

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月24日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560740

研究課題名（和文） ブラウン管ファンネルガラスからの鉛の回収と無害化

研究課題名（英文） Recovery of Lead from Funnel Glass of Cathode Ray Tube and making harmless of the Residue.

研究代表者

河原 正泰（KAWAHARA MASAYASU）

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：60145282

研究成果の概要（和文）：ブラウン管ファンネルガラスからの鉛の回収と無害化を目的として、還元溶融による金属鉛の回収と塩化揮発による鉛の除去について検討した。また、鉛を回収した残渣からの鉛の溶出性についても検討を加えた。その結果、ブラウン管ファンネルガラスの最適処理法を見出すことができた。

研究成果の概要（英文）：Reducing smelting and chloridizing roasting of funnel glass of cathode ray tube were investigated to recover lead from the waste materials. Simultaneously, the elution property of lead from the residue was investigated to make harmless of the residue. The treatment method of funnel glass of cathode ray tube was proposed from this study.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：金属生産工学

キーワード：廃棄物処理・ファンネルガラス・還元溶融・塩化揮発・鉛・溶出試験

### 1. 研究開始当初の背景

アナログ放送の停波により、ブラウン管テレビの廃棄量が増大すると予想されている。ブラウン管テレビのファンネルガラスには鉛が使用されているが、廃棄されたファンネルガラスは、カレットやダストに加工されて東南アジアに輸出されていた。しかしながら、東南アジアでもブラウン管テレビの製造量

が減少し、2009年にはファンネルガラスの買い取りが行われなくなり、輸出は不可能になった。そのため、廃棄されたブラウン管テレビのファンネルガラスの国内での処理が急務の課題となっている。しかしながら、ファンネルガラスのリサイクル技術や効率的かつ適正な処理技術は未だ確立されていない。そこで、ブラウン管テレビのファンネルガラ

スからの鉛の回収と無害化に関する研究は、極めて重要な研究である。

## 2. 研究の目的

液晶テレビの普及により、国内ではブラウン管テレビの製造は行われなくなった。それとは対照的に、ブラウン管テレビの廃棄量が増加し、我が国で廃棄されるブラウン管ガラスの量は、年間約 50 万トンに達している。また、地上アナログ放送の停波により、廃棄されるブラウン管ガラスの量は、近い将来、年間 100 万トンになると予想されている。

ブラウン管のファンネルガラスは鉛を 20%程度含んでいるが、廃棄されたものはカレットやダストに加工されて、その大半が東南アジアに輸出されていた。しかしながら東南アジアの国々でもテレビの主流は液晶テレビに移行しており、2009 年にはファンネルガラスのカレットやダストの買い取りが行われなくなった。ファンネルガラスは鉛を含んでいるため、逆有償による輸出はバーゼル条約によって禁止されている。そのため、廃棄されたブラウン管ファンネルガラスの日本国内での処理が迫られることになった。しかしながら、ファンネルガラスのリサイクル技術や効率的かつ適正な処理技術は未だ確立されておらず、ファンネルガラスからの鉛の回収と無害化が急務の課題となっている。

ブラウン管ファンネルガラスからの鉛の回収法としては、溶鉱炉を用いた還元による金属鉛としての回収や塩化揮発による塩化物としての回収などが考えられるが、これらの処理によって発生するスラグや残渣からの鉛の溶出が環境基準を満足しなければ、いずれのプロセスも実用化には結びつかない。そこで本研究では、ブラウン管ファンネルガラスからの鉛の回収法として溶融還元法と塩化揮発法を取り上げて検討を加える。また、

それらの処理で発生する残渣からの鉛の溶出挙動を調査し、鉛の回収率が高く、同時にスラグや残渣を無害化できるファンネルガラスの処理法を検討する。

## 3. 研究の方法

ブラウン管テレビのファンネルガラスのダスト（通称、ファンネルダスト）を試料として、鉛の回収法として還元剤添加による溶融還元法と塩化物添加による塩化揮発法を検討した。溶融還元法では、ファンネルダストに還元剤を添加して溶融することによって鉛を金属鉛にするときの還元条件の違いによる鉛の回収率の違いを調査した。同時に、溶融還元によって発生するスラグからの鉛の溶出濃度を測定した。塩化揮発法では、ファンネルダストに塩化物を添加し、塩化焙焼を行うことによって鉛を塩化物として揮発させて分離回収するときの焙焼条件の違いによる鉛の揮発率の違いを調査した。最後に、これら二つの処理法を比較し、ブラウン管ファンネルガラスから鉛を回収して無害化する方法を検討した。

### (1) 供試材料

本実験では、アクトビーリサイクリング株式会社より提供していただいた廃ブラウン管ファンネルガラス粉末を試料として用いた。試料の外観を写真 1 に示す。



写真 1 ファンネルガラス粉末

## (2) 実験方法

### ① 溶融還元

溶融還元の実験には高温雰囲気炉を用い、ファンネルダストに還元剤と成分調整のための試薬を添加し、溶融還元することで鉛を金属鉛として回収した。還元剤としては安価な鉄粉の他、活性炭や小麦粉などの有機物を検討した。成分調整のための試薬としては、スラグの融点と粘度を調整するためにアルカリおよびアルカリ土類酸化物を用いた。溶融還元は、溶融温度、ガラス組成、還元剤の種類と量を変化させて行ない、溶融還元によって得られる鉛合金の組成および量と溶融還元条件の関係を調査した。また、このときに発生するスラグ組成を調査するとともにスラグからの鉛の溶出試験を行って、鉛の溶出濃度が抑えられるスラグ組成を検討した。

### ② 塩化揮発

塩化揮発の実験には横型管状炉を用い、ファンネルダストに塩化剤と成分調整のための試薬を添加し、塩化焙焼することで鉛を塩化物として回収した。塩化剤としては食塩の他、各種塩化物を検討した。成分調整のための試薬としては、残渣の組成を調整するためのアルカリ及びシリカの添加効果を検討した。塩化焙焼は、温度、ガラス組成、添加する塩化剤の種類と量を変化させて行ない、塩化揮発によって得られる塩化物の組成および量と塩化焙焼条件の関係を調査した。

## 4. 研究成果

### (1) 溶融還元

溶融還元において成分調整のための試薬を添加しないと、生成した金属鉛とガラスの分離性が悪く、溶融助剤としては炭酸ナトリウムが効果的であることが分かった。還元剤として、鉄粉はほとんど効果がなく、活性炭

を用いると、品位約 80%の金属鉛が得られ、そのときの鉛の回収率は約 65%であった。還元剤として小麦粉を用い、溶融助剤として炭酸ナトリウムを添加してファンネルダストを溶融還元すると、品位約 94%の金属鉛が得られ、そのときの鉛の回収率は約 81%であった。還元剤として小麦粉を用いて溶融還元したときの金属鉛の回収率と小麦粉の添加量の関係を図 1 に示す。また、得られた金属鉛とガラスの分離状況を写真 2 に示した。

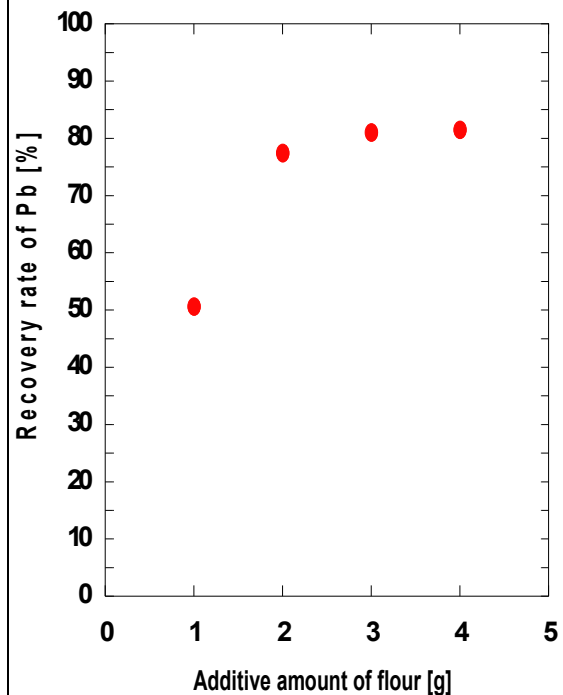


図 1 小麦粉を用いて還元したときの鉛の回収率と小麦粉添加量の関係

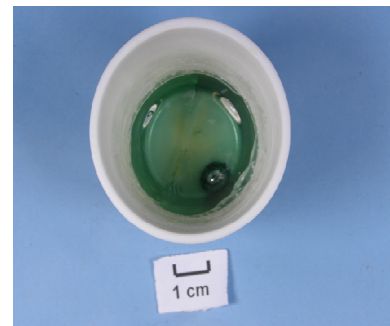


写真 2 小麦粉を用いて還元して得られた金属鉛の分離状況

さらに、米ぬかやペットボトルを粉砕したものを還元剤として用い、溶融助剤として炭酸ナトリウムを添加して溶融還元すると、約90%の回収率で純度90%以上の金属鉛が回収された。図2には、米ぬかを用いて1200°Cで還元した時の鉛の回収率と還元時間の関係を示した。

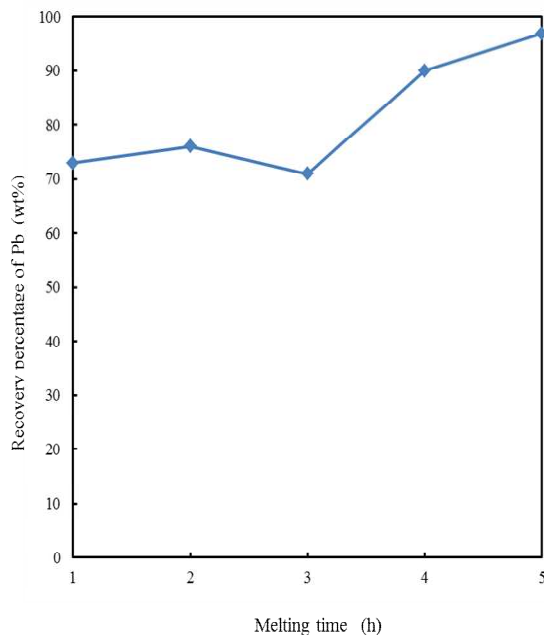


図2 米ぬかを用いて1200°Cで還元したときの鉛の回収率と還元時間の関係

小麦粉やPETなどの有機物が活性炭よりも還元剤として効果的だった理由は、有機物に含まれる炭素の他に水素も還元に寄与するためであると考えられる。但し、鉛回収後の残渣からの鉛の溶出濃度は、鉛の含有量が減っているにもかかわらず、未処理のファンネルダストからの鉛の溶出濃度よりも高くなった。これは溶融助剤の添加による影響であると考えられ、溶融還元残さの無害化には、別途処理が必要であることが判明した。

## (2) 溶融還元残さの無害化

還元溶融において残渣として生じる発泡ガラスの鉛含有量はファンネルガラスの6分の

1になっているにもかかわらず、環境庁告示第46号溶出試験による鉛の溶出量はファンネルガラスよりも多かった。これは、溶融助剤として用いた炭酸ナトリウムによりシリカのネットワークが切断されたためであると考えられる。なお、ファンネルダスト、発泡ガラスともに、シリカの含有量を70%以上にするこことで、鉛の溶出量を環境基準値以下にすることができた。発泡ガラスにシリカを添加したときのシリカ含有量と発泡ガラスからの鉛の溶出濃度の関係を図3に示す。

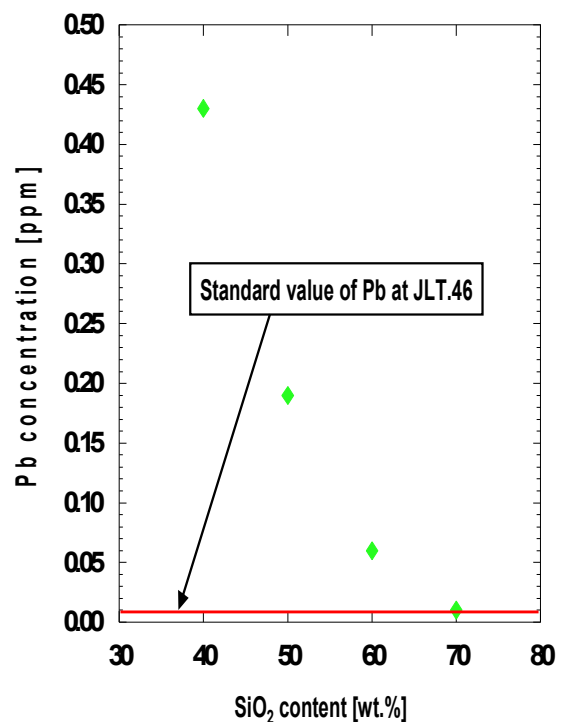


図3 発泡ガラス中のシリカ量と鉛の溶出濃度の関係

## (3) 塩化揮発

塩化焙焼では、塩化剤として塩化カルシウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムを検討したが、鉛の塩化揮発には塩化カルシウムが一番効果的であった。また、塩化焙焼においても炭酸ナトリウムといった溶融助剤の添加が効果的であることが判明した。塩化揮発に及ぼす処理温度の影響について調査した結

果、温度上昇とともに揮発率は向上した。塩化剤として塩化カリウムを用いたときの焙焼温度と鉛の揮発率の関係を図4に示す。

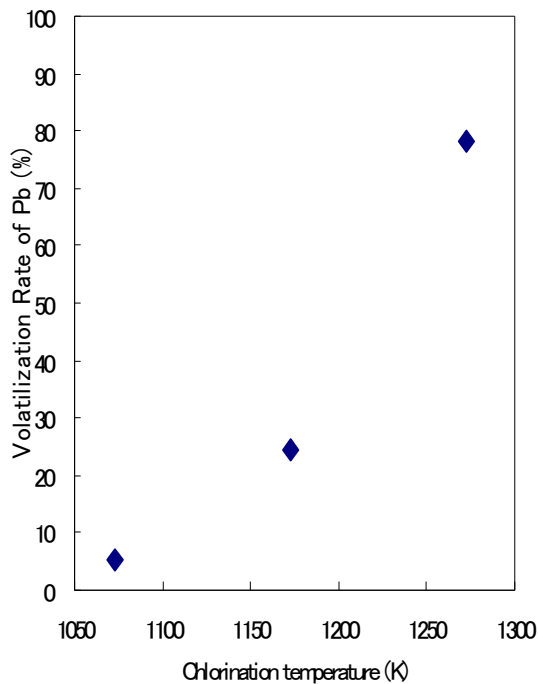


図4 塩化剤として塩化カリウムを用いたときの焙焼温度と鉛の揮発率の関係

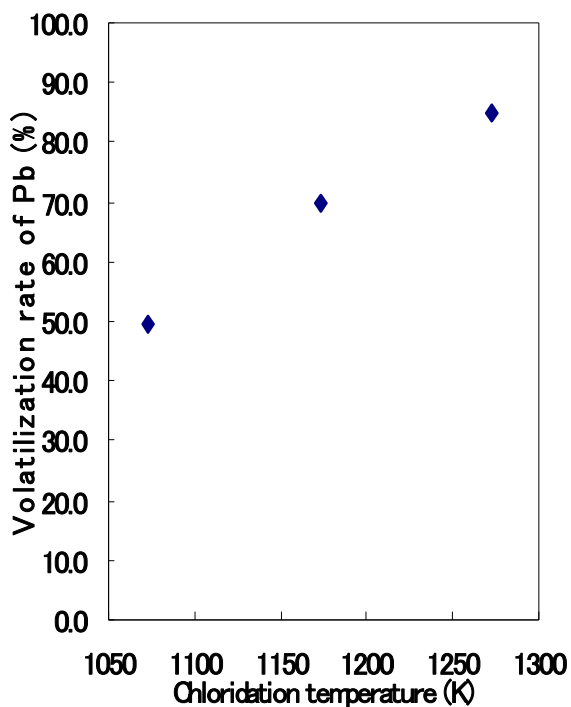


図5 塩化剤として塩化カルシウムを用いたときの焙焼温度と鉛の揮発率の関係

また、塩化剤として塩化カルシウムを用いたときの焙焼温度と鉛の揮発率の関係を図5示した。

塩化揮発の処理時間の影響について調査した結果、保持時間を長くすることで、800℃程度の低温でも揮発率を向上させることができた。800℃にて3時間保持した場合の鉛の揮発率は、塩化ナトリウムと塩化カリウムで、それぞれ、27%、45%であり、1000℃では、それぞれ、76%、97%であった。

また、空気に水蒸気を導入することにより、塩化揮発が促進されることが分かった。このとき、塩化ナトリウムと炭酸ナトリウムを添加したものの鉛の揮発率は88%であった。なお、塩化焙焼による鉛の回収率は、熔融還元と比較して低いことが分かった。

#### (4) ファンネルガラスの最適処理法

熔融還元と塩化焙焼を比較すると、熔融還元の方が鉛の回収率が高く、また、鉛を金属鉛として回収できるため、ファンネルガラスの処理法としては、熔融還元の方が優れていると考えられる。但し、処理残渣からの鉛の溶出濃度が高くなるため、残渣を無害化する処理が必要である。熔融還元の残渣である発泡ガラスからの鉛の溶出濃度の検討から、発泡ガラスにシリカを添加することにより、鉛の溶出量を環境基準値以下にできることが分かった。そこで、ファンネルガラスの処理としては、熔融還元により金属鉛を回収した後、スラグにシリカを添加して熔融し、残渣である発泡ガラスを無害化する方法がいいと考えられる。

本研究により得られた結果から考えられるファンネルガラスの最適処理のフローチャートを図6に示す。本研究により、このような処理プロセスを経ることで、金属鉛を回収するとともに、埋立て可能で、かつ舗装材

としても利用できる発泡ガラスを作製することができると考えられる。

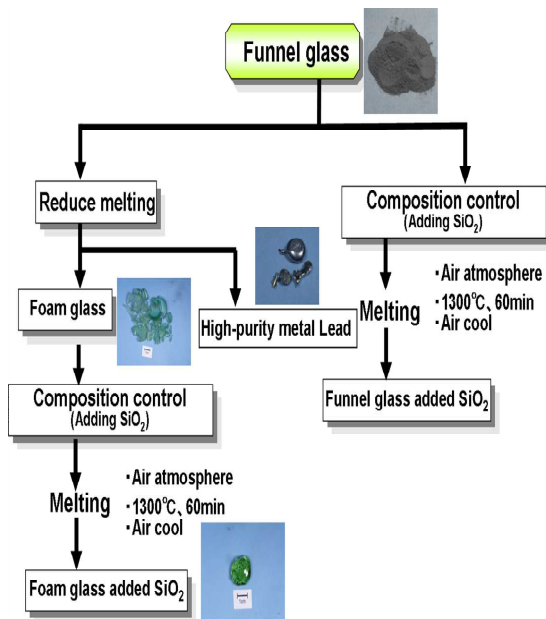


図6 ブラウン管ファンネルガラスからの鉛の回収と無害化のフローチャート

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① 河原正泰、小森慎太郎、銅スラグからの重金属の溶出性、J of MMIJ、査読有、129巻、2013、pp.192-196
- ② 河原正泰、スラグ特性に関する工業的課題と取り組み、日本学術振興会素材プロセッシング第69委員会第1分科会資料、査読無、53巻、2012、pp.1-4
- ③ 森 裕二、河原正泰、Study of Recovery Lead from Funnel Glasses in Waste Cathode-ray Tube、Proceedings of 1st International Workshop on Environment, Energy and Innovative Technology in Minamata、査読無、1巻、2010、p.59

[学会発表] (計7件)

- ① 河原正泰、銅製錬スラグからの重金属の溶出挙動、資源・素材 2012 (秋田)、2012.11.12、秋田大学 (秋田)
- ② 中村俊大、河原正泰、廃ブラウン管ファンネルガラスのPb回収後残渣からのPb溶出性、資源・素材 2012 (秋田)、2012.11.11、秋田大学 (秋田)
- ③ 中村俊大、河原正泰、廃ブラウン管ファンネルガラスのPb回収後残渣からのPb溶出性、資源・素材学会九州支部平成24年度春季例会、2012.5.25、九州大学 (福岡)
- ④ 河原正泰、非鉄製錬スラグからの重金属の溶出性と溶出防止について、日本金属学会九州支部・日本鉄鋼協会九州支部平成23年度秋季講演会 (招待講演)、2011.10.21、熊本大学 (熊本)
- ⑤ 水田尚哉、河原正泰、銅スラグからの鉛溶出性の調査、資源・素材 2011 (堺)、2011.9.26、大阪大学 (大阪)
- ⑥ 水田尚哉、河原正泰、銅スラグからの鉛溶出性に関する研究、資源・素材学会九州支部平成24年度春季例会、2011.6.3、九州大学 (福岡)
- ⑦ 森 裕二、河原正泰、ファンネルガラスからの鉛の回収に関する研究、平成22年度資源・素材関係学協会合同秋季大会、2010.9.13、九州大学 (福岡)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

河原 正泰 (KAWAHARA MASAYASU)  
 熊本大学・大学院自然科学研究科・教授  
 研究者番号：60145282