HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	還元溶融法を用いた廃TVブラウン管ガラスからの鉛除去とプリント基板からの金属回収［論文内容及び審査の要旨］
Author(s)	稲野, 浩行
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14003号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77977
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Hiroyuki_Inano_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学　位　論　文　内　容　の　要　旨

博士の専攻分野の名称　　博士（工学）　　氏名　稲野　浩行

学　位　論　文　題　名

還元溶融法を用いた廃 TV ブラウン管ガラスからの鉛除去とプリント基板からの金属回収
(Reduction melting for lead removal from used TV cathode ray tube and metal recovery from printed circuit board)

日本では家電リサイクル法によりブラウン管テレビの回収が義務付けられているが、ブラウン管の生産は世界的に激減し、水平リサイクルができなくなった。特にブラウン管後部のファンネルガラスには人体に有害な酸化鉛が約 25 mass% 含まれており、そのリサイクルの方法を確立することが課題となっている。還元溶融法を用いると、ファンネルガラス中の鉛を元素状の鉛として分離・除去できるので、ガラス部分を他の用途にリサイクルできる可能性があるが、詳細なメカニズムや適切な操業条件等については不明な点が多い。

一方、電気・電子製品の廃棄物中のプリント基板には、金、銀、銅やレアメタルが天然鉱石以上に含まれる場合があり、都市鉱山資源として、これらの金属を回収することが注目されている。プリント基板をブラウン管ガラスと混合して還元溶融し、生成する溶融鉛を金属回収のためのコレクターメタルとして利用すれば、有害物質である鉛の除去処理と有価金属の回収を同時に行うプロセスが開発できる。本研究では、このような技術の開発を目指して、はじめに、模擬鉛ガラス試料を用いて、還元溶融による鉛の除去と溶融鉛による共存金属回収の基本メカニズムを把握した上で、ブラウン管ファンネルガラスやプリント基板の実試料を使い、実際の工程における適正な原料配合率や各種有価金属の回収率について詳細に検討した。

本研究は 6 章で構成されている。各章の概要は以下のとおりである。

第 1 章は序論であり、研究の背景、目的を示し、既往の研究についてまとめている。

第 2 章では、鉛ガラスの還元溶融の過程における元素状鉛の生成および溶融ガラスからの沈降分離に関する基礎的知見を得るため、模擬鉛ガラスを用いた実験を行った。模擬鉛ガラス、減粘剤、還元剤を混合した試料を所定の温度まで加熱後急冷し、X 線 CT 装置で観察するとともに、粉砕後、X 線回折法、蛍光 X 線分析法で評価した。この結果、元素状鉛は 973 K で生成するが、鉛と残ったガラスの分離には 1373 K 以上の温度が必要であることが観察された。この理由について検討した結果、低温の場合には酸化鉛の還元・除去に伴うガラス粘性の増加によって元素状鉛の沈降が妨げられるが、高温になるとガラス粘性が急激に低下し、さらに減粘剤として加えた炭酸ナトリウムとガラスの反応で発生した二酸化炭素ガスが融液を撹拌して、分散していた元素状鉛の衝突・合一を促進し、鉛の沈降速度が速くなることが判明した。

第 3 章では、鉛ガラスの溶融還元の過程で生じる溶融鉛をコレクターメタルとして、廃電子機器に含まれる金属種を回収できるかどうかを確かめるため、模擬鉛ガラスと金属試薬を用いたモデル実験を行った。なお、回収対象の金属としては、プリント基板に含まれる金、銀、銅、ニッケル、液晶パネルに含まれるインジウムを想定した。これらの金属試薬と、模擬鉛ガラス、減粘剤、還元剤を混合した試料を 1473 K で溶融・急冷し、得られたガラス相、金属相について、蛍光 X 線分析法、電子線微小部分析法、化学状態分析法などで評価し、各金属のガラス相、金属相への分配を調

べた。その結果、金、銀、銅、ニッケルは酸化されずに 90% 以上が金属相へ分配されていたが、これらに比べて熱力学的に酸化されやすいインジウムは、酸化物としてガラス相に 60% が残留した。この結果は、プリント基板が溶融鉛を使った金属回収の対象となり得ることを示唆している。

第 4 章では、模擬鉛ガラスと実際のプリント基板を用いた実験を行い、プリント基板中の金属を鉛ガラスから生成した溶融鉛で回収できるか検討した。プリント基板粉砕物、模擬鉛ガラス、減粘剤を混合・溶融して得られた試料を蛍光 X 線分析法、電子線微小部分析法で評価して、各金属のガラス相、金属相への分配を調べた。プリント基板には、樹脂や電子部品中にケイ素、アルミニウムが含まれており、これらが還元剤として働くので、外部から還元剤を加えなくても、鉛ガラスを還元して元素状鉛を生成できた。また、プリント基板中の銅、ニッケル、錫が溶融鉛中に回収され、プリント基板の量を増やすと回収できる金属量も増加した。

第 5 章では、以上のモデル実験の結果を踏まえて、実プリント基板と実ブラウン管ファンネルガラスを用いた還元溶融実験を行った。プリント基板、ファンネルガラス、減粘剤を混合して、るつぼに入れ、1473 K で溶融した。溶融後にるつぼの底面に沈降した金属を回収し、硝酸および王水に溶解して ICP で金、銀、銅、ニッケルの含有量を求め、これらの金属のプリント基板からの回収率を求めたところ、金、銀の 70% 以上および銅、ニッケルのほぼ全量を溶融鉛と共に回収できることが確認された。この結果は、鉛を含む廃ファンネルガラスの還元溶融の過程に、廃プリント基板を加えることで、ファンネルガラスからの鉛の除去とプリント基板からの有価金属の回収を同時に行えることを確認するものである。

第 6 章は、本研究全体の結論であり、それぞれの章で得られた結果を総括し、本研究の工学的、社会的重要性について述べた。