

無機廃棄物の溶融による都市鉱山からの金属回収

稲野 浩行, 堀川 弘善, 飯野 潔, 赤澤 敏之

Metal Recovery from Urban Mine by Reduction Melting of Inorganic Waste

Hiroyuki INANO, Hiroyoshi HORIKAWA, Kiyoshi IINO, Toshiyuki AKAZAWA

抄 録

近年都市鉱山として注目されている家電廃棄物からの金属回収について、化学熱力学計算と溶融試験により検討した。ブラウン管鉛ガラスと金属含有廃棄物を還元溶融し、還元で生成した金属を鉛合金としてガラス相から分離し回収するプロセスを想定した。対象とした金属は家電等に含まれるものの内、著者らの先行研究で取り上げていなかったBa, Ti, Ta, Dy, Snである。各元素の酸化反応における標準自由エネルギー変化を計算し、回収可能性を予測した。溶融試験では、実際の廃棄物に代え、模擬ガラスと金属試薬による基礎試験を行った。化学熱力学計算の結果と溶融試験の結果を比較したところ、良い一致がみられたことから、この系において化学熱力学計算によって金属回収可能性が予測できることが見出された。

キーワード：都市鉱山, レアメタル, 無機廃棄物, ブラウン管, 鉛

Abstract

The metals recovery from electric household appliances that recently draw attention as "urban mine" was investigated by chemical thermodynamics calculation and melting tests. Envisaged process is that CRT lead glass and metal containing waste are melted and metals that generated by reduction are recovered as Pb alloy from glass phase. The target metals are Ba, Ti, Ta, Dy and Sn which are containing in electric household appliances, and are not investigated yet. The changes of standard free energy in oxidation reaction for each metal elements were calculated and recovery possibility was predicted. Model glass and chemical agents were used instead of actual waste at basic experiments. The results of thermodynamics calculations agreed with that of melting test, therefore, it has been found that metal recovery can be predicted in this system.

KEY-WORDS : Urban mine, Precious metals, Inorganic waste, CRT glass, Lead

1. はじめに

電気電子製品は、天然鉱石以上の濃度の有価金属、例えば金、銀、銅、レアメタルなどを含有していることから、近年、その廃棄物などは「都市鉱山」と呼ばれ、そこからの金属回収が注目されている。

その中で、家電リサイクル法で回収が義務化されているブラウン管式テレビは、液晶テレビなどへの急速なシフトにより世界的に生産が激減し、ブラウン管ガラス廃材を再びブラウン管製造に使用する水平リサイクルができなくなった。2011年の地上デジタル放送への移行による買い換えにより、その直前は大量の回収があったが、それを過ぎても回収は継

続しており、平成27年度（2015年）は全国で約150万台のブラウン管式テレビが回収されている¹⁾。しかし、ブラウン管の後部のファンネル部分には鉛ガラスが使用されており、埋立処分を行った場合、人体に有害な鉛の溶出がみられることから²⁾、その処理が課題となっている。一方、自動車や産業用バッテリーの電極材料として、世界的に鉛の需要は増加しており、ブラウン管ファンネルガラスは鉛資源として期待されている。

都市鉱山からの有価金属回収では、いろいろな方法が試みられている。例えばプリント基板については、家電製品などから取り外したプリント基板のみを集め、焙焼により樹脂部分を除去し、金属を濃縮した後に非鉄製錬の炉に入れ、銅を

事業名：経常研究

課題名：無機廃棄物の溶融によるスラグと金属の分離

はじめ、各金属を分離して回収している³⁾。ヨーロッパでは、大手の廃棄物処理業者に対抗し、各地域で小型の移動式設備を用いて、各種電気電子廃棄物(Waste from Electrical and Electronic Equipment: WEEE)を湿式で酸処理により金属類を溶解させ、物理化学的に分離回収するHydroWEEEプロジェクト⁴⁾が試みられている。また、発展途上国では、安全性の低い簡易な設備でシアン化ナトリウム水溶液による抽出や鉛との溶融による合金化を組み合わせ、金やその他金属を回収している例が報告されている⁵⁾。

また、ブラウン管ガラスから鉛を回収する方法としては、高温で処理する乾式⁶⁻¹¹⁾と、水溶液などを使い室温付近で処理する湿式^{12,13)}で、各種方法が試みられている。乾式法は、800℃以上の高温を必要とするため、熱エネルギー的には湿式に比べ不利であるが、乾式法のうち還元溶融法⁶⁻⁹⁾はガラス相から沈殿により金属相を分離し、直接金属鉛を回収できるというメリットがある。鉛は産業上重要なベースメタルではあるが、金や銅に比べ価格が安いいため、特に日本では残渣ガラスの処理も含めて、ガラスからの鉛回収だけで採算を取るのには難しい。

著者らは、還元溶融法によりブラウン管ファンネルガラスから鉛を回収する過程で、溶融状態にある鉛が、共存する他の金属を取り込み同時に回収できることを見いだした。これは、金鉱石の金の定量に使われる乾式試金法と同じ原理である。ブラウン管ガラスからの鉛回収と電子廃棄物からの金属回収を組み合わせることで、金や銅などの有価金属を含む鉛を得ることができ、鉛回収の採算性が向上することが期待できる。この手法により回収できる金属を調べるために、基礎試験として、実際の廃棄物ではなく模擬ブラウン管ガラスと金属試薬を使った試験を行った^{14,15)}。対象金属としたのは、プリント基板に含まれる金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)と液晶パネルに含まれるインジウム(In)である。その結果、Au、Ag、Cu、Niは金属として鉛と合金を作り90%以上回収が可能であったが、Inは回収率が60%程度であり、残りは酸化物としてガラス相に残留するため、回収困難であった。

家電等の廃棄物に含まれるすべての金属について、いろいろな温度、圧力、雰囲気(酸化、還元、塩化等)で実験を行うことが望ましいものの、時間や費用の面から現実的ではない。近年は各種熱力学データの充実により化学反応について化学熱力学の理論計算が行えるようになってきた。反応に関わる条件を指定し、自由エネルギー変化や平衡定数を計算することで、反応が進行するかどうかについて予測ができるようになった。

本研究では、前述の基礎試験で取り扱っていない金属を対象として、還元溶融法による回収可能性を検討した。また、化学熱力学計算によって化学反応の進行の予測を行い、実際の溶融試験の結果と比較して予測の有効性について検討した。

2. プリント基板に含まれる金属

電子製品の廃棄物の代表例として、パソコンのプリント基板(図1)に含まれる成分を分析した結果を紹介する。プリント基板を切断、粗粉碎、凍結粉碎して1mm以下の粉末にしたものを分析試料とした。これを蛍光X線分析法(XRF)により主成分を半定量分析した。微量な成分であり金属回収にとって重要な元素であるAu、Ag、Cu、Niについては、分析試料を王水分解し、ICP発光分光分析法で定量分析を行った。水素(H)、窒素(N)、炭素(C)の分析は高温燃焼法で行った。それらの分析結果を組み合わせたプリント基板の化学組成を表1に示す。



図1 パソコンのプリント基板

表1 パソコンプリント基板粉末物の化学組成¹⁶⁾
(0.5mass% 以上及び回収重要元素)

元素	分析値 (mass%)	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
Ti	0.20	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

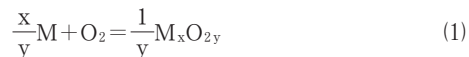
3. 実験方法及び計算手法

本研究では、対象金属元素を、表1に示したプリント基板に含まれる金属元素の内、コンデンサに含まれるバリウム(Ba)、チタン(Ti)、タンタル(Ta)、はんだに含まれるスズ(Sn)に加え、高性能磁石に含まれるジスプロシウム(Dy)とした。これらと、還元剤である炭素(C)、ガラス成分であるケイ素(Si)、ナトリウム(Na)、アルミニウム(Al)、鉛(Pb)について酸化反応における1気圧下での標準自由エネルギー変化を計算した。その上で、対象金属を添加した模擬ガラスの還元溶融試験を行い、添加金属の回収を調べた。

3.1 化学熱力学計算による標準自由エネルギー変化の算出

還元溶融法により各金属が鉛と一緒に回収できるのは、溶融時にその金属が酸化されずに金属として存在している場合である。酸化されて酸化物になっている場合はガラス相に取り込まれるため回収できない。そのため各金属の酸化還元反応を知ることが重要である。

金属をMとして1 molのO₂との酸化還元平衡を一般的に書くと、x, yを整数として、



と表される。

このときの平衡定数Kは、それぞれの活量を[a]として

$$K = \frac{[a_{M_xO_{2y}}]^{\frac{1}{y}}}{[a_M]^{\frac{x}{y}} \cdot [a_{O_2}]} \quad (2)$$

となる。金属と酸化物が純物質だとしてそれぞれの活量を1とし、O₂の活量を分圧を使いp_{O₂}とすると次式となる。

$$K = \frac{1}{p_{O_2}} \quad (3)$$

1気圧の標準状態(右肩付き0で表す)、圧力一定でのギブズの自由エネルギー変化ΔG⁰は、気体定数をR、絶対温度をTとして、次式で表される。

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = RT \ln p_{O_2} \quad (4)$$

ギブズの自由エネルギーは、エンタルピー変化をΔH、エントロピー変化をΔSとして、次の関係がある。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

式(5)より、ΔH及びΔSの値がわかれば、ΔGがわかり、それによって酸化還元平衡の平衡定数が求められる。

化学熱力学計算には、熱力学データベースMALT2 for Windows(著作権: MALTグループ, 販売: 科学技術社)を使用した。MALT2には、4931種のおもに無機化合物について、エンタルピー変化(ΔH)、生成ギブズエネルギー変化(ΔG)、298.15℃のエントロピー(S)、比熱(Cp)、相転

移におけるエンタルピー変化(ΔH)のデータが収録されている。任意の化学平衡について各温度での1気圧を標準状態とした、反応の標準エンタルピー変化ΔrH⁰、反応の標準エントロピー変化ΔrS⁰、反応の標準ギブズエネルギー変化ΔrG⁰、平衡定数K_p、ギブズエネルギー関数の変化Δr(GEF)を計算することができる。

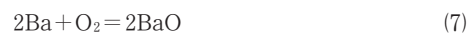
ΔrG⁰と温度Tとの関係は、相変化のない温度域では簡易的に、A, Bを定数として、

$$\Delta rG^0 = A + BT \quad (6)$$

で表され、直線関係がある。

MALT2にはさらに、ギブズエネルギー最小化法による平衡計算を行う計算プログラムgemと、化学ポテンシャル図を構築する計算プログラムCHDが含まれている。本報告では、MALT2によるΔrG⁰(以下ΔG⁰)の計算結果を使って議論する。

対象金属、還元剤、ガラス成分について1 molのO₂との酸化反応の自由エネルギー変化と温度の関係をMALT2により計算した。計算した化学平衡式は次のとおりである。



3.2 供試試料

実ブラウン管ファンネルガラスは微量成分も含めると10種類以上の酸化物で構成されており組成が複雑なため、試験には成分を4酸化物に限定した模擬ガラスを使用した。実際のブラウン管ファンネルガラスと模擬ガラス組成を表2に示す。

本研究の対象とする金属元素のうち、Ta, Dy(和光純薬工業)、Sn(三津和化学薬品)は金属試薬粉末を使用した。TiとBaは、複酸化物であるチタン酸バリウムBaTiO₃(和光純薬工業)を使用した。鉛ガラスを還元し金属鉛を生成するために、還元剤として活性炭C(和光純薬工業)を使用した。

還元溶融によって生成した鉛除去後のガラス融体の粘性を下げ、鉛の沈殿・分離を促進するために減粘剤として炭酸ナトリウムNa₂CO₃(シグマアルドリッチジャパン)を使用した。

表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線分析値の比較 (1 mass% 以上のみ)

成分	ファンネル ガラス粉末		模擬ガラス
	mass%	mass%	mol %
SiO ₂	49	54	68
Al ₂ O ₃	3.5	4.2	3.1
PbO	22	26	8.7
Na ₂ O	6.3	16	20
K ₂ O	8.4		
MgO	1.6		
CaO	3.8		
SrO	1.5		
BaO	1.8		

3.3 溶融試験

溶融試験は、酸化と還元2条件で行った。原料混合物としては、模擬ガラスを20.0g、Na₂CO₃を10.0g、Ta、Sn、Dy及びBaTiO₃各0.2gを基本とした。酸化溶融の時には、基本の原料混合物を使い、還元溶融では、それに活性炭3.0gを添加して原料混合物とした。反応容器としてアルミナ99.5%容量50mlのるつぼとふたを使用した。

アルミナるつぼに原料混合物を充填し、通気のために隙間を開けてふたを載せ、電気炉中で室温から300℃/hで昇温し、1200℃で1時間保持したのち、逆円錐形状の鉄製の型に流し出し急冷した。

3.4 溶融試験後の試料の評価

試料のガラス相は粉碎後、蛍光X線分析法により化学成分分析を行った。粉碎試料を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11(Na)以上の元素について分析結果を酸化物mass%に換算した。結晶相同定は粉末X線回折法により行い、X線回折装置(リガク製Ultima IV)を用い、Cu Kα線、40kV-30mA、スキャン速度2°/min、ステップ0.01°、測定範囲10-70°の条件で測定した。

還元条件の溶融で得られた金属相を切断し、断面を走査型電子顕微鏡(SEM, 日本電子製JSM-6610LA)で観察し、付属のエネルギー分散型X線分析装置(EDS, 日本電子製JED-2300)装置で、電子線微小部分分析を行い、微小部分の成分分析及び元素マッピングを行った。

4. 結果

4.1 化学熱力学計算結果

添加した金属、ガラス成分、Cについて、1 molのO₂と反応した場合の酸化反応の標準自由エネルギー変化ΔG⁰と温度との関係を図2のエリンガム図に示す。図中の線がどの反応を表しているのかを、「還元状態/酸化状態」の対で示した。回収対象とした添加金属は実線で示した。また、模擬ガラスを構成する元素は破線で示し、還元剤であるCとCOについては点線で示した。

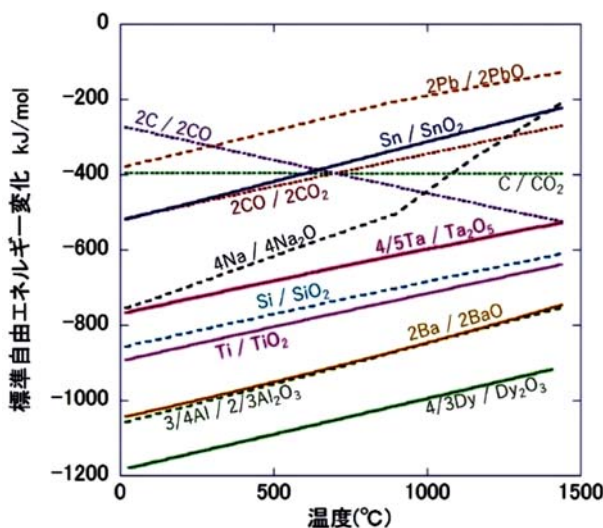


図2 温度と1モルの酸素との酸化反応における標準自由エネルギー変化の関係(エリンガム図)

4.2 溶融試験結果

酸化溶融試験の結果、金属の生成していない逆円錐状のガラス(図3-a)が得られた。同様に、還元溶融試験で得られた試料の写真を図3-bに示す。これにはガラス相に加え、流し出した時に底部になっていた部分に銀色の金属相が見られる。

試料のガラス相を粉碎し蛍光X線分析を行った。分析値と以下の方法で計算した回収率を表3に示す。酸化溶融では、添加した金属は、還元析出、揮発などはしておらず、全量がガラス相に残留している。還元溶融では添加した金属のうち溶融時に金属として存在していた成分は、還元で生成したPbと合金を生成し、ガラス相から除去され、回収することができる。ガラス相の成分のうちSiO₂、Al₂O₃は還元に対して安定であり、溶融試験前後で量が変化しないと考えられる。そのうち、量が多いSiO₂を基準として、ガラス相中の各金属酸化物濃度の変化を回収率として計算した。還元溶融後における金属成分mの回収率E_{m,red}(%)を、酸化溶融後における、各金属成分mの酸化物のガラス相中の濃度をC_{m,ox}(mass%), SiO₂濃度をC_{SiO₂,ox}(mass%), また還元溶融後における各金属成分mの酸化物のガラス相中の濃度

を $C_{m,red}$ (mass%), SiO_2 濃度を $C_{SiO_2,red}$ (mass%) として、次式により計算した。

$$E_{m,red} = \frac{\frac{C_{m,ox}}{C_{SiO_2,ox}} - \frac{C_{m,red}}{C_{SiO_2,red}}}{\frac{C_{m,ox}}{C_{SiO_2,ox}}} \times 100 \quad (19)$$

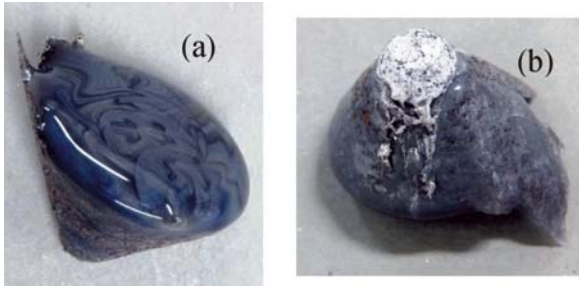


図3 溶融後の試料写真 a: 酸化溶融, b: 還元溶融

表3 溶融後のガラス相の蛍光X線分析値(半定量値)と、各酸化物の回収率

酸化物	分析値(mass%)		回収率 (%)
	酸化溶融	還元溶融	
Na ₂ O	34	41	1.6
Al ₂ O ₃	3.4	4.0	4.0
SiO ₂	40	49	0.00
TiO ₂	0.31	0.33	13.1
SnO ₂	1.0	0.31	74.7
BaO	0.66	0.65	19.6
Dy ₂ O ₃	0.76	1.1	-18.2
Ta ₂ O ₅	1.1	1.4	-3.9
PbO	19	1.7	92.7

ガラス中の PbO は還元され93%が回収された。添加した金属のうち Sn については回収率が75%であった。しかし、Ti, Ba は20%以下で、Dy, Ta については、回収されていなかった。

4.3 還元溶融試料金属相のSEM-EDS分析

還元溶融で得られた試料の金属相を切断し、SEM-EDS分析を行った。元素分析を行ったところ(図4)、Pbの強いピークが検出され、Sn, Cの小さなピークが検出された。しかし、Ti, Ba, Dy, Taのピークが検出されなかったことから、これらは金属相には存在していないといえる。Pb以外のガラス成分であるAl, Si, Naも検出されなかった。

検出されたPbとSnについて元素マッピング(面分析)を行った結果を図5に示す。図の左に示してあるカラーパレットは、元素の濃度を示しており、上部に位置する色で着色された部分ほどその元素の濃度が高い。(白黒印刷では、明るい部分ほど元素の濃度が高い)

この結果により、ほとんどの部分はPbであり、Pbの存在していない部分に粒径数 μm のSn粒子が存在していることがわかった。このことから、回収された金属のほとんどがPbであり、少量のSnと一緒に金属として回収され、Ti, Ba, Dy, Taは回収されなかったといえる。

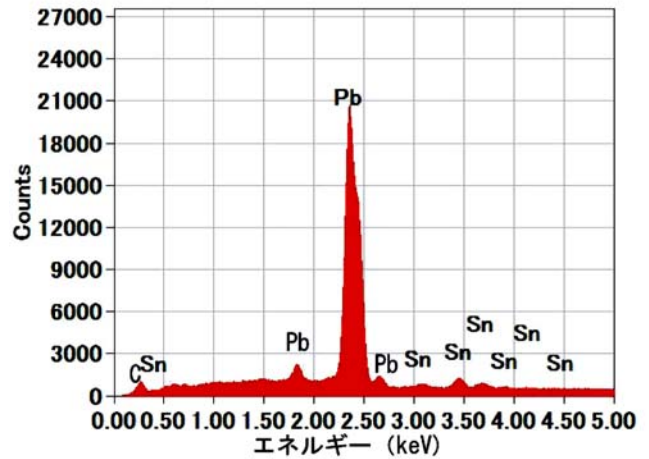


図4 還元溶融で得られた金属相断面のEDSによる元素分析結果

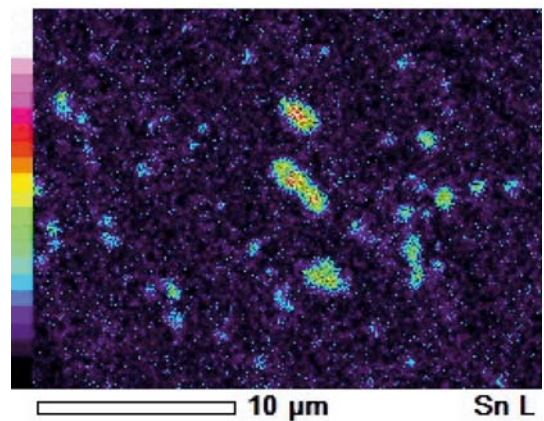
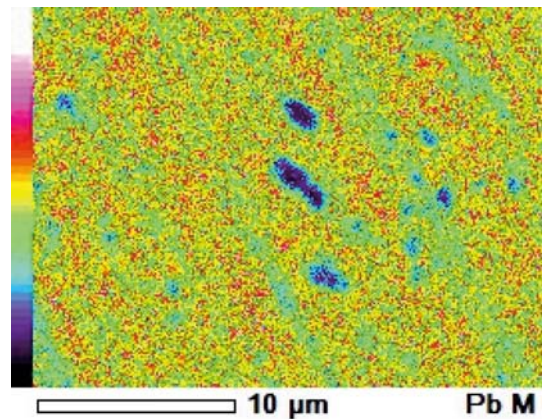


図5 還元条件で得られた金属断面のEDSマッピング結果(上:Pb, 下:Sn)

4.4 ガラス相のX線回折

酸化、還元条件で溶融して得られた試料のガラス相粉砕物のX線回折パターンを図6に示す。酸化条件での溶融試料では、32°付近を中心とするブロードなハローが見られるが、明確なピークが見られず、非晶質であることを示していた。還元条件での溶融試料では、それに加えてPbの明確なピークが見られた。これは還元で生じたPbのうち、一部が沈殿せずに微粒子としてガラスに残ったと考えられる。しかし、その他の金属の結晶は見られなかった。

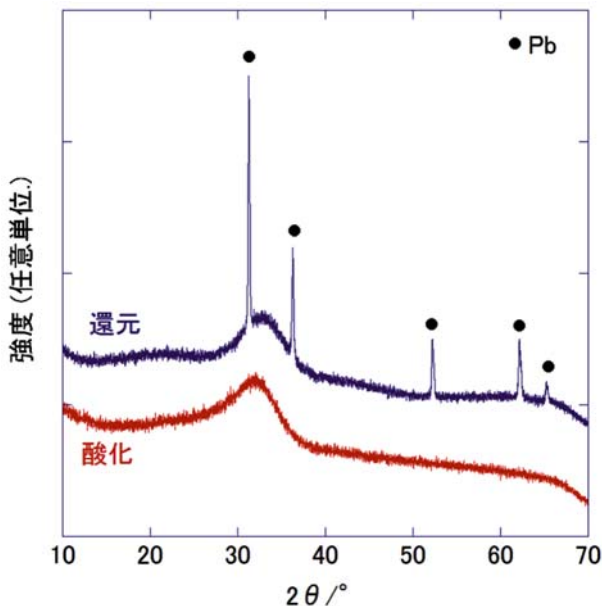


図6 酸化及び還元溶融後のガラス相のX線回折パターン

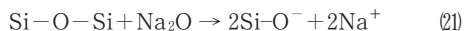
5. 考察

5.1 ガラスの溶融とそれに伴う化学反応

鉛を含む模擬ガラスは、減粘剤であるNa₂CO₃と加熱すると、ガラス中のSiO₂成分とNa₂CO₃が反応し、次式のようにCO₂を発生しながら融体を形成する。



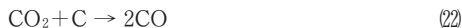
さらに、ガラス中の酸塩基反応により、Na₂OはSiO₂にO²⁻イオンを供与し、Na⁺イオンとなる。



この反応により、共有結合性の高いガラス中のSiO₂のネットワークが切断され、ガラスの粘性が低下し、最終的に生成した金属が沈殿するのに有効である。

ここでCO₂が生成するが、図2のエリンガム図を見ると、700℃以上の高温では、CO₂の生成反応よりも、COの生成反応の方が自由エネルギーの減少が大きい。そのため、CO₂

は、700℃以上の温度で還元剤として添加したCと反応し(Boudouard反応)、次式のように還元されCOが生成する。



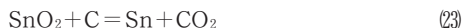
この反応は1 molの気体のCO₂から、2 molの気体のCOができる反応なので、エントロピーが増加するため高温でより進行する。

5.2 エリンガム図と金属の酸化還元反応

図2のエリンガム図では、線が下に位置するほど、酸化反応による自由エネルギーの減少が大きいので、化学平衡は酸化側へ進行し、酸化物が安定である。逆に、線が上に位置するものは、酸化物が還元されやすい傾向がある。線が上に位置する酸化物は、線が下に位置する金属により還元することができる。

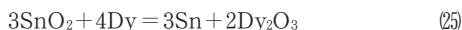
還元剤として添加したものは活性炭Cだけであるが、Na₂CO₃から発生したCO₂とCの反応により生成したCOも還元作用がある。エリンガム図に書かれているCに関わる反応の線は、2C/CO₂、C/CO₂、2CO/2CO₂の3本であるが、1200℃で一番下にあり酸化されやすいのは2C/CO₂であり、この線の上に位置する酸化還元対の酸化物はCにより還元できるということになる。

酸化のエリンガム図を見ると(図2)、2C/2COよりも酸化反応の線が上に位置するものは、2Pb/2PbOとSn/SnO₂のみである。添加したSnが加熱の途中で空気により酸化されSnO₂になったとしても、



の平衡が自発的に右に進行することによりSnは還元される。

しかし、その他の金属、すなわちTa、Ti、Ba、Dyは、酸化反応の線が2C/2COよりも下に位置するために、酸化物が生成した場合、COによって還元することはできない。むしろTa、Ti、Ba、Dyは、ガラス中のPbOや、Snの酸化で生じたSnO₂、系内のCO₂にとって還元剤として働き、自らは酸化物となる。例えば、SnO₂とDyとの酸化還元平衡は



となり、この反応は右へ進行しSnO₂は還元され、Dy₂O₃が生成する。

以上のことから、対象とした金属のうち、鉛ガラスとの還元溶融で回収が可能なのはSnのみであると予測した。

5.3 計算による予測と溶融試験結果の比較

以前の報告^{14,15)}では、回収されたAg、Cu、Niは酸化還元対の線が2CO/2CO₂よりも上に位置しているので、各金属は酸化されずに金属として回収できたと考えられる。Auは

酸化物を形成しないので金属として回収できた。In については、酸化還元対の線が $2\text{CO}/2\text{CO}_2$ とほぼ同じ位置にあり、しかも添加した金属のうちでは一番酸化されやすい金属だったので、酸化物になりやすく、そのため回収率が低かったと考えられる。

今回の試験結果(表3)を見ると、炭素を還元剤として添加した場合、還元されてガラス中から除去されたのは、ガラスの成分である Pb と、添加した金属のうち Sn のみであった。Pb の回収率は93%であった。エリンガム図を見ると、 300°C 以上の温度域において、 $2\text{Pb}/2\text{PbO}$ の線は本研究で扱った元素のうち一番上に位置している。そのため、PbO は C あるいは CO により容易に還元されたと考えられる。Sn/SnO₂ の線は、 $2\text{Pb}/2\text{PbO}$ の線よりは下であるが、 $2\text{CO}/2\text{CO}_2$ の線よりも上に位置するので、SnO₂ は、C あるいは CO により還元される。以前の試験での In と酸化されやすさは同程度であるが、今回はより酸化されやすい金属元素 (Ta, Dy) が共存していたため、還元されたと考えられる。

また、他の金属、Ta, Ti, Ba, Dy は、酸化還元対の線が $2\text{C}/\text{CO}_2$ よりも下に位置するために還元できないと予測され、実際に回収率が低くガラス中に残っていた。さらにX線回折パターンからも、金属としては残っていなかったことがわかった。そのため、酸化物としてガラス中に残っていたと考えられる。

Pb 以外のガラス成分で SiO₂ と Al₂O₃ については、酸化還元対の線が $2\text{C}/\text{CO}_2$ よりも下に位置するために C では還元できないと予測された。金属相の EDS 分析で Si と Al は検出されず、ガラス相の X線回折パターンでも Si と Al は同定されなかったことから、酸化物としてガラス中に残留していると考えられる。

今回の回収試験の結果は、添加金属のうち Sn のみが回収でき、Ta, Ti, Ba, Dy が回収できないと予測した化学熱力学計算の結果と一致していた。前回の試験と合わせ、化学熱力学計算が鉛ガラスを使った還元溶融による金属回収の予測に使えることが確認された。

前回の試験と合わせると、鉛ガラスとの還元溶融法での金属回収は表4のようにまとめられる。

表4 各金属の還元溶融法による回収可能性
(太字は今回の検討結果によるもの)

回収可能	Au, Ag, Cu, Ni, Pb, Sn
回収困難	In, Ti, Ba, Dy, Ta

6. まとめ

都市鉱山からの金属回収と鉛入りブラウン管ファンネルガラスの有効利用及び鉛回収のための検討として、化学熱力学データベースを使った理論計算と、試薬と模擬ガラスによる還元溶融基礎試験を行った。その結果、対象とした Ba, Ti, Ta, Dy, Sn のうち、Sn のみが金属となりスラグと分離して回収されると予測され、実際に Sn のみが回収され、予測の有効性が確認された。

実際の廃棄物は、より多成分で、成分同士の相互作用、さらに活量の変化も起こりうるため反応はより複雑になる。しかし、化学熱力学をベースとした自由エネルギーの計算により、化学平衡について反応の進む方向という基礎的な情報を得ることができる。そのため特に反応速度が大きく化学平衡に達しやすい高温の反応、例えば一般廃棄物の溶融処理などにも適用でき、反応プロセスを構築する上で有用な手段となると考えられる。

謝辞

本研究で使用した X線回折装置は、公益財団法人 JKA の機械工業振興補助事業により整備されました。記して感謝いたします。

引用文献

- (一財)家電製品協会：家電リサイクル年次報告書(平成27年度版 第15期)(2016), http://www.aeha.or.jp/recycling_report/pdf/kadennenji27.pdf
- M. Yamashita・S. Matsumoto・T. Akai・H. Sugita・Y. Imoto・T. Komai・H. Sakanakura: Leaching behavior of cathode ray tube (CRT) glasses, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.122, pp.1020-1027, (2014)
- J X日鉱日石金属株式会社：J X日鉱日石金属におけるレアメタルのリサイクル, http://jsmcwm.or.jp/recycle/10_Hino_JX.pdf
- B. Kopacek: Mobile Hydrometallurgy to Recover Rare and Precious Metals from WEEE, *Proc. Eco Design 2013, 8th Int. Symp. on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing*, Dec.4-6, Jeju, Korea, (2013) (USB memory)
- A. Terazono・M. Oguchi・A. Yoshida・R. P. Medina・F. C. Ballesteros Jr.: Material recovery and environmental impact by informal e-waste recycling site in the Philippines, M. Matsumoto・K. Masui・S. Fukushige・S. Kondoh (Eds.) *Sustainability through Innovation in Product Life Cycle Design*, Springer,

- 0 pp.197-213, (2016)
- 6) H. Inano: Pb Recovery from the Waste CRT Glass by Reduction Melting Method, *Proc. Eco Design 2009, 6th Int. Symp. on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing*, Dec.7-9, Sapporo, Japan, (2009) (CD-ROM)
- 7) 稲野浩行・多田達実・岡田敬志・広吉直樹:還元熔融/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, Vol.47 No.2, pp.96-100, (2012)
- 8) T. Okada・H. Inano・N. Hiroyoshi: Recovery and immobilization of lead in cathode ray tube funnel glass by a combination of reductive and oxidative melting processes, *J. Soc. Inf. Display*, Vol.20, 508-516, (2012)
- 9) H. Inano・T. Tada・T. Okada・N. Hiroyoshi: Recycling Technology for Waste CRT Glass, *Proc. Eco Design 2013, 8th Int. Symp. on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing*, Dec.4-6, Jeju, Korea, (2013) (USB memory).
- 10) G. Grause・N. Yamamoto・T. Kameda・T. Yoshioka: Removal of lead from cathode ray tube funnel glass by chloride volatilization, *Int.J. Environ. Soc. Technol.*, Vol.11, pp.959-966, (2014)
- 11) A. Erzat and F.Zhang: Detoxification effect of chlorination procedure on waste lead glass, *J. Mater. Cycle. Waste Manag.*, Vol.16, pp.623-628, (2014)
- 12) 中村崇: ブラウン管用ガラスのカレットリサイクルの現状と課題, セラミックス, Vol.47, No. 2, pp.86-89, (2012)
- 13) R. Sasai・H. Kubo・M. Kamiya・H. Itoh: Development of an Eco-Friendly Material Recycling Process for Spent Lead Glass Using a Mechanochemical Process and Na₂EDTA Reagent, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.42, pp. 4159-4164, (2008).
- 14) Hiroyuki Inano・K. Tomita・T. Tada・N. Hiroyoshi: Recovery of Metals from E-waste Mediated by Molten CRT Lead Glass, M. Matsumoto et. al. (Eds.) *Sustainability through Innovation in Product Life Cycle Design*, Springer, pp.525-536, (2016).
- 15) 稲野浩行・富田恵一・多田達実: ブラウン管ガラスを利用した都市鉱山からの金属回収, 技術移転フォーラム 2015 地方独立行政法人北海道立総合研究機構産業技術研究本部工業試験場成果発表会プログラム・発表要旨, pp.27, (2015)<http://www.iri.hro.or.jp/jyoho/announcement/happyou2015.pdf>
- 16) 稲野浩行: 乾式試金法を基にして鉛ガラス媒介とした廃棄物からの各種金属の回収方法, 平成26年度環境研究総合推進費補助金総合研究報告書 (3K-123019), (2015), https://www.env.go.jp/policy/kenkyu/suishin/kadai/syuryo_report/h26/pdf/3K123019.pdf