

鉛ガラス、プリント基板、炭酸カルシウム系廃棄物の溶融による金属回収

稲野 浩行, 富田 恵一, 堀川 弘善

Metal Recovery by Melting of Leaded Glass, Printed Circuit Board and Waste Containing Calcium Carbonate

Hiroyuki INANO, Keiichi TOMITA, Hiroyoshi HORIKAWA

キーワード：鉛ガラス、プリント基板、都市鉱山、ライムケーキ、貝殻

1. はじめに

パソコンやスマートフォンなどのプリント基板(図1)は天然鉱石よりも高濃度の金、銅、レアメタルなどを含有しているため、それらの廃棄物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。廃電子機器は回収後、解体され、そのプリント基板は仮焼後、銅製錬所で各金属が取り出される。

一方、ブラウン管式テレビは解体後、ブラウン管が取り出され、さらに各部分に解体されるが、後部のファンネル部分には人体に有害な鉛が含まれている。図2にテレビから取り出したブラウン管の写真を示す。鉛ガラスは鉛の溶出による人体への害が懸念されるために、放射線遮断以外の用途ではほとんど使われなくなっており、ファンネルガラスの有効利用の方法はない。しかし、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、ファンネルガラスからの鉛回収が乾式法¹⁻⁷⁾および湿式法^{8,9)}で検討されている。

当場ではブラウン管ファンネルガラスに融剤と還元剤を加えて溶融し鉛を金属として回収する技術^{10,11)}を開発し、さらには、プリント基板を加えて溶融することで、プリント基板に含まれる金、銀、銅、ニッケルを鉛と共に、ガラス質の残渣スラグから分離して回収する技術^{12,13)}を開発した。しかし、残渣スラグにはわずかに鉛が残留し、埋立基準、土壤環境基準以上の鉛溶出があるため、そのまま埋め立てることや、土木資材などのリサイクル品として有効利用することができない。鉛の溶出量は、残留する鉛濃度、鉛の化学状態、スラグ全体の化学的耐久性が影響してくる。特に融剤として炭酸ナトリウムを加える手法では、最終的な残渣スラグ中のナトリウム濃度が高くなりスラグの化学的耐久性が低下するため、スラグ中鉛濃度が低くても鉛溶出量が増える。その鉛の溶出を抑えるためには酸化加熱¹⁴⁾や塩化揮発¹⁵⁾などが提案されている。



図1 プリント基板

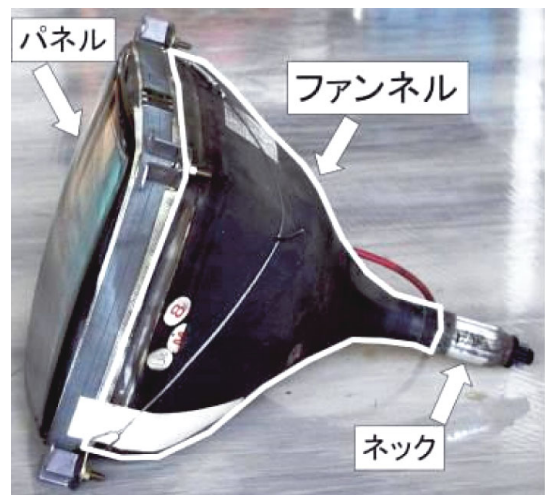


図2 ブラウン管

本研究では、残渣スラグからの鉛の溶出を低減させるために融剤としてカルシウム系の資材を使うこととした。残渣スラグ中のカルシウム濃度が増加することによりスラグの化学的耐久性が向上し鉛溶出が低減されることが期待できる。カルシウム系資材には、北海道で大量に発生する炭酸カルシウム含有廃棄物を使用し、コストダウンと廃棄物の有効利用を目指した。水産廃棄物であるホタテ貝殻や、製糖工程で発生

事業名：経常研究

課題名：金属回収残渣スラグの安定化に関する研究

する炭酸カルシウム汚泥のライムケーキを使い、ブラウン管廃ガラス、廃プリント基板、カルシウム含有廃棄物を組み合わせた金属回収の可能性を検討したので報告する。

2. 実験

2.1 試料

ブラウン管ファンネルガラスは、家電解体工場でファンネルガラスを破碎したときに発生した破碎くずのうち、開き目1mmの篩を通過したものをを使用した。その蛍光X線分析値を表1に示す。プリント基板は、パソコンから取り出し、ファンやアルミニウム放熱板など大きな部品を取り除いてカッターミルで粗粉碎した後、凍結粉碎し開き目1mmの篩を通過し

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

表2 パソコンプリント基板粉碎物の蛍光X線分析値

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

たものを使用した。その蛍光X線分析値(原子番号8, O以降)を表2に示す。プリント基板には、樹脂や、金属のAl, Siも含まれているので、プリント基板自体が鉛ガラス中のPbOに対しての還元剤となる。

貝殻は北海道で発生したホタテ貝殻を粉碎したものをを使用した。ライムケーキは北海道内製糖工場で発生したものをを使用した。

2.2 融剤の評価

貝殻およびライムケーキは化学成分分析、熱分析で評価した。

化学成分分析は蛍光X線分析法により行い、粉碎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11以上の元素について分析結果を酸化物mass%に換算した。

熱分析(TG/DTA)には示差熱重量同時分析装置(セイコーインスツルメンツ製EXSTAR TG/DTA6300)を用いた。白金製の測定容器に20mgの試料を充填し、昇温速度10°C/min, 測定雰囲気はAir中(100ml/min)の条件で測定した。また、対照にはα-アルミナを用いた。

2.3 熔融試験方法

ファンネルガラス50gとプリント基板10gを基本原料として、それに融剤として貝殻またはライムケーキ25gを加えて混合した。還元剤を加える場合には活性炭(C)を使用した。融剤として貝殻を使用した場合には、活性炭を1.2g添加して熔融したところ、還元力が不足していることがわかったので、1.5g加えた試験も行った。融剤としてライムケーキを使用した場合には、0.3g添加して熔融したところ、還元力が不足していることがわかったので、0.8g加えた試験も行った。

混合した原料を容量100mlのアルミナ95%のつばに充填し、穴をひとつ開けたアルミナ95%のふたを載せ、高温用無機接着剤で接着した。さらに、排気用のムライト管をふたの穴に接着し、つば内で発生した気体が自然排気されるようにした。このつばを電気炉で300°C/hで昇温し、1300°Cで1時間保持した後、室温まで放冷した。

2.4 熔融試料の評価

放冷後のつばをダイヤモンドカッターで切断して断面を観察した。残渣スラグを粉碎し、目視で金属粒子を取り除いたものを試料として蛍光X線分析を行った。金属回収の効果については、残渣スラグ中のPbO, CuO濃度を指標として比較した。

3. 結果と考察

3.1 融剤の評価

貝殻とライムケーキの蛍光X線分析結果を表3に示す。酸化物換算値なので、CaOは、CaCO₃などのCa含有化合物である可能性を含んでいる。貝殻は98%がCaの化合物であったが、ライムケーキは、Mg、Al、Si、Pの化合物などを含んでいるため、CaOの含有比率は貝殻よりも低くなっている。

図3に貝殻の熱分析測定結果を示す。横軸は温度(°C)、左縦軸は示差熱(DTA, μV)、右縦軸は熱重量変化(TG, %)である。有機物が燃焼する350~500°Cにかけての発熱は非常に小さく、重量減少は0.7%であった。また、650°C付近から800°Cにかけて吸熱を伴う44%の重量減少が見られた。これは炭酸カルシウムの熱分解と一致する。以上から、使用した貝殻粉砕物は微量の有機物を含む炭酸カルシウムであることがわかった。

図4にライムケーキの熱分析測定結果を示す。熱分析の結果

表3 貝がらとライムケーキの蛍光X線分析結果 (酸化物換算値)

酸化物	分析値 (mass%)	
	貝殻	ライムケーキ
Na ₂ O	0.6	
MgO		2.0
SO ₃	0.5	
Al ₂ O ₃		1.8
SiO ₂		5.2
P ₂ O ₅		3.1
CaO	98	85

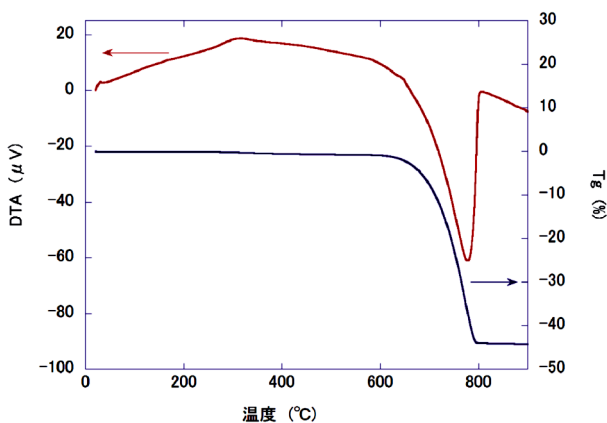


図3 貝殻のTG/DTA曲線

果より、200~400°Cの間で大きな発熱と重量減少が見られたので、有機物がここで燃焼していると考えられる。重量減少から考えて有機物含有量は全体の3%程度と推定される。また、貝殻と同様に650°C付近から800°Cにかけて吸熱を伴うおよそ34%の重量減少が見られた。以上より、ライムケーキは、炭酸カルシウムを主成分として、有機物や、Mg、Al、Si、P

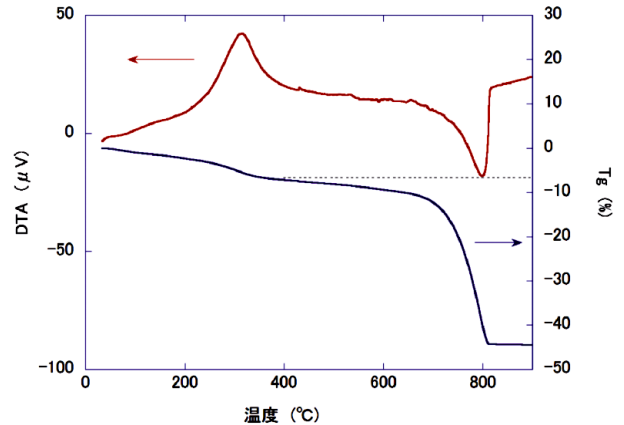


図4 ライムケーキのTG/DTA曲線

の化合物などを含んでいる混合物であることがわかった。

3.2 熔融試験

3.2.1 貝殻を加えた熔融試験

融剤として貝殻を使用し、活性炭を1.2g加えて混合し熔融した試料の熔融後の断面を図5に示す。残渣スラグ部分は赤く不透明であったが、破断面は光沢があり目視ではガラス状で、結晶化は見られなかった。残渣スラグが赤色を示しているのは、残留しているCuが金属微粒子としてスラグ中に分散しているためと考えられる。また底面に見られた大きな金属沈殿は、今までの試験^{12,13)}から、鉛ガラス中のPbOが、活性炭、プリント基板に含まれる樹脂、Al、Siなどによって還元されて生じたPbと、プリント基板に含まれるCu、Ni、Snなどが沈降し固化したものと推定される。

残渣スラグ部分を蛍光X線分析した結果、PbOは3.75mass%、CuOは0.50mass%であった。これでは残留金属濃度が高く、還元剤が不足していることがわかった。

そこで活性炭を1.5gに増やして熔融した。熔融後の試料断面を図6に示す。切断すると断面のスラグ部分は灰色で、その中に銅色の金属粒子が見られた。中央には炭素が残っていた。添加した活性炭が未反応のまま残ったものと思われる。これ以上活性炭を加えても還元反応は進行しないと考えられる。図5で見られるようなスラグ底部の大きな金属の塊は見られなかった。残渣スラグ部分の蛍光X線分析の結果、PbO



図5 基本原料に、貝がら25g、活性炭1.2g混合、熔融後の試料断面

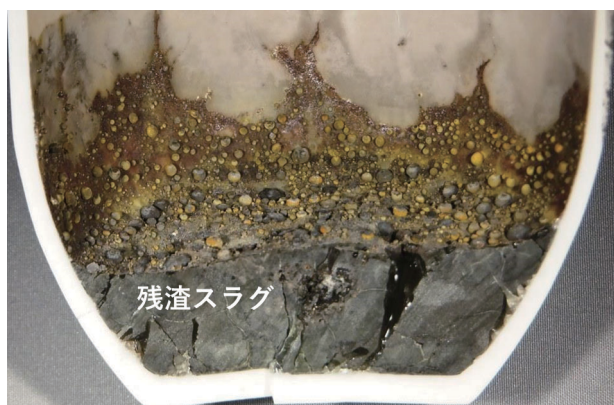


図6 基本原料に、貝がら 25 g、活性炭 1.5 g 混合、溶融後の試料断面

は0.16mass%、CuO は0.047mass%であり、活性炭1.2 g 添加に比べ著しく減少した。

3.2.2 ライムケーキを加えた溶融試験

熱分析により、ライムケーキには有機物が含まれていることから、まずは活性炭を加えず、基本原料にライムケーキ25gを加え混合し、1300℃で溶融した。溶融後の試料断面写真を図7に示す。残渣スラグ部分は赤く、結晶化は見られなかった。底部には沈降した後に固化した金属が見られた。残渣ス

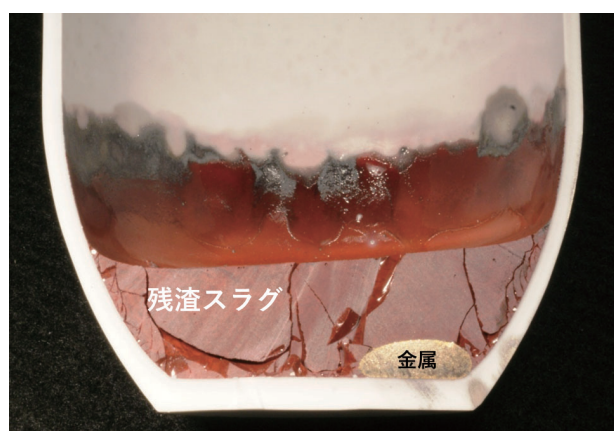


図7 基本原料にライムケーキ 25 g 混合、溶融後の試料断面

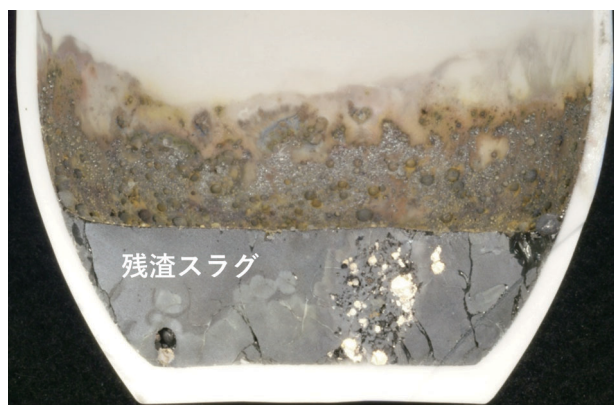


図8 基本原料に活性炭 0.7 g 混合、溶融後の試料断面

ラグ部分の蛍光X線分析の結果、PbO は4.1mass%、CuO は0.44mass%と高かった。

次に上記組成に対し活性炭0.3 gを混合し溶融した。溶融後の試料断面を観察したところ、残渣スラグ部分は赤く、底部には沈降した金属が見られた。残渣スラグ部分の蛍光X線分析の結果、PbO は1.8mass%、CuO は0.25mass%であり、活性炭未添加のものに比べ減少した。

さらに、上記組成に対して活性炭を0.7 gに増やした混合物を溶融した。溶融後の試料断面を図8に示す。残渣スラグ部分は灰色で試料上部には金属粒子が見られる。断面には未溶融部分や炭素は見られない。残渣スラグ部分の蛍光X線分析の結果、PbO は0.36mass%、CuO は0.06mass%であった。

3.2.3 貝殻とライムケーキの結果の比較

基本原料に、貝殻またはライムケーキ25 gを融剤として加えて混合したのに対し、活性炭を加えた量と、残渣スラグ中の残留金属酸化物濃度の関係を図9に示す。ライムケーキを融剤とした場合、活性炭添加量が増えると残渣スラグ中金属酸化物濃度が減少した。活性炭を0.7 g添加した場合に残渣スラグ中 PbO 濃度は0.36mass%であった。貝殻の場合はライムケーキに比較して有機物の含有量が少ないので、還元剤として、より多くの活性炭を加える必要があった。貝殻を融剤にした場合は、活性炭を1.2 g加えて溶融したときの残渣スラグ中酸化物濃度は、ライムケーキを融剤として活性炭を加えずに溶融した場合とほぼ同等であった。1.5 gの活性炭を加えた場合に、残渣スラグ中 PbO 濃度は0.16mass%であった。ナトリウム系融剤を使った場合の残渣スラグ中 PbO 濃度は0.8mass%だったので、貝殻およびライムケーキを融剤にすると残渣スラグ中 PbO 濃度はより低下したといえる。

以上から、カルシウム系廃棄物であるライムケーキと貝殻は、ブラウン管ガラスとプリント基板から還元溶融法で金属回収をする場合の融剤として有効であることがわかった。

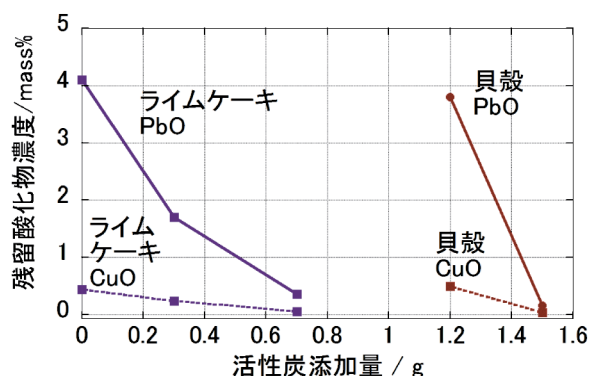


図9 活性炭添加量と残渣スラグ中の残留金属酸化物濃度の関係

4. まとめ

都市鉱山と呼ばれる電気電子廃棄物であるプリント基板を、ブラウン管鉛ガラスと融剤と共に溶融することにより、含まれる有価金属を回収する試験を行った。融剤には、残渣スラグを化学的に安定させるカルシウム系の廃棄物である貝殻とライムケーキを用いた。その結果、以下の知見を得た。

1. 融剤として貝殻およびライムケーキは使用可能であり、溶融時に還元剤として活性炭を加えることで、より金属分離効果が高まる。
2. ライムケーキを融剤として使用する場合、含有する有機物は還元剤として作用するため、活性炭の添加量は少なくても効果が出る。
3. プリント基板、ブラウン管鉛ガラス、貝殻およびライムケーキという廃棄物を合わせて溶融することで、廃棄物処理と有価金属回収が同時にできる。

謝辞

本研究で使用した蛍光X線分析装置は、公益財団法人JKAの機械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。

参考文献

- 1) 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ガラスからの鉛分離，北海道立工業試験場報告，No.304，pp.71-77，(2005)
- 2) 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)
- 3) H. Inano: Effect of Alkali Metal Oxide on Pb Recovery from the Waste CRT Glass by Reduction Melting Method, Matsumoto et. al. (Eds.), *Design for Innovative Value towards a Sustainable Society*, Springer (Online), pp. 896-900, (2012)
- 4) 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*, 20, 508-516 (2012)
- 5) H. Inano・T. Tada・T. Okada et al.: 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)

- 6) G. Grause・N. Yamamoto・T. Kameda et al.: Removal of lead from cathode ray tube funnel glass by chloride volatilization, *Int. J. Environ. Soc. Technol.*, Vol.11, pp. 959-966, (2014)
- 7) Hiroyuki Inano・Keiichi Tomita・Tatsumi Tada・Naoki Hiroyoshi: Lead generation and separation mechanisms from lead silicate glass by reduction-melting, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 126 [8], pp. 595-601, (2018)
- 8) R. Sasai・H. Kubo・M. Kamiya et al.: 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)
- 9) 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.247, pp. 86-89, (2012)
- 10) 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)
- 11) H. Inano・K. Tomita・T. Tada, et. al.: 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)
- 12) 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
- 13) H. Inano・K. Tomita・T. Tada, et. al.: “Metal Recovery from Printed Circuit Boards Using CRT Glass by Reduction Melting”，A. H. Hu, M. Matsumoto, T. C. Kuo, S. Smith (Eds), *Technologies and Eco-innovation towards Sustainability II*, Springer, pp.185-197, (2019)
- 14) 山下勝・赤井智子・松本佐智子：特開2014-73920
- 15) 稲野浩行・多田達実・岡田敬志 他：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，Vol.47, No.2, pp.96-100, (2012)