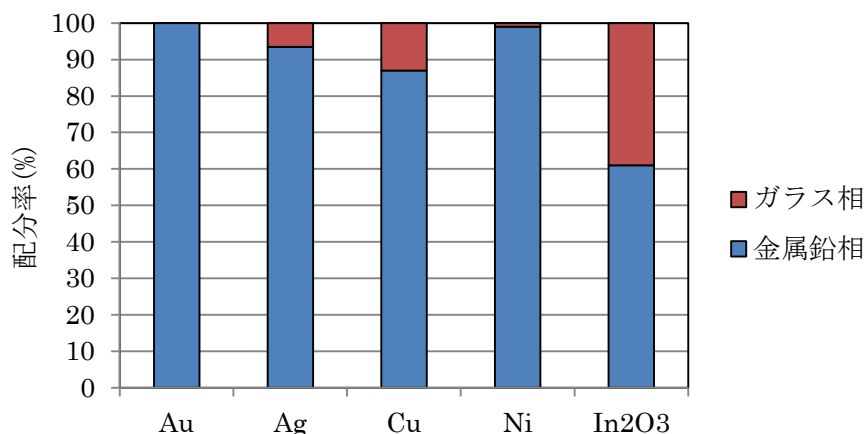


図6 各金属試料を個別に添加した場合の各金属試料の配分率

3.2.5. 化学熱力学の検討

化学熱力学のデータを使い、検討したところ、模擬ガラスとの還元溶融で鉛相に回収された金、銀、銅は、鉛よりも還元されやすく、ニッケルは鉛よりは酸化されやすいが、炭素を還元剤として還元できることがわかった。インジウムは炭素と同程度であり、還元で除去することが難しいことが判明した。

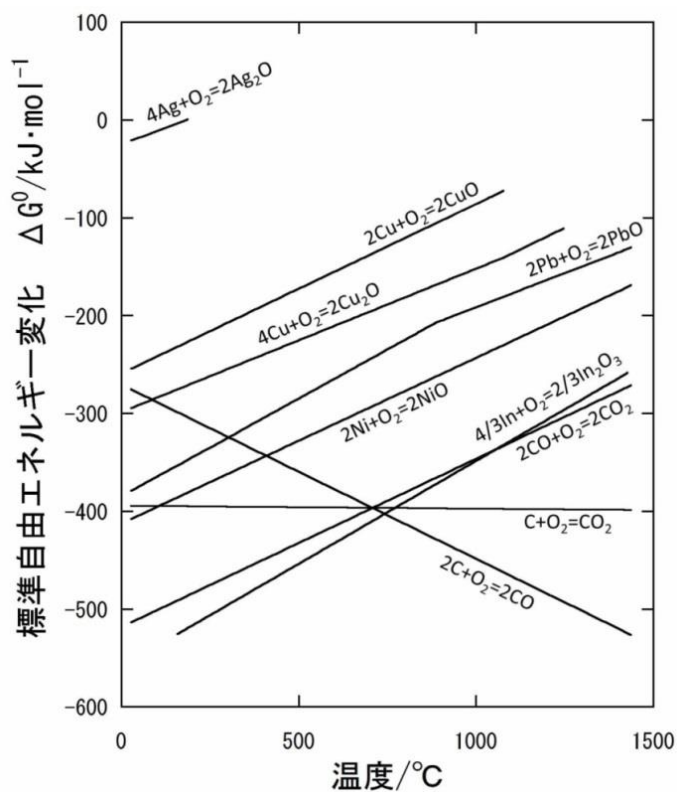


図7 各種金属の酸化還元反応のエリンガム図

3.3. 溶出試験

還元溶融時に添加する減粘剤が増えると、酸、水に対する Pb 溶出量が増加することがわかった。

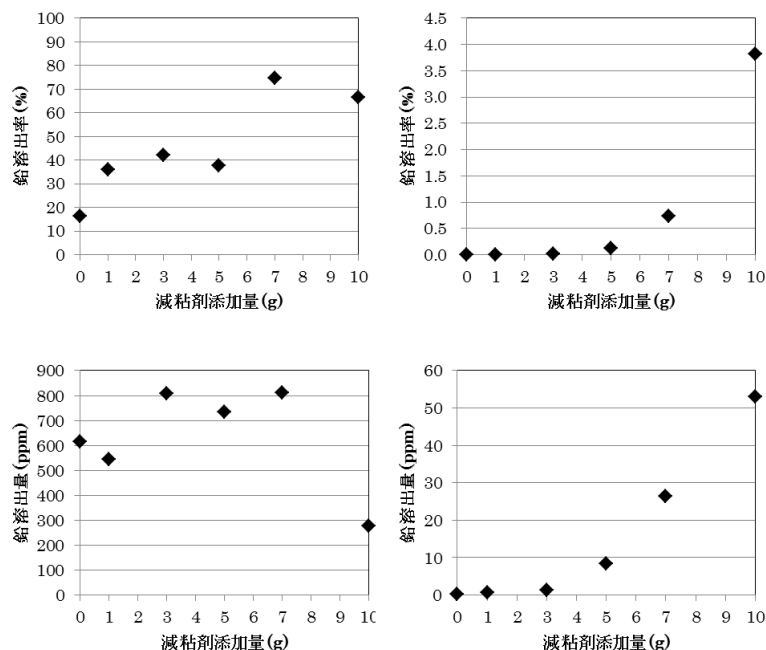


図8 ガラス産物の鉛溶出率と溶出量（左：酸溶出試験の結果，右：水溶出試験の結果）

図9に、ガラス産物からのPb溶出量に及ぼすCu添加量の影響を示す。ガラス産物からのPbの溶出にはCu添加量の影響が顕著に表れ、酸溶出試験，水溶出試験のいずれにおいてもCu添加量の増加に伴ってPb溶出量が増加した。過度な廃電子基板投入がガラス産物の品質（Pb溶出性）の低下を引き起こす可能性のあることを意味している。Cuの影響については、ガラス中に残留したPbとCuが標準酸化還元電位の貴なCuをカソード，卑なPbをアノードとするガルバニック電池を形成することが原因ではないかと推定した。

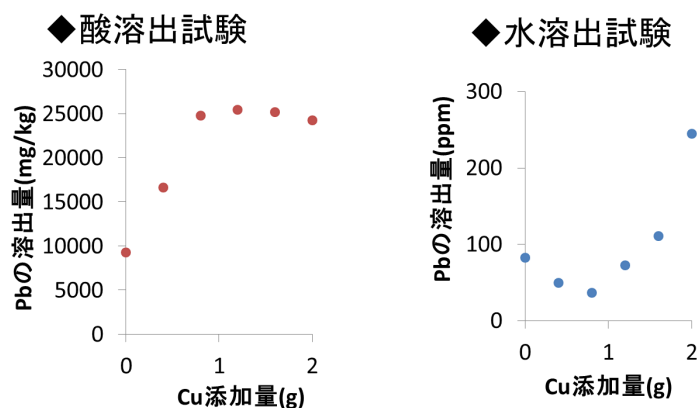


図9 ガラス産物からのPb溶出に及ぼすCu添加量の影響

図 10 に還元溶融処理のガラス産物（還元溶融処理残渣）と、その酸化溶融産物（酸化溶融処理残渣）の溶出試験の結果を示す。水溶出の場合、還元溶融後に酸化溶融を行うことで、鉛溶出率は劇的に低下した。酸溶出の場合、減粘剤添加量が少ない場合には酸化溶融を行うことで鉛溶出率が低減できたが、減粘剤添加量が多くなると酸化溶融処理の効果は見られなくなった。

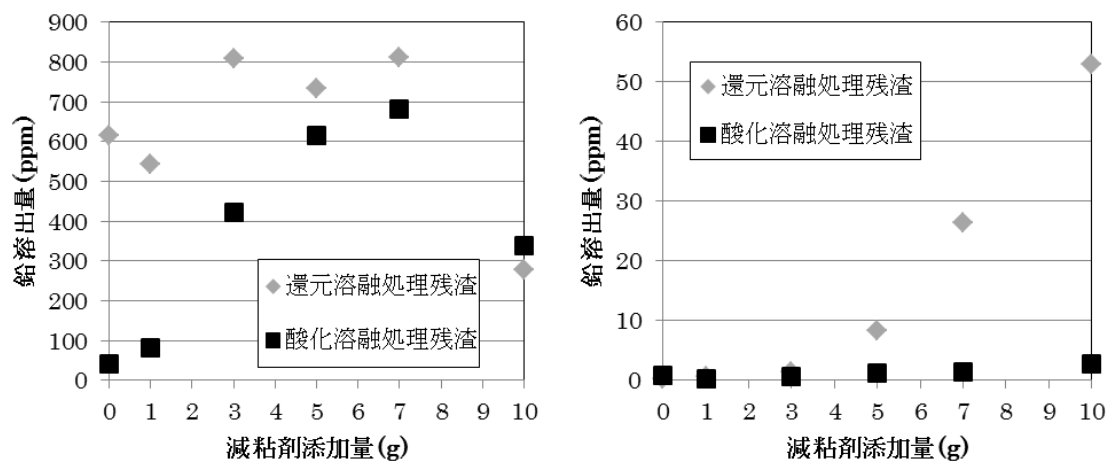


図 10 ガラス産物からの鉛溶出に対する酸化溶融処理の効果
(左図：酸溶出試験の結果，右図：水溶出試験の結果)

3.4. 実廃棄物（プリント基板：PCB）による金属回収試験

実ファンネルガラス (FG) に実 PCB を加え、還元剤量、通気条件などを変えて 1200℃1 時間還元溶融を行った。その結果、FG 20g に対し、PCB3g を加え、還元剤を添加せず通気しない条件で、底面に金属が沈殿し残留 Pb 濃度 0.40mass% という良好な結果を得た。この試料 (図 11) について、排気管、沈殿金属の詳しい評価を行った。沈殿金属は Pb が主であったが、Au、Ag、Cu、Ni が入っており回収できたことが確認できた。排気管からは PbBr_2 が検出された。



図 11 PCB 3g 添加して溶融した試料底面 (左)、上部 (右)

4. まとめ

今回の研究により得られた知見をまとめると以下となる。

- ・ 鉛ガラスの模擬ガラスを作製し、還元溶融を行うことで、鉛分離メカニズムを把握した。
- ・ 模擬ガラス、実ブラウン管ガラスに Au、Ag、Cu、Ni、In を加え還元溶融による金属回収試験を行い、Au、Ag、Cu、Ni は 90%以上が回収できるが、In は回収率が低く理論的にも回収に向かないことが明らかになった。
- ・ 酸化溶融を行うことで、減粘剤添加量が少ない場合には酸溶出の場合、鉛溶出率が低減できる。
- ・ FG 粉末と PCB を溶融する場合、減粘剤のみ添加し、還元剤は添加せず、通気もしないのが、金属回収にとっては望ましい。
- ・ FG 粉末 20g、 Na_2CO_3 10g に対し、PCB を 3g 添加し、 1200°C 1 時間溶融した場合、ガラス残渣中の Pb 濃度は 0.41mass%にまで低下した。

5. 環境政策への貢献

5.1. ブラウン管ガラスリサイクルについて

2001 年（平成 13 年）より家電リサイクル法が施行され、家電 4 品目（エアコン、ブラウン管式テレビ、冷蔵庫、洗濯機）の回収が開始された。ブラウン管式テレビの場合、再商品化率は 55%である。

2014 年には、日本からのブラウン管カレットを受け入れていたマレーシアの 1 工場も生産を終了した。また、2014 年末には、2015 年中にシャープとインダの 2 社の撤退により世界のブラウン管テレビ生産が終了する見通しであることが報道され、それに伴いブラウン管自体の生産も終了する。平成 24 および 25 年度でまだ年間 200 万台回収されており、横ばいの傾向であるから、この規模の排出はしばらく続くと思われる。

ブラウン管ガラスが全く再商品化できないとなると、再商品化率は 36%へ低下し、法律で定められた再商品化率を満たせなくなってしまう。

本研究では、ブラウン管から鉛が取り出せること、さらに他の廃棄物と組み合わせて複合的な金属リサイクルができることを見出した。家電リサイクル法の義務、のみならず、鉛溶出による環境汚染の防止、我が国の産業保護、天然資源の節約、など、多くの面からブラウン管鉛ガラスの適正な処理による鉛回収が求められる。

5.2. ベースメタルとしての鉛の確保について

「ブラウン管ガラスは有望な鉛資源となる」および「鉛入りブラウン管ガラスを適正に処理することで環境保全につながる」

ブラウン管後部のファンネル部分には酸化鉛が 25 重量%含まれており、鉛が溶出すると環境に悪影響を及ぼすため、簡単に埋め立てることや、土木資材などとしての有効利用はできない。一方、

鉛は自動車、産業用のバッテリー電極原料として需要が高く、産業に不可欠なベースメタル資源である。本研究で明らかにしたように、鉛入りのブラウン管を還元溶融することで鉛を金属として分離回収でき、国内で鉛資源確保ができる。最近では、新興国での自動車生産が急増したため、国内でリサイクルされていた自動車用の中古バッテリーが海外（韓国）に流れ、国内での資源確保が難しくなっているという実状もある。平成 25 年度に回収されたブラウン管ガラスに含まれる鉛は国内供給量の 1%に相当する。本年には、海外でブラウン管の生産が止まることが明らかになっており、その後は、国内で発生したブラウン管の処理方法がない。本研究で明らかにしたように、鉛入りのブラウン管を還元溶融することで鉛を金属として分離回収でき、国内で鉛資源確保ができる。

5.3. レアメタルの確保について

「鉛ガラスを媒介とした手法で回収できるレアメタルがある」

レアメタルは現在の日本の産業に欠かせない資源であり、産業のビタミンと呼ばれている。我が国には都市鉱山としてのレアメタルの蓄積があり、資源の安定確保のため、ここからの回収が期待されている。今回、我々が取り組んだ鉛ガラスと各種金属を混合し、減粘剤と還元剤を加え 1200℃で還元溶融する手法では、金、銀、銅、ニッケルが鉛と共に沈殿し回収できることを確認した。さらに還元溶融で残ったガラス部分と塩化剤（塩化カルシウム）を混合し加熱する塩化揮発法を併用することで、インジウムもガラスから分離回収できることがわかった。ニッケルは電子基板の回路部分に使用され、インジウムは液晶パネルの透明導電膜として使われているレアメタルである。今回我々が取り組んでいる手法はレアメタル回収に有効である。

6. 研究成果の実現可能性

本手法は、プリント基板とブラウン管ガラスを混合し還元溶融するため、実用化においては既存の廃棄物溶融設備や鉛製錬設備を利用可能である。また、得られた金属相（主に鉛）からの金、銀、銅、ニッケルなどの回収は、通常の鉛の精錬過程で行うことができる。既存の設備使用やシステムが使えるので実現へのハードルは低いと思われる。運転費用については、鉛入りブラウン管ファンネルガラスを処理しなければならない場合、溶融コストがかさむが、鉛のみを回収し金属として売却する（鉛価格は約 262 円/kg）よりも、金、銅やレアメタルを含んだ鉛ということで高値での売却が期待できるため有利となる。設備的にも経済的にも実現の可能性が高い。

7. 結論

鉛を含み処理が困難なブラウン管ファンネルガラスに、プリント基板を加えて還元溶融することで、高効率で金属鉛が回収でき、鉛と共に金、銀、銅、ニッケルが回収できる。鉛の回収は国内産業のためにも重要である。ブラウン管の水平リサイクルの道が絶たれた今、コストのかかる鉛入りブラウン管処理の付加価値向上のために有効な技術である。

環境研究総合推進費補助金 研究事業

総合研究報告書（本文）

研究課題名・研究番号=乾式試金法を基にして

鉛ガラスを媒介とした

廃棄物からの各種金属の回収方法

(3K123019)

1. 研究背景と目的

1.1. 家電リサイクル法におけるブラウン管ガラスのリサイクル

2001年(平成13年)より家電リサイクル法(正式名称は特定家庭用機器再商品化法)が施行され、家電4品目(エアコン、ブラウン管式テレビ、冷蔵庫、洗濯機)の回収が開始された。家電リサイクル法では、回収したそれぞれの製品について再商品化率が定められている。再商品化とは、製品の部品又は材料として利用する者に有償又は無償で譲渡しうる状態にすることである。ブラウン管式テレビの場合、再商品化率は55%である。

基準を設定した当時は、図1.1に示すようにブラウン管が国内2社により合計60万トン以上生産されており、再商品化とは、ブラウン管カレット(くずガラス)をブラウン管ガラス原料として使うことを想定していた。しかし、この後、液晶(LCD)やプラズマ(PDP)などフラットパネルディスプレイ(FPD)の急速な台頭により、国内でのブラウン管ガラス生産は急減し、2005年には国内でのブラウン管生産は終了し、国内では再商品化できなくなった。そのため、タイ、マレーシア両国と政府間協議を行い、ブラウン管カレットを洗浄したもの(精製カレット)をバーゼル法対象外として、日本からタイ、マレーシアにある日系の電気ガラス工場へブラウン管ガラス原料として輸出することとなった。中国でもブラウン管ガラスの生産を行っていたが、基本的に廃棄物の輸入禁止を取っているため、中国の工場で原料として使用するのは困難であった。しかし、その後アジア各国においてもブラウン管生産が減少し、次々と工場が撤退し、2014年には、日本からのブラウン管カレットを受け入れていたマレーシアの1工場も生産を終了した。また、2014年末には、2015年中にシャープとインドの2社の撤退により世界のブラウン管テレビ生産が終了する見通しであることが報道され、それに伴いブラウン管自体の生産も終了する。

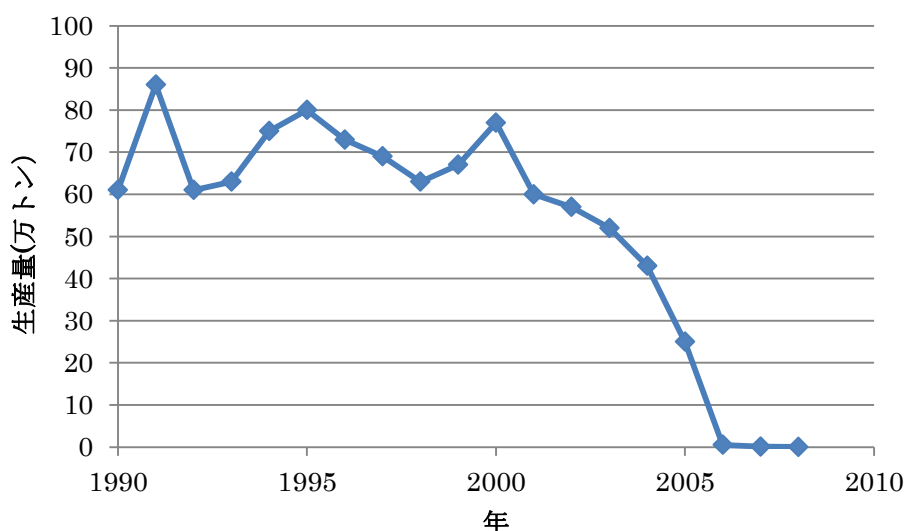


図 1.1 国内のブラウン管ガラス生産量(機械統計年報のデータをもとに編集)

図 1.2 にブラウン管式テレビ引き取り台数、図 1.3 にブラウン管ガラス再商品化量のグラフを示した。2011 年（平成 23 年）にテレビ放送の地上デジタル放送化に加え、エコポイントによる買い換え促進、および液晶テレビ等の急速な価格下落で、国内のブラウン管テレビの排出は急増したが、その後の平成 24 および 25 年度でまだ年間 200 万台回収されており、横ばいの傾向であるから、この規模の排出はしばらく続くと思われる。

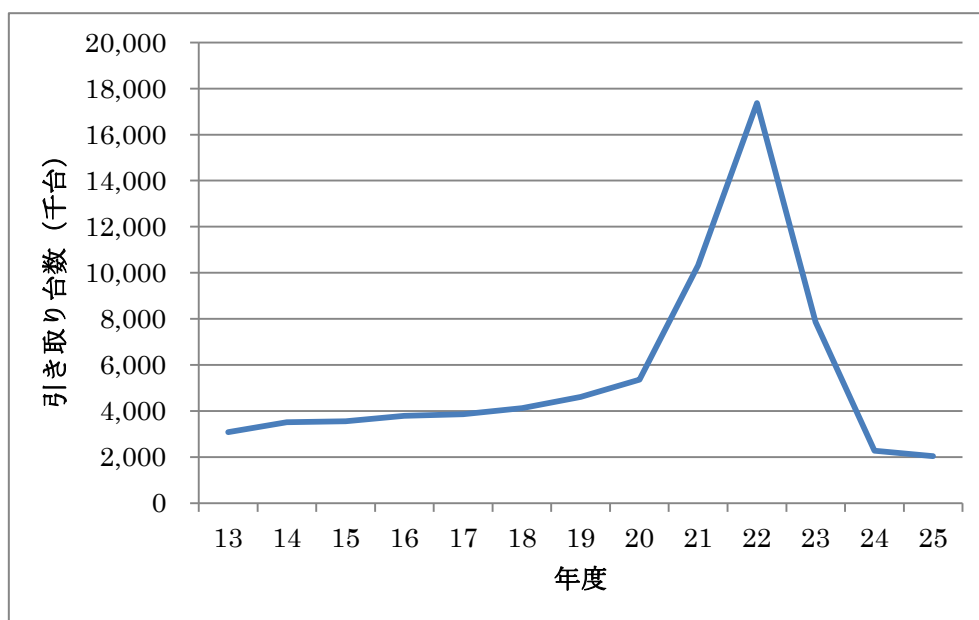


図 1.2 ブラウン管式テレビ引き取り台数（家電製品協会のデータ²⁾をもとに編集）

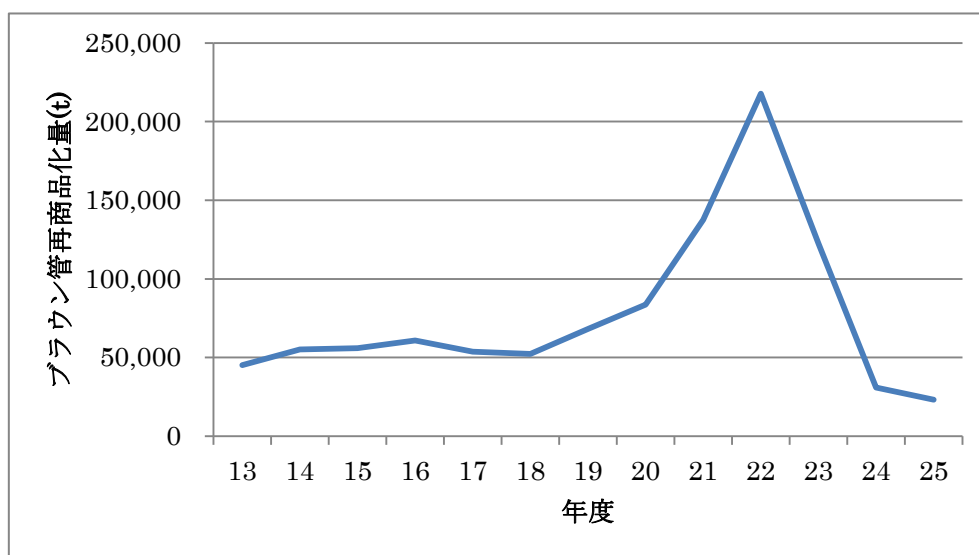


図 1.3 ブラウン管ガラス再商品化量（家電製品協会のデータ²⁾をもとに編集）

カラーテレビから取り出したブラウン管の写真を図 1.4 に示す。ブラウン管には、管内の電子線照射によって発生した X 線が外に漏洩しないように、重金属を含む特殊な組成のガラスが使用されている。特に後部のファンネル部分(Funnel:F)には酸化鉛(PbO)が 20～25mass%含まれている。画像

の映る前面のパネル（Panel:P）には一般的に酸化鉛（PbO）は含まれないが、バリウム（Ba）、ストロンチウム（Sr）を含む特殊な組成となっている。そのため、図 1.5 に示すように、量産されている各種ガラス製品とは化学組成が大きく異なり他のガラスの原料に加えるなどのリサイクルが困難である。パネル部分は鉛を含まないためにガラスウール原料なら利用が可能であり、一部使われている。



図 1.4 廃カラーテレビから取り出したブラウン管

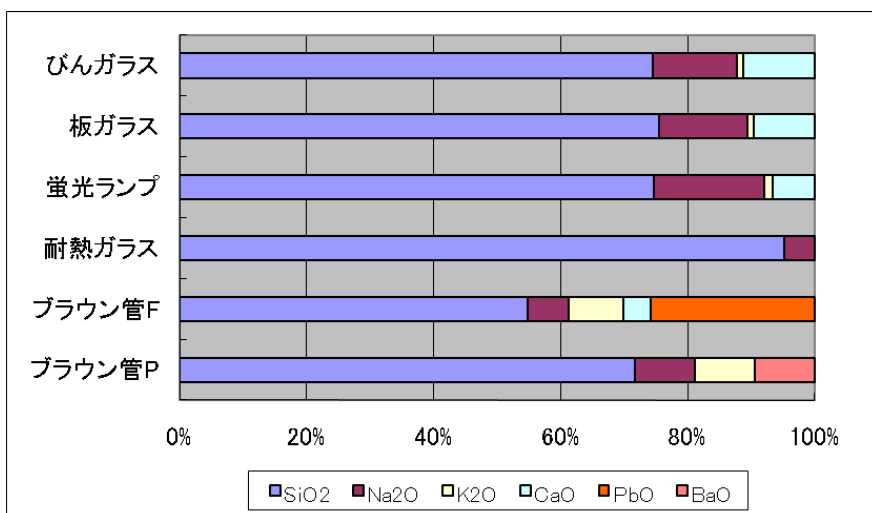


図 1.5 量産されている各種ガラス製品の化学組成

表 1.1 には、直近の平成 25 年度におけるブラウン管式テレビの再商品化実施状況、表 1.2 にはブラウン管式テレビの部品および材料等の再商品化実施状況を示した。データは家電製品協会による平成 25 年度のものである。

ブラウン管式テレビの回収台数は 2,042 千台で、再商品化等処理重量 54,266 トンに対し、43,245 トンで、再商品化率は 79%である。

ブラウン管ガラスの再商品化重量は 23,176 トンであり、再商品化等処理重量の 43%を占める。ブラウン管ガラスが全く再商品化できなくなると、再商品化されたガラス以外の部分、鉄、銅、アルミニウム、非鉄・鉄など混合物、その他有価物の合計は 20,069 トンであり、再商品化率は 36%へ低下し、法律で定められた再商品化率を満たせなくなってしまう。

表 1.1 平成 25 年度のブラウン管式テレビの再商品化実施状況³⁾

項目	単位	実績
指定取引場所での引取台数	千台	2,042
再商品化等処理台数	千台	1,987
再商品化等処理重量	トン	54,266
再商品化重量	トン	43,425
再商品化率	%	79

値は全て小数点以下を切り捨て

表 1.2 平成 25 年度のブラウン管式テレビの部品および材料等の再商品化実施状況³⁾

	単位	実績	
		すべて	ブラウン管ガラス以外
鉄	トン	5,623	5,623
銅	トン	1,917	1,917
アルミニウム	トン	51	51
非鉄・鉄など混合物	トン	394	394
ブラウン管ガラス	トン	23,176	—
その他有価物	トン	12,084	12,084
総重量	トン	43,245	20,069
リサイクル率	%	79	36

以上、ブラウン管式テレビについて回収量などの実態を示したが、ブラウン管は、テレビ以外にも、パソコン用モニターや各種産業用モニター、オシロスコープ等にも使われている。図 1.6 には現在でも使われているブラウン管モニターの例を示す。これらを考慮すると、まだ国内には相当量のブラウン管ガラスがあるといえる。



図 1.6 地下鉄駅ホームに設置されているブラウン管式モニター（札幌市）

1.2. 都市鉱山からの金属回収

循環型社会の形成において、廃棄済み製品からの有用資源回収は極めて重要である。特に各種電気電子製品のプリント基板(Printed Circuit Boards, PCB)には、金、銀、銅、ニッケルなどが使用されており、その含有量は鉱石に匹敵、あるいは上回るほどになるため、廃電気電子機器類は都市鉱山と呼ばれ、それらからの金属回収が重要視されてきた。PCB は、樹脂分を燃やして濃縮した後、非鉄精錬手法で金銀銅など回収を行っている。また、近年では、製品の小型化、高性能化などに伴い、様々なレアメタルが各種電気電子製品に使用されるようになってきた。レアメタルと呼ばれる金属資源類は、生産量が少ないだけでなく、産出地が偏在しており国際的な供給リスクを負っているため、製品中からの回収が重要となってくる。その他、金属を含んでいる廃棄物としては、電線や、家電、自動車シュレッダーダスト(Automobile Shredder Residue, ASR)などがある。特にシュ

レッダーダストは、形状や物性が多様な廃棄物が混合されているため、残留している銅などを回収することは難しい。

平成 25 年 4 月より、小型家電リサイクル法が施行されたため、今後は多様な製品から効率良く金属資源を回収する手法の開発が課題となる。

1.3. ベースメタルである鉛の需給

ブラウン管後部のファンネル部分には酸化鉛 PbO が 20～25mass%含有されている。酸化鉛は人体に有害という面があるが、鉛はバッテリー原料として重要な資源であり、2013 年の国内での供給量は電気鉛 208 千トン、再生鉛 46 千トン、輸入（素材）31 千トン、合計で 305 千トンである⁴⁾。鉛は世界的に需要が逼迫しており、国内の廃バッテリーも高値で引き取られ主に韓国へ輸出されている（2013 年 46.1 純分千トン⁴⁾）のが現状である。国内での鉛の需要の 88%は蓄電池向けであり、特に自動車用では、アイドリングストップシステム(ISS)の普及に伴いバッテリー重量が増える傾向にあり、蓄電池向けの需要は前年比 104%と増加している。国内産業を支える鉛資源の確保は重要である。平成 25 年度に国内で回収され処理されたテレビ総重量のうち、ファンネルガラスカレットの割合を過去のデータより 18%⁵⁾ と見積もり、平成 25 年度再商品化等処理重量 54,266 トンに対し、ファンネルガラスは 9,768 トンとだとして、さらにその 25mass%が鉛だとすると、約 2400 トンの鉛を含んでいる。これは国内供給量の約 1%に相当する。

貴金属やレアメタルの回収が注目されているが、鉛は産業に欠かせないベースメタルであり、資源確保の上でブラウン管ガラスからの鉛回収は必要である。

1.4. 今まで得られた知見

2001 年より家電リサイクル法が施行されてから、ブラウン管ガラスリサイクルの方針は新規ブラウン管ガラスの原料としての利用であった⁶⁾。しかし、2005 年の国内でのブラウン管ガラス製造終了により、国内では水平リサイクルができなくなった。そのため、ブラウン管リサイクルの活路としては、国外での水平リサイクルか、国内での他用途での有効利用に限られる。特にファンネル部分は人体に有害な酸化鉛を含むために他のガラス原料として使うことができない。また、逆に鉛資源としての利用が検討されている。鉛ガラス、主にブラウン管ガラスから鉛を分離回収する研究は表 1.3 のように各種法で検討がなされている。主に、高温で熔融し金属を回収する非鉄製錬を応用した「乾式法」と、水溶液中などで鉛を抽出する「湿式法」がある。全般的に、乾式法は高温が必要だが、直接金属鉛が回収できるなどのメリットがある。湿式法はエネルギー的に有利であるが、化学的に安定なガラスから鉛を抽出するためには、微粉碎と長い反応時間が必要で、廃液処理などの課題がある。

表 1.3 鉛ガラスからの鉛分離研究例

分類	手法	文献
乾式法	還元溶融	7～12
	低圧還元加熱	13
	電気分解	10
	高温揮発	14
	塩化揮発	15～17
湿式法	オートクレーブ	18
	メカノケミカル + キレート抽出	19、20
	メカノケミカル + 酸抽出	15

鉛を含むブラウン管ファンネルガラスに関し、ここ数年は、（地独）北海道立総合研究機構 工業試験場（以降、道総研）と北海道大学大学院工学研究院（以降、北大）が旭硝子株式会社の協力を得て、鉛の分離技術開発に取り組んできた^{21～23)}。その成果として「還元溶融/塩化揮発ハイブリッド法」による鉛の除去技術と「還元溶融/酸化溶融ハイブリッド法」による残留鉛の安定化技術を開発し、特許を出願した^{24～25)}。図 1.7 に「還元溶融/塩化揮発ハイブリッド法」の、図 1.8 に「還元溶融/酸化溶融ハイブリッド法」のフローを示す。

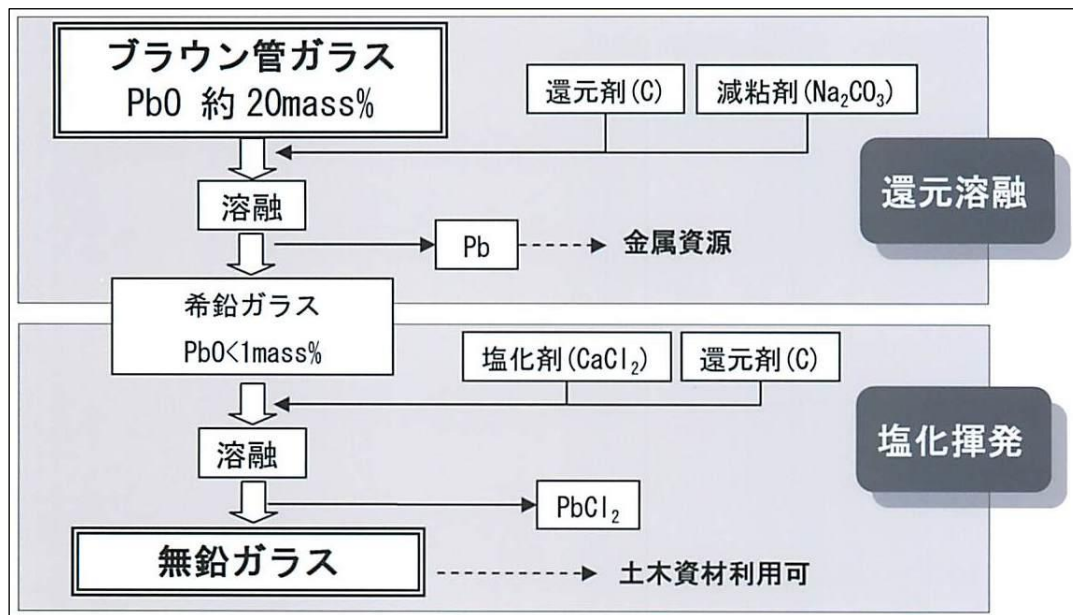


図 1.7 「還元溶融/塩化揮発ハイブリッド法」のフロー

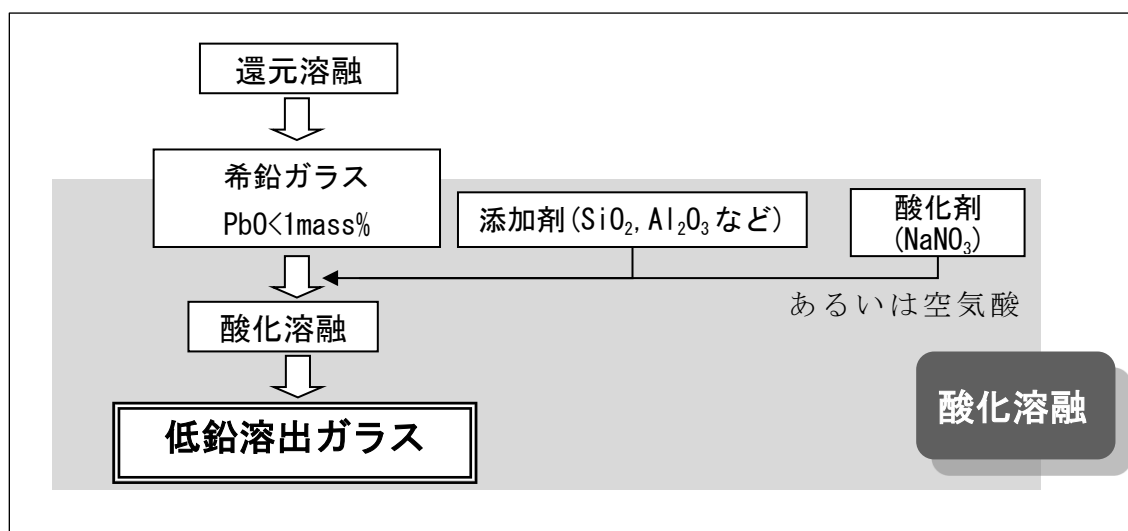


図 1.8 「還元溶融/酸化溶融ハイブリッド法」のフロー

1.5. 乾式試金法

道総研と北大からなる当研究グループでは、このブラウン管ガラスから鉛を分離回収する技術開発を行ってきたが、その過程で鉛とともに他の金属を同時に回収できるということを見出した。この手法は、鉱石中の金銀含有量を定量する乾式試金法を参考にしたものである。乾式試金法とは、金銀鉱石に、酸化鉛、ガラス硼砂、小麦粉（還元剤）を加え溶融することで、鉱石中の金銀を濃縮した鉛を得て、そこから鉛を除去して、金銀の量を定量するものである。これは「鉱石中の金及び銀の定量方法」²⁶⁾としてJIS化されている。また古い分析化学の教科書²⁷⁾に記載されている。本研究では、図 1.9 に示すように、鉱石の代わりに電子基板などの金属含有廃棄物、そして酸化鉛、ガラス硼砂の代わりに酸化鉛入りブラウン管ガラスを使い、廃棄物中の各種有用金属を回収するものである。

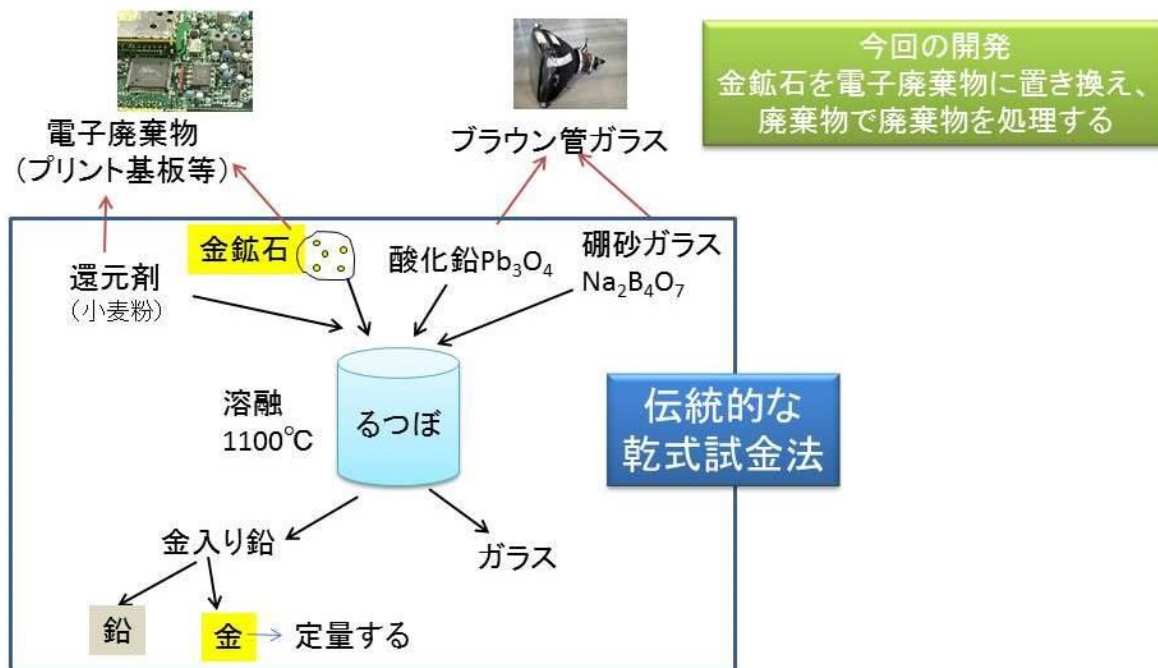


図 1.9 伝統的な乾式試金法と今回の開発の比較

1.6. 本研究の目的

ブラウン管ガラスのリサイクルを円滑に行うために他の有価金属を同時に回収するプロセスを開発する。鉛を含むブラウン管ガラスから鉛を資源として回収し、他の廃棄物からは金、銀、銅、ニッケルなどの有価金属を回収する。有価金属を含有させ鉛の価値を高めることで、ブラウン管リサイクルのコスト負担を軽減する。資源確保と廃棄物の削減を行うことで、循環型社会の形成に寄与することを目的とする。

参考文献

- 1) ブラウン管 TV 終了 来年にも シャープと印 2 社撤退、読売新聞 2014 年 12 月 8 日朝刊 1 面
- 2) 一般社団法人家電製品協会、家電リサイクル年次報告書平成 25 年度版 (第 13 期)、
- 3) 平成 25 年度再商品化等実績 全国版 (AEHA (家電製品協会))、
- 4) 鉱物資源マテリアルフロー2014：独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構、
http://mric.jogmec.go.jp/public/report/2015-03/02_201504_Pb.pdf
- 5) ブラウン管ガラスくずのリサイクル、株式会社松下エコテクノロジーセンター、
http://www.meti.go.jp/policy/recycle/main/data/research/pdf/150422-5_cjc_5.pdf
- 6) 石田岩雄：ブラウン管ガラスのリサイクル、NEW GLASS, Vol.16, No.2, pp. 20-26 (2001)
- 7) 稲野浩行、橋本祐二、工藤和彦：還元溶融による廃ブラウン管からの鉛分離、北海道立工業試験場報告、No. 304、pp. 71-77 (2005)
- 8) Hiroyuki Inano : Pb Recovery from the Waste CRT Glass by Reduction Melting Method, Proceedings of Eco Design 2009, 6th International Symposium on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing, Sapporo, December 7-9, CD-ROM, 2009.

- 9) Hiroyuki Inano : Effect of Alkali Metal Oxide on Pb Recovery from the Waste CRT Glass by Reduction Melting Method, Proceedings of Eco Design 2011, 7th International Symposium on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing, Kyoto, November 31-December 2, USB memory, 2011.
- 10) Industry Council for Electronic Equipment Recycling (ICER) : New approach to Cathode Ray Tube (CRT) recycling (2003)
- 11) 経済産業省東北経済産業局：平成 20 年度資源循環推進調査委託費（3R システム化可能性調査事業（ブラウン管式テレビ（ブラウン管ガラス）のリサイクルネットワーク構築可能性調査））に関する報告書、http://www.tohoku.meti.go.jp/s_kan_ri/pdf/0903_02.pdf
- 12) 多田光宏、中村直、山内武：特開 2012-92406、鉛含有ガラスからの鉛回収方法
- 13) M. Chen et al : Lead recovery and the feasibility of foam glass production from funnel glass of dismantled cathode ray tube through pyrovacuum process, Journal of Hazardous Materials, 161, pp. 1109-1113 (2009)
- 14) 大貫一雄ほか：ガラスの再資源化処理方法，特開 2003-138309
- 15) 加治 均ほか：重金属の分離回収方法及び鉛の分離回収方法，特開 2004-162141
- 16) 門木秀幸、成岡朋弘、居蔵岳志、吉岡敏明、藤森崇：特開 2014-94366、ガラスからの重金属の分離方法
- 17) 川本孝次ほか：鉛ガラスの無害化を伴う無機質固化体の製造方法，特開 2007-308310
- 18) 依田 智ほか：鉛を含むガラス廃棄物からの鉛の分離方法，特開 2002-346500
- 19) 久保尚司ほか：キレート剤を用いた湿式ボールミル法による鉛ガラスからの鉛の分離・回収，第 15 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 683-685 (2004)
- 20) 伊藤秀章ほか：キレート混合湿式メカノケミカル法による鉛ガラスからの鉛の回収とキレート剤のリサイクル，日本セラミックス協会 2006 年年会予稿集，pp. 189 (2006)
- 21) 稲野浩行・多田達実・岡田敬志・広吉直樹：還元溶融/塩化揮発ハイブリッド法によるブラウン管ガラスからの鉛の分離抽出技術、セラミックス、47(2), pp96-100 (2012)
- 22) 稲野浩行、多田達実、岡田敬志、広吉直樹：ブラウン管ガラスリサイクル技術の開発、第 53 回ガラスおよびフォトンクス材料討論会講演要旨集、pp. 18-19 (2012)
- 23) 稲野浩行、多田達実、岡田敬志、広吉直樹：廃 CRT ガラスからの還元溶融/塩化揮発ハイブリッド法による鉛分離、資源・素材 2012 (秋田) —平成 24 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会—講演資料、pp. 461-462 (2012)
- 24) 広吉直樹、岡田敬志、稲野浩行、多田達実、柳澤栄治、浜島和雄、黒木有一：特開 2012-239945、鉛含有ガラスの脱鉛方法
- 25) 広吉直樹、岡田敬志、稲野浩行、多田達実、柳澤栄治、黒木有一、塙優：特開 2012-245494、鉛含有ガラスの鉛溶出抑制方法
- 26) JIS M8111：鉱石中の金及び銀の定量方法
- 27) 木村健二郎：無機定量分析，共立出版，p. 543 (1949)

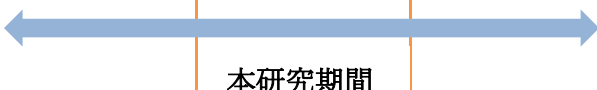
2. 研究の方法と目標

2.1. 研究の方法

3年間の研究は、基礎試験から実用に向けた試験へと以下のとおりに進めた。

本研究では、まず基礎試験として、模擬ガラスに各金属試薬を混合し溶融した時の金属相、ガラス相、気相への、各金属の分配挙動を確認する。温度、酸化還元雰囲気、組成、塩基度などのパラメーターについて検討し、なるべく多くが金属相へ分配されるような条件を見いだす。その上で、実際のブラウン管ガラスに金属試薬混合し溶融し、最終的にブラウン管ガラスにプリント基板などを混合し還元溶融することで、金属を分離回収するプロセスを構築する。そして残りのガラス部分は、土木資材などにリサイクルできるように重金属の溶出を低減する技術を開発する。全体の研究計画を表 2.1 に示す。

表 2.1 全体の研究計画

開発内容	～H23	H24	H25	H26
				
ブラウン管からの鉛分離手法確立	→			
模擬試料による試験 (模擬ブラウン管ガラス+金属試薬)		↔		
ブラウン管ガラスによる試験 (廃ブラウン管ガラス+金属試薬)			↔	
実試料による試験 (廃ブラウン管ガラス+各種廃棄物)				↔

役割分担

道総研 — 廃棄物評価、模擬試料での試験、ブラウン管ガラス+実 PCB の試験、金属部分の分析等
 北大 — ブラウン管ガラスへの金属添加、溶出評価、プリント基板破碎、等

2.1.1. 対象廃棄物の調査

有価金属を含む廃棄物、銅を含む自動車のシュレッダーダスト (ASR)、酸化インジウムを含む液晶パネル (LCD)、金、銅、ニッケルなどを含む電気電子製品のプリント基板 (PCB) について、文献および実際の廃棄物を調査した。

さらに、多くの有価物を含む PCB については、詳細な評価を行った。成分分析は、粉砕物の蛍光 X 線分析 (XRF) に加え、軽元素は高温燃焼法で定量し、回収の対象となる Au、Ag、Cu、Ni は試料を王水で分解し ICP で定量を行った。熱分析 (TG/DTA) により、高温での燃焼による発熱や重量変化を調べた。

ブラウン管ガラスについては、テレビを実際に解体し、重量測定を行い、部分ごとの構成比率を調べた。解体工場から入手したパネル、ファンネルガラスカレット各 10 枚につき XRF による成分分析を行い、傾向を把握した。

2.1.2. 基本現象の把握

以前より、当研究グループではブラウン管ファンネルガラスを対象に鉛ガラスからの鉛分離を検討してきたが、ファンネルガラスは構成酸化物が 10 種類程度あり、現象の把握が困難であった。そのため本研究では、酸化鉛 PbO を含み構成酸化物を 3~4 種類に限定し、ファンネルガラスと同等の Pb 分離性を示す模擬ブラウン管ファンネルガラス（以降、模擬ガラスと記す）を用いて、鉛ガラスからの鉛分離の基礎試験を行った。その準備として、模擬ガラスとするガラス組成の検討を行い、組成を決定した。

その模擬ガラスを使い、熱分析試験、還元剤の検討、温度別溶融試験およびその X 線 CT 装置による断層観察などを行い、鉛ガラスからの還元溶融による鉛分離のメカニズムを検討した。

ブラウン管ファンネルガラスに金属含有廃棄物を加えて、どの金属がどの位回収できるかを把握するために、模擬ガラスに金属試薬を加え、模擬ガラスでの金属添加還元溶融/塩化揮発ハイブリッド試験を行った。模擬ガラスに、金属として、Au、Ag、Cu、Ni、In を添加し、還元溶融試験を行い、ガラス部分、金属部分の評価を行い、金属の回収率について検討した。

実ブラウン管ガラスについても、Au、Ag、Cu、Ni、 In_2O_3 を添加し、還元溶融試験を行い、ガラス残渣の評価を行い、金属の回収率とその影響について検討した。In だけ酸化物にしたのは、廃棄物として処理する可能性があるのは LCD パネルガラスにコーティングされた In_2O_3 の状態だからである。各金属、酸化物を単独で加えた場合と、混合して加えた場合の相互効果についても検討した。対象となる廃棄物である PCB のうち、濃度が一番高い金属は Cu であり、Cu を添加する量を変えて還元溶融を行い、Pb、Cu の回収率に対する影響を調べた。

添加した金属が、金属として沈殿金属に取り込まれるか、酸化物としてガラス残渣に分配されるか、については、化学熱力学計算を行い、理論的な検証を行った。

2.1.3. 溶出試験

ブラウン管ファンネルガラスから鉛を除去しても、微量の鉛がガラス残渣に残る。この場合、ガラス中の鉛量が減少しても融剤として Na_2CO_3 を加えて溶融しているので、鉛の溶出が増えてしまい、ファンネルガラスの 8 割を占める鉛以外の部分の有効利用ができない。鉛ガラスの還元溶融処理はケイ酸ネットワーク中の PbO を金属鉛 Pb に還元し、凝集・沈殿させることでガラス産物と金属産物を分離するものだが、実際のプロセスでは未反応の PbO や沈殿しきれなかった Pb がガラス産物中に残存する。ここでは、ガラス産物からの Pb 溶出について検討した。

ガラス産物について、環境省が定める有害性評価の試験法（環境省告示 19 号法および環境庁告示 46 号法）に準じた方法で、水溶出試験と酸溶出試験を行った。

ファンネルガラス単独の場合と、他の廃棄物を加えた場合では、鉛の溶出特性が変化する可能性がある。廃電子基板中に最も多く含まれる金属は Cu なので、ここではガラス産物からの Pb 溶出に及ぼす Cu 量の影響について検討した。Cu 添加量の増大に伴ってガラス産物からの Pb 溶出量が増加するメカニズムについて考察する。

2.1.4. 実試料による試験

実ブラウン管ファンネルガラス粉末（FG 粉末と略）と、実プリント基板粉砕物（PCB）の組み合わせで、実用化をめざした還元溶融試験を行った。

まず、実試料での溶融条件を決めるために、FG 粉末、 Na_2CO_3 （減粘剤）の量は固定し、PCB の量、活性炭（還元剤）の量および通気条件（ N_2 または空気、通気温度、時間）を変え、 1200°C 1 時間溶融での適切な条件を見出した。また Pb 溶出の低減を考え、残渣ガラスの化学的耐久性を向上させるために添加する減粘剤を CaCO_3 に変更し還元溶融試験を行い、金属の回収率について評価を行った。ここまでで得られた最適な条件での溶融による残渣ガラス、金属、排気管について詳細な評価を行った。沈殿金属は硝酸および王水に溶解し、含有された金属量を ICP で評価し、回収率を算出した。

実用化に向けて、コスト計算を行った。廃棄物に含まれる主な金属の価格を調べ、金属回収によって得られる付加価値を算出した。

2.2. 使用資材等

模擬ガラス組成検討のためにガラス原料として試薬特級の SiO_2 、 PbO 、 Na_2CO_3 、 CaCO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を使用した。還元剤としては、試薬特級の活性炭素、および Al を使用した。模擬ガラスの組成を決めた後は、工場に組成を示し溶融してもらったガラスを 1mm 以下に粉砕し使用した。実ブラウン管ガラスとしては家電リサイクル工場で発生したファンネルガラス (FG) 粉末の 1mm 以下のものを使用した。その組成を表 2.2 に示す。ガラス溶融にはアルミナ 99.5% のるつぽを使用した。金属回収試験には Au、Ag、Cu、Ni、In、 In_2O_3 の特級粉末試薬を使用した。

表 2.2 ブラウン管ファンネルガラス粉末
主成分の蛍光 X 線オーダー分析値

成分	mass (%)
Na ₂ O	6.3
MgO	1.6
Al ₂ O ₃	3.5
SiO ₂	49
K ₂ O	8.4
CaO	3.8
SrO	1.5
BaO	1.8
PbO	22

2.3. 評価方法

それぞれの試験での評価方法は以下を基本として行った。条件が異なる場合は各章に記載する。

ガラスや PCB の成分分析（半定量）は、蛍光 X 線分析法 (XRF) により行い、150 μ m 以下に粉砕した試料を塩化ビニールのリングに充填して加圧しペレット状にしたものを測定試料とした。測定には全自動蛍光 X 線分析装置（リガク製 ZSX Primus II）を使用し、標準試料を用いないファンダメンタルパラメータ法によりオーダー分析を行い、原子番号が Na 以上の元素について分析結果を酸化物 mass% に換算した。

PCB 粉砕物の元素分析は試料を王水で分解し ICP 発光分光分析装置（島津製作所製 ICPS-8100）によって行った。

PCB に含まれ、XRF では検出、定量ができない、あるいは困難な軽元素 H、N、C の分析は、高温燃焼法により、エレメンタール社 全自動元素分析装置 vario EL III を使用して行った。

結晶相の同定は、X 線回折法 (XRD) により行い、X 線回折装置（XRD、リガク製 Ultima IV）を用い、Cu K α 線、40KV-30mA、スキャン速度 2deg/min、10–70° の条件で測定した。

廃棄物の燃焼に伴う発熱や重量変化、模擬ガラスの熱特性試験の測定には、示差熱重量同時分析装置（TG/DTA、セイコーインスツルメンツ製 EXSTAR TG/DTA3000）を用いた。測定にはアルミナ容器を用い、250 μ m 以下に粉砕した試料 10mg を充填し、対象には同量の α -アルミナを用いた。空気または窒素を 100ml/min で流し 10°C/min で昇温して 1200°C まで測定した。

鉛や鉛合金の融解に伴う吸熱量の測定には、示差走査熱量測定装置 (DSC、セイコーインスツルメンツ製 EXSTAR DSC 6200) を用い行った。試料は 20mg 精秤し、直径 5mm のアルミニウム容器に充填し、アルミニウムの蓋をのせ簡易密封した。対照には、20mg のアルミナを同様に簡易密封して用いた。10°C/min で昇温し、350°C まで測定した。測定中に窒素を 50ml/min で流した。

走査型電子顕微鏡観察（SEM）は日本電子製 JSM-6610LA を使用し、加速電圧 15kV で行った。付属の EDS 装置で、微小部分の成分分析および面分析（元素マッピング）を行った。

試料の光学拡大観察は、デジタルマイクロスコープ（ハイロックス（株）製 KH-1300）で行った。

X 線断層観察は、X 線 CT 装置（（株）島津製作所製、マイクロフォーカス X 線 CT システム inspeXio SMX-225CT）で、行った。スライス厚は 0.1mm である。X 線 CT 装置は、試料を回転台の上に設置し、X 線を照射して 360° 回転させ透過画像を取得し、それを再構成して断層画像を得るものである。図 2.1 に X 線 CT 装置の写真、図 2.2 に断層画像の例を示す。断層画像の中で白い部分が沈殿した鉛である。鉛は X 線の透過率が低いために、鉛のないガラス部分、気泡、るつぼと明確に区別することができる。

表面の化学状態分析は X 線光電子分光分析法（XPS）により X 線光電子分光分析装置（島津/Kratos 社製 AXIS-HSi）を用いた。X 線源はモノクロメーターで単色化した Al K α 線（1486.7 eV）で、印加電圧 14kV、電流 10mA の条件で行った。分析室の圧力は 2×10^{-9} torr で、Ar イオンによるエッチングを行う時は 8×10^{-8} torr で行った。試料表面の汚染を除去するために 2kV、20mA の条件でエッチングを行い測定した。試料の帯電補正は試料表面に堆積した炭化水素の C1s 束縛エネルギーを 284.6eV として行った。1100~0eV のワイドスペクトルの測定では、パスエネルギー160eV、ステップ幅 1eV、それぞれの元素の内殻ペクトルの測定ではパスエネルギー40eV、ステップ幅 0.1eV とした。スムージングは Santzky Golay 法により 15 点で行った。

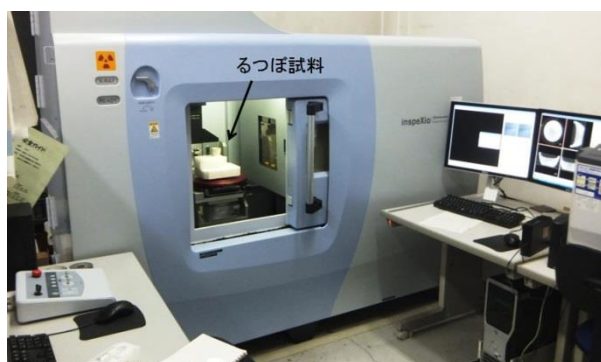


図 2.1 X 線 CT 装置による観察

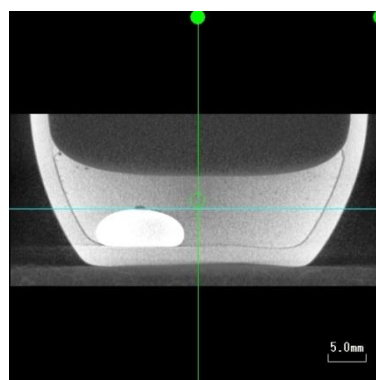


図 2.2 1200°C溶融試料の X 線 CT 像

2.4. 化学熱力学計算

今回の手法は、鉛ガラスであるブラウン管ファンネルガラスと各種廃棄物を混合し、高温で溶融して金属を鉛とともに回収するというものである。そのため、高温での各金属の酸化還元挙動が重要になってくる。化学熱力学を使い、各温度での、それぞれの金属単体と酸素との反応の標準自由エネルギー変化 ΔG^0 を求めることにより反応の起こりやすさを判断することができる。温度と標準自由エネルギー変化のグラフであるエリンガム図を作成し、それぞれの金属について還元されやすさを比較し検討した。それぞれの熱力学データは金属物理化学¹⁾から引用した。

臭化物に関するデータは金属物理化学に掲載されていなかったため、一部の計算においては熱力学データベース MALT²⁾を使用した。

2.5. 研究の目標

- 鉛の入ったブラウン管ファンネルガラスと特性が似た模擬ガラスを使い、ガラスから鉛を分離し、無害化するメカニズムを明らかにする。

- ・ 鉛ガラスに、金、銀、銅などの有用金属やレアメタルなどを加え、金属分離試験（還元溶融および塩化揮発）を行い、各金属の分配を把握し、分離可能な金属については、90%以上分離する条件を見いだす。
- ・ 実際の廃ブラウン管ガラスに上記金属を加え、金属分離試験を行い、各金属の分配を把握し、分離可能な金属については、90%以上分離する条件を見いだす。
- ・ 廃ブラウン管ガラスに電子電気廃棄物などを加え金属分離試験を行い、回収率を把握する。代表的な銅について、回収の目標は80%である。
- ・ この金属回収システムをブラッシュアップ、スケールアップし、実用化に近づける。
- ・ ここで得られた知見を学会等で公表し普及する。

参考文献

- 1) 社団法人日本金属学会編：金属化学入門シリーズ 1 金属物理化学、pp.198-210、社団法人日本金属学会
- 2) MALT グループ： <http://www.kagaku.com/malt/index.html>

3. 対象廃棄物の調査

3.1. ブラウン管ガラスの基本特性

ブラウン管は白黒用とカラー用で構造が異なるが、回収されるテレビのほとんどを占めるカラーテレビ用のブラウン管について説明する。図 3.1 にブラウン管の断面模式図を示す。映像の映る前面のパネルは、後部のファンネルとはフリットと呼ばれる低融点のハンダガラスで溶着されている。また電子銃を覆っているネックはファンネルと溶着されている。パネルとファンネルについて、廃材のガラス各 10 個の蛍光 X 線分析を行った結果を表 3.1 に示す。ブラウン管テレビでは電子銃から出た電子線によって発生した X 線が漏洩しないように質量吸収係数の高い重元素を含んだガラスが使用されている。ファンネルガラスには質量吸収係数の極めて高い PbO を 20-25mass% 含んだガラスが使用されている。カラーパネルでは、ガラス中の PbO が電子線照射により着色する現象（ブラウニング）を避けるために、PbO に代えて比較的質量吸収係数の高い Ba や Sr を含むガラスが使用されている。そのため、パネルガラスはファンネルガラスよりも厚くする必要がある。ただし、アメリカでは 3mass% 程度の PbO を含むパネルが製造されている。フリットは PbO-ZnO-B₂O₃ 系の低融点結晶化ガラスであり、PbO は 70~80mass% 含まれている。ネックにはファンネルよりも多い 30mass% 程度の PbO が含まれている。本研究では、ファンネルガラスを対象にして試験を行った。

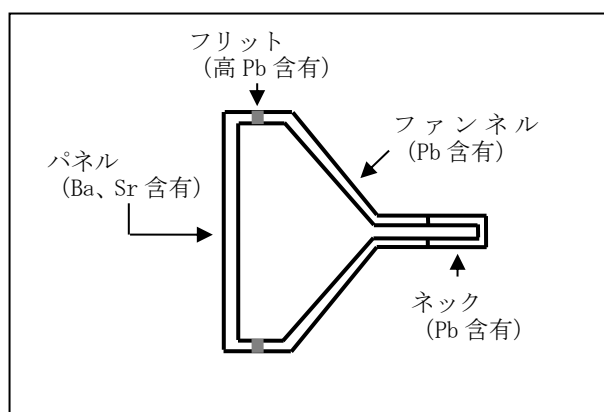


図 3.1 カラーブラウン管の断面模式図

表 3.1 ブラウン管パネルガラスとファンネルガラスの蛍光 X 線分析値¹⁾
(オーダー分析、酸化物換算値、mass%)

成分	パネルガラス			ファンネルガラス		
	最大値	最小値	平均値	最大値	最小値	平均値
Na ₂ O	8.6	7.2	7.8	6.8	5.3	6.3
MgO	0.5	0.0	0.2	2.2	1.6	1.9
Al ₂ O ₃	2.3	1.9	2.1	4.7	3.8	4.3
SiO ₂	61.3	57.1	58.3	51.1	47.8	49.9
K ₂ O	8.7	7.3	8.0	9.8	8	8.7
CaO	3.2	0.1	1.2	5.1	4.3	4.5
ZnO	0.6	0.0	0.3	0.1	0.0	0.0
SrO	11.4	9.5	10.3	0.7	0	0.5
ZrO ₂	3.0	0.0	1.9	0.2	0.1	0.1
Sb ₂ O ₃	0.8	0.3	0.5	0.3	0.1	0.2
BaO	10.4	2.2	7.9	0.9	0.2	0.5
CeO ₂	0.4	0.3	0.3	0.0	0.0	0.0
PbO	3.1	0.0	0.3	25.3	22.0	22.9

実際にテレビを 1 台解体し、重量構成比を調べた。使ったのは東芝製 21 型のカラーテレビであり、テレビ全体の重量は 20.35kg だった。解体の様子を図 3.2 に示す。プラスチック製のキャビネットをはずし、ブラウン管を取り出した。ブラウン管の重量は 15.85kg であり、テレビ全体の重量の 72% を占めていた。ネック部分を折り真空を解放し防爆バンドをグラインダーで切断してからブラウン管を割って、金属製のシャドーマスクを取り出した。ガラス部分は破砕してパネルとファンネルに分けて重量測定を行ったところ、パネル：ファンネルの重量比はおよそ 3：1 であった。図 3.3 にパネル、ファンネル接合部の高鉛含有低融点結晶化ガラスであるフリット溶着部分の写真を示す。

表 3.2 解体したブラウン管テレビの重量構成比

	重量(kg)	ブラウン管内訳(kg)	テレビ中の 割合 (%)	ブラウン管ガラス 中の割合 (%)	
テレビ全体	20.35				
ブラウン管全体	15.85		72.3		
		パネル	10.1	49.6	72.5
		ファンネル	3.85	18.9	27.6
		ネック+電子銃	0.12		
		シャドーマスク	0.65		
		防爆バンド 他	1.13		
キャビネット	2.7				
プリント基板	1.5				



図 3.2 テレビの解体写真 左：解体前、中央：ブラウン管後部、右：シャドーマスク

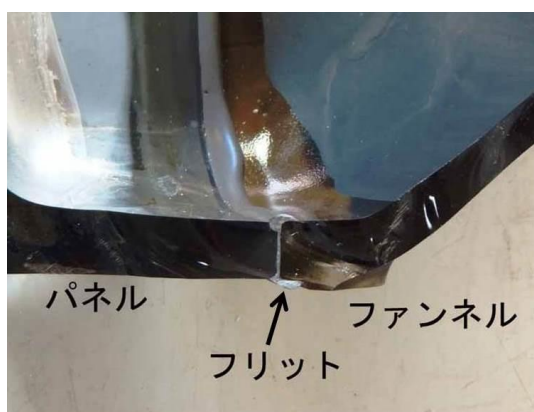
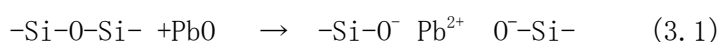


図 3.3 ブラウン管 P, F 接合部の断面写真

鉛ガラスの性質

現在実用となり量産されているガラスのほとんどは SiO_2 を主成分とするものである。 SiO_2 は溶融して急冷すると $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ の 3 次元の網目構造となり明確な結晶をもたないガラス状態となる。 SiO_2 は単独でもガラスになりうる酸化物であり、網目構造を作ることから網目形成酸化物 (Network Former, NWF) と呼ばれる。ガラスは基本的に網目形成酸化物に対して、網目を切断し、溶融温度を低下させる網目修飾酸化物 (Network Modifier, NWM) を加えることで、溶融を容易にするのに加え、屈折率、強度、熱膨張率などの物性を変化させる。代表的な網目修飾酸化物には Li、Na、K などのアルカリ金属、Ca、Mg、Sr、Ba などのアルカリ土類金属の酸化物がある。Al の酸化物はガラス組成により網目形成酸化物と網目修飾酸化物になりうるので、中間酸化物 (Intermediate) と呼ばれる。

ガラス成分に PbO を導入することにより、X 線の遮蔽、絶縁性 (電気抵抗) の向上、屈折率および分散能の向上、粘性低下による溶融温度の低下などの効果がある。ブラウン管ファンネルに PbO が使われているのは、X 線の遮蔽、絶縁性の向上などの目的である。ガラス中の PbO は PbO の濃度が非常に高い場合 ($>50\text{mol}\%$)、または塩基度が非常に高い場合は網目形成酸化物となりガラスの網目の一部を形成するが、ブラウン管ファンネルガラスの場合は $25\text{mass}\%$ ($8\text{mol}\%$) 程度であるので、網目修飾酸化物として働く。 PbO はガラス中で次式のように SiO_2 の網目を切断し、自らはイオン化する。



ケイ酸塩ガラスの構造を図 3.4 に示す。共有結合性の強い Si-O-Si の酸素を架橋酸素と呼び、イオン結合性の Si-O⁻ の酸素を非架橋酸素と呼ぶ。ガラスの場合、架橋酸素が多いと粘性が高くなり、非架橋酸素が増えると粘性は低下する。

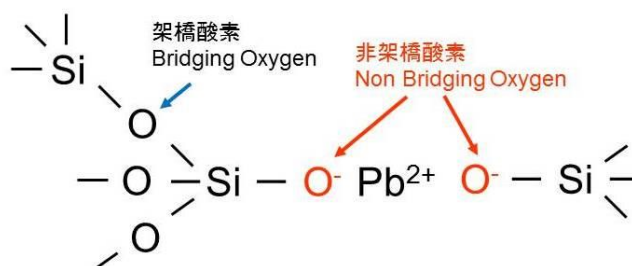
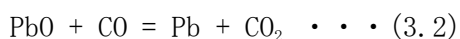


図 3.4 ケイ酸鉛ガラスの構造

鉛ガラス中の PbO は還元されやすい成分であり、高温で還元雰囲気になると、容易に Pb に還元される。例えば、CO との接触では（“=” は化学平衡を表す）



の平衡が右方向へ進行する。

この時に、網目修飾酸化物である PbO がガラス構造から抜けるため、相対的に架橋酸素の割合が高まりガラスの粘性は高くなる。

3.2. 有価金属含有廃棄物

金属を含む廃棄物として、自動車のシュレッダーダスト(ASR)、液晶表示装置(Liquid Crystal Display, LCD)、パソコンなどのプリント基板(PCB)の3つを候補として調べた。

3.2.1. シュレッダーダスト

自動車リサイクル工場より廃自動車シュレッダーダスト (Automobile Shredder Residue: ASR) (図 3.5) を入手し、評価を行った。



図 3.5 廃自動車シュレッダーダスト (ASR)

1.9kg の ASR を篩い分けした結果を表 3.3 に示す。ほとんどが 4.7mm 以上のものであった。

表 3.3 シュレッダーダストの篩い分け結果

粒径 (mm)	比率 (%)
+4.7	84.4
4.7-2	5.2
2-1	3.9
-1	6.5

このうち粒径 2-1mm および-1mm のものについて、10g をアルミナるつぼに入れて 700℃で加熱し、樹脂分など可燃物を除去した。電気炉から取り出し、重量測定を行ったところ、減少率は表 3.4 のようになった。焼成後に蛍光 X 線分析により半定量分析を行った結果を表 3.5 に示す。

表 3.4 ASR700℃加熱による重量変化

粒径 (mm)	初期質量 (g)	減量 (g)	減少率 (%)
-1	10	3.5	35
2-1	10	4.4	44

表 3.5 焼成物の蛍光 X 線分析値

成分	分析値 (mass%)	
	1-2mm	-1mm
Al ₂ O ₃	7.6	7.7
SiO ₂	35.6	35.1
CaO	16.9	13.4
Fe ₂ O ₃	10.6	16.1
NiO	0.1	0.1
CuO	0.7	0.5

これにより、ASR 2kg 中の Cu 重量は、粒径 1-2mm において、 $75\text{g} \times 0.7\% = 0.5\text{g}$ 、粒径-1mm において $124\text{g} \times 0.5 = 0.6\text{g}$ 、であり、合計 1g 程度であった。濃度としては 0.05mass% となる。ある程度大きい電線などの金属は途中で回収されるため、ASR には取り切れなかった銅粉末のみが微量含まれていることが判明し、より有価な金属は含有されていなかった。含有される金属の価値が乏しく、今回の手法での回収対象廃棄物としては効率が悪く難しい。

3.2.2. 液晶パネル

液晶パネルには、図 3.6 に示すようにガラス基板にインジウムとスズの酸化物からなる ITO (Indium Tin Oxide) 膜がコーティングされている。インジウムは高価なレアメタルであり、今後、液晶テレビの排出が増加することを考慮すると、回収するのが望ましい。透明電極側から測定したガラス基板の蛍光 X 線分析結果を表 3.6 に示す。In₂O₃ の濃度は、アレイ面で 0.07mass%、カラーフィルター面で 0.25mass% であった。スズはさらに少なく、検出限界以下であった。ITO 膜はかなり薄いためにほとんどが下地のガラス基板の分析結果となった。透明電極側から測定してこの値なの

で、実際にはパネル全体からすると In 濃度はかなり低いと思われる。また、ガラス基板は絶縁性を高めるために、Na、K などのアルカリ分を含まないため、熔融温度が高いと予想される。

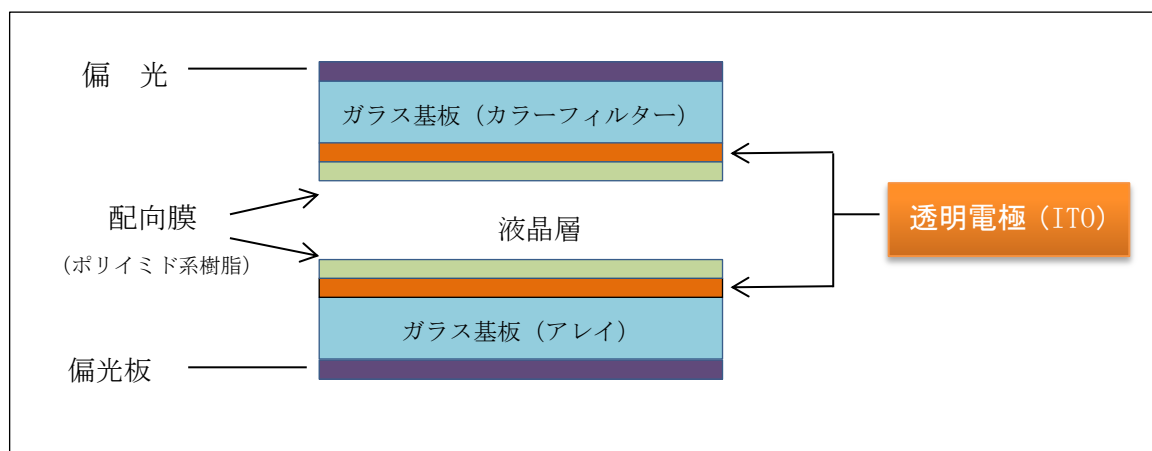


図 3.6 液晶パネルの構造

表 3.6 液晶ガラス基板の蛍光 X 線分析結果（酸化物換算値）

成分	分析結果(mass%)	
	アレイ面	カラーフィルター面
MgO	0.82	1.4
Al ₂ O ₃	11	11
SiO ₂	64	54
SO ₃	3.4	0.3
Cl	0.2	2.11
CaO	4.9	7.1
TiO ₂	1.4	
SrO ₂	14	22
ZrO ₂	0.16	0.44
In ₂ O ₃	0.07	0.25
BaO	0.1	0.24

3.2.3. プリント基板

パソコンや携帯電話のプリント基板には、接続部分に金、電子回路部分には銅およびニッケル、部品には、タンタルやチタンなどのレアメタルが使われており、それらの含有量は鉱石の含有量を上回る。含有される金属の経済的価値も高く、産業的にも重要な資源であり、プリント基板からの

金属資源回収は極めて重要である。そのため、金属精錬企業では、プリント基板を精錬原料として、焙焼して樹脂部分を除去した後に、精錬施設で各種金属を回収している。



図 3.7 パソコンのプリント基板（左）、粗粉碎物（中央）、凍結粉碎の様子（右）

使用済みパソコンのプリント基板を 5cm 角に切断し、カッターミルで 8mm に粗粉碎した後（図 3.7 中央）、凍結粉碎器により液体窒素を試料に供給しながら粉碎を行い（図 3.7 右）、1mm 以下の均一な粉末を得た。

この試料について蛍光 X 線分析 (XRF) により B 以上の元素について測定し成分分析を行った。軽元素のため信頼性の低い C は除き、粉碎した PCB の XRF による半定量分析値の抜粋（0.1mass%以上および重要元素）を表 3.7 に示す。

基板の樹脂部分には補強のため一般的に $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系のガラス繊維が使われている。また、Si はガラスとしての酸化物だけではなく、半導体素子としての Si としても含まれている。Br は、難燃剤の芳香族臭化物に由来する。有価な金属である Ag、Cu、Ni が検出された。Au は検出できなかった。

表 3.7 粉碎した PCB の XRF 分析結果

元素	分 析 値 (mass%)
O	29
Na	0.13
Mg	0.57
Al	10
Si	17
S	0.48
Ca	11
Ti	0.45
Cr	0.19
Fe	5.3
Ni	0.26
Cu	8.2
Zn	0.31
Br	12
Ag	0.10
Sn	2.0
Sb	0.91
Ba	1.3

PCB 粉碎物の熱分析

図 3.8 に示差熱・熱重量同時測定 (TG/DTA) の結果を示す。横軸は温度、左縦軸は示差熱 (DTA)、右縦軸は熱重量 (TG) を表す。300℃付近から 600℃付近にかけて大きな発熱と重量減少がみられた。これらは PCB に含まれる樹脂の燃焼によるものと思われる。600℃までの重量減少は 18.6%であった。600℃以上では重量はゆるやかに増加に転じ、1200℃における最終的な重量減少は 15%であった。

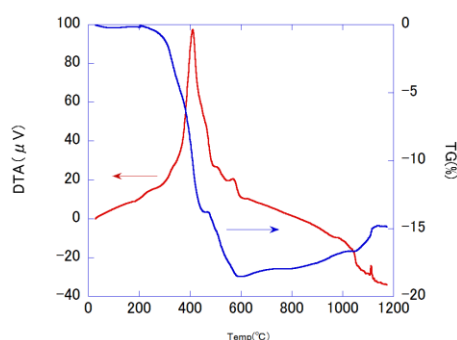


図 3.8 PCB の TG/DTA 結果

3.2.4. まとめ

以上、シュレッダーダスト、液晶パネル、プリント基板について調べた結果を表 3.8 にまとめた。シュレッダーダストは、粒径 2mm 以上の分画ではほとんど銅などは見られず、粒径 2mm 以下の分画では銅が 0.05%と非常に低かった。液晶パネルには、微量ではあるが In_2O_3 が含まれていた。In は高価であるので回収を検討する。プリント基板は Cu の量が多く、また Ni、Ag が検出されたので、回収の価値があると判断する。

表 3.8 各種金属含有廃棄物の評価結果

廃棄物	含有金属	その他
自動車のシュレッダーダスト (ASR)	粒径 2mm 以下の分画で、銅 Cu 0.05mass%程度	粒径 2mm 以下の分画の可燃分 4 割
液晶パネル (LCD)	インジウム In_2O_3 薄膜として微量	基板ガラスは無アルカリガラス、熔融温度高い
プリント基板 (PCB)	銅 Cu、ニッケル Ni、銀 Ag、レアメタル等を含む	可燃分 2 割 難燃剤として臭素 Br 含む

3.3. プリント基板の詳細な分析

プリント基板は金メッキされている部分が見えるが、蛍光 X 線分析では検出限界以下であった。また、金属回収の対象となる Cu、Ni、Ag は回収率を出すためにも定量する必要がある。そこで、プリント基板粉砕物について、詳細に分析を行った。

PCB 粉砕物 1.0g をアルミナるつぼに入れ、550°C で 8 時間焼成した。放冷後、秤量すると、減量は 26% であった。このるつぼに HCl 18.75ml、を少しずつ加え、さらに HNO_3 を 6.25ml 加え王水とし、1 時間静置後 200ml ビーカーに移し、5c 濾紙 11cm でろ過し、100ml のメスフラスコへ入れる。蒸留水で洗浄後、100ml に定容する。これを主液とする。

固形残渣の残った濾紙を乾燥させ、元のるつぼに入れてバーナーで加熱し灰化させる。るつぼに HNO_3 2ml、 H_2SO_4 2ml、HF 20ml を入れ、加熱し乾固する。ガラス繊維には Ca が多いため、 CaF_2 になって残る可能性があるため、 HNO_3 を 2ml、 H_2SO_4 を 1ml 加えて再加熱し、乾固する。冷却後に王水で分解しホットプレートで加熱し煮沸させる。放冷後、5c 濾紙でろ過し 100ml に定容する。これを残渣分解液とする。

これらを ICP で定量した。各金属元素 Au、Ag、Cu、Ni の定量結果を表 3.9 に示す。ICP 測定濃度は、試料 1.0g を 100ml に希釈した値なので、この分析値より PCB 中の濃度を算出した。

表 3.9 PCB 中の Au、Ag、Cu、Ni の ICP 定量結果

元素	主液原液濃度 (ppm)	残渣分解液濃 度 (ppm)	濃度合計 (ppm)	PCB 中の濃度 (mass%)
Au	1.45	0.07	1.5	0.015
Ag	6.2	2.3	8.5	0.085
Cu	1640	8.5	1600	16
Ni	20	22	42	0.42

蛍光 X 線分析では、検出、定量ができない、あるいは困難な軽元素 H、N、C の分析を高温燃焼法で行った。その結果を表 3.10 に示す。

表 3.10 高温燃焼法による H、N、C の分析結果 (mass%)

元素	H	N	C
分析値 (mass%)	2.1	1.2	21

蛍光 X 線分析の結果に ICP と高温燃焼法の値を入れて置き換えた PCB 組成を表 3.11 に示す。

表 3.11 PCB の組成 (0.5mass%以上および回収重要元素)

元素	分析値	分析方法
H	2.1	高温燃焼
C	21	高温燃焼
N	1.2	高温燃焼
O	23	XRF
Al	6.7	XRF
Si	9.9	XRF
Ca	5.5	XRF
Fe	2.3	XRF
Ni	0.42	ICP
Cu	16	ICP
Br	7.9	XRF
Ag	0.085	ICP
Sn	1.1	XRF
Sb	0.52	XRF
Ba	0.58	XRF
Au	0.015	ICP

金メッキ部分の厚み分析

パソコン PCB 接続部分の金メッキ部分（図 3.9）について、オージェ電子分光分析法で深さ方向分析を行った結果を図 3.10 に示す。横軸は SiO₂ に換算した厚みで、縦軸は信号強度である。最表面には汚染炭化水素の炭素が検出され、その後、金メッキ層が 25nm ほどあり、その下にはニッケルメッキ層があった。500nm までエッチングを行ったがさらに下地の銅はまだ検出されなかった。接点部分は腐食が起きないように金メッキが施されているが、その厚みは 25nm と極薄いものであった。



図 3.9 PCB の接続部分

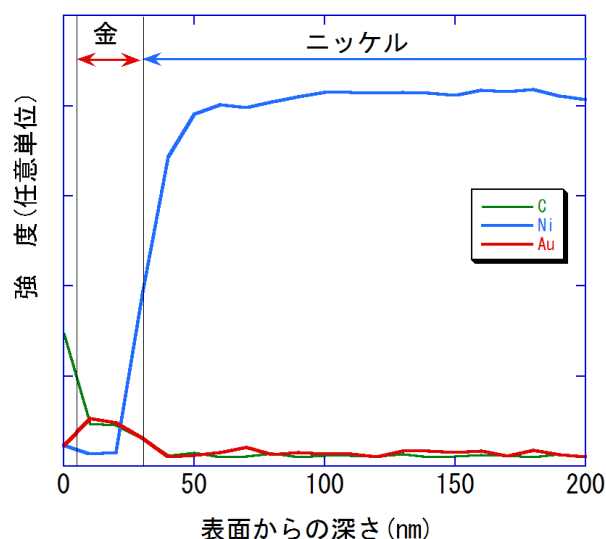


図 3.10 オージェ電子分光分析法による PCB 接続部分の深さ方向分析

3.4. 調査のまとめ

含有する金属の種類、含有率から、金属回収の対象廃棄物を有価金属を多く含むプリント基板とすることとした。液晶パネルガラスに付いているインジウムについても極めて高価な金属であり、回収する価値があると見込まれるので、回収について検討することとした。

参考文献

- 1) Hiroyuki Inano, Tatsumi Tada, Takashi Okada, Naoki Hiroyoshi : Recycling Technology for Waste CRT Glass, EcoDesign 2013, (韓国、済州島), (2013)

4. 基本現象の把握

4.1. 実験方法

4.1.1. 基礎研究のため、模擬ブラウン管ファンネルガラスの作製

以前より当研究グループではブラウン管ファンネルガラスを対象に鉛ガラスからの鉛分離を検討してきたが、ファンネルガラスは構成酸化物が 10 種類程度あり、現象の把握が困難であった。そのため、本研究では、酸化鉛 PbO を含み構成酸化物を 3～4 種類に限定し、ファンネルガラスと同等の Pb 分離性を示す模擬ブラウン管ファンネルガラス（以降、模擬ガラスと記す）を用いて、鉛ガラスからの鉛分離の基礎試験を行った。その準備として、模擬ガラスとするガラス組成の検討を行った。目標とするガラス組成を決め、ガラス原料となる試薬を 100g 程度調合し、アルミナるつぼを用い電気炉にて 1250～1300℃で熔融後、鉄板上に流しだし急冷し、電気炉で徐冷して試料ガラスを得た。それをアルミナ乳鉢で粉碎した 1mm 以下のガラス 20g、減粘剤として Na_2CO_3 を 10g、還元剤として活性炭 3.0g を混合し、電気炉中アルミナるつぼで 1200℃還元熔融試験を行った。放冷後、ガラスをるつぼごと切断し、断面を観察し、さらにガラス部分を粉碎して、蛍光 X 線分析 (XRF) による成分分析、X 線回折 (XRD) による結晶相同定などで評価した。模擬ガラス組成は以下の条件で検討した。

- ・ 構成酸化物は、二酸化ケイ素 SiO_2 、酸化鉛 PbO を含み、3～4 種類
- ・ 酸化鉛 PbO を 20～25mass%含む
- ・ 網目修飾酸化物として、 Na_2O を含む
- ・ 還元熔融でファンネルガラスと同等の Pb 分離性を示す
- ・ 還元熔融後に結晶化しない

5 種類のガラスを作製し、条件に合う最適な組成のものを模擬ガラスとして、以降の試験で使うために、企業に数 kg の熔融を依頼し、研究に使用する模擬ガラスを得た。

4.1.2. 模擬ガラスの評価と鉛分離条件検討

模擬ガラスを使い、基本的な特性評価を行い、鉛ガラスからの鉛分離についての現象を把握した。入手した模擬ガラスについて、XRF による成分分析、XRD による結晶相同定などでの基本的評価を行った。模擬ガラス 20g に、還元剤の活性炭 C を 3g、減粘剤として Na_2CO_3 を 10g 加え、還元熔融試験を行い、従来使って試験を行ってきたブラウン管ファンネルガラスと鉛分離特性の比較を行った。熔融後、ガラスを切断し断面観察を行い、XRF による成分分析、XRD による結晶相同定などでの評価を行った。

窒素気流中での還元熔融試験

使用した電気炉は完全には密閉されておらず、焼成試験中に空気が流入すると思われるので、簡易的に電気炉中のるつぼに大きなるつぼをかぶせ窒素を流し、試料付近を窒素雰囲気中に保ちながら還元熔融試験を行った。

1mm 以下の模擬ガラス 20g に対し、 Na_2CO_3 を 10.6g (0.1mol)、活性炭量を 0.6g(0.05mol)、1.2g (0.1mol)、1.8g(0.15mol)、2.4g (0.2mol) と変えて加え、電気炉で熔融した。得られたガラスを XRF による成分分析で評価し、還元剤量と鉛分離について検討した。

還元剤の検討

同じく窒素気流中で還元剤として、1mm 以下の模擬ガラス 20g に対し、 Na_2CO_3 を 10.6g (0.1mol)、活性炭に代えて Al を 0.4g 加えた試料で模擬ガラスの還元熔融試験を行った。

模擬ガラスによる熱分析試験

模擬ガラス単独、活性炭単独、 Na_2CO_3 単独およびそれらを混合した場合の試料について、熱特性を示差熱・熱重量同時測定によって評価した。

模擬ガラスの温度別熔融試験

1mm 以下の模擬ガラス 20g に対し、 Na_2CO_3 を 10.6g (0.1mol)、活性炭量を 1.2g (0.1mol) 混合した試料を電気炉中で室温から昇温し、800～1200℃まで 100℃ごとに所定の温度になった時に 500℃の電気炉に移し、反応を停止させる温度別還元熔融試験、その試料についての X 線 CT 装置でのるつぼごとの透過観察、X 線回折 (XRD) による結晶相同定を行った。X 線 CT による観察はマイクロフォーカス X 線 CT システム (島津製作所製 inspeXio SMX-225CT) を使用した。

4.1.3. 模擬ガラスでの金属添加還元熔融/塩化揮発ハイブリッド試験

4.1.3.1. 還元熔融試験

模擬ガラスに、金属として、Au、Ag、Cu、Ni、In を添加し、還元熔融試験を行い、ガラス部分、金属部分の評価を行い、金属の回収率について検討した。

出発原料には、1mm 以下に粉砕した模擬ガラスを 20g、 Na_2CO_3 を 10g、活性炭を 3g、金属として、Au、Ag、Cu、Ni、In をそれぞれ 0.2g 使用した。これらをアルミナ乳鉢で混合し、容量 50ml のアルミナるつぼに充填して、電気炉内に設置し、空気流通のため少し隙間を開けて蓋をかぶせた。1 時間 300℃の割合で 1200℃まで昇温し、1 時間保持後、電気炉から取り出して鉄製の型に流し出し、そのまま放冷した。室温まで放冷後、その後ガラス部分を粉砕し、X 線回折、蛍光 X 線分析で評価した。金属部分は走査型電子顕微鏡で観察し、付属の元素分析装置で電子線微小部分分析を行った。さらに X 線光電子分光分析により、金属相、ガラス相の化学状態分析を行った。

4.1.3.2. 塩化揮発試験

1mm 以下に粉砕した還元熔融ガラス残渣 16g に、塩化剤として CaCl_2 を 3g、活性炭を 1g 加え、混合後、アルミナるつぼに充填した 2 つ穴のあいたアルミナの蓋をセラミック系高温用接着剤で接着した。それを電気炉内に設置後、2 本のムライト管を穴に接着した。ムライト管の一方はシリコンチューブで空気ポンプに接続した。もう一方はシリコンチューブで水酸化ナトリウム水溶液入りのガス洗淨瓶に接続した。接着剤を乾燥させたのち、1 時間 300℃の割合で 1200℃まで昇温し、そこから空気ポンプで 3 分通気後、電気炉内で放冷した。室温まで放冷後、ガラスをるつぼごと切断し、断面を観察後、粉砕し、X 線回折、蛍光 X 線分析で評価した。

4.1.4. 実ブラウン管ガラスへの金属添加還元溶融試験

模擬ガラスに代えて、実ブラウン管ガラスとしてファンネルガラス (FG) 粉末を使用して、それに減粘剤として Na_2CO_3 、還元剤として活性炭 (C) を混合したものに、各金属試薬を加えて、溶融試験を行った。In だけは、廃棄物として入る場合は、液晶パネルガラスにコーティングされた酸化インジウム In_2O_3 の形になるので、酸化物として加えた。

次の 6 つの試料について検討した。

各金属試料を個別に添加する場合

- (1) FG 20g, Na_2CO_3 10g, C 3g, Au (金) 粉末 0.2g 混合試料
- (2) FG 20g, Na_2CO_3 10g, C 3g, Ag (銀) 粉末 0.2g 混合試料
- (3) FG 20g, Na_2CO_3 10g, C 3g, Cu (銅) 粉末 0.2g 混合試料
- (4) FG 20g, Na_2CO_3 10g, C 3g, Ni (ニッケル) 粉末 0.2g 混合試料
- (5) FG 20g, Na_2CO_3 10g, C 3g, In_2O_3 (酸化インジウム) 粉末 0.2g 混合試料

全金属試料を添加する場合

- (6) FG 20g, Na_2CO_3 10g, C 3g, Au, Ag, Cu, Ni, In_2O_3 を 0.2g ずつ混合

これらを 30ml アルミナるつぼに入れ、それぞれ電気炉で溶融した。溶融後、ガラス相と金属相を分離し、ガラス相を XRF で分析した。

この試験の結果、 In_2O_3 は回収率が悪く、ガラス相への分配が多いことが判明したので、 In_2O_3 を添加した場合の Pb 回収および他の金属回収に与える影響について、さらに調べた。次の 4 つの混合試料の還元溶融を行い、得られたガラス残渣を XRF で分析し、Pb 回収率を評価した。

- (7) FG20g, Na_2CO_3 10g, C 3g (金属添加無し)
- (8) FG20g, Na_2CO_3 10g, C 3g, In_2O_3 0.2g 混合試料
- (9) FG20g, Na_2CO_3 10g, C 3g, Au, Ag, Cu, Ni 各 0.2g (合計 0.8g) 混合試料
- (10) FG20g, Na_2CO_3 10g, C 3g, Au, Ag, Cu, Ni, In_2O_3 各 0.2g (合計 1.0g) 混合試料

4.1.5. 実ブラウン管ガラスへの Cu 添加量変化還元溶融試験

PCB の中で一番濃度が高い Cu について添加量を変えて金属回収への影響を調べた。FG 20g, Na_2CO_3 10g, C 3g に対し、Cu 粉末を、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0、2.4、2.8、3.2g 添加してアルミナるつぼに入れ、電気炉で 1 時間溶融した。冷却後、ガラス残渣を XRF で分析した。

4.2. 結果と考察

4.2.1. 模擬ブラウン管ファンネルガラスの作製

4.2.1.1. 模擬ガラス組成の検討

模擬ガラス 5 種類の溶融および還元溶融試験を行った。

ガラスは、3.1 項で示したように網目形成酸化物 (Network Former、NWF)、網目修飾酸化物 (Network Modifier、NWM)、中間酸化物 (Intermediate) で構成されている。ガラス化のためには NWF が必須で、それに NWM を加えることで粘性をはじめ各種物性が変化する。ファンネルガラスでいえば、網目形成酸化物は SiO_2 、網目修飾酸化物は Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、中間酸化物は PbO 、 Al_2O_3 である。

還元熔融時に減粘剤として炭酸ナトリウムを加えるため、組成が複雑にならないように網目修飾酸化物は Na_2O のみとした。結晶化については、国際ガラスデータベース INTERGLAD ver. 7¹⁾ を使い、主成分でのガラス化範囲を調べて参考にした。熔融して検討したガラス組成と熔融後のガラス状態結果を表 4.1 に示す。

表 4.1 模擬ガラス候補として熔融したガラス組成と熔融後のガラス状態結果

試料		A	B	C	D	E
酸化物	役割	組成 (mass%)				
SiO_2	網目形成酸化物	56.4	54.0	53.9	56.2	55.8
PbO	網目修飾酸化物	21.9	21.6	21.2	23.9	21.4
Na_2O	網目修飾酸化物	13.9	14.6	12.6	15.8	18.7
CaO	網目修飾酸化物	7.9	7.0	5.3		
Al_2O_3	中間酸化物		2.8	6.9	4.1	4.2
熔融後 Pb 濃度 (mass%)		1.1	1.2	0.87	1.3	0.90
還元熔融後ガラス状態		結晶化	結晶化	結晶化	ガラス	結晶化

当初、 SiO_2 - PbO - Na_2O の 3 元系も検討したが、化学的耐久性が低すぎて、空気中の水蒸気でも表面が曇ったため、試料 A では CaO を導入し、化学的耐久性を向上させたガラス組成とした。試料 A を熔融後、流しだし無色透明のガラスを得た。これを粉砕し、活性炭、 Na_2CO_3 を加え還元熔融すると、金属鉛は良好に沈殿していたが、ガラス自体は不透明であり XRD で評価したところ結晶ピークが同定された。試料 B、C では結晶化防止のため Al_2O_3 を導入した。試料 B、C では熔融後金属鉛は良好に沈殿し、Pb が分離していたが、ガラス自体が結晶化し、試料 A と同様の結晶が同定された。結晶化の原因は CaO にあると考え、試料 D ではガラス組成から CaO を除き、 SiO_2 - PbO - Na_2O - Al_2O_3 系とした。試料 D を用いて還元熔融したところ、得られたガラスは灰色で、XRD を測定したところ、アモルファスを示すハローと Pb のピークのみが得られた。XRF により分析したところ、ガラス残渣中の PbO 濃度は 1.3mass%であった。DSC で測定したところ、ガラス残渣中の金属 Pb 濃度は 0.7mass%であった。ガラスの粘性を下げることで、残留 Pb 濃度を低減できると考え、組成を調整した試料 E を作製し、

還元溶融を行ったが、ガラスが結晶化し、XRD では sodium metasilicate Na_2SiO_3 が同定された。以上から、模擬ガラスの組成としては試料 D の組成を採用することとした。

4.2.2. 模擬ガラスの評価と鉛分離条件検討

模擬ガラスの組成を決定後、ガラス工場に同組成でのガラス溶融を依頼し、均一なフレーク状のガラスを 6.4kg 入手した。以降は、この模擬ガラスを使った試験を行った。

4.2.2.1. 模擬ガラスの評価

入手した模擬ガラスを蛍光 X 線分析と X 線回折で評価した。表 4.2 に分析値を示す。X 線回折パターンを測定したところ、結晶ピークは観測されずハローのみが観測され、アモルファスであることが確認された。

表 4.2 ブラウン管ファンネルガラスくずと模擬ガラスの蛍光 X 線分析値比較

ガラス中の役割		成分	ファンネル ガラス粉末	模擬ガラス	
			mass (%)	(mass%)	(mol %)
網目形成酸化物		SiO_2	49.4	53.9	68.2
中間酸化物		Al_2O_3	3.5	4.2	3.1
網目修飾酸化物		PbO	22.2	25.5	8.7
	アルカリ金属	Na_2O	6.3	16.3	20.0
		K_2O	8.4		
	アルカリ土類金属	MgO	1.6		
		CaO	3.8		
		SrO	1.5		
		BaO	1.8		

模擬ガラスの溶融試験

模擬ガラスをアルミナるつぼに入れ、電気炉中 1200℃で溶融したところ、無色透明のガラスが得られた。模擬ガラス 20g に、 Na_2CO_3 を 10g、活性炭を 3g 添加し、電気炉中 1200℃で溶融したところ、得られたガラスは全体は灰色で表面は結晶化していた。切断すると、図 4.1 に示すように Pb の塊が沈殿していた。成分分析を行ったところ、ガラス中の PbO 濃度は、1.6mass%であり、ファンネルガラスくずを同条件で還元溶融した時の値 1.3mass%と同等であった。X 線回折では Pb の他に Sodium metasilicate (メタケイ酸ナトリウム、 Na_2SiO_3) の結晶が同定された。ガラス組成検討時の試料 D

では還元溶融後に結晶化しなかったが、模擬ガラスでは結晶化したのは、量産における若干の組成のずれか、還元溶融後の冷却条件の違いによるものと推定される。



図 4.1 還元溶融した模擬ガラスの切断面写真

4.2.2.2. 窒素気流中での還元溶融試験

使用した電気炉は完全には密閉されておらず、焼成試験中に空気が流入すると思われるので、簡易的に電気炉中のるつぼに大きなるつぼをかぶせ管を接着し窒素を流し、試料付近を窒素雰囲気を保ちながら還元溶融試験を行った。

1mm 以下の模擬ガラス 20g に対し、 Na_2CO_3 を 10.6g (0.1mol)、活性炭量を 0.6g(0.05mol)、1.2g (0.1mol)、1.8g(0.15mol)、2.4g (0.2mol) と変えて加え、電気炉で溶融したところ、1.2g の添加では、残渣ガラス中の PbO 濃度が、空気中での試験と同等だったが、0.6g、1.8g、2.4g の添加では、PbO 濃度が高く、窒素気流中では活性炭量は 1.2g が適正であると判明した。

4.2.2.3. 還元剤の検討

同じく窒素気流中で還元剤として、活性炭に代えて Al を使って模擬ガラスの還元溶融試験を行った。溶融後のガラスの写真を図 4.2 に示す。Al を還元剤として使った場合でも Pb が生成したので、Al も還元剤として利用可能であることが確認された。残渣ガラス中 PbO 濃度は 10.1mass%であった。



4.2.2.4. 熱分析

模擬ガラス単独、活性炭単独、 Na_2CO_3 単独およびそれらを混合した場合の試料について、熱特性を示差熱・熱重量同時測定によって評価した。その結果のうち、模擬ガラス単独を図 4.3 に、混合した場合を図 4.4 に示す。横軸は温度、左縦軸は示差熱、右縦軸は重量変化を示す。模擬ガラス単独では、重量変化はなく、示差熱変化も全体的なベースラインの変化は見られるが、明確なピークは

観測されなかった。混合した試料は還元溶融と同様の条件である。400℃付近までは、示差熱、熱重量ともに変化はないが、400℃から 550℃付近まで発熱し、3.6%重量減少がみられた。660℃からゆるやかに重量減少があり、815℃から急激に重量が減少した。吸熱があるので、 SiO_2 との反応による CO_2 放出があったと思われる。

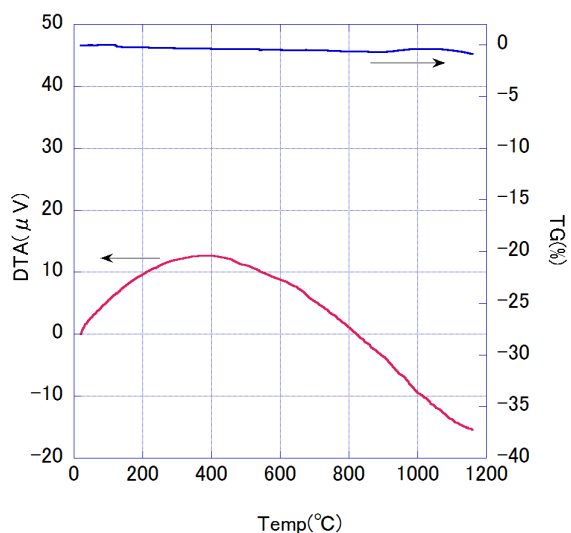


図 4.3 模擬ガラス単独の TG/DTA 結果

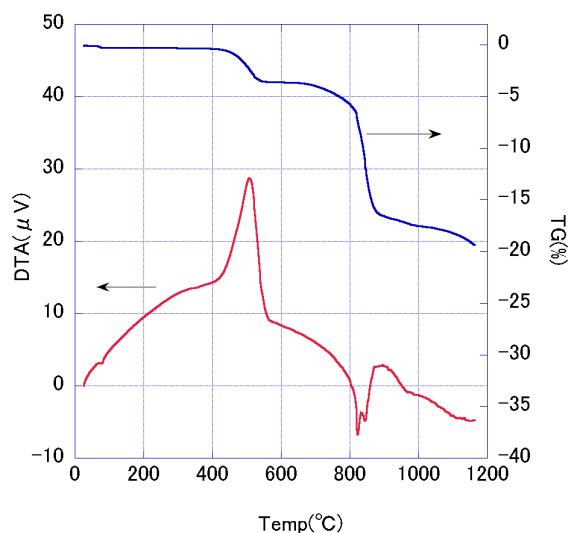


図 4.4 模擬ガラスに活性炭、 Na_2CO_3 を加えた試料の TG/DTA 結果

4.2.2.5. X線 CT 装置による断層観察

模擬ガラスに活性炭、 Na_2CO_3 を加え、電気炉中で室温から 300℃/H で昇温し、800～1200℃の所定の温度になった時に 500℃の電気炉に移し、反応を停止させた。室温まで徐冷後、るつぼの上から試料を撮影し、X線 CT による観察を行った。その結果を図 4.5 に示す。

800℃までは大きな変化はないが、900℃から気泡の発生で膨張が起こり、1000～1100℃にかけて気体が抜けて全体が収縮し、1100℃ではガラスの底に鉛の塊が沈殿している様子が観察された。その後、試料を粉砕し X線回折で結晶相の同定を行った。結果の一部を図 4.6 に示す。

図 4.5 温度別溶融試験で得られた試料の X線 CT 装置による断層画像とるつぼ上部からの試料写真

加熱温度(℃)	800	900	950	1000	1050	1100	1200
X線CT像							
るつぼ上部写真							

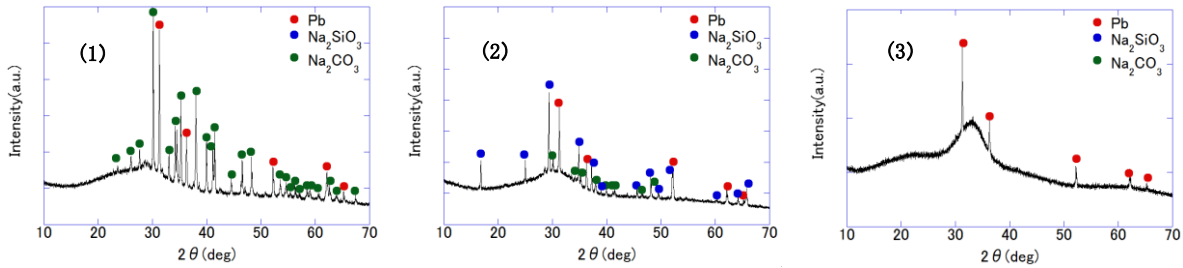


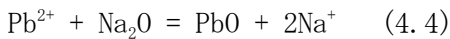
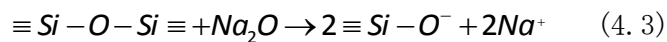
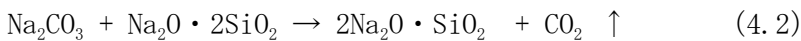
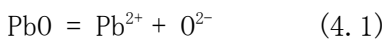
図 4.6 温度別溶融試験で得られた試料の XRD パターン (1) 800°C、(2) 1000°C、(3) 1200°C

4.2.3. 還元溶融による Pb 分離のメカニズム

以上の試験結果と化学熱力学的な考察により鉛ガラスからの還元溶融による鉛分離について検討する。

化学反応が進行するかどうかは、反応前後における自由エネルギー変化により推定が可能である。圧力一定の条件下での反応であるから Gibbs の標準自由エネルギー変化 ΔG^0 について検討する。模擬ガラスに含まれる各元素と還元剤となる C の酸化反応について、温度と ΔG^0 の関係のグラフ（エリンガム図）を図 4.7 に示す。線が下にあるものほど酸化反応が起こりやすく、線が下にある式の還元体は、線が上にある酸化体を還元することができる。300°C以上の温度においては PbO が、C、CO、Na、Si、Al によって還元されることがわかる。また、還元剤として C を加えた場合は、1200°C まででは、C または CO によって還元できるのは、模擬ガラスの成分中では PbO と Na₂O であるが、PbO の還元が優先となる。ガラス中では式 (4.1) のように PbO がイオン化するため活量は低いが、減粘剤として加えた Na₂CO₃ がガラスと式 (4.2) のように反応し、さらに Na₂O が SiO₂ の強いネットワークを切断しイオン化し (4.3)、ガラス全体の粘性を下げる。

ガラス中の Na₂O が増加することにより、式 (4.4) の平衡が右に進行し²⁾、Na₂O より弱いアルカリ成分である PbO の活量が増加する。



ガラス中の PbO は CO と次式のように反応し還元され Pb が生成する。



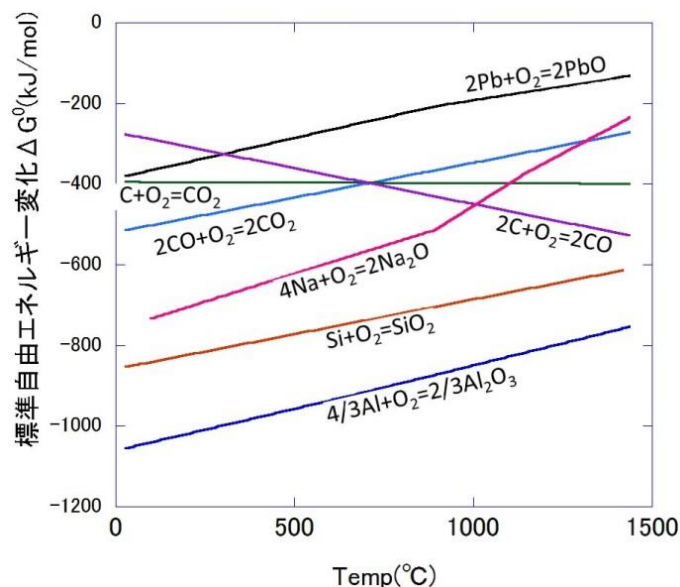


図 4.7 模擬ガラスに含まれる元素のエリンガム図

温度別溶融試験では XRD より 800℃で Pb の生成が確認されたが、還元反応で Pb が生成しても、ガラスから NWM である Pb が除去されると、ますますガラスの粘性が上がり、生成した Pb の粒成長や沈殿が妨げられ分離が難しくなる。流体中の物質の移動速度は式 (4.6) のストークスの定理で表される。ここで、 V : 沈降速度、 g : 重力加速度、 D_p : 粒子の直径、 ρ_p : 粒子の密度、 ρ_f : 流体の密度、 η : 流体の粘性である。

$$V = \frac{gD_p^2(\rho_p - \rho_f)}{18\eta} \quad (4.6)$$

ガラスの粘性は温度と組成で決まる。温度が高まり粘性が低下した 1050℃付近でガラスに内包されていた気体が一気に放出されとともにガラスが攪拌され Pb 塊ができて沈殿するということが X 線 CT 断層観察で判明した。この還元溶融で鉛ガラスから鉛が分離するメカニズムの模式図を図 4.8 に示す。

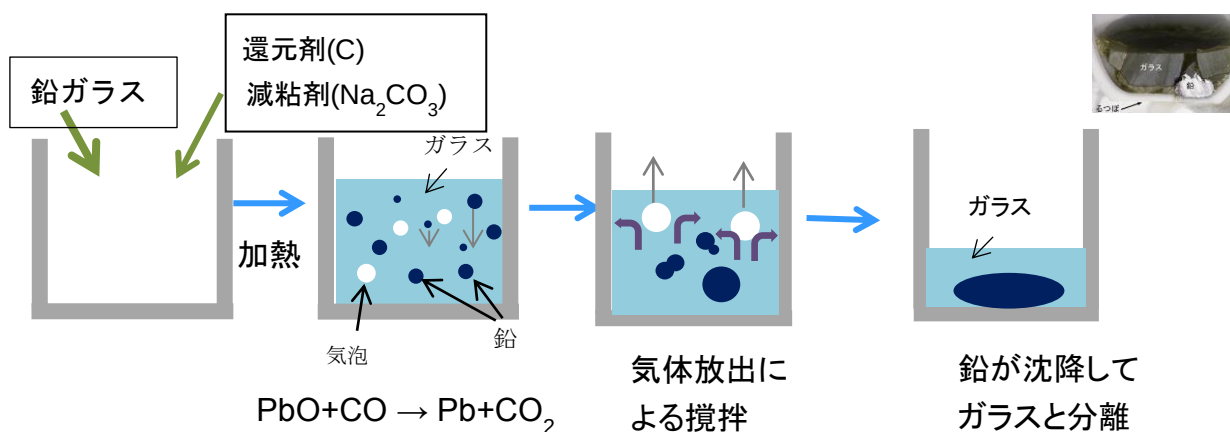


図 4.8 還元溶融で鉛ガラスから鉛が分離するメカニズムの模式図

4.2.4. 模擬ガラスでの金属添加還元溶融/塩化揮発ハイブリッド試験

4.2.4.1. 還元溶融試験

模擬ガラスに Ni、Cu、Ag、In、Au を添加し、還元剤、減粘剤を加え、還元溶融を行い 1200℃ で電気炉から取り出し、鉄製の型に流し出し、そのまま室温まで放冷した。流し出しの様子 (図 4.9) と、得られたガラスと金属の写真 (図 4.10) を示す。

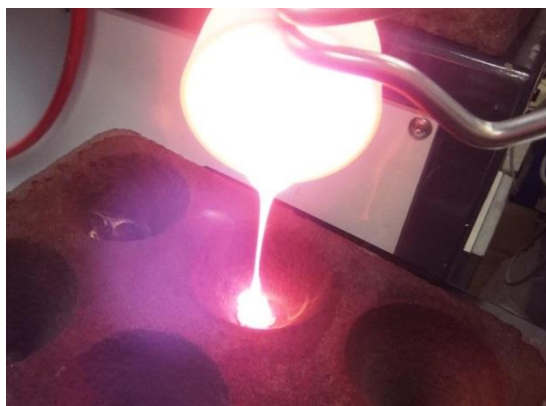


図 4.9 金属を添加した模擬ガラスの
1200℃での流し出し



図 4.10 流し出したガラス

ガラスと金属の混合体をアルミナ乳鉢でたたき、金属からガラスを分離した。回収金属の質量は 4.5g であった。

溶融前原料中に含まれていた組成の計算値と、溶融後のガラス部分を粉砕し、蛍光 X 線法でのオーダー (半定量) 分析を行った結果の酸化物換算値を表 4.3 に示す。

表 4.3 金属を添加した模擬ガラスの還元溶融前後の組成

成分	mass%	
	溶融前 (計算値)	溶融後 (分析値)
Na ₂ O	34	43
SiO ₂	40	50
Al ₂ O ₃	3.1	4.2
NiO	0.9	0.11
CuO	0.9	0.11
Ag ₂ O	0.8	0.06
In ₂ O ₃	0.9	0.47
Au ₂ O	0.8	0.0075
PbO	19	1.7

ガラス中の PbO は還元により Pb となりガラスから分離し、ガラス中の濃度は 19.0mass%から 1.7mass%に減少している。そのため、相対的にガラス中に残った SiO₂、Na₂O、Al₂O₃ の濃度は増加している。しかし、金属として添加した Ni、Cu、Ag、In、Au はいずれも濃度が減少している。すなわち、熔融時にガラスには分配されず、金属相に分配されたということがいえる。Au は熔融前に 0.8mass%であったが熔融後には 0.0075mass%まで減少した。この測定条件での Au の検出限界は 0.00217mass%である。Ni、Cu、Ag はいずれも約 1/10 まで濃度が減少している。しかし In は 0.9mass%から 0.47mass%へと濃度が低下しているが、他の金属ほどではなく、ガラスにも残留しているといえる。

ガラス粉末の X 線回折の結果を図 4.11 に示す。アモルファスを示すハローと Pb のピークのみが得られた。ガラス部分の光学顕微鏡観察を行った。図 4.12 に示すように数 μm の黒い粒子が見られた。ガラス部分の示差走査熱量分析 (DSC) を行った結果を図 4.13 に示す。横軸は温度、縦軸は示差熱で上方向が発熱である。Pb の融点よりも低い 300°C 付近からの吸熱がみられた。

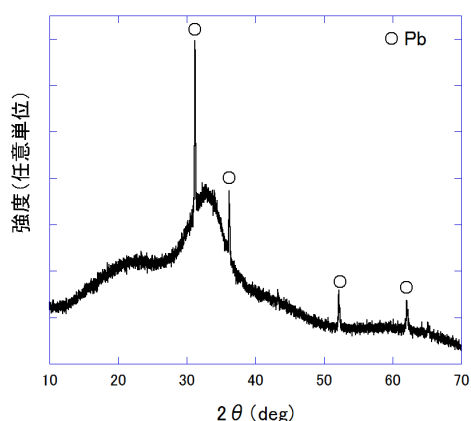


図 4.11 金属添加模擬ガラス還元熔融試験後の残渣ガラスの XRD パターン

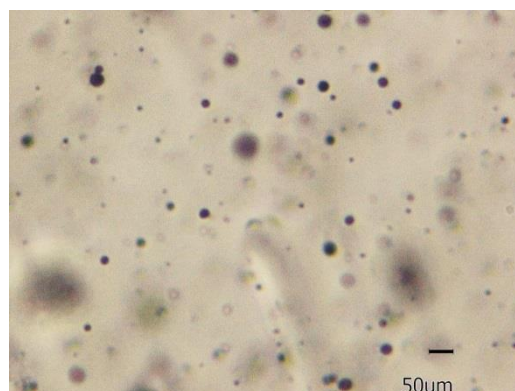


図 4.12 金属添加模擬ガラス還元熔融試験後の光学顕微鏡写真（透過光源）

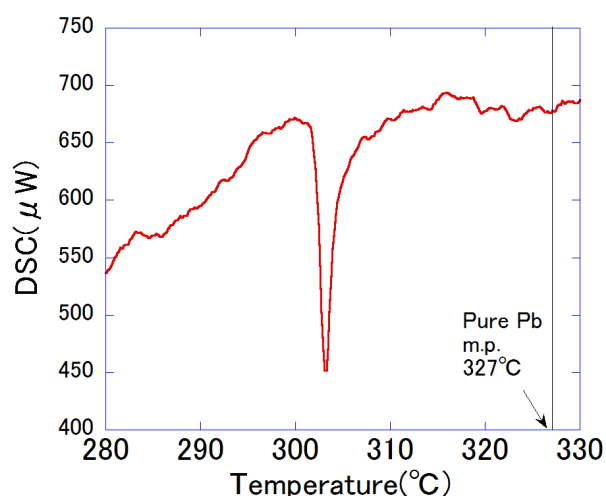


図 4.13 ガラス相の DSC

得られた金属塊から一部を切断し、示差走査熱量分析を行った結果を図 4.14 に示す。溶融開始温度は 297℃で、吸熱量は 21.2mJ/mg であった。金属の主成分は Pb と考えられるが、Pb の融点 327℃ よりもかなり低温から吸熱が起こっていた。Pb に各金属が溶解し合金を形成したため、融点が低下したと考えられる。

同じく得られた金属の一部を切断し走査型電子顕微鏡で観察した（図 4.15）。

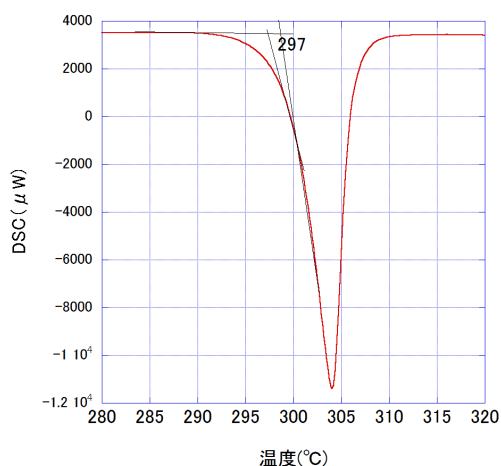


図 4.14 金属添加模擬ガラス還元溶融試験で得られた金属の DSC 結果

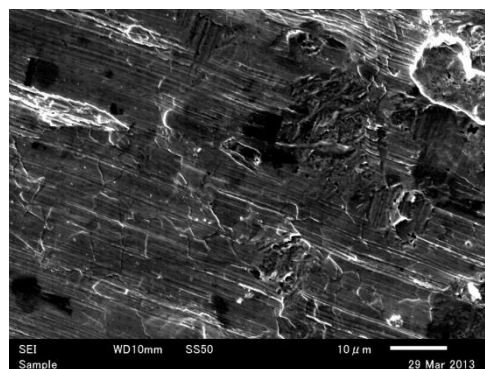


図 4.15 模擬ガラスの還元溶融で得られた鉛の切断面の電子顕微鏡像（×1500）

この領域について、電子線微小部分分析を行った。結果のグラフを図 4.16 に示す。横軸は特性 X 線のエネルギー、縦軸は検出強度である。

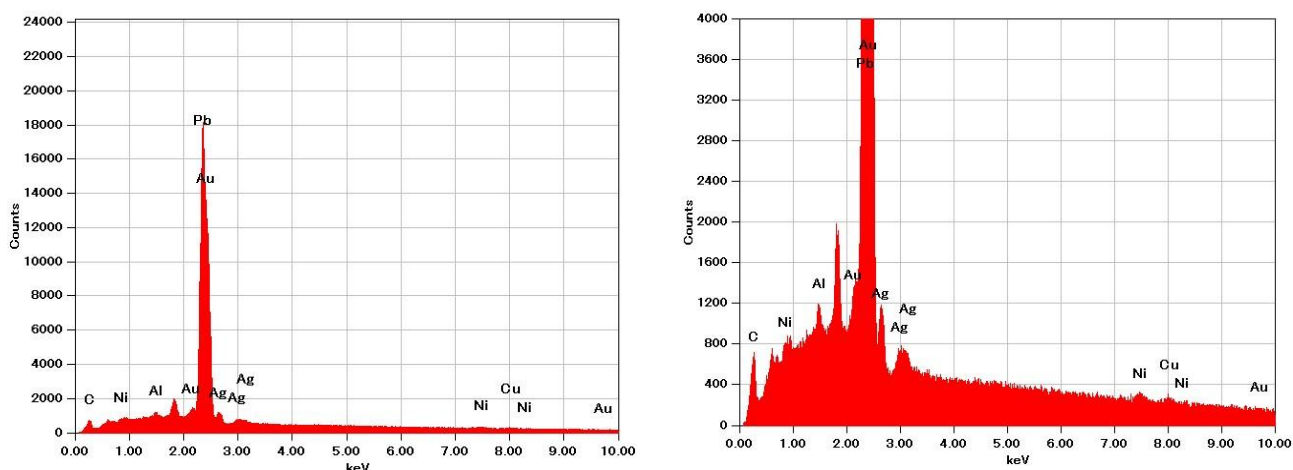


図 4.16 模擬ガラスの還元溶融で得られた鉛の EDS 結果（左）と縦軸を拡大したもの（右）

簡易定量分析を行った結果を表 4.4 に示す。C と Al については由来は不明である。この結果より、溶融ガラスから分離して得られた金属は Pb が 90mass% を占めるが、添加した Au、Ag、Cu、Ni が検出されたことから、ガラス中の濃度が低下していたこれらの金属が金属相に分配されていたことが

確認された。また、面分析の結果より（図 4.17）、添加した金属は均一に固溶しているのではなく、鉛中で、Ni は単独で、Au は Ag あるいは Cu と合金を形成していることがわかった。

表 4.4 模擬ガラスの還元溶融で得られた鉛の電子線微小部分分析による簡易定量結果

元素	ピーク位置 (keV)	mass%	atomic%
Pb	2.342	90	58
Au	2.121	3.0	2.0
C	0.277	2.9	32
Ag	2.983	1.4	1.7
Cu	8.040	1.1	2.2
Ni	7.471	1.0	2.2
Al	1.486	0.40	2.0

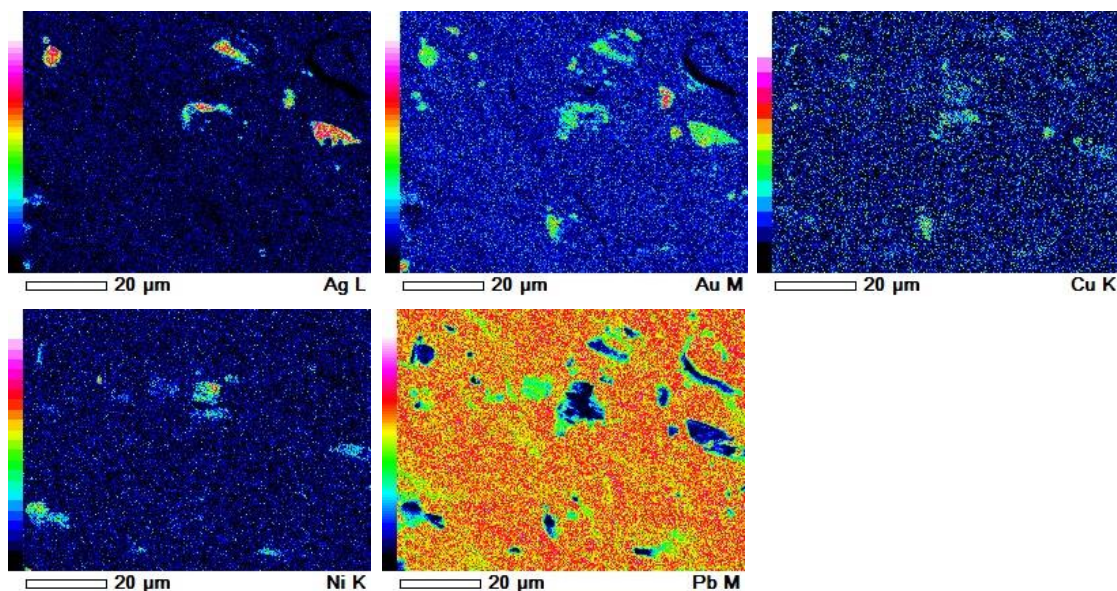


図 4.17 同視野での Ag、Au、Cu、Ni、Pb の面分析による結果

X 線光電子分光分析による金属相、ガラス相の化学状態分析

金属相へ分配された Au、Ag、Cu、Ni、In 各金属、ガラス相へ分配された In について X 線光電子分光分析法 (XPS) による化学状態分析を行った。図 4.18 に金属相のワイドスペクトルを示す。横軸は、電子の結合エネルギー (Binding Energy)、縦軸はその信号強度を任意単位で示してある。Pb と添加した金属 (Au、Ag、Cu、Ni、In) がすべて検出された。それぞれの内殻スペクトルを測定し、化学状態を調べた。図 4.19 に Ni2p、In3d、Cu2p の測定結果を示す。図中の化学式と矢印は試薬の実測値である。Ni、In は単体 (金属) のピーク位置と一致した。Cu は Cu と CuO のピークが近く判別が難しいが、940～944eV にピークが見られないことから単体であると推定される。Au、Ag も金属である

と推定された。これらから、金属相に分配された Au、Ag、Cu、Ni、In は、還元されて生成した Pb に金属として含まれたといえる。

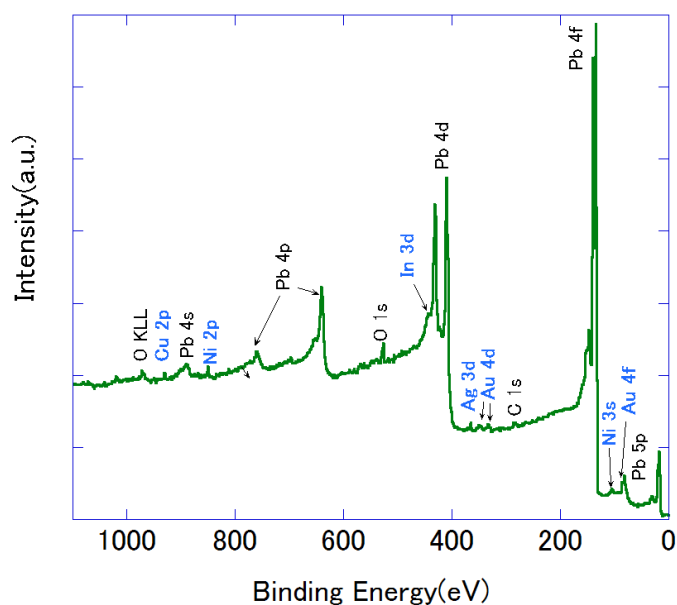


図 4.18 金属相の XPS ワイドスペクトル

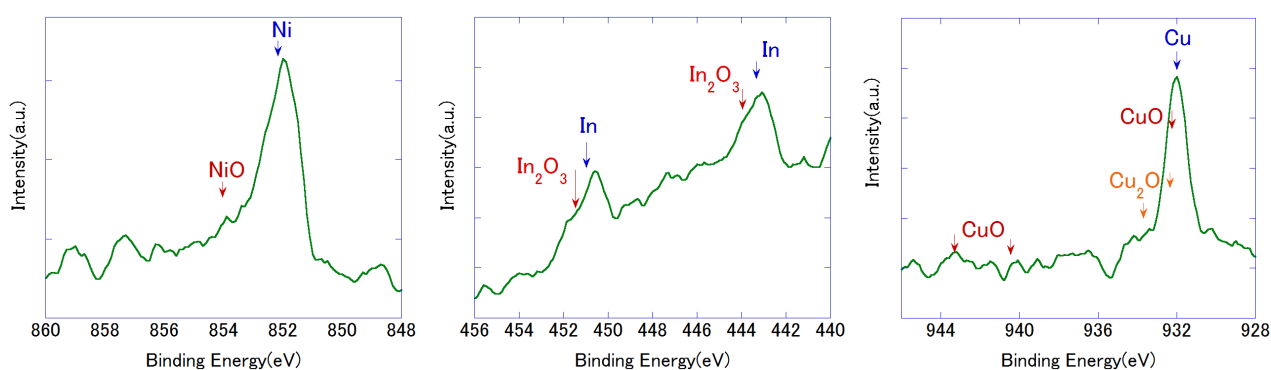


図 4.19 金属相の XPS 内殻スペクトル (左 : Ni2p、中央 : In3d、右 : Cu2p)

ガラス相の光電子分光分析を図 4.20 に示す。模擬ガラスの成分に加え、In3d の小さなピークが検出された。In3d の内殻スペクトルを測定したところ (図 4.21)、金属の場合とは異なり、酸化物のピーク位置よりもさらに高エネルギー側にピーク位置がシフトしていた。これによりガラス相に分配された In は金属ではなく酸化物として存在しているといえる。つまり、In については、一部が金属として金属相に分配され、残りは酸化物としてガラス相に分配されたといえる。

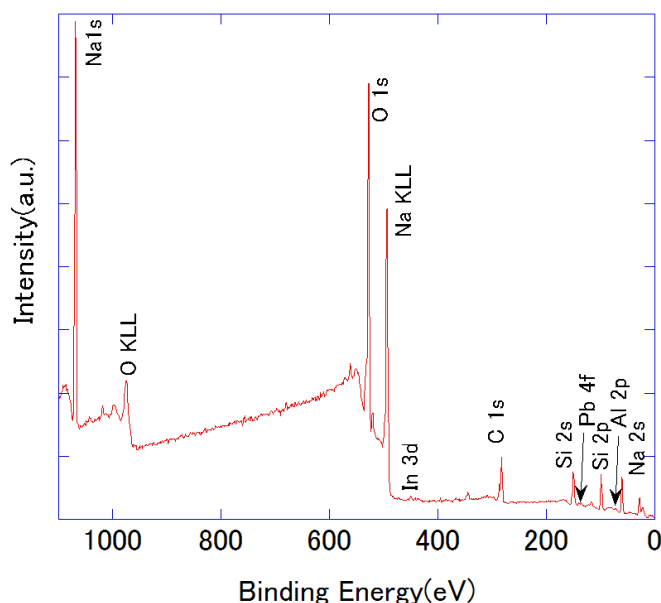


図 4.20 ガラス相の光電子ワイドスペクトル

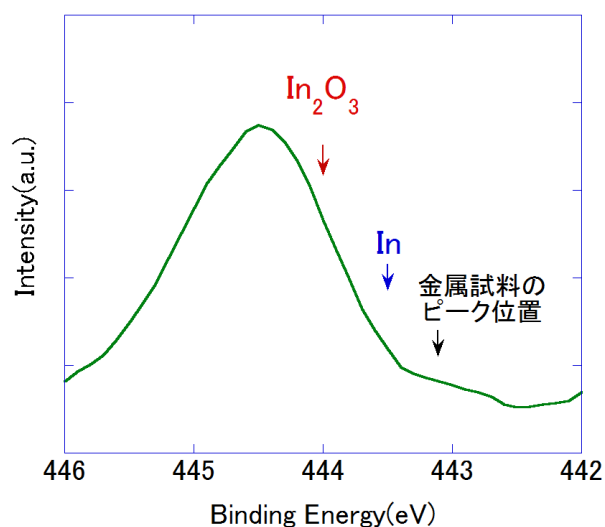


図 4.21 ガラス相の In3d 光電子内殻スペクトル

4. 2. 4. 2. 金属添加溶融ガラス残渣の塩化揮発試験

金属添加溶融ガラス残渣を粉砕し、塩化剤、還元剤を加え塩化揮発試験を行った。得られたガラス試料の断面を図 4.22 に示す。

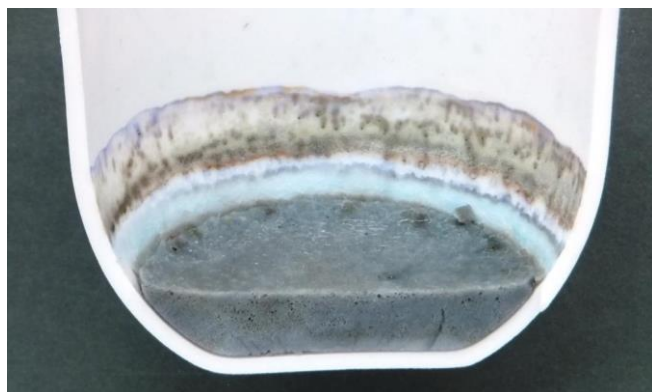


図 4.22 塩化揮発後のガラスの切断面写真

ガラス部分は灰色不透明であった。断面には微少な泡が多数みられた。ガラス部分を粉砕し測定した蛍光 X 線分析の結果を表 4.5 に示す。還元溶融ガラス残渣に対し CaCl_2 を加えたので、相対的に SiO_2 は減少した。 Na_2O も濃度が低下するはずだが、 SiO_2 に比べ減少率が多い。添加した 5 種類の金属および Pb はいずれも還元溶融単独に比べ濃度が大きく低下し、Au は検出できなかった。X 線回折の結果を図 4.23 に示す。 34° 付近を中心にアモルファスを示すハローもみられるが、全体的には明確な結晶をしめすピークが検出された。データベースで検索したところ Combeito $\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ が一致し、Calcium Aluminum Silicate、 $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_{5.5}$ も重複しているので存在可能性が示唆された。さらに NaCl の結晶が同定された。

表 4.5 塩化揮発前後のガラス組成変化

成分	Mass%	
	溶融後 (分析値)	塩化揮発後 (分析値)
Na ₂ O	43	34
SiO ₂	50	47
Al ₂ O ₃	4.2	4.8
Cl		3.9
CaO		9.7
NiO	0.11	0.05
CuO	0.11	0.04
Ag ₂ O	0.06	0
In ₂ O ₃	0.47	0.05
Au ₂ O	0.0075	0
PbO	1.7	0.3

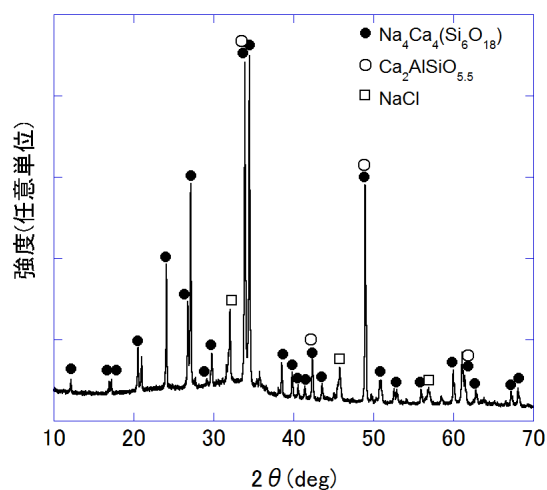


図 4.23 塩化揮発後ガラスのXRDパターン

4.2.5. 実ブラウン管ガラスへの金属添加還元溶融試験

模擬ガラスではなく、FG 粉末に各金属試薬を加えた還元溶融処理残渣と、金属試料を添加していない還元溶融処理残渣についての鉛の除去率を図 4.24 に示す。

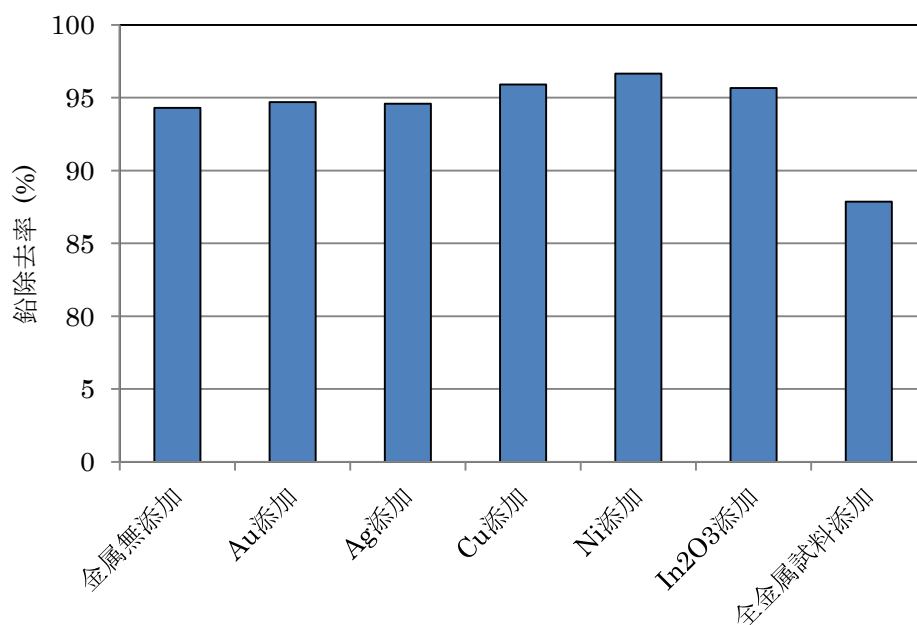


図 4.24 還元溶融処理残渣についての鉛の除去率鉛除去率

金属試料を加なかったときの還元溶融処理残渣に比べ、金属試料を個別に添加した場合は、鉛の除去率はいずれも低下することはなかったが、全金属試料を添加した場合、鉛の除去率が低下する結果となった。

XRF 分析結果より求めた、各金属試料を個別に添加した場合の各金属試料の配分率を図 4. 25 に、全金属試料を添加した場合の各金属試料の配分率を図 4. 26 に示す。

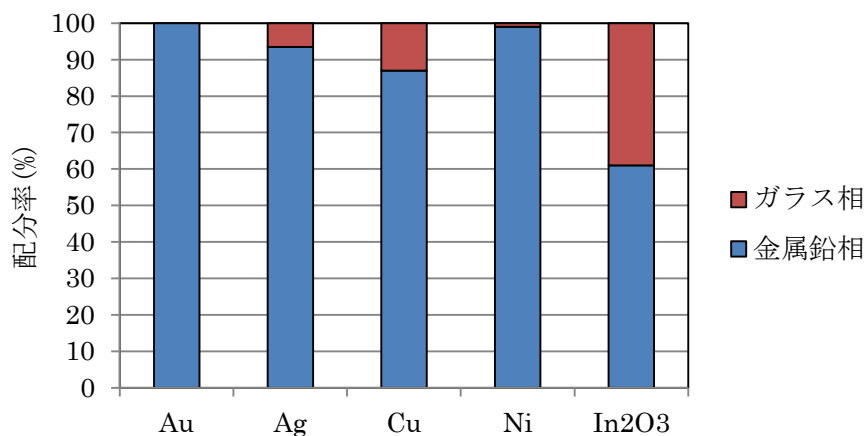


図 4. 25 各金属試料を個別に添加した場合の各金属試料の配分率

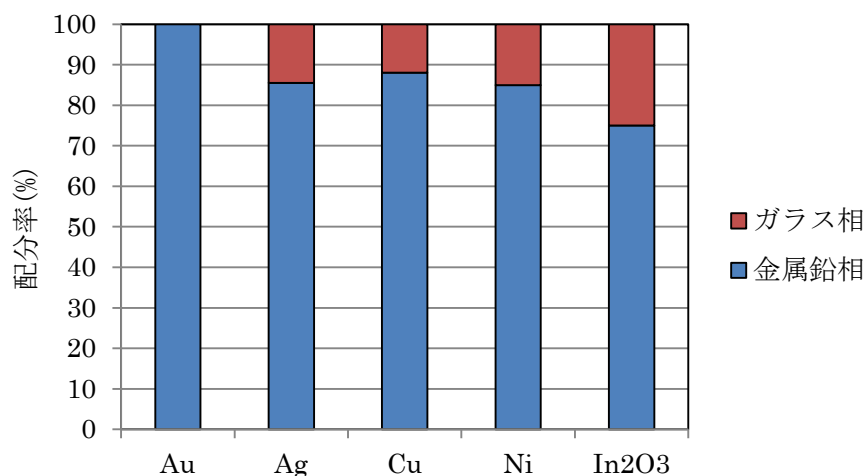


図 4. 26 全金属試料を添加した場合の各金属試料の配分率

各金属試料を個別に添加した場合、金、銀、銅、ニッケルはおおむね金属鉛相に分配される結果となった。また酸化インジウムは模擬ガラス試験と同様に、金属鉛相とガラス相のどちらにも分配されることがわかった。

In₂O₃ を添加した場合の Pb 回収および他の金属回収に与える影響について、さらに調べた。次の 4 つの混合試料の還元溶融を行い、得られたガラス残渣を XRF で分析し、Pb 回収率を評価した。

FG20g, Na₂CO₃ 10g, C 3g (金属添加無し)

FG20g, Na₂CO₃ 10g, C 3g, In₂O₃ 0.2g 混合試料

FG20g, Na₂CO₃ 10g, C 3g, Au, Ag, Cu, Ni 各 0.2g (合計 0.8g) 混合試料

FG20g, Na₂CO₃ 10g, C 3g, Au, Ag, Cu, Ni, In₂O₃ 各 0.2g (合計 1.0g) 混合試料

結果

金属添加還元溶融後ガラス残渣中の Pb 濃度を表 4.6 に、Pb 除去率のグラフを図 4.27 に示した。In₂O₃ のみを添加した場合は、Pb 濃度が低下した。Au, Ag, Cu, Ni 添加を添加した時は、Pb 濃度が 1.3mass%であったが、これに In₂O₃ を加えて添加すると Pb 濃度が 5.9mass%になった。これは他の金属を加えて還元溶融する場合に、In が Pb の生成を抑制するということと考えられる。表 4.7 に添加金属と金属回収率を示した。In₂O₃ のみを加えた時の In 回収率は 61%と低い。Au, Ag, Cu, Ni を添加し還元溶融を行った場合にはどの金属も回収率は 90%以上であるが、これに In₂O₃ を加えて還元溶融を行うと Ag, Cu, Ni の回収率は低下し、In 回収率も 75%と他の金属に比べ低い。

このことから、金属回収において、In は回収率が悪いだけでなく、他の金属の回収率も低下させることがわかった。

表 4.6 金属添加還元溶融後ガラス残渣中の Pb 濃度

試料	Pb 濃度 (mass%)
(7) 金属なし	1.3
(8) In ₂ O ₃ のみ添加	1.0
(9) Au, Ag, Cu, Ni 添加	1.3
(10) Au, Ag, Cu, Ni, In ₂ O ₃ 添加	5.9

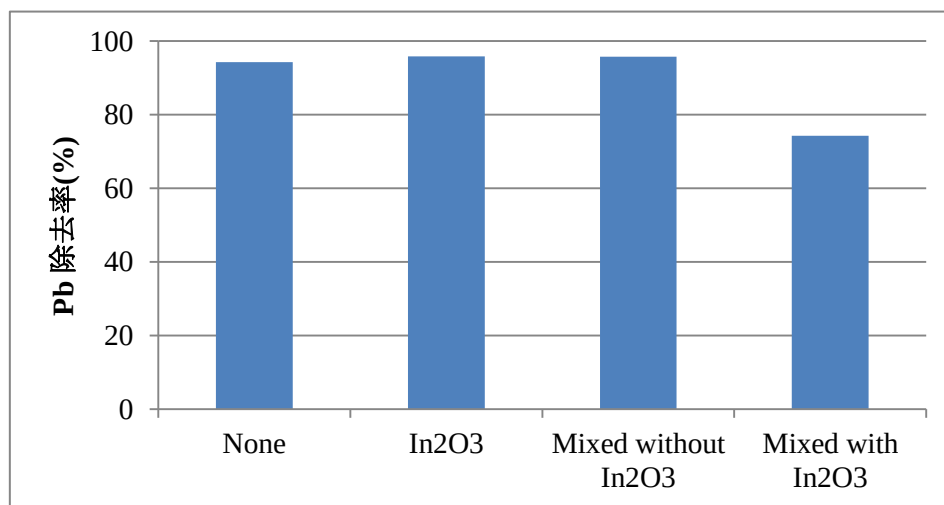


図 4.27 金属添加還元溶融ガラスからの Pb 除去率

表 4.7 添加金属と金属回収率

添加金属	金属回収率(%)				
	Au	Ag	Cu	Ni	In
(2) In ₂ O ₃	-	-	-	-	61.0
(3) Au, Ag, Cu, Ni	100	94.5	92.2	92.3	-
(4) Au, Ag, Cu, Ni, In ₂ O ₃	100	85.5	88.0	82.0	75.0

4.2.6. 実ブラウン管ガラスへの Cu 添加量変化還元溶融試験

表 4.8 に、FG 粉末 20g への Cu 添加量とガラス残渣中 Pb 濃度、図 4.28 に Pb 回収率を示す。全領域において Pb は 85%以上の回収率であり、Cu 無添加から 1.2g 添加まではガラス残渣中の Pb 濃度が増加し、Pb 回収率も低下するが、それ以上添加すると Pb 回収率が向上する傾向があることが判明した。また、図 4.29 に示すように、Cu の回収率は Cu 添加量の増加と共に向上する傾向があることが判明した。

表 4.8 FG 粉末 20g への Cu 添加量とガラス残渣中 Pb 濃度

Cu 添加量 (g)	ガラス残渣中 Pb 濃度(mass%)
0.4	2.1
0.8	2.8
1.2	3.0
1.6	2.6
2.0	2.6
2.4	1.2
2.8	2.0
3.2	1.6

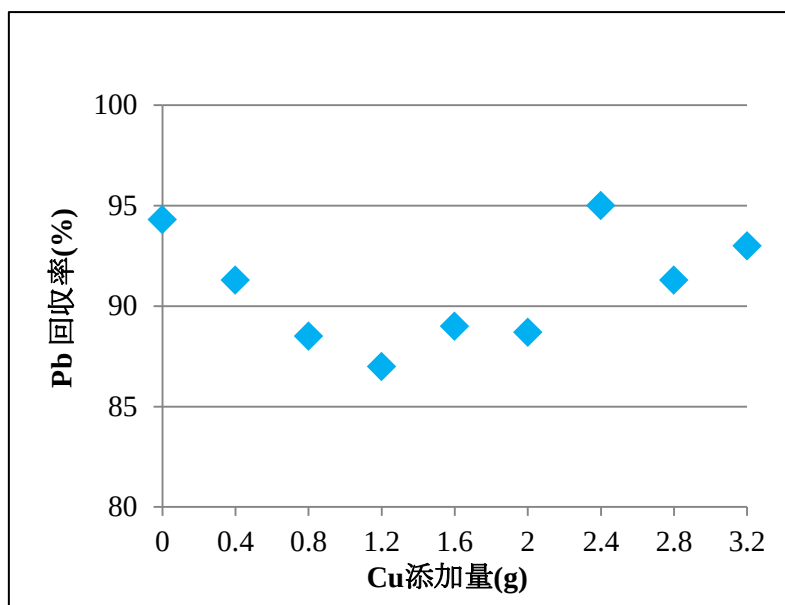


図 4.28 FG 粉末 20g への Cu 添加量と Pb 回収率

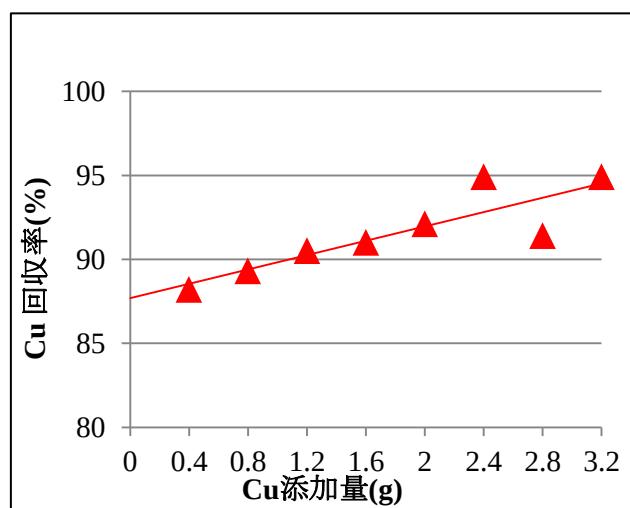


図 4.29 FG 粉末 20g への Cu 添加量と Cu 回収率

4.2.7. 金属回収のメカニズム

鉛ガラスからの金属回収と同様に添加した各金属についてのエリンガム図を図 4.30 に示す。Au は基本的に酸化物を作らないのでデータがない。これを見ると、Ag、Cu の酸化物は Pb よりも還元されやすいので、PbO が還元される条件では還元され、金属として存在する。NiO は、PbO よりも還元されにくい、CO による還元が可能である。しかし、 In_2O_3 は、溶融している 1200°C では酸化されやすさは CO と同等である。そのため式 (4.7) ～ (4.10) の酸化還元平衡において反応は還元側（右）へ進行する。In についての式 (4.11) はほとんど反応しないと思われる。また、In が存在しても、還元されやすい酸化物、PbO や NiO を還元し、式 (4.12) のように自らは酸化する。そのため、還元溶融によって、Au、Ag、Cu、Ni は金属として Pb を主とする金属相に取り込まれたが、In は一部が酸化物としてガラス相に分配されたといえる。

鉛ガラスとの還元溶融では、Au、Ag、Cu、Ni は化学熱力学的に回収に適しており、実際に鉛とともに回収できたが、In は化学熱力学的に回収に適しておらず、実際にも回収率が低かった。

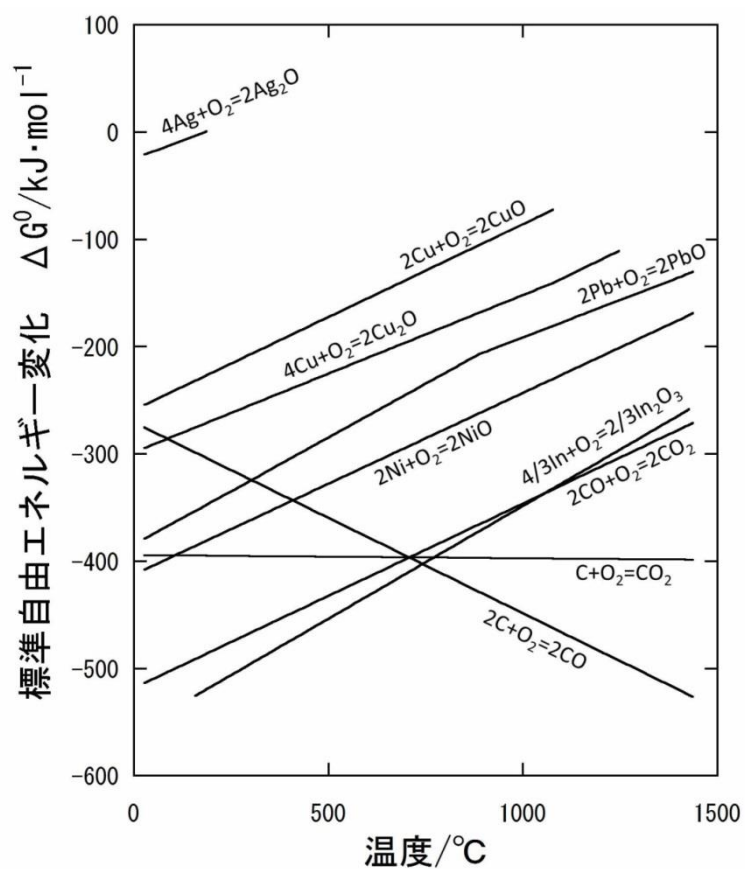
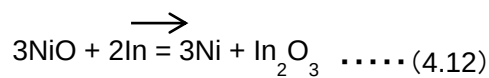
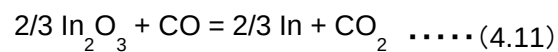
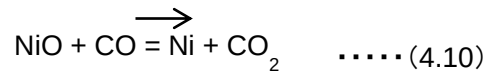
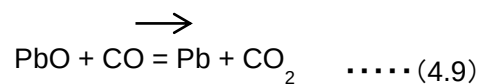
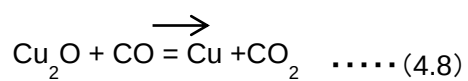
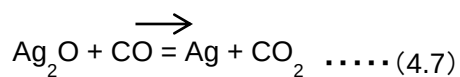


図 4.30 添加した各金属についてのエリンガム図



4.3. まとめ

鉛ガラスからの鉛分離と金属を添加した場合の同時回収について、模擬ガラスや金属試薬を使い基礎試験を行い、基本現象を把握した。この章での研究についてまとめると以下の様になる。

- ・ ブラウン管ファンネルガラスと同等の鉛分離性能を示し酸化物を 4 成分に限定した模擬ガラスを作製した。
- ・ 模擬ガラスを使い、還元剤の種類と量、熔融条件について検討した。
- ・ 模擬ガラスの温度別還元熔融試験を行い、X 線 CT など で評価し、鉛ガラスからの鉛分離メカニズムについて把握した。
- ・ 鉛ガラスからの鉛分離について化学熱力学的に考察した。
- ・ 模擬ガラスに金属試薬を添加し還元熔融試験と、さらに塩化揮発試験を行い、金属の分配挙動を把握した。
- ・ 実ブラウン管ガラスに金属試薬を添加し還元熔融試験を行い、金属の分配挙動を把握した。
- ・ 金属の添加試験と化学熱力学的な考察より、金、銀、銅、ニッケルは回収に適するが、インジウムは適さないことが判明した。
- ・ PCB に一番多く含まれる銅の添加量を変化させ実ブラウン管ガラスと還元熔融を行い、銅の添加量と金属回収の傾向を把握した。

還元熔融による金属のフローは下に示した図 4.31 のようにまとめられる。

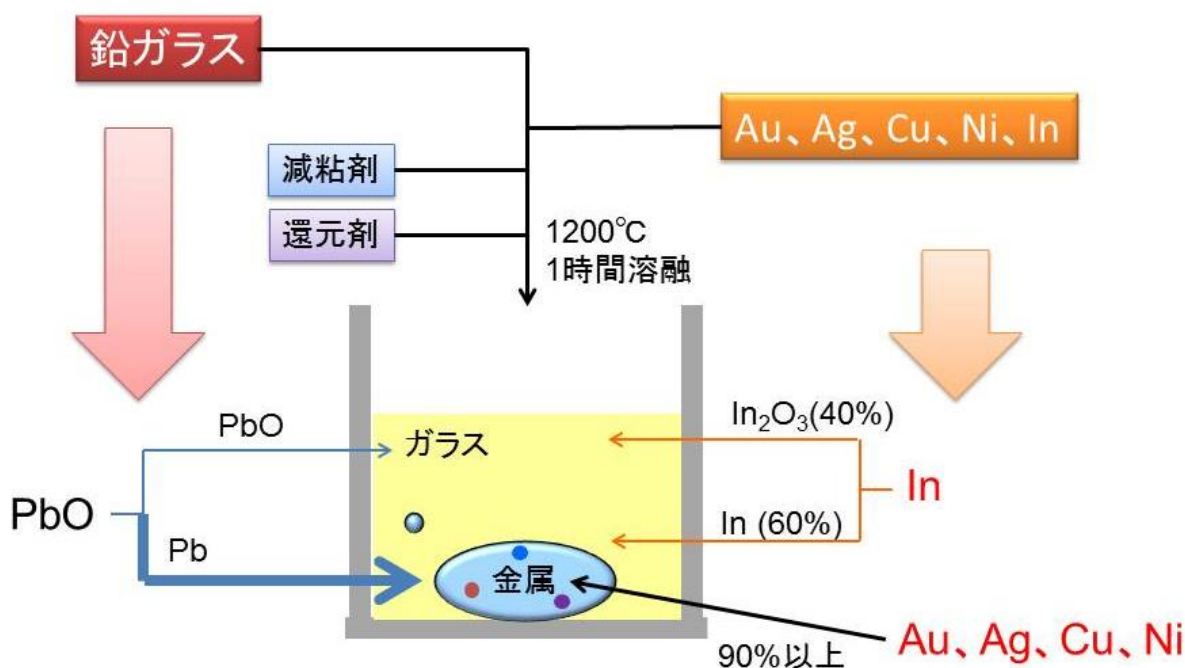


図 4.31 還元熔融による金属のフロー図

参考文献

- 1) 国際ガラスデータベース <http://www.interglad.jp/>
- 2) 横川敏雄、”高温融体の化学”、アグネ技術センター、(1998) pp. 96-98

5. 溶出試験

5.1. ガラス産物からの Pb 溶出

5.1.1. はじめに

鉛ガラスの還元溶融処理はケイ酸ネットワーク中の PbO を金属鉛 Pb に還元し，凝集・沈殿させることでガラス産物と金属産物を分離するものだが，実際のプロセスでは未反応の PbO や沈殿しきれなかった Pb がガラス産物中に残存する。ここでは，ガラス産物からの Pb 溶出について検討した。

5.1.2. 実験方法

実験試料として家電リサイクル工場から入手したファンネルガラス粉末を 1 mm 以下にふるい分けしたものをを用いた。表 5.1 の XRF 分析結果が示すように、本試料は酸化物換算で 22mass% の鉛を含む。

表 5.1 ファンネルガラス XRF 分析結果

含有量 (mass%)	
SiO ₂	49
PbO	22
Na ₂ O	6.3
K ₂ O	8.4
CaO	3.8
MgO	1.6
Al ₂ O ₃	3.5
SrO	1.5
BaO	1.8

容量 30ml のアルミナ製るつぼ (Al₂O₃:95%) に，ファンネルガラス試料 20g，還元剤（活性炭）3g および所定量の減粘剤（NaCO₃）を混合して入れ，開口部に少し隙間ができるようにアルミナ製の蓋を被せた。これを電気炉内に置いて図 5.1 の温度プログラムにしたがって加熱し，試料を還元熔融した後，自然冷却した。るつぼの底面をハンマーでたたいて産物を取り出し，るつぼ底部に沈殿した金属鉛を分離して，ガラス産物を採取した。ガラス産物を乳鉢で粉碎してふるい分けし，53～150μm に整粒したものを溶出試験の試料とした。

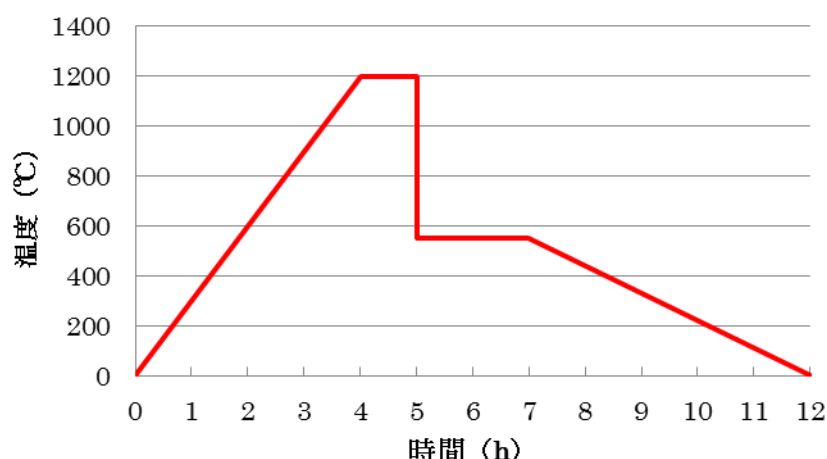


図 5.1 電気炉の温度プログラム

環境省が定める有害性評価の試験法（環境省告示 19 号法および環境庁告示 46 号法）に準じた方法で、水溶出試験と酸溶出試験を行った。水溶出試験は 50ml 三角フラスコに蒸留水 30ml，ガラス産物を 3g 加え，温度 25℃，振とう時間 6h の条件で実施した。酸溶出試験は 200ml 三角フラスコに 1N の HCl 100ml，還元熔融処理残渣 3g を加え，温度 25℃，振とう時間 2h の条件で実施した。いずれの溶出試験においても，振とう終了後，フラスコの内容物を遠心分離して上澄み液と固体残渣（溶出残渣）を採取した。上澄み液を誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)で分析し，溶液中に溶出した鉛やケイ素の量を定量した。溶出試験前後の固相について，総鉛量と金属鉛量をそれぞれ XRF および示差走査熱量測定（DSC）で分析した。

5.1.3. 実験結果および考察

減粘剤添加量の影響

これまでの研究結果から，減粘剤 Na_2CO_3 の添加量は，還元熔融処理におけるガラスからの鉛除去に大きな影響を及ぼすことが分かっている。したがって，減粘剤 Na_2CO_3 の添加量は熔融還元処理残渣からの鉛溶出量にも影響を及ぼすものと予想される。このことを勘案し，ブラウン管ガラスの還元熔融処理および還元熔融残渣からの鉛溶出に及ぼす減粘剤（ Na_2CO_3 ）添加量の影響を調べた。

図 5.2 にガラス産物中の酸化鉛含有率および金属鉛含有率に及ぼす減粘剤添加量の影響を示す。図中横軸の N0、N1 などの記号に現れる数字は Na_2CO_3 の添加量（g）を表している。データのばらつきはあるが，減粘剤の添加量の増大に伴い，総鉛含有率、金属鉛含有率ともに減少する傾向が認められる。これは，減粘剤の添加量の増大に伴う（1）熔融温度の低下とこれに伴う実効的な反応時間の増加，（2）還元剤である CO などの反応物質の拡散速度の増加や（3）金属鉛の沈降速度の増加などに起因するものと推察される。

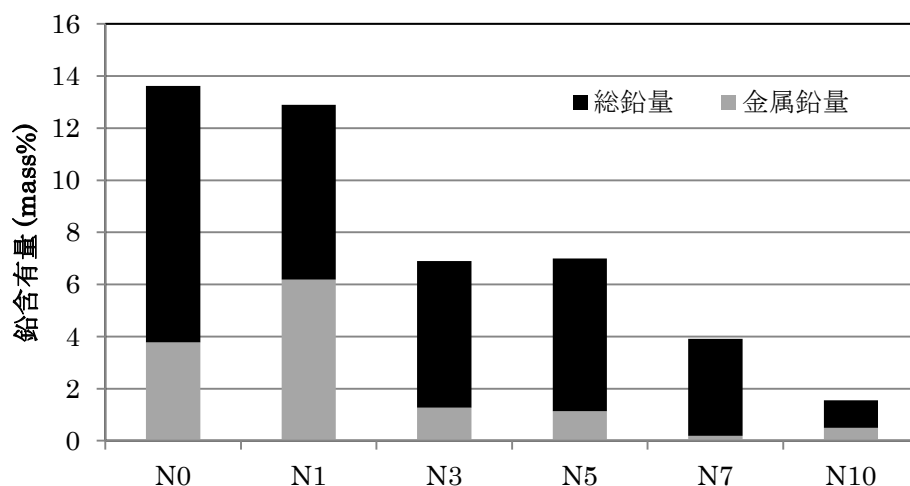


図 5.2 ガラス産物中の酸化鉛および金属鉛の含有率に及ぼす減粘剤添加量の影響

図 5.3 にガラス産物からの鉛溶出量と、以下の式で求めた鉛溶出率を示す。

$$(\text{鉛溶出率}) = (\text{鉛溶出量}) / (\text{ガラス産物の鉛含有量}) \times 100 (\%) \quad (5.1)$$

酸溶出の場合、鉛溶出量は減粘剤の添加量の増大に伴って増加し、減粘剤添加量 7g で最大となり、さらに減粘剤の添加量を増やすと減少した。この減少は多量の減粘剤を加えることでガラス中に残存する鉛量が減少したことによるものである。一方、溶出率（残渣中の鉛量に対する鉛溶出量の割合）は、減粘剤の添加量に伴って単調に増大しており、減粘剤の添加量が多いとガラス中に残存した鉛が溶出しやすくなることを示している。

水溶出の場合、鉛溶出量は減粘剤の添加量の増大に伴って急激に上昇した。水溶出試験の浸出液はアルカリ性を示し、減粘剤の添加量の増加に伴って pH が増大した。水溶出試験の結果を溶液中の鉛濃度と pH の関係として整理し、鉛の飽和溶解度曲線と比較したところ（図 5.4）、実験結果は飽和溶解度曲線とほぼ一致した。このことから、水溶出試験ではガラスから溶出してきた Pb^{2+} が水酸化鉛 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ などとして沈殿しており、鉛溶出量はその飽和溶解度で規定されているものと考えられる。

図 5.5 に、溶出試験の前後での固体産物中の総鉛量、金属鉛量を比較した結果を示す。金属鉛量は酸溶出試験、水溶出試験のいずれの場合でも浸出前よりも少なくなっている。これは、溶融還元残渣中の金属鉛が例えば次式の反応に従って溶出することを示している。



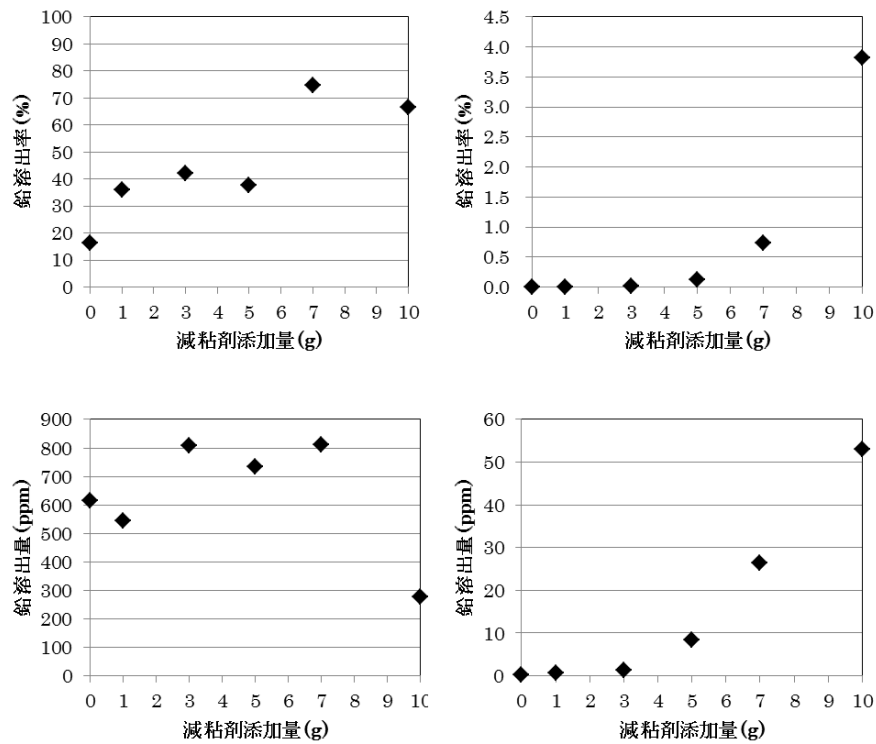


図 5.3 ガラス産物の鉛溶出率と溶出量（左：酸溶出試験の結果，右：水溶出試験の結果）

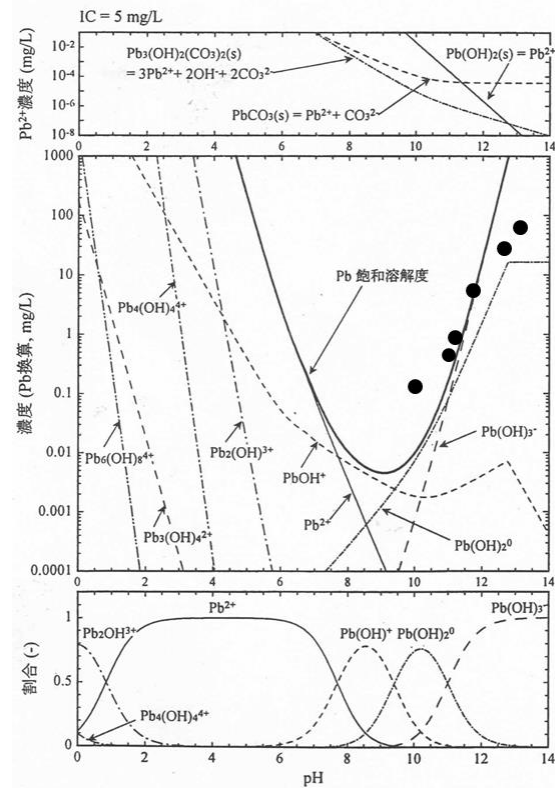


図 5.4 鉛飽和溶解度曲線と水溶出試験結果

総鉛量は水溶出試験よりも酸溶出試験の場合に著しく減少している。これは先述したように、水溶出試験では溶融還元処理残渣からいったん水相中に溶解した鉛が水酸化鉛として沈殿しているためと考えられる。

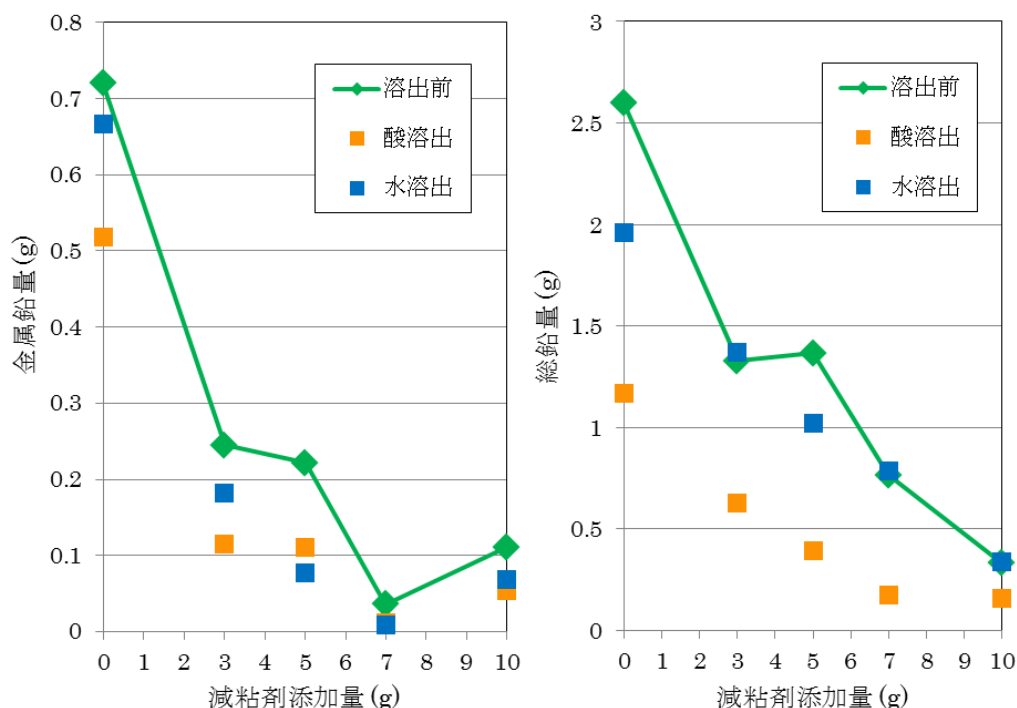


図 5.5 溶出前後での固体中の金属鉛・総鉛量の比較

5.2. 銅添加量の影響

本研究では、廃 TV ブラウン管ガラス（鉛ガラス）の溶融還元処理の際に廃電子基板を添加することで、廃電子基板中の存在する Au, Ag, Cu などの有価金属を Pb とともに金属産物として回収することを構想している。廃電子基板中に最も多く含まれる金属は Cu なので、ここではガラス産物からの Pb 溶出に及ぼす Cu 量の影響について検討した。

還元溶融処理は、ファンネルガラス試料 20g、還元剤（活性炭）3g および減粘剤 (Na_2CO_3) 10g とし、さらに所定量の金属銅粉を添加して行った。図 5.6 および図 5.7 に、還元溶融処理産物（ガラス産物および金属産物）への銅および鉛の分配率をそれぞれ示す。Cu 添加量に依らず、ガラス産物および金属産物への Cu や Pb の分配率はほぼ一定であり、いずれの金属に関してもおよそ 95% が金属産物中に回収され、ガラス産物に 5% 程度が残存した。また、図 5.8 に示すように、ガラス産物中の PbO と Pb の比率にも Cu 添加量の顕著な影響は認められなかった。

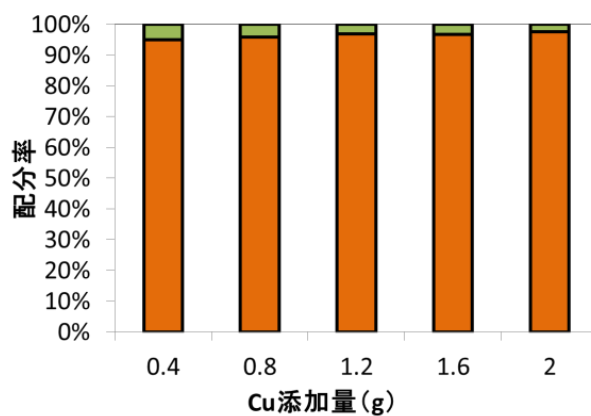


図 5.6 ガラス産物（緑）と金属産物（橙色）への Cu の分配

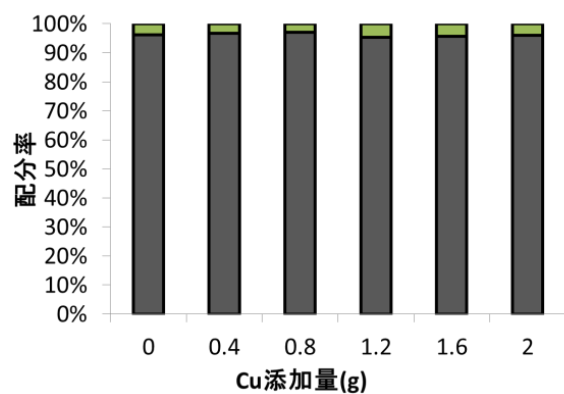


図 5.7 ガラス産物（緑）と金属産物（灰色）への Pb の分配

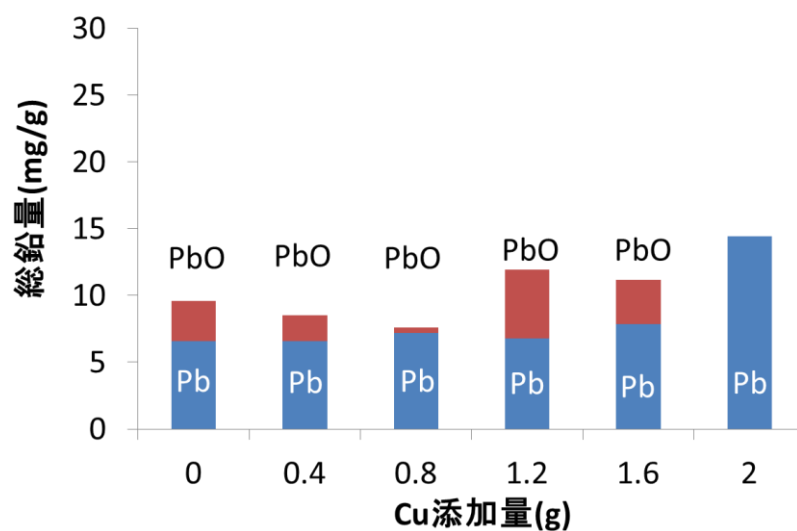


図 5.8 ガラス産物中の PbO と Pb 量に及ぼす Cu 添加量の影響

図 5.9 に、ガラス産物からの Pb 溶出量に及ぼす Cu 添加量の影響を示す。先に述べたように、ガラス産物に残存する Pb の総量や内訳 (Pb と PbO の割合) は Cu 添加量にはほとんど依存しなかったが、ガラス産物からの Pb の溶出には Cu 添加量の影響が顕著に表れ、酸溶出試験、水溶出試験のいずれにおいても Cu 添加量の増加に伴って Pb 溶出量が増加した。この結果は、廃ブラウン管ガラス還元溶融処理への廃電子基板等の投入量を決定する際に考慮すべき重要な結果であり、過度な廃電子基板投入がガラス産物の品質 (Pb 溶出性) の低下を引き起こす可能性のあることを意味している。

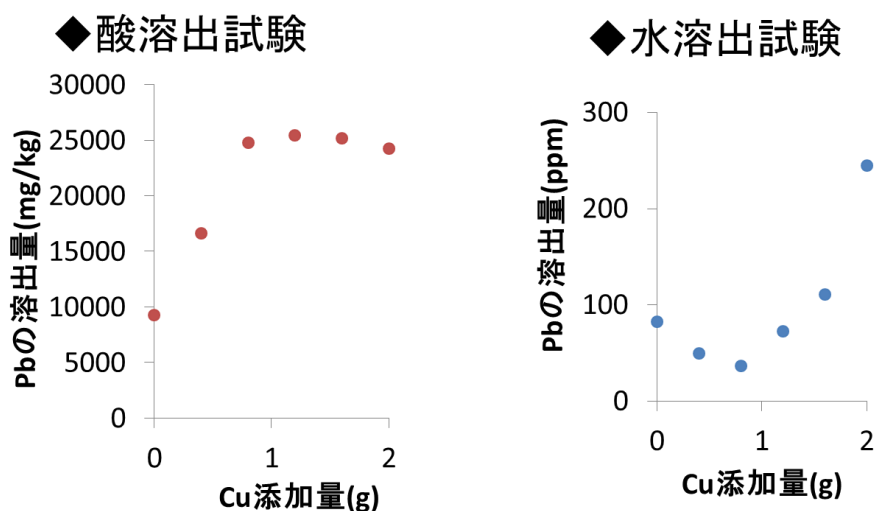


図 5.9 ガラス産物からの Pb 溶出に及ぼす Cu 添加量の影響

以下では、Cu 添加量の増大に伴ってガラス産物からの Pb 溶出量が増加するメカニズムについて考察する。Cu-Pb 系の状態図に関する既存の研究によれば、1083℃以上の温度において、これら 2 つの金属は任意の比率で溶け合うことのできる液相として存在するが、その冷却の過程では融点の高い Cu が Pb よりも先に液相から凝固・析出する。この結果、温度の低下に伴って液相中の Pb の比率が高くなり、Pb の融点に到達すると Cu と Pb がほぼ完全に分離した形で析出する。

このことを考慮すると、鉛ガラスの還元溶融処理の際に Cu が共存した場合においても、高温の溶融状態ではガラスから生成してくる Pb が Cu と溶け合っ一つの液相をつくるが、これが冷却されたときには Cu と Pb が分離して析出すると考えるのが自然である。溶融状態でガラス産物中に生成した Cu/Pb 液滴が沈降できずに残存した場合、冷却の過程で液滴から析出してくる Cu と Pb は互いに接触した状態で存在するものと考えられる。

図 5.10 は、このような状態の Cu と Pb を含むガラス産物が酸性の水溶液と接触したときの様子を模式的に描いたものである。同図に描いたように、水溶液中で互いに接触する Pb と Cu は標準酸化還元電位の貴な Cu をカソード、卑な Pb をアノードとするガルバニック電池を形成することになる。

この結果、Cu 電極（カソード）と Pb 電極（アノード）では、それぞれ次の半電池反応が進行し、Cu が存在しないときよりも Pb の溶出が促進される。



Cu 存在下でガラス産物からの鉛の溶出が促進されるのは、ここに述べたような電気化学的なメカニズムによるものではないかと推察される。

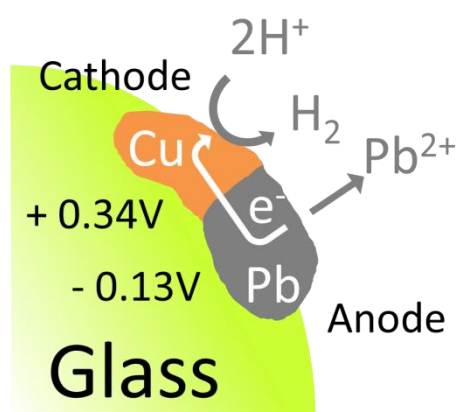


図 5.10 Cu 共存によるガラス産物からの Pb 溶出促進のメカニズム（図中の +0.34V と -0.13V はそれぞれ Cu^{2+}/Cu 酸化還元対と Pb^{2+}/Pb 酸化還元対の標準酸化還元電位）

5.3. 溶融還元処理で得られたガラス産物の酸化溶融処理とその効果

5.3.1. はじめに

前節で述べたように、還元溶融処理のガラス産物にはケイ酸ネットワーク中の PbO や金属 Pb が残存する。一般的にケイ酸ネットワークに封じ込められた PbO は金属 Pb よりも安定であり、溶出しにくいものと考えられる。ここでは、このような仮定の下、ガラス産物を酸化処理することで金属 Pb をネットワーク中の PbO として封じ込め、ガラス産物からの鉛溶出量を低減することを試みた。

5.3.2. 実験方法

前節の実験方法で述べた手順に従ってファンネルガラス試料 20g、還元剤（活性炭）3g および所定量の減粘剤（ Na_2CO_3 ）を混合して還元溶融処理を行い、ガラス産物を粒径 1mm 以下に粉碎した。このガラス産物 10 g に酸化剤として硝酸ナトリウムを 1 g 加え、30ml ルツボ中で再溶融した。この酸化溶融産物を 53~150 μm に粉碎・整粒し、溶出試験を行った。

5.3.3. 実験結果

還元溶融処理のガラス産物は金属鉛を含んでおり、黒色不透明であったが、これを酸化溶融処理すると金属鉛が検出されなくなり、外観も透明化した（図 5.11）。

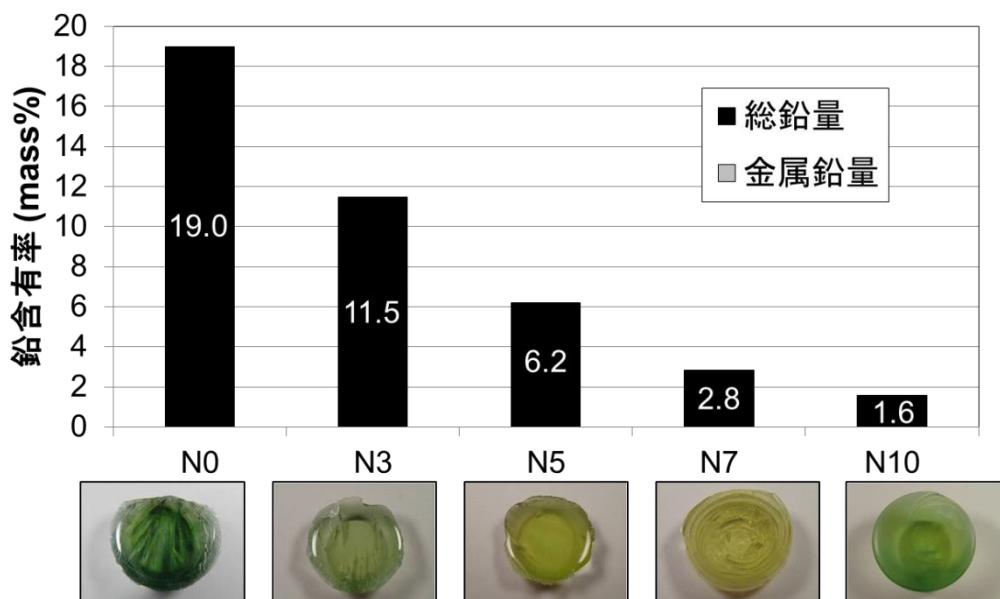


図 5.11 酸化溶融処理産物の性状

図 5.12 に還元溶融処理のガラス産物（還元溶融処理残渣）と、その酸化溶融産物（酸化溶融処理残渣）の溶出試験の結果を示す。水溶出の場合、還元溶融後に酸化溶融を行うことで、鉛溶出率は劇的に低下した。これは、主にガラス産物中に残存していた金属鉛が酸化されてケイ酸塩ネットワークに封じ込められたことによるものと考えられる。酸溶出の場合、減粘剤添加量が少ない場合には酸化溶融を行うことで鉛溶出率が低減できたが、減粘剤添加量が多くなると酸化溶融処理の効果は見られなくなった。

図 5.13 は溶出試験における酸化溶融産物からのケイ素の溶出量と溶液の pH を示したものである。同図に示すように、酸溶出試験、水溶出試験いずれの場合でも減粘剤添加量の増加に伴ってケイ素の溶出量が増加している。特に酸溶出試験では著しい量のケイ素が溶出してきた。

減粘剤として加えた Na_2CO_3 は還元溶融処理の過程で CO_2 と Na_2O に分解する。 Na_2O は SiO_2 のネットワークに対して O^{2-} を供与する塩基として作用し、ケイ酸ネットワークを寸断する働きを持つことが知られている。図 5.13 において減粘剤の添加量増大に伴ってケイ素溶出量が増えたのは、この作用によるものであり、図 5.12 の左の図（酸溶出試験の結果）において減粘剤の添加量が多い場合に酸化溶融処理の効果が見られないのも、ケイ酸ネットワークの溶解に伴ってこれに封じ込められていた PbO が溶出してきたためだと考えられる。

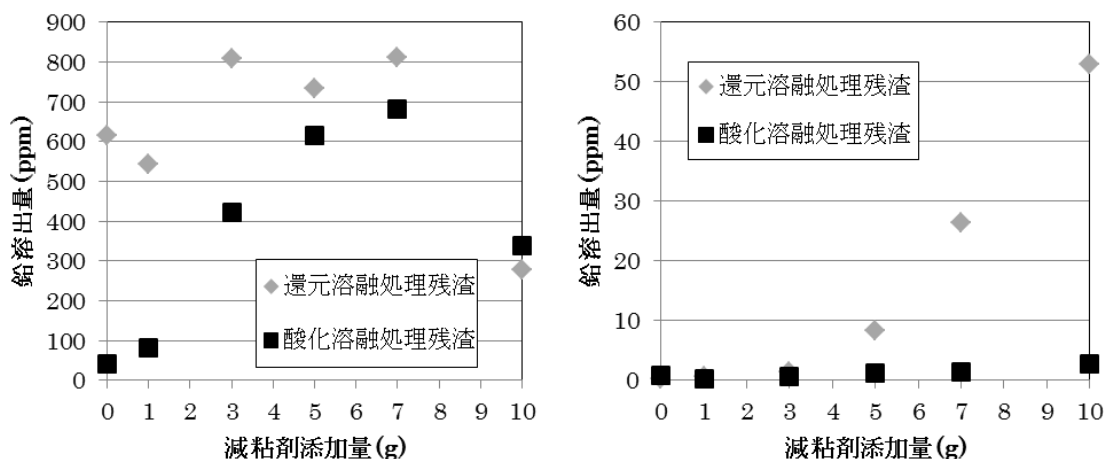


図 5.12 ガラス産物からの鉛溶出に対する酸化溶融処理の効果（左図：酸溶出試験の結果，右図：水溶出試験の結果）

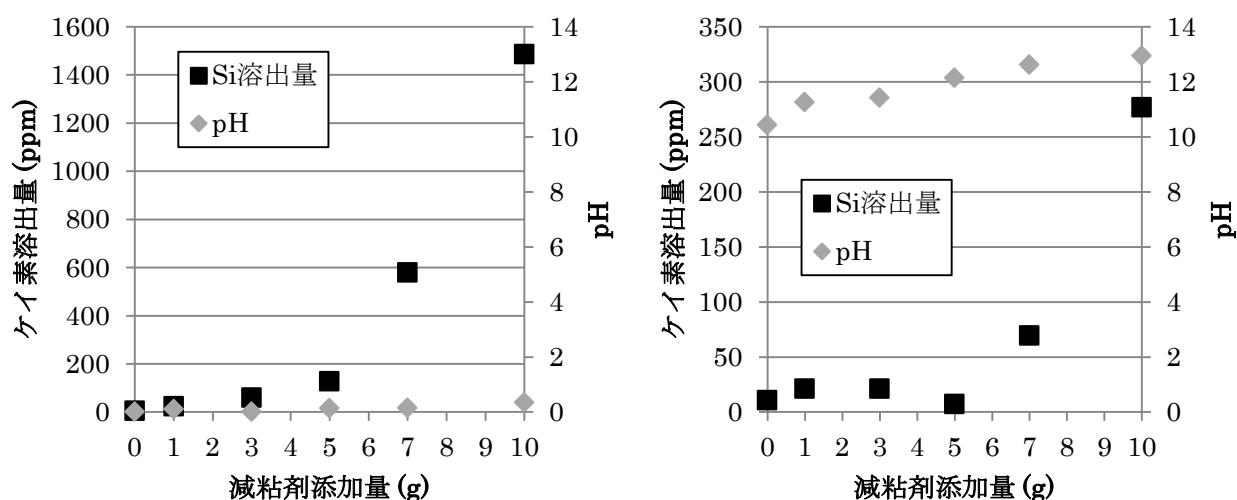


図 5.13 酸化溶融処理産物からのケイ素の溶出量（左図：酸溶出試験の結果，右図：水溶出試験の結果）

5.4. まとめ

還元溶融を行ったブラウン管ファンネルガラスからの鉛の溶出について、減粘剤量、添加する Cu 量、酸化溶融による溶出低減効果について検討を行った。ここで得られた結果は以下である。

- 還元溶融時に添加する減粘剤が増えると、酸、水に対する溶出量が増加した。
- ガラス産物からの Pb の溶出には Cu 添加量の影響が顕著に表れ、酸溶出試験，水溶出試験のいずれにおいても Cu 添加量の増加に伴って Pb 溶出量が増加した。
- 水溶出の場合，還元溶融後に酸化溶融を行うことで，鉛溶出率は劇的に低下した。
- 酸溶出の場合，減粘剤添加量が少ない場合には酸化溶融を行うことで鉛溶出率が低減できたが，減粘剤添加量が多くなると酸化溶融処理の効果は見られなくなった。

6. 実廃棄物（プリント基板）による金属回収試験

6.1. 実験方法

まず、模擬ガラスと実プリント基板粉末物（PCB）の組み合わせで、実際に熔融でき、Pb が沈殿するかテストした。模擬ガラス 20g、 Na_2CO_3 10g、PCB 3g を混合し（活性炭は添加しない）熔融用試料とした。最高温度 1200℃で 1 時間保持し、その間に空気を 100ml/min で流した。熔融容器としてアルミナ 99.5% のるつぼを使用した。蓋にはダイヤモンドドリルにより穴を開けた。るつぼに試料を入れてから蓋を高温用無機系接着剤で接着し、電気炉内に設置した後、蓋には通気用の 60cm ムライト製管を 2 本接着した。電気炉で 300℃/H の割合で所定の温度まで昇温し、最高温度で 1 時間保持した。保持中にムライト管の 1 本から空気を 100ml/min で流した。排気管の先はシリコンチューブを接続し、1%NaOH 水溶液を入れた洗浄瓶に接続した。

PCB からの効率的な金属回収を目的として、熔融時の条件を変えて最適条件を見出すための試験を行った。試験はすべて、熔融用試料のうち鉛ガラスとして FG 粉末 20g、 Na_2CO_3 10g を固定とし、添加する PCB と活性炭（C）の量を変化させた。また、300℃/H で昇温し、1200℃1 時間保持の条件も固定し、通気する気体の種類と通気時間を変化させた。

融剤として Na_2CO_3 に代え、 CaCO_3 を加えて熔融試験を行った。FG 粉末 20g、 CaCO_3 10g、PCB 3g を混合し、アルミナるつぼに入れ、穴のひとつ開いた蓋を接着し、排気用のムライト管を接着した。300℃/H で昇温し、最高温度 1200℃、1300℃で 1 時間保持した試料を比較した。

ガラスからの Pb 分離、PCB からの金属回収を考えると、1200℃1 時間熔融の場合、FG 粉末 20g に対し、減粘剤として Na_2CO_3 10g、PCB3g、活性炭なし、通気なしで自然排気、の条件が最適であった。この条件での試料について、詳細に検討した。

評価方法

共通して、熔融後、室温まで冷却した試料は、色、表面状態、残留物などをまず肉眼で観察した。そのうちいくつかは X 線 CT 装置で透過観察、断層画像撮影を行った。その後、ダイヤモンドホイールカッターで切断して断面観察を行った。ガラス部分を 150 μm 以下に粉碎し、蛍光 X 線分析法 (XRF) で成分分析を行った。沈殿した金属については走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察するとともに、付属のエネルギー分散型元素分析装置 (EDS) で元素の組成分析と面分析を行った。通気管のうち、排気管については、破砕し、各部分ごとにマイクロスコップで観察するとともに、X 線光電子分光分析法により表面分析を行った。

以下に各試験の結果を述べる

6.2. 模擬ガラスに PCB を添加した試験

冷却後、るつぼごとダイヤモンドホイールカッターで切断すると、ガラス試料はるつぼからはずれた。試料は全体的に不透明な赤いガラスであり、上面 1～2mm 程度は透明な薄い水色であった。切断後の試料断面と試料を底面から撮影した写真を図 6.1 に示す。沈殿していた金属の断面は少し銅色になっていた。ガラス部分を蛍光 X 線分析法 (XRF) で分析したところ、PbO は 4.6mass%、NiO は 0.1mass%、CuO は 0.3mass%

であった。また、ガラス部分を示差走査熱量分析(DSC)により分析したところ、Pbの融点である327℃における吸熱は見られなかったことから、ガラス中にはPbが金属として存在していないことが確認された。

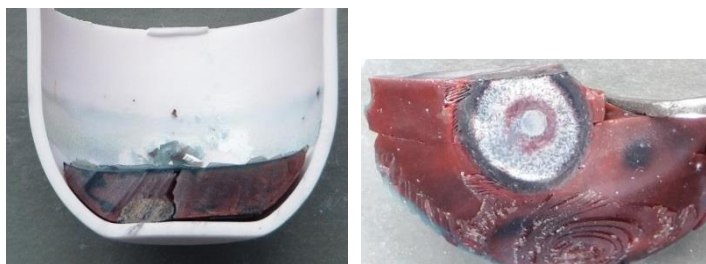


図 6.1 模擬ガラスに PCB を添加し溶融した試料の断面（左）と底面（右）

ガラス全体が赤く着色されたのはガラス中に残った Cu によるものである。Cu がイオン状態ではなく、0 価の原子状態でコロイドを作り分散しているために赤に着色している。上部一層が透明な薄い水色なのは、1200℃で通気した空気によりガラスに含まれる Cu（赤）が、 Cu^+ （無色）さらに Cu^{2+} （水色）へと酸化されたからである。Cu 赤着色により、ガラス全体は還元状態であることが推定される。しかし、模擬ガラス 20g、 Na_2CO_3 10g、活性炭 3g で通気せずに 1200℃1 時間溶融した場合にはガラスに残留した PbO 濃度は 1.6mass%であったが、この試験では 4.6mass%の PbO がガラス中に還元されずに残った。PCB 中の 2 割ほどの樹脂分と Al、Si などは還元剤として有効に作用していたものの、FG 粉末中に含まれる PbO をすべて還元するには還元剤量としては不足していたと思われる。

沈殿した金属をカッターで切断し、100 倍で SEM 観察を行い、元素分析を行った。SEM 像を図 6.2 に、元素分析の結果のグラフを図 6.3 に示す。SEM 像では全体的に明るい灰色の部分があり、その中に 10～100 μm 程度の暗い灰色部分が分散しているのがわかる。元素分析の結果、Pb が主要成分であることが判明し、その他に PCB に含まれていた Cu、Ni、Br および O、C が検出された。EDS では検出感度が低いため、0.5mass%程度含まれている元素でないと検出が難しい。Au、Ag などは元々 PCB 粉末中の含有量が少ないため、回収金属中の濃度も低いと考えられ、検出はできなかった。検出された元素を選択し、同視野での面分析を行った。そのうち、Pb、Cu、O についての結果を図 6.4 に示す。これにより、全体が Pb であり、その中に Cu が粒子として分散して存在することがわかった。これは SEM 像での暗い灰色部分と場所が一致している。Cu と O の位置は重なっていないため Cu は金属状態で存在しているといえる。

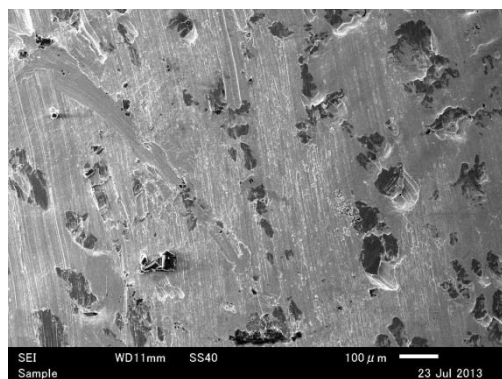


図 6.2 沈殿金属断面の SEM 像

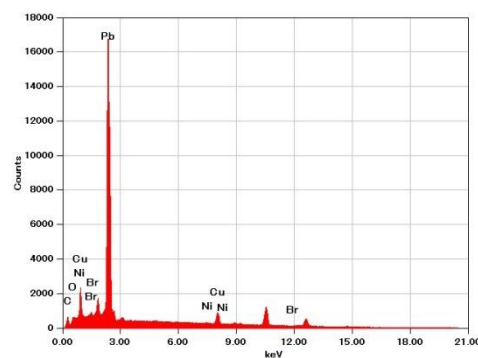


図 6.3 沈殿金属断面の EDS 元素分析結果

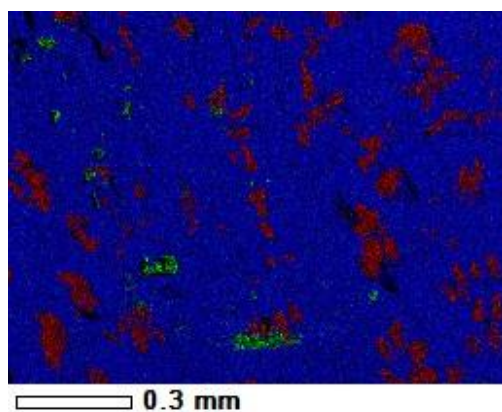


図 6.4 沈殿金属断面の EDS による面分析結果（青 Pb、赤 Cu、緑 O）

この試験により、鉛ガラスに PCB を加えて還元溶融を行うと PCB に含まれる金属を取り込んだ Pb 沈殿が得られることが確認されたが、効率的な金属回収のためには、ガラスと PCB の比率、溶融温度、通気条件などについて検討が必要であることが判明した。

6.3. 実ブラウン管ガラス（FG）に PCB を添加した試験

6.3.1. 実 FG に Na 系の融剤を使用した試験

PCB からの効率的な金属回収を目的として、溶融時の条件を変えて最適条件を見出すための試験を行った。そのうちの主な結果について記載する。

試験はすべて、溶融用試料のうち鉛ガラスとして FG 粉末 20g、 Na_2CO_3 10g を固定とし、添加する PCB と活性炭（C）の量を変化させた。また、 $300^\circ\text{C}/\text{H}$ で昇温し、 1200°C 1 時間保持の条件も固定し、通気する気体の種類と通気時間を変化させた。以下、試験内容と結果について概要を記す。

1. PCB を 5g、C を 3g 添加し、 1200°C で空気を $100\text{ml}/\text{min}$ で 1 時間流した。冷却後、るつぼを割ると大量の黒い粉末（炭素等）と緑色のガラスが得られ、ガラス底面には Pb 塊の沈殿があった（図 6.5）。残渣ガラスの PbO 濃度は 0.16mass% であった。Pb 除去は優れていたが、炭素が残っていたため、炭素が多すぎるか、空気の流通条件が悪く、充分燃焼していないと思われた。



図 6.5 溶融後のるつぼと内容物（左）と溶融後のガラス底面（右）

2. 炭素を燃やしきるため、上記 1 の試験と同じ組成で、空気を 1000～1200℃の間の低い温度で 40 分間流してみた。かえって残留炭素が多く、得られた熔融ガラスが少ないため、ガラスの評価を行うことができなかった。

3. PCB 量を 1g に減らし、C は 3g のままで、1 と同じく 1200℃の時に 1 時間空気を流した。結果は 2 と同様で、残留炭素が多く、得られた熔融ガラスが少なかった。

以上から、1200℃で空気を流しても C が燃焼しないことが判明した。そのため方針を変え、C を添加せず、N₂を通気して発生した気体を除去することとした。

4. PCB を 1g のみ添加し、C を添加しなかった。1200℃の時に 40 分間 N₂を通気した。図 6.6 のように不透明の赤いガラスが得られ、Pb 塊の沈殿があった。炭素の残留はなかった。残渣ガラスの PbO 濃度は 6.65mass%であり、還元力が不足していると思われた。



図 6.6 PCB 1g 添加、N₂ 40 分通気で熔融した試料の底面（左）と断面（右）

5. PCB 添加を 3g に増加し、C を添加しなかった。1200℃の時に 10 分間 N₂を通気した。結果は赤茶色のガラスが得られ、Pb 塊の沈殿があった。炭素の残留はない。残渣ガラスの PbO 濃度は 0.57mass%であった。PCB を増加したことにより、PbO 濃度が 1/10 に低下した。

6. 上記 5 と同様に PCB を 3g 添加し、C を添加しなかった。5 までは、るつぼの蓋に穴をふたつ開けて気体を流通させていたが、ここから、穴をひとつにして、気体は通気させず自然排気のみとした。結果は、緑灰色のガラスと Pb 塊沈殿が得られた（図 6.7）。残渣ガラスの PbO 濃度は 0.40mass%へ低下した。



図 6.7 PCB3g 添加して溶融した試料底面（左）、上部（右）

7. 還元力の増加を目的に 6 の組成に活性炭を加えることとし、PCB を 3g、C を 1g 添加した。溶融後得られたガラスは図 6.8 に示すように炭素と思われる黒い粉末が入り混じっており、完全に溶融一体化しておらず、容易にくずれた。残渣ガラスの PbO 濃度は 2.15mass%に増加した。



図 6.8 PCB3g、活性炭 1g 添加して溶融した試料底面（左）、上部（中央）崩れた試料（右）

これらの結果をまとめたものを表 6.1 に示す。

表 6.1 模擬ガラスに PCB を添加した場合の溶融試験結果

		1	2	3	4	5	6	7
PCB 量(g)		5.0	5.0	1.0	1.0	3.0	3.0	3.0
C 量(g)		3.0	3.0	3.0	0	0	0	1.0
流通気体		空気	空気	空気	N ₂	N ₂	なし	なし
流 通 量 (ml/min)		100	100	100	100	100	0	0
流 通 温 度 域 (℃)		1200	1000 ~ 1200	1200	1200	1200		
流通時間		1 時間	40 分	1 時間	40 分	10 分	0	0
結果写真								
(濃度) (mass%)	PbO	0.16	測定不可	測定不可	6.65	0.57	0.40	2.15
	CuO	0.06			0.14	0.06	0.04	0.13
	Br	0.1			0.12	0.40	0.48	0.46

この予備試験で判明したのは、鉛ガラス、融剤、PCB を混合して溶融するときに還元剤として活性炭を加えると炭素が過剰で残留し、還元反応が阻害されガラスからの Pb の分離が妨げられるということである。また、気体も流通させず、自然排気の状態が望ましいということである。PCB を添加せず、活性炭を還元剤として還元溶融を行った場合の 1200°C 1 時間溶融の条件で残渣ガラス中の最低 PbO 濃度は 1.1mass%であったので、PCB 添加は、ガラスから Pb を除去する効果が活性炭添加以上にあるといえる。

6.3.2. 実 FG に Ca 系の融剤を使用した試験

前項で Na 系の融剤を使い溶融すると、ブラウン管ガラスに PCB を添加した場合、大きな Pb 除去効果があることが確認されたが、最終的な残渣ガラスからの Pb 溶出を考えると、融剤としては Na 系よりもガラスからの Pb 溶出を低減させる効果の高い Ca 系が望ましい。そこで、融剤として Na₂CO₃ に代え、CaCO₃ を加えて溶融試験を行った。

実験方法

FG 粉末 20g、CaCO₃ 10g、PCB 3g を混合し、アルミナるつぼに入れ、穴のひとつ開いた蓋を接着し、排気用のムライト管を接着した。300°C/H で昇温し、最高温度 1200°C、1300°C で 1 時間保持した試料を比較した。

結果

1200°C で溶融したものの上部から観察した写真と切断した断面図を図 6.9 に示す。ガラスは不透明で光沢がなく結晶化しているように見えた。断面を見ると泡が残っており、金属の微粒子が見られた。切断前に X 線 CT で観察したところ、(図 6.10) Pb の沈殿は見られなかった。Ca 系の融剤を使った場合、1200°C では処理温度が低いために反応が不十分であった。

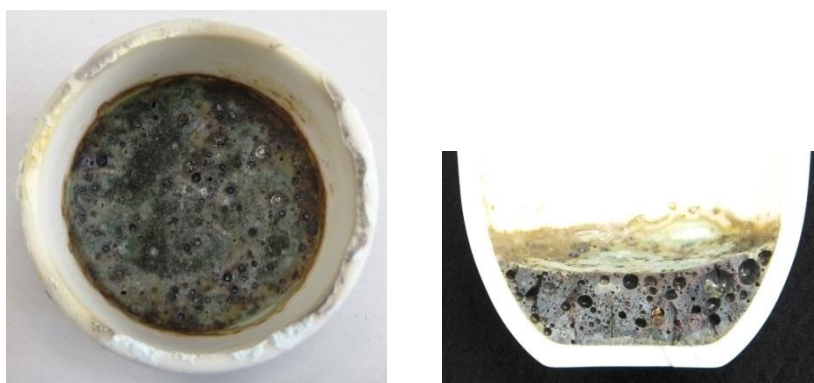


図 6.9 FG 粉末 20g、 CaCO_3 10g、PCB 3g、1200℃溶融物の上部（左）と切断面（右）

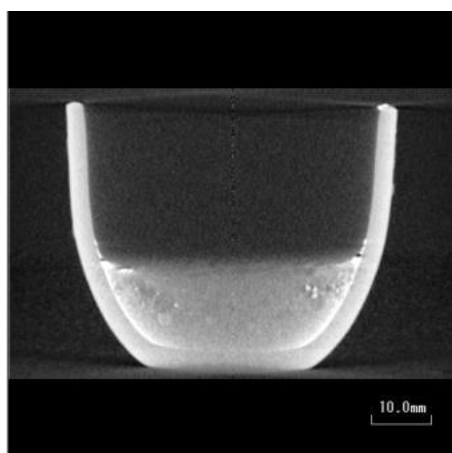


図 6.10 FG 粉末 20g、 CaCO_3 10g、PCB 3g、1200℃溶融物の X 線 CT 断層画像

1300℃で溶融したものの上部から観察した写真と切断した断面図を図 6.11 に、X 線 CT による断層画像を図 6.12 に示す。得られたガラスは光沢があり赤色で、底には Pb 塊の沈殿があった。残渣ガラス中の濃度は PbO 6.0mass%、CuO 0.68mass%、Br 0.16mass%であった。Na 系の融剤を使った場合は、FG 粉末と PCB の比率が同じ場合、1200℃の溶融で PbO 濃度が 0.4mass%まで低下したので、ガラス残渣から PbO の除去という点からすると、不十分である。

CaCO_3 を融剤に加えた場合、1200℃1 時間溶融では不足で、1300℃で Pb 塊の沈殿は生成するが、残渣ガラス中の PbO 濃度が高く、これ以上の温度が必要と考えられる。残渣ガラスからの Pb 溶出低減の点からは Ca 系融剤を使いたいところではあるが、エネルギーコストを考慮すると、Na 系融剤で Pb を充分除去したのちに、我々が今まで取り組んできたガラス中の Pb 安定化処理を行う方向が望ましいと思われる。

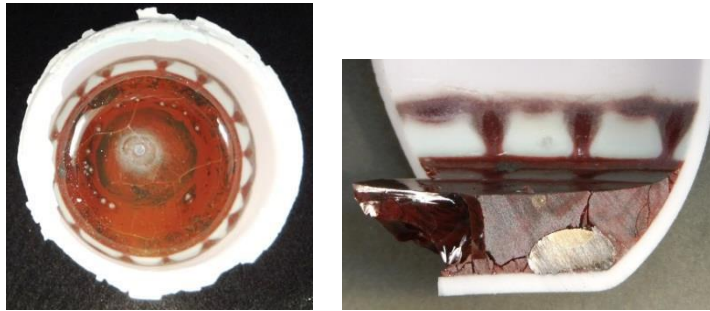


図 FG 粉末 20g、 CaCO_3 10g、PCB 3g、 1300°C 溶融物の上部（左）と切断面（右）

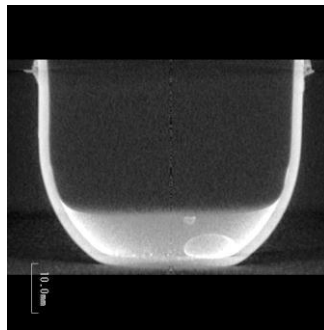


図 6.12 FG 粉末 20g、 CaCO_3 10g、PCB 3g、 1300°C 溶融物の X 線 CT 断層画像

6.4. 実 FG と PCB による還元溶融試験の解析

ガラスからの Pb 分離、PCB からの金属回収を考えると、 1200°C 1 時間溶融の場合、FG 粉末 20g に対し、減粘剤として Na_2CO_3 10g、PCB 3g、活性炭なし、通気なしで自然排気、の条件が最適であった。この条件での試料について、詳細に検討した。

6.4.1. 溶融ガラスの評価

得られた試料の写真を図 6.13 に示す。溶融後のるつぼの接着された蓋をはずすためにハンマーでるつぼを叩くと、るつぼの中でガラス部分は容易にはずれた。これは、Na が多いためにガラスの熱膨張率が上がり、そのため、冷却過程での収縮が大きく、収縮が小さいアルミなるつぼとの収縮差が大きかったためと思われる。ガラス残渣部分は緑灰色であり、底部に大きな金属の沈殿が見られた。ガラス残渣全体を切断して観察したところ、金属部分は上下 2 相に分離していた。



図 6.13 得られた試料（左：上部、中央：底面、右：切断面）

このガラス残渣部分を粉砕し、蛍光X線分析法で測定した酸化物換算値の半定量値を表 6.2 に示す。Au、Ag は定量下限値以下であった。有効数字は 2 桁とし、0.1mass%以上の成分について記したが、NiO、CuO は回収金属として重要なので、記載した。

表 6.2 FG 粉末 20g、Na₂CO₃ 10g、PCB 3g、1200°C1 時間熔融後

ガラス残渣の蛍光X線分析結果

酸化物	mass(%)
Na ₂ O	32.
MgO	1.6
Al ₂ O ₃	5.1
SiO ₂	44.
K ₂ O	6.8
CaO	4.0
Fe ₂ O ₃	1.5
NiO	0.0052
CuO	0.043
ZnO	0.52
SrO	1.2
ZrO ₂	0.29
BaO	1.5
PbO	0.41

6.4.2. 排気管付着物の評価

熔融試験終了後、排気管を取り外し、長さごとに破砕し試料とした。図 6.14 に排気管、るつぼと電気炉の位置関係の模式図を、図 6.15 に実際の試験の写真を示す。排気管は穴の開いた蓋に高温用無機系接着剤で接着しており、蓋から 13cm までの部分は電気炉の中に入っている。この部分は電気炉内と同じ温度と考えられる。断熱材部分が 7cm あり、蓋から 20cm のところから電気炉外へ出る。さらにその上は空冷しているので、電気炉から出たあたりで急冷されると思われる。

破砕した排気管の内側をデジタルマイクロスコップで観察した。撮影した写真を図 6.16 に示す。るつぼ直上の 0cm 部分は黒くなっていた。電気炉内である 10cm の部分は薄い肌色になっていた。断熱材の中に入っている 15cm のところは少し黄色がかった。断熱材から電気炉の外へ出る 20cm は黄色に変色し微細黒い粒が見られた。25cm では黄土色に近くなり、黒いしみの様な部分が見られた。30cm では、濃い茶色になっていた。40cm、50cm とるつぼからの距離が遠くなるに従い付着物の色が薄くなった。

これらの試料について X 線光電子分光分析により表面の化学状態分析を行った。図 6.17 には 1100-0eV のワイドスペクトルと横軸を拡大した 200-0eV のワイドスペクトルを示す。横軸は、電子の結合エネルギー、縦軸はその信号強度を任意単位で示してある。図中には、それぞれのピークに対応する元素とその光電子の発生した軌道(2p、2s など)が示してある。KLL と示されているのは光電子ではなくオージェ電子に由来するピークである。これらの結果から、るつぼ内から発生した気体の付着について考察した。

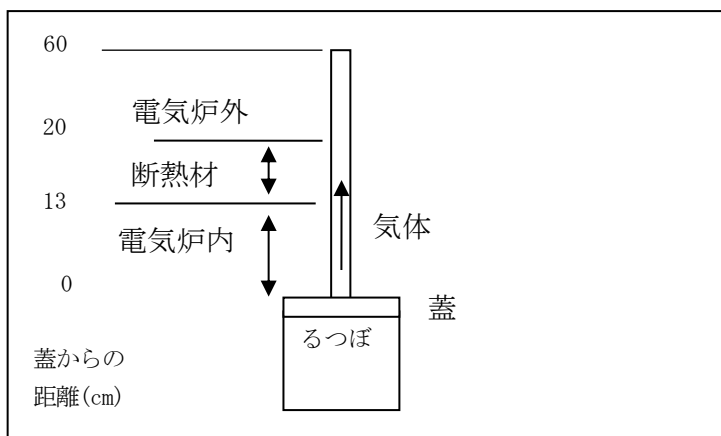


図 6.14 排気管、るつぽと電気炉の位置関係の模式図



図 6.15 排気管、るつぽと電気炉の写真

表 6.16 排気管内側のマイクロスコープによる像

るつぽからの長さ (cm)							
0	10	15	20	25	30	40	50

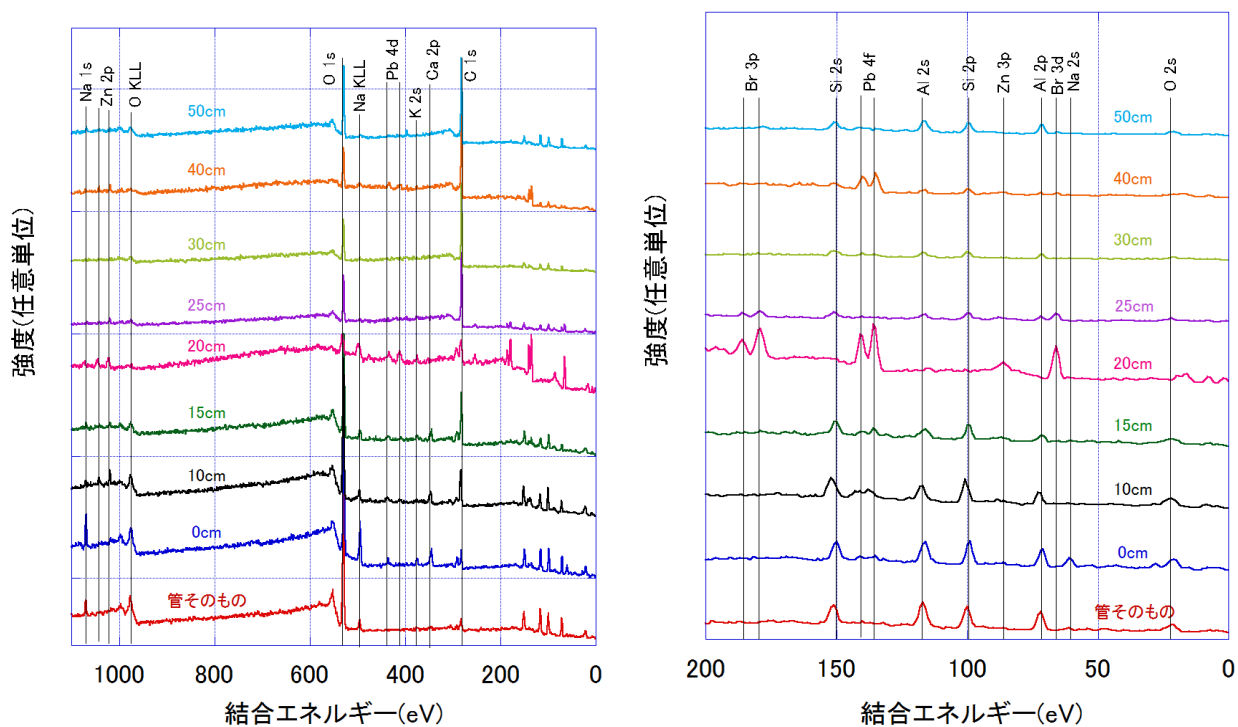
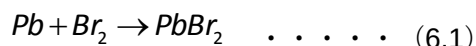


図 6.17 排気管内側の光電子スペクトル (左 : 1100-0eV、右 : 200-0eV の拡大)

「管そのもの」と書いたのは、使用していないムライト製排気管であり、付着物がない状態である。検出されたのは、Al、Si、O 系であり、若干の Na を含んでいる。ほとんどのつぼ内である 0cm では Na が増加し、10cm では Na が減少し、Zn が認められた。20cm のところでは、Pb、Br、Zn の信号が強く認められ、Al、Si の信号がほとんど検出されなかった。ここは HB 管が電気炉の断熱材から外部に出て急冷される場所であり、揮発した PbBr_2 、 ZnBr_2 がここで析出し管内に付着したと思われる。これより、ブラウン管ファンネルガラスに還元剤を加え還元溶融した場合、生成した Pb は沈殿し分離されるが、PCB と混合し溶融した場合には沈殿に加え、次式のように PbBr_2 が生成し揮発するためによりガラス中の Pb 濃度が低下したと考えられる。



25～50cm のところでは、C と O が多く検出され、下地の Al や Si はあまり検出されていない。昇温過程での有機系の排ガスが付着したのかもしれない。40cm のところでは、Pb が検出されたが Br は検出されていない。

20cm の試料について元素内殻スペクトルの測定結果のうち、Pb 4f と Br 3d の測定結果を図 6.18 と図 6.19 に示す。Pb4f は電子のスピン軌道相互作用によりエネルギー準位が 5/2 と 7/2 のピークに分裂しているため、7/2 のピークを示した。図内の赤字で示した化学式と矢印は実測データでのピーク位置を示す。その結合エネルギーから、 PbCO_3 、 PbCl_2 など、イオン性の結合であると推定される。単体の Pb、酸化物である PbO 、 PbO_2 などではない。

Br3d については、実測値がないため、データベース¹⁾ から引用した 5/2 のピーク位置を黒字と矢印で示す。 PbBr_2 、KBr、SrBr、 CuBr_2 などの化合物のピーク位置に近いが、ワイドスペクトルで検出された元素を考えると、 PbBr_2 、KBr の可能性が高い。また、ピークの高エネルギー側で ZnBr_2 のピーク位置に膨らみがあり、ワイドスペクトルで Zn も検出されていることから、 ZnBr_2 も存在している可能性がある。以上の結果から、Pb は沈殿によるガラスからの分離だけでなく、 PbBr_2 や Pb としての揮発による除去もあったと思われる。

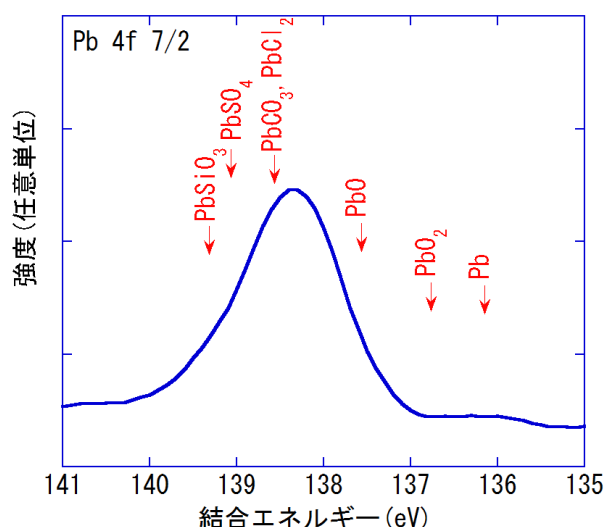


図 6.18 排気管 20cm の Pb4f 光電子スペクトル

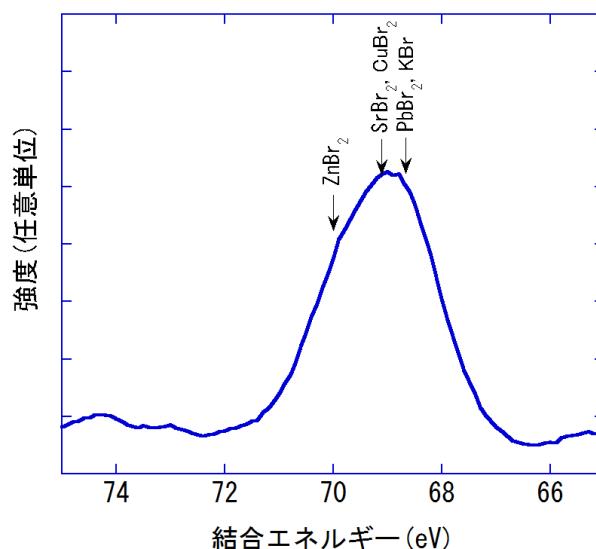
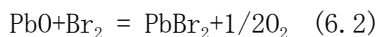


図 6.19 排気管 20cm の Br3d 光電子スペクトル

6.4.3. 化学熱力学による臭化鉛生成の検討

排気管壁面に臭化鉛 PbBr_2 が検出されたが、理論的に生成するのかを熱力学データベースソフトの MALT を使い、 ΔG^0 の計算を行った。[] 内の記号は物質の状態を表し、g: 気体、l: 液体、s: 固体である。

PbO と Br_2 1 モルの反応は



還元されて生成した Pb と Br_2 1 モルの反応は



これらの式についての ΔG^0 を計算し図 6.20 にプロットした。 PbBr_2 の沸点は 916°C であり、それぞれの式で、その付近より低温では液体または固体の生成が優勢であり、高温では気体の PbBr_2 の生成が優勢となる。 ΔG^0 の線は、どちらも 0 以下に位置するので、 PbBr_2 の生成反応は起こりうる。出発物質が PbO と Pb との場合を比較した場合、 Pb の線の方が下に位置するので、ガラス中の PbO が還元されるとより PbBr_2 の生成は促進される。

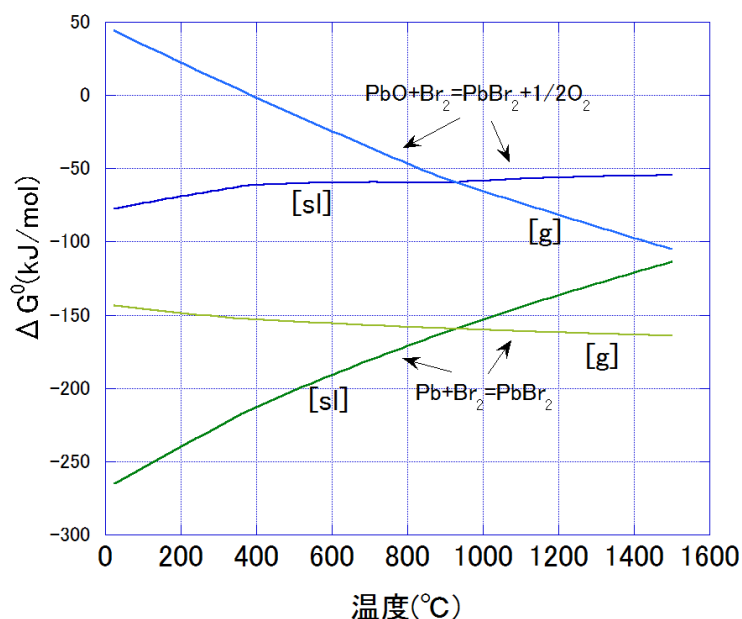


図 6.20 PbBr_2 生成反応のエリンガム図

6.4.4. 沈殿金属の評価

沈殿金属の切断面をマイクロスコップで観察したところ、図 6.21 に示すように、上部の金色部分と下部の銀色部分の 2 相に分離していた。この界面付近を SEM-EDS で分析した。40 倍で界面近傍を観察した写真を図 6.22 に示す。この図では右上部分が金色部分であり、左下部分が銀色部分である。EDS によってこの視野での元素分析を行い、C、O を除き 100% に規格化した結果を表 6.4 に示す。検出された Pb 、 Cu 、 Sn について元素マッピングを行った。その結果を図 6.23 に示す。これにより右上

部分は、Cu が多く、部分的に Pb が島状に存在し、Sn が全般的に存在することがわかった。左下部分は、Pb が多く、島状に Cu が少し存在する。Sn は存在しない。



図 6.21 沈殿金属の光学顕微鏡像（×40）

表 6.4 沈殿金属界面近傍の EDS 半定量結果

元素	質量(%)	原子数(%)
Pb	60.63	33.51
Cu	34.03	61.33
Sn	5.34	5.16

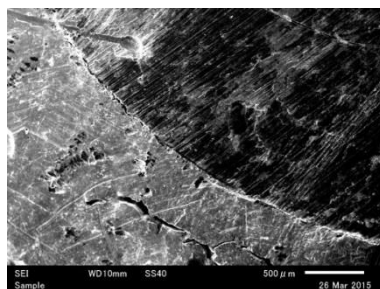


図 6.22 沈殿金属の SEM 像（×40）

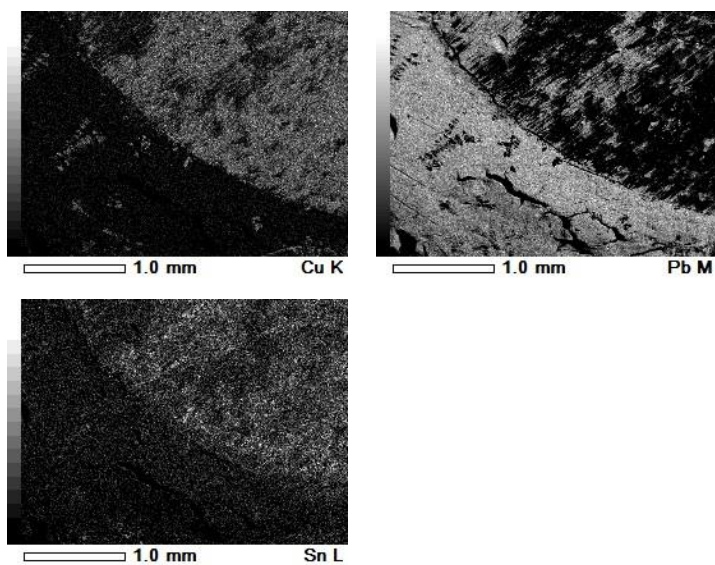


図 6.23 沈殿金属の元素マッピング結果（×40）

沈殿した金属は、上部の Cu を主成分とする合金相と、下部の Pb を主成分とする合金相に分離している。これは、Cu が Pb と合金を作らず、Pb の融点が 327℃と低く、Cu の融点は 1083℃であるため、1200℃で溶融している状態では金属は溶液となっているが、冷却過程で Cu 合金が先に凝固し、Pb よりも比重が小さいため液体 Pb の中で浮いており、Pb 合金の凝固点で凝固したため、相分離した金属が得られたといえる。

6.5. まとめ

実ブラウン管ガラス (FG 粉末) と実プリント基板粉砕物 (PCB) を用いて還元溶融法による金属回収試験を行った。ここで得られた結果は以下である。

- ・ FG 粉末と PCB を溶融する場合、減粘剤のみ添加し、還元剤は添加せず、通気もしないのが、金属回収にとっては望ましい。
- ・ FG 粉末 20g、 Na_2CO_3 10g に対し、PCB を 3g 添加し、1200℃1 時間溶融した場合、ガラス残渣中の Pb 濃度は 0.41mass%にまで低下した。
- ・ 排気管からは揮発した PbBr_2 と Pb が検出された。
- ・ 得られた金属沈殿は上部の Cu を主成分とする相と下部の Pb を主成分とする相に分離していた。

参考文献

- 1) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>

7. 実用化へ向けた検討

7.1. 実用化の必要性

「研究背景と目的」でふれたように、家電リサイクルにおけるブラウン管ガラスの処理は、海外でのブラウン管原料としての利用という水平リサイクルを保っていたが、ついに世界的なブラウン管生産終了を迎え、岐路に立たされている。ブラウン管ファンネルガラスは鉛溶出の問題があるため、簡単に埋め立てることはできず、また、埋め立てると家電リサイクル法で定められた再商品化率を満たせない。

一方、ブラウン管に含まれている鉛は自動車用バッテリーの原料として我が国の産業に欠かせないベースメタルである。ブラウン管から効率良く鉛を取り出すことができれば、平成 25 年度のテレビ回収量からすると、国内供給量のおよそ 1%の鉛を確保できることとなる。中古バッテリーが韓国へ輸出され原料供給不足が懸念される状況では、このブラウン管廃材は貴重な鉛資源といえる。鉛の金属としての価格は 2015 年 4 月現在、262 円/kg 程度であり、それほど高い金属とはいえない。しかも製錬原料である方鉛鉱は鉛の含有率が 86.6%であり¹⁾、ブラウン管ファンネルガラスの 25%よりはるかに高い。ブラウン管ガラスのリサイクルによる鉛回収がもともと大きな利益を生むものなら最初から民間企業が取り組んでいるはずであるが、現実には諸事情から難しく、積極的な取り組みとはなっていない。ただ、これは現在の価値基準での判断であり、将来的な資源の枯渇などを考えると中村の提唱するような人工鉱床²⁾を形成し資源を確保しつつ、将来に備えた技術の蓄積が必要と考えられる。

さらに、ブラウン管が適正な処理をされずに投棄されると鉛溶出による環境汚染の心配がある。

家電リサイクル法の義務、のみならず、鉛溶出による環境汚染の防止、我が国の産業保護、天然資源の節約、など、多くの面からブラウン管鉛ガラスの適正な処理による鉛回収が求められる。

実現のためには少しでもコストを低減させる技術が必要である。今回開発した鉛ガラスとプリント基板を同時に溶融し、鉛とともに金属を回収するという技術は、コスト低減と得られた金属の付加価値向上という意味で有用である。

プリント基板からの金属回収は円滑に行われており、この技術はそれを凌駕するというものではない。むしろ必要なブラウン管ガラスリサイクルを円滑に行うために補助的にプリント基板を入れるものである。

7.2. コスト計算

リサイクルには運搬、前処理など様々な工程があるが、溶融部分に絞って検討する。

ガラス溶融には、炉の種類、熱源（電気、重油）などによりコストが大きく異なる。重油燃焼でガラス溶融するとして、燃料コストだけを考えると、エネルギー原単位は $1 \times 10^6 \text{kcal/トン}$ であり、8000 円/トン程度と見積もられる。他の電気溶融による実証試験でのデータとしては、1 トン当たり、電極が 37,500 円、使用電力が 30,250 円というものもある³⁾。これはファンネルガラス 200kg を溶融した場合のデータであり、規模が大きくなると重量あたりの価格は低下する。

1t のブラウン管ファンネルガラスから 200kg の鉛が回収されるとして、得られる鉛の価格は、262 円/kg×200=52400 円となる。鉛に金、銀、銅などが入っていれば精錬過程で回収可能であり付加価値が上昇する。

ブラウン管ガラス 1 トンに、今回の試験と同じ割合で、PCB を入れるとすると 150kg となる。そこに含まれる金属量と価値を表 7.1 に示す。鉛単独の回収ではなく、プリント基板を入れることでさらに最大 13 万円の付加価値が見込める。

表 7.1 PCB150kg に含まれる金属の価値

	PCB 中の含有量 (mass%)	PCB150kg 中の 重量(g)	地金価格 (円/g)	回収金属価格(円)
Au	0.015	22.5	4900	110250
Ag	0.085	127.5	66	8415
Cu	16	24000	0.77	18480
Ni	0.42	630	1.7	1071
合計				138216

7.3. コスト削減策

ブラウン管ファンネルガラスを国内で処理できれば、今まで海外へ原料として出していたのに比べ大幅な輸送費の削減がはかれる。また、埋立をせずに有効利用ができれば、管理型、遮断型の埋立をしなくていいので、そのコストが削減できる。プリント基板処理についてもこの方式であれば、仮焼によって濃縮や臭素の除去を行う必要はない。逆に臭素があった方が Pb 除去という点では有利である。

7.4. ガラス残渣の利用

ファンネルガラス中の PbO 濃度は 25mass%であるが、融剤を加え溶融すると Pb を除去しても元のガラス以上のガラス残渣が発生する。Pb 濃度が低くても融剤によりガラスの化学的耐久性が低下して Pb 溶出が環境基準を超えてしまう。そのため、5.3 項で検討した酸化溶融処理などを施し、ガラス中の Pb を安定させ、土木資材などへ有効利用する。また、PbO がほとんど 0 のレベルまで除去できれば、低品位のガラス製品などの原料としての活用も考えられる。

7.5. 実際の各金属の回収

乾式試金法を利用した処理で得られた沈殿金属には Pb を主として、Au、Ag、Cu、Ni が含まれている。これらを回収するには、鉛の精製過程で、これら金属を不純物として取り除く。

例えば乾式製錬¹⁾では、粗鉛を溶融炉 350℃付近まで冷却すると Cu は Pb と合金を作らないためにドロスとして浮上するので分離できる。さらに硫黄を加えて攪拌すると残りの Cu は CuS となり黒色のドロスとなって浮上するので分離できる。

Au、Ag は Zn と金属間化合物を作りやすいため、粗鉛を 520℃に加熱し、Zn を投入し攪拌するとスカムとなり表面に浮上するので分離できる。

このように鉛と各金属の性質の違いを利用し、鉛の純度を上げる過程で金属を回収することができる。

参考文献

- 1) 日本鋳業協会 鉛亜鉛需要開発センター鉛ハンドブック改訂版 (2005)
- 2) 中村崇、柴田悦郎、白鳥寿一：金属リサイクルの現状と課題、廃棄物学会誌、17(5), pp. 301-310 (2006)
- 3) 経済産業省東北経済産業局：平成 20 年度資源循環推進調査委託費（3R システム化可能性調査事業（ブラウン管式テレビ（ブラウン管ガラス）のリサイクルネットワーク構築可能性調査）に関する報告書、http://www.tohoku.meti.go.jp/s_kan_ri/pdf/0903_02.pdf

8. 結論

8.1. 実験結果のまとめ

ブラウン管ガラスのリサイクルの手法の一つとして、乾式試金法を参考に、他の金属回収を組み合わせる手法の開発に取り組み、以下の知見を得た。

- ・ 鉛ガラスの模擬ガラスを作製し、還元溶融を行うことで、鉛分離メカニズムを把握した。
- ・ 模擬ガラス、実ブラウン管ガラスに Au、Ag、Cu、Ni、In を加え還元溶融による金属回収試験を行い、Au、Ag、Cu、Ni は 90%以上が回収できるが、In は回収率が低く理論的にも回収に向かないことが明らかになった。
- ・ 酸化溶融を行うことで、減粘剤添加量が少ない場合には酸溶出の場合、鉛溶出率が低減できる。
- ・ FG 粉末と PCB を溶融する場合、減粘剤のみ添加し、還元剤は添加せず、通気もしないのが、金属回収にとっては望ましい。
- ・ FG 粉末 20g、 Na_2CO_3 10g に対し、PCB を 3g 添加し、 1200°C 1 時間溶融した場合、ガラス残渣中の Pb 濃度は 0.41mass%にまで低下した。

8.2. 各目標の達成状況

- ・ 「鉛の入ったブラウン管ファンネルガラスと特性が似た模擬ガラスを使い、ガラスから鉛を分離し、無害化するメカニズムを明らかにする」

模擬ガラスを作製し、還元溶融試験、熱分析、各種化学分析、X 線 CT による断層観察などにより鉛分離メカニズムを把握することができ、目標を達成できた。

- ・ 「鉛ガラスに、金、銀、銅などの有用金属やレアメタルなどを加え、金属分離試験（還元溶融および塩化揮発）を行い、各金属の分配を把握し、分離可能な金属については、90%以上分離する条件を見いだす」

模擬ガラスを使い還元溶融により、金、銀、銅、ニッケルについては 90%以上分離することができた。インジウムについては、還元溶融では 60%程度であったが、塩化揮発の併用で 90%以上分離でき、目標を達成できた。

- ・ 実際の廃ブラウン管ガラスに上記金属を加え、金属分離試験を行い、各金属の分配を把握し、分離可能な金属については、90%以上分離する条件を見いだす。

金、銀、ニッケルは 90%以上回収できた。銅は 90%近く回収できた。インジウムは回収率が 60%程度であったが、理論的にも回収が難しいことを解明できた。よって、目標を達成できた。

- ・ 廃ブラウン管ガラスに電子電気廃棄物などを加え金属分離試験を行い、回収率を把握する。代表的な銅について、回収の目標は 80%である。

銅についてはほぼ 100%回収することができ、目標を達成できた。

- ・ この金属回収システムをブラッシュアップ、スケールアップし、実用化に近づける。

溶融条件を変えてブラッシュアップまでは行ったが、スケールアップまでには至らなかった。

- ・ ここで得られた知見を学会等で公表し普及する。

国際学会での発表 2 件を含む合計 15 件の学会等での発表と、2 件の依頼講演で知見を普及することができた。

8.3. 実用化へ向けた提言

鉛を含み処理が困難なブラウン管ファンネルガラスに、プリント基板を加えて還元溶融することで、高効率で金属鉛が回収でき、鉛と共に金、銀、銅、ニッケルが回収できる。またプリント基板を加えることで、鉛の回収率の向上という効果も得られる。鉛の回収は国内産業のためにも重要である。ブラウン管の水平リサイクルの道が絶たれた今、コストのかかるブラウン管処理のコスト低減のために有効な技術である。

将来的な鉛資源枯渇を見越して人工鉱床として保管するのも有力な選択肢である。

9. 研究発表

H24 年度

- ① 稲野浩行、多田達実、岡田敬志、広吉直樹：廃 CRT ガラスからの還元溶融／塩化揮発ハイブリッド法による鉛分離（口頭発表）、資源・素材 2012（秋田）－平成 24 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会－講演資料、pp. 461-462（2012）
- ② 稲野浩行、多田達実、岡田敬志、広吉直樹：ブラウン管ガラスリサイクル技術の開発（口頭発表）、第 53 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会講演要旨集、pp. 18-19（2012）
- ③ 稲野浩行：鉛入りブラウン管ガラスリサイクル技術の開発（口頭発表）、産業技術連携推進会議ナノテクノロジー・材料部会ガラス材料技術分科会第 6 回ガラス材料技術分科会総会（2012）

H25 年度

- ④ 稲野浩行、富田恵一、多田達実、北大院工 広吉直樹：還元溶融法による鉛ガラスからの鉛分離メカニズム、資源・素材 2013（札幌）－平成 25 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会（2013）
- ⑤ 広吉直樹、高谷佳寛、Hanthanon Prin、伊藤真由美、稲野浩行：鉛ガラスの還元溶融過程を利用した廃棄物からの各種金属の回収、資源・素材 2013（札幌）－平成 25 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会（2013）
- ⑥ 稲野浩行：X 線 CT による鉛ガラスからの鉛分離挙動の観察、産業技術連携推進会議ナノテクノロジー・材料部会ガラス材料技術分科会第 7 回ガラス材料技術分科会総会（2013）
- ⑦ 稲野浩行、多田達実、岡田敬志、広吉直樹、リサイクル試験のための模擬ブラウン管ガラスの作製（ポスター発表）、第 54 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会、（大阪府）（2013）
- ⑧ Naoki Hiroyoshi¹, Hanthanon Prin, Yoshihiro Takaya, Mayumi Ito : Application of reductive melting process of CRT glass for recovering valuable metals from PCB waste, ASEAN++ 2013 MOVING FORWARD (チェンマイ、タイ)(2013)
- ⑨ 稲野浩行：廃ブラウン管ガラスからの鉛分離回収技術（依頼講演）、第 35 回共同分析研究会、札幌サンプラザ（2013）

- ⑩ Hiroyuki Inano, Tatsumi Tada, Takashi Okada, Naoki Hiroyoshi : Recycling Technology for Waste CRT Glass, EcoDesign 2013, (韓国、済州島) , (2013)

H26 年度

- ⑪ 稲野浩行、富田恵一、多田達実、鉛ガラスの還元溶融による金属鉛分離過程の観察、技術支援成果事例集、<http://www.iri.hro.or.jp/jyoho/casebook/14/development/21.pdf> (2014)
- ⑫ 稲野浩行、富田恵一、多田達実、広吉直樹、溶融鉛ガラスを媒介とする金属回収、資源・素材 2014 (熊本) -平成 26 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会 (2014)
- ⑬ 広吉直樹、伊藤真由美、ケミカルな物理選別の展望、資源・素材 2014 (熊本) -平成 26 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会 (2014)
- ⑭ 稲野浩行、富田恵一、多田達実、広吉直樹、還元溶融による鉛ガラスからの金属鉛分離過程の観察、技術移転フォーラム 2014 工業試験場成果発表会 (2014)
- ⑮ 稲野浩行、富田恵一、多田達実、広吉直樹、鉛ガラス還元溶融による鉛分離過程の X 線 CT 観察、第 55 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会講演要旨集、pp. 132-133 (2014)

※「国民との科学・技術対話」の実施

1) 一般公開シンポジウム「資源循環の難しいガラス等の処理技術及び環境影響評価に関するシンポジウム」(主催：独立行政法人産業技術総合研究所、2013 年 1 月 22 日、東京都港区新橋、航空会館、観客約 40 人) にて「廃ブラウン管ガラスからの鉛脱離技術」の講演を行う。

2) 技術移転フォーラム 2014 工業試験場成果発表会 (主催：地方独立行政法人 北海道立総合研究機構 工業試験場、2014 年 5 月 20 日、札幌市ホテル札幌ガーデンパレス、総来場者数約 500 人) にて、「還元溶融による鉛ガラスからの金属鉛分離過程の観察」のポスター発表を行う。

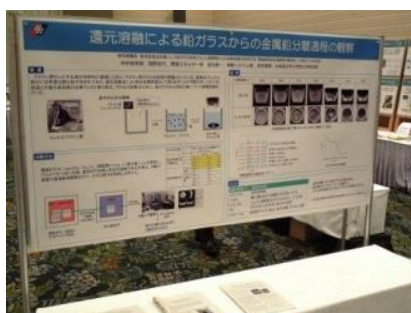


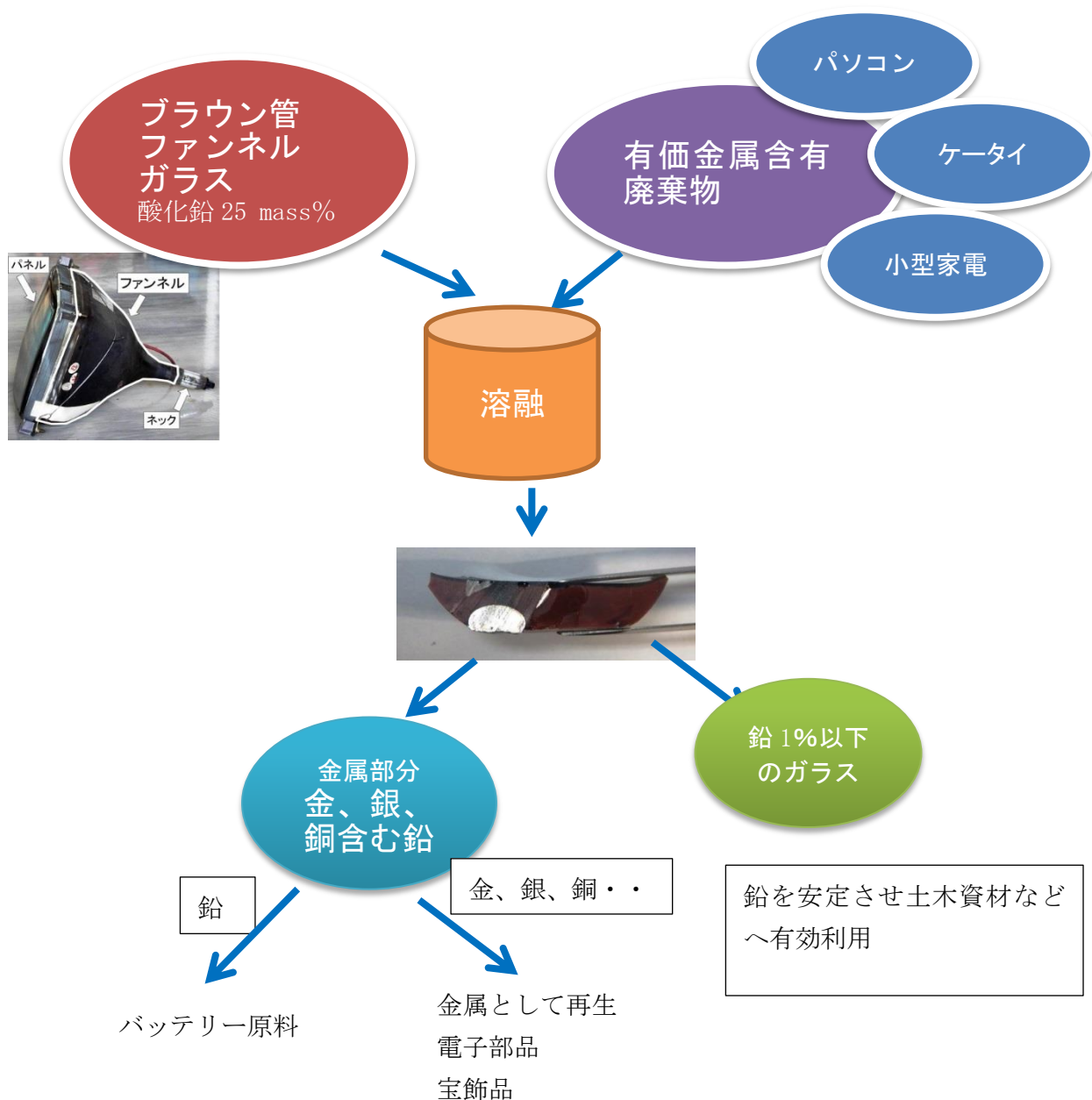
図 9.1 工業試験場成果発表会でのポスター

10. 研究概要図

乾式試金法を基にして鉛ガラスを媒介とした廃棄物からの各種金属の回収方法

平成24～26年度 3K123019 研究代表者(地独) 北海道立総合研究機構 工業試験場 稲野浩行

処理が課題となっている鉛入りブラウン管ガラスから還元溶融で金属鉛を回収する過程で、他の金属含有廃棄物からも有価金属を同時に回収する。



11. 英文概要

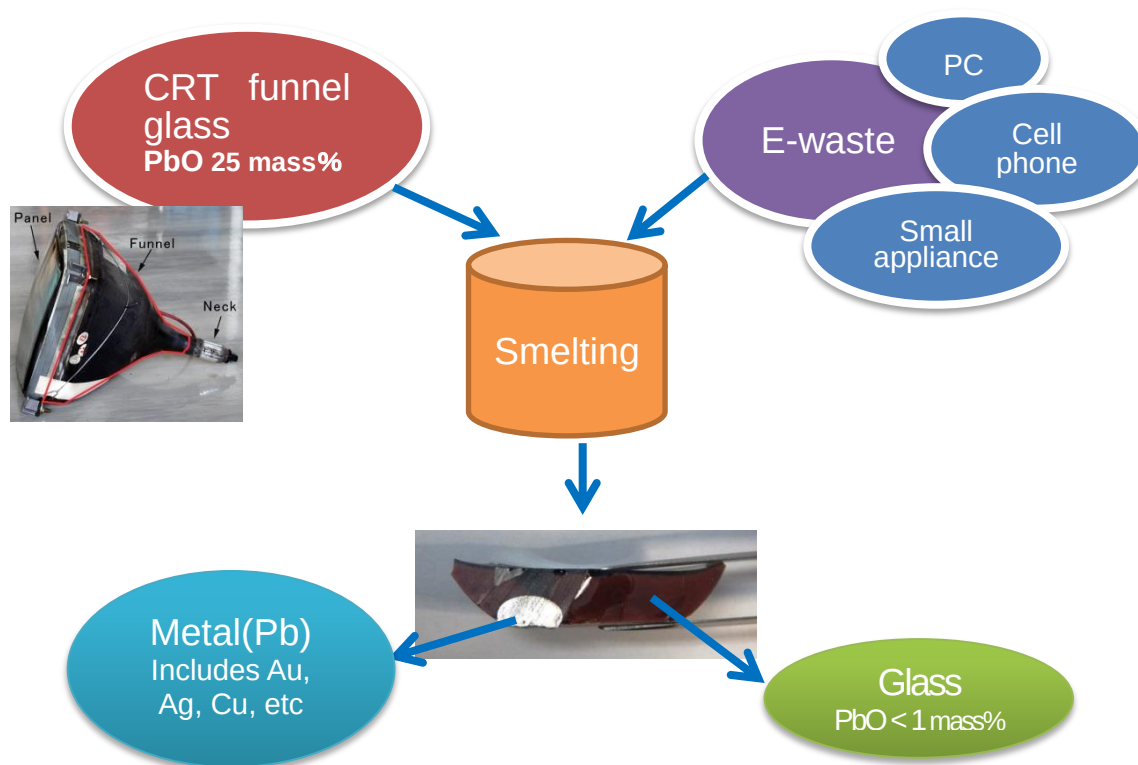
Several Metal Recovery System from Waste together with Lead Glass based on Dry Assay

3K123019 Hiroyuki Inano (Hokkaido Research Organization) cooperated by Hokkaido University

E-waste (electronic waste) includes valuable metal. So that is called "Urban Mine". The concern of with metal recovery from E-waste has been growing for last several years. Typically, Printed Circuit Boards (PCB) includes Au, Ag, Cu, etc. Concentration of these metals is higher than natural ore.

For TV set recycling, it will be difficult to use CRT glass as raw materials of new CRT glass, because CRT production will finish worldwide soon. Funnel part of CRT glass contains 25mass% of PbO (lead oxide). PbO is harmful, but it is important resource for battery electrodes. Lead metal can be recovered from CRT funnel glass by reduction melting method.

PbO in glass is reduced to Pb and precipitated in molten glass. If CRT glass and E-waste melted together, valuable metals included in PCB is precipitated with Pb.



In this research project, at first, using model lead glass, Pb separation mechanism from glass was researched. Next using chemical reagent powder, distribution of metal elements and effects of added metal to recovery of metal were investigated. Eventually, real waste CRT glass and E-waste was mixed and melted. The precipitated metal was analyzed and metal recovery rate was evaluated. And the melting process was optimized.

It was elucidated that the most of metals included in E-waste was recovered by this method.

This study will be contributed to construct sustainable society.