

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）

【リサイクルチーム】

門木秀幸，小林拓史，成岡朋弘，有田雅一，三輪昌輝*1，江澤あゆみ*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、（図1）、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。

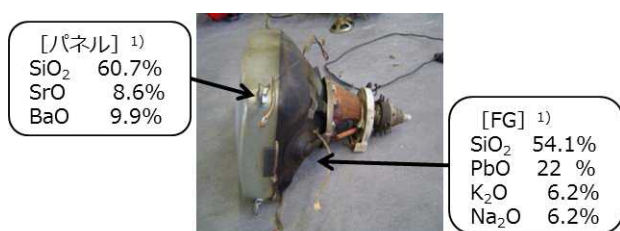


図1 FGの組成

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²⁾などの浄化に適用されている。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³⁾（図2）を開発し、ほぼ100%のPbを分離できることを確認した。

本稿では、これまでの成果を基にFGの新たなリサイクル方策の提案を行うために技術的な実証を行ったので、その状況について報告する。

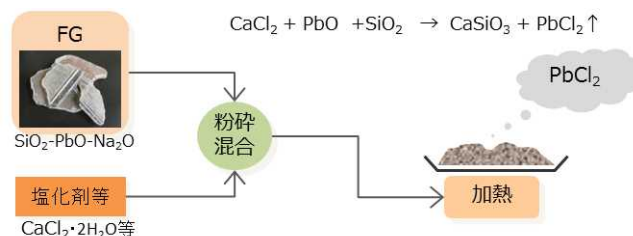


図2 塩化揮発法の概略

2. 実証施設の概要

塩化揮発法でFGの連続的な処理を実証するために、実証施設は以下の機能要件を満たしている必要がある。

- (1) FGと塩化剤等の混合物を、定量的に供給できること
- (2) FGを、急速加熱できること
- (3) 十分な熱処理時間（最大2時間）が確保されること
- (4) 連続して熱処理（排出）を行うことが可能であること
- (5) 揮発分離した鉛を回収可能な仕組みを有すること

このうち特に、(2)の要件が技術的にも難しく重要となる。揮発反応は、まずガラス粒子の表面で重金属の塩化反応が進行した後、高温で揮発分離される。揮発率を向上させるには、ガラス粒子の粒径を小さくし、粒子の表面積を十分に大きくする必要がある。しかし、Pbを含むFGは低融点（軟化点：約650℃）である一方、塩化揮発の反応温度は重金属の塩化物を揮発させるために十分に高温である必要がある。（塩化鉛の沸点：950℃）。もし、FGを徐々に昇温して熱処理すると、金属が塩化揮発される前にガラスの溶融がはじまり、その結果、ガラスの表面積が減少し、Pbの揮発分離が阻害される。ガラスを急速に加熱することにより、ガラスが溶融する前に、Pbを揮発分離でき、ガラスの融点を上昇させ、焼成炉の中でガラスが溶融することなく熱処理を行うことが可能となる

*1 三光株式会社

と考えられる。

そのために本実証研究では電気加熱方式の回転炉床焼成炉を採用した。設置した実証施設の設備の概要を図3に示す。

試料として、FGを45 μm 以下になるまで粉砕を行い、塩化カルシウム等の薬剤と所定の割合で混合したものを作成する。炉内を昇温し、高温状態(1,100 $^{\circ}\text{C}$)で保持する。試料を定量供給装置に充填し、投入口より一定の時間間隔で連続的に投入する。投入された試料は重力で炉床まで落下し、急速に高温域で加熱される。試料中のガラスは、Pbが分離されたために、熔融することなく、炉床との融着も防ぐことができる。

炉床は回転し、試料は投入口から排出口までの間で熱処理される。熱処理時間は炉床の回転速度により調整される。焼成処理された試料(処理物)は、邪魔板に引っかかることで、排出口に導かれ炉内から連続的に排出される。炉床と邪魔板の間には僅かに隙間があいているため、一部の試料は炉内に残留する。

また、揮発分離した塩化鉛は、ガス冷却塔での析出及びビスクラバー処理により洗浄液に吸収され、回収される。

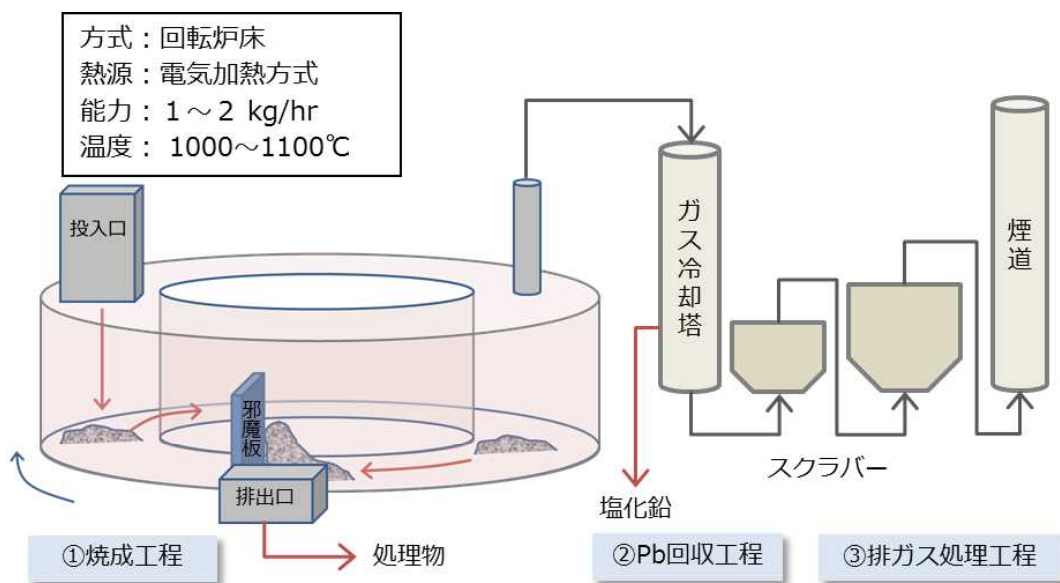


図3 実証施設の設備概略

3. 実証施設の予備試験

実証研究を行うにあたり、予備的に試験的な運転を行った。この時の焼成温度は1,100 $^{\circ}\text{C}$ 、焼成時間を1時間とした。

この結果、実証施設に必要な機能要件としていた定量投入と連続排出が可能であることを確認した。また、処理物は固形状を保ったまま、排出口より排出されており、炉床等への融着も認められなかった。

図4から6は、予備試験で用いたFG及び処理物の分析結果を示す。この時の処理物は、実証施設を停止した後に、炉内から回収したものを分析した。

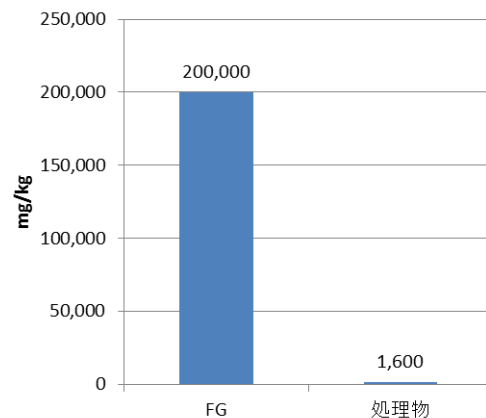


図4 全含有量試験

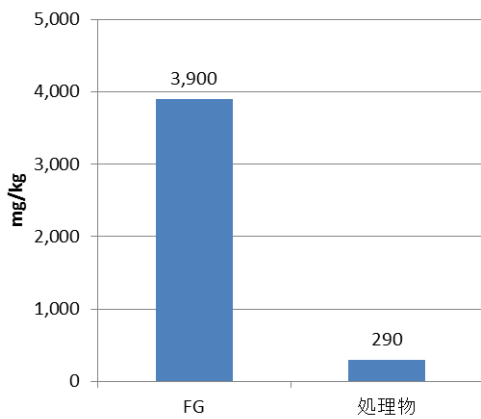


図5 環告19号試験

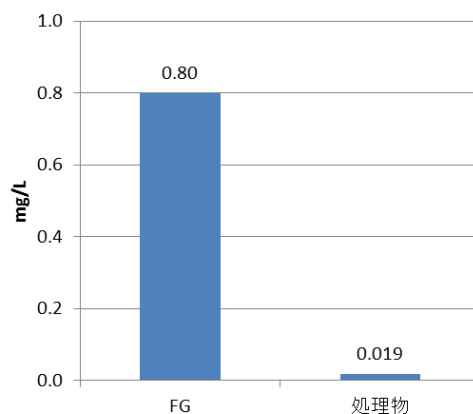


図6 環告46号試験

原料のFGは、全含有量200,000mg/kg、有効含有量3,900mg/kg、溶出量0.80mg/Lであった。一方、予備試験の結果は、処理物では、全含有量1,600mg/kg、有効含有量290mg/kg、溶出量0.019mg/Lと、大幅にPbの値を減少させることができていることが確認された。

4. 建築資材の試作

本研究では、処理後の材料を建築材料にリサイクルすることもテーマとして取り上げている。

焼成処理した処理物を125μm以下に粉砕し、炭酸カルシウム及び樹脂等と混練し、建築資材として使用される断熱材を試作し、物性試験を行っている。試作した断熱材の写真を図7に示す。

断熱材などの付加価値の高い建築資材として用いることができれば、処理物の有効な利用先として提案可能と考えられる。



図7 試作した断熱材

5. まとめ

ブラウン管ファンネルガラスのリサイクル技術実証のため、実証施設を用いた実証実験を開始し、予備試験では良好な結果が得られた。

今後は、処理条件の最適化により、Pbの除去率の向上及び処理コスト削減に向けて研究を進める予定としている。

参考文献

- 1) E. Bernardo, G. Scarinci, S. Hreglich, Foam glass as a way of recycling glasses from cathode ray tubes, *Glass Sci Technol*, Vol. 78, pp. 7-11 (2005)
- 2) 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壌の浄化, *J. MMIJ*, Vol. 124, No. 8, 536-542 (2008)
- 3) 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