

廃ブラウン管ファンネルガラスからの鉛除去技術の実証(第2回)

【リサイクルチーム】

小林拓史, 門木秀幸, 成岡朋弘, 有田雅一, 三輪昌輝*1, 江澤あゆみ*1, 吉川正明*1

1 はじめに

我が国では2011年の地上波テレビ放送のデジタル化に伴い、テレビの需要はブラウン管(CRT)型テレビから液晶テレビ等の薄型テレビに急速に転換した。従来は、ブラウン管ガラスは、ガラスカレットとして新しいブラウン管原料に水平リサイクルされていた。しかし、ブラウン管テレビの需要は世界的にも減少しており、水平リサイクルの将来的な持続は極めて難しいとされている。

特に、CRT型テレビに使用されているファンネルガラス(FG)は、鉛(Pb)を高濃度に含むため、環境安全性への配慮の必要性から、他の製品への再利用は限定される。

一方、Pbはバッテリー原料等として世界的に需要は高く、FG中のPbを分離・再利用することができれば、金属資源として有用であり、無害化したガラスのリサイクルも可能となる。

Pbなど重金属を含む廃棄物から金属を分離する方法として、従前より塩化揮発法が提案されている。塩化揮発法は、重金属を沸点の低い塩化物とし、高温で揮発分離することで、廃棄物等を無害化する方法であり、汚染土壌などの浄化に適用されている¹⁾。当所では、FGを対象として、塩化カルシウムなどの塩化剤を高温で反応させ、ガラス中のPbを塩化物として揮発分離させる方法を開発²⁾し、ほぼ100%のPbを分離できることを確認した。

昨年度は、実証施設を設置して行った予備的な試験結果について報告³⁾したが、今年度は処理条件について検討を行ったのでその結果を報告する

2 実証施設の概要

塩化揮発法によりFGからのPb除去を連続に行うための処理施設に要求される事項は、次の通りである。

- (1) ガラスと塩化剤の混合物(被処理物)を定量的に供給できること
- (2) 被処理物を急速加熱(約1,100°C)できること
- (3) 連続的に熱処理ができること
- (4) 被処理物であるガラスと耐火材が融着しないか、あるいは容易に剥離すること
- (5) 最大で2時間程度まで熱処理時間の変更可能であること

特に重要なのは(2)である。鉛ガラスの軟化点は低く850°C程度であるが、一方、 $PbCl_2$ の揮発分離には1,000°C以上が必要であり、ガラスと塩化剤の混合物を、徐々に加熱すると、Pbが除去される前にガラスが熔融してしまう。塩化揮発は微粉砕したガラス粒子の表面からPbが揮発分離する方法であるため、ガラスが熔融し表面積が減少すれば、Pbの除去率は大きく減少する。また、熔融したガラスが耐火材等と反応、融着し、連続処理そのものに支障が生じる。一方、Pbが除去されればガラスの主成分はシリカ(SiO_2)となり、軟化点は上昇し、熔融することなく熱処理が可能となる。この急速加熱によるPb除去を行うために、回転炉床方式を採用した。設置した実証施設の概要を図1に示す。

既報³⁾より、実証施設を使用した塩化揮発法によるFGからの鉛の除去が可能であること、焼成処理後の処理物は融点が高く、炉床への融着も少なく、連続的に炉外に排出が可能であることが確認されている。

*1 三光株式会社

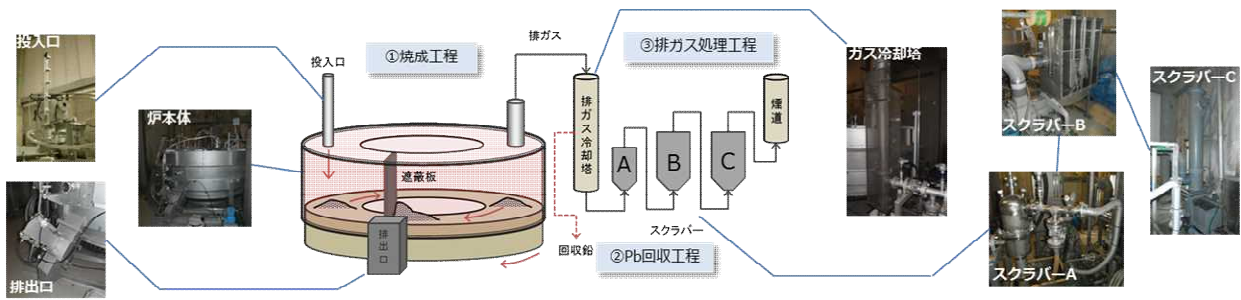


図1 実証施設の概要

3 FGからの鉛除去結果について

3.1 実験方法

家電リサイクル工場から入手したFGを、破碎機等を用いて粉碎し、目開き 45 μm のふるいを通させてFG微粉碎試料とし、塩化剤として CaCl_2 及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を所定の重量計量し、ボールミル等で混合したものを試料とした。

形状、焼成温度及び薬剤の配合等を変更し、実証施設を用いた焼成実験を行い、処理物の溶出試験等を実施した。今回検討した焼成条件については、表1に示す。

表1 焼成条件及び分析結果

		Run-1	Run-2	Run-3	Run-4	Run-5	
試料	FG中のPb含有量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	218,000	201,000	201,000	201,000	201,000	
	FGの粒径/ μm	<45	<45	<45	<45	<45	
	配合/kg	FG	0.51	0.53	0.53	0.49	0.49
		$\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.39	0.38	0.38	0.42	0.42
		$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0.10	0.10	0.10	0.09	0.09
		合計	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	試料中のモル比	Cl/Pb	10	10	10	12	12
$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Cl}$		0.25	0.25	0.25	0.20	0.20	
焼成条件	温度/ $^{\circ}\text{C}$	1,100	1,100	1,150	1,150	1,150	
	試料投入量 (10minあたり) /g	15	15	15	15	15	
処理物の分析結果	環告19号法 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	排出物*	360	-	-	-	-
		炉内残留物**	(1)400 (2)410	600	420	130	150
	環告46号法 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	排出物*	0.007	-	-	-	-
		炉内残留物**	(1)0.005 (2)0.008	0.074	0.011	0.005	0.013
	環告13号法 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	排出物*	0.004	-	-	-	-
		炉内残留物**	(1)0.006 (2)0.0097	0.074	0.009	0.005	0.009
	全含有量 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	排出物*	850	-	-	-	-
		炉内残留物**	(1)1,000 (2)1,200	1,600	990	410	210
備考			試料をタブレット化	焼成温度変更	配合変更等	配合変更等	

*排出物：排出口から回収された処理

**炉内残留物：炉内から回収された処理物、(1)、(2)では回収場所が異なる

3. 2 分析結果

表 1 に処理物の分析結果を示す。(Run-1～Run-5)

Run-1 では、焼成温度を 1,100℃、塩化剤の添加量を Cl/Pb=10、Ca(OH)₂ 添加量を、Ca(OH)₂/Cl=0.25 とし、Run-2 は投入試料のタブレット化、Run-3 は焼成温度を 1,150℃に変更してそれぞれ焼成実験を行った。Run-1 から Run-3 の処理物の環告 19 号法の結果は 360～600mg/kg であり、試料のタブレット化や焼成温度 (1,100～1,150℃) による鉛除去率の向上は認められなかった。

Run-4 では、塩化剤の添加量を Cl/Pb=12、Ca(OH)₂ 添加量を Ca(OH)₂/Cl=0.2 に変更し焼成実験を行った。この結果、Pb の除去率が向上し、環告 19 号法の結果は 130mg/kg、環告 46 号法の結果は、0.005mg/kg まで低減しており、これは無害化処理の目標としていた基準を満たす値であった。

しかし、同条件で焼成実験 (Run-5) を行ったところ、環告 19 号法では 150mg/kg と目標値に相当する結果であったが、環告 46 号法では 0.013mg/L であり、目標値を超過する結果となった。当条件においても処理物中に含まれる鉛の全含有量は、210mg/kg であり鉛の除去自体は進んでいるため、再現性よく安定的に目標値に適合させる処理条件を確立させることが課題として残された。

4 処理物を使用した建築材料の試作

回収した処理物を添加剤として、発泡プラスチック系の断熱材を試作 (図 2) した。処理物は、80μm 以下まで微粉碎したものを扱い、原料に対して処理物の添加量を 10wt%、20wt% とした。試作した断熱材の特性を分析した結果を表 2 に示す。

添加量の増加と共に、曲げ強度、圧縮強度、引張強度とも増加した。また、熱伝導率、燃焼試験については、添加量の増加による大きな差は見られなかった。

表 2 処理物を用いた断熱材の試作試験結果

項目	添加量 (wt%)		試験方法
	10	20	
曲げ強度 / N・mm ⁻²	0.35	0.38	JISA9511
圧縮強度 / N・mm ⁻²	0.21	0.25	JISA9511
引張強度 / N・mm ⁻²	0.33	0.36	JISK6767
熱伝導率 / W・mk ⁻¹	0.045	0.046	非定常法
吸水量 / g・100cm ⁻²	0.02	0.02	JISA9511アルコール法
燃焼試験 / MJ・m ⁻²	3	4	コーンカロリメータ



図 2 試作建材 (断熱材)

5 まとめ

塩化揮発法を用いた無害化処理の実証実験を行い、無害化の目標としていた土壤汚染対策法の有効含有量基準 (環告 19 号法) 及び土壤環境基準 (環告 46 号法) に適合するまで、処理が可能なことを確認した。

また、処理物から建材の試作試験を行い、物性試験の結果より建築材料への利用の可能性が示された。

謝辞

本研究は、環境研究総合推進費 (3J142001) により実施しています。関係者にお礼申し上げます。

参考文献

- (1) 佐藤史淳, 佐野浩行, 藤澤敏治, 混合塩を用いた塩化揮発処理による鉛汚染土壤の浄化, J. MMIJ, Vol.124, No.8, 536-542 (2008)
- (2) 門木秀幸, 成岡朋弘, 居藏岳志, 吉岡敏明, 藤森崇, ガラスからの重金属の分離方法, 特開 2014-94366
- (3) 小林拓史, 門木秀幸, 成岡朋弘, 有田雅一, 三輪昌輝, 江澤あゆみ, 廃ブラウン管ファンネルガラスからの鉛除去技術の実証 (第 1 回), 第 57 回鳥取県公衆衛生学会プログラム及び発表集, 129-131 (2014)