

平成 23 年度

環境研究総合推進費補助金

総合研究報告書

鉛製錬工程を利用したブラウン管鉛ガラスカレットの

資源化処理プロセスに関する研究

(K2110) K22063, K2328

平成 24 年 3 月

(代表研究者) 東北大学多元物質科学研究所 柴田悦郎

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成 21 年度～平成 23 年度）

所 管 環境省

国庫補助金 31,472,000 円

研究課題名 鉛製錬工程を利用したブラウン管鉛ガラスカレットの資源化処理プロセスに関する研究

研究期間 平成 21 年度 4 月 1 日～平成 24 年度 3 月 31 日

代表研究者名 柴田悦郎（東北大学多元物質科学研究所）

目次

1. 研究目的	p.1
2. CRT ガラスの現状	p.3
2-1 使用済みブラウン管式テレビの現状	p.3
2-2 CRT ガラスのリサイクルの現状	p.4
3. 鉛ガラスのフッ酸溶解ならびに鉛回収実験	p.76
3-1 実験方法	p.76
3-2 実験結果および考察	p.77
4. 電解採取による鉛の回収	p.10
4-1 実験方法	p.10
3-2 実験結果および考察	p.12
5. 実機プロセスフローの提案	p.105
6. まとめ	p.107

研究発表

1. 研究目的

海外のブラウン管ガラス工場の閉鎖に伴う輸出の停止により、国内での鉛ガラスカレットの処理が必要不可欠となり、その資源化処理の重要性が増す可能性がある。国内では、ブラウン管ガラスへの再資源化が出来ないため、現状では一部の鉛ガラスカレットが鉛溶鉱炉での鉛原料として再資源化されている。しかし、ガラス中にはシリカ分が多量に含有されていることなどもあり、鉛溶鉱炉で再資源化量は、現在でも限界に近い状態と考えられる。年間約 5 千トンのみが鉛製錬業で資源化処理されていると推定される。そこで、本研究では、廃ブラウン管鉛ガラスカレットを国内の鉛製錬プロセスで高度に再資源化するための研究開発を行う。想定するプロセスとしては、家電リサイクル工場で回収したフッ化カルシウムから作製したフッ酸で、鉛ガラスカレットを全量溶解する。鉛ガラスを溶解したケイフッ酸溶液の一部は、鉛製錬の既存の鉛電解精製の電解液に導入して鉛を回収する。鉛電解精製に導入できないケイフッ酸溶液に関しては、その一部は既存の電解槽を利用した鉛電解採取の電解液として鉛を回収する。さらに一部の鉛含有ケイフッ酸溶液に関しては、硫酸化物沈殿等により鉛を沈殿回収し、鉛溶鉱炉への鉛原料として鉛を回収する。また、ケイフッ酸溶液からはシリカ分を回収して非鉄製錬工程でのフラックスとして再利用することも検討する。このプロセスの実現に向け、フッ酸による鉛ガラスカレットの溶解、鉛の沈殿回収、シリカ分の回収、電解採取などの基礎的研究を行う。

本研究では、まず、鉛含有の CRT ガラスカレットのフッ酸溶解ならびに鉛含有ケイフッ酸溶液から鉛を選択的に析出回収する方法を検討した。適切な条件で CRT ガラスを溶解した溶解液からの硫酸鉛とアルカリフルオロケイ酸の沈殿回収を検討し、さらには、一旦作製した CRT ガラス溶解のケイフッ酸溶液を蒸発濃縮して Pb 濃度の増大を試みた。また、得られたケイフッ酸溶液からの鉛の電解採取実験を行った。実験には小型の電解槽装置ならびにポテンショスタットを用いた。実験装置は塩化ビニル製電解槽に陽極と陰極を挿入して、ポテンショスタットで電流値と電圧値を制御するものである。実験では、鉛ガラスをフッ酸で溶解した場合に想定される各種ケイフッ酸溶液を作製して、効率的な電解採取条件を明らかにした。鉛の電解析出に関する分極曲線を基に定電流電解実験を行い、ケイフッ酸溶液中の鉛含有量の影響、電流密度、不純物の含有量、添加剤（ゼラチン）の有無、陰極ならびに陽極の素材などの影響を調査した。鉛の電解採取における電流効率も導出した。析出回収した電解鉛の組成ならびに表面形態についても詳細に調査した。

電解実験は、家電リサイクル工場で回収された CRT ガラスのフッ酸溶解の際に作製されるケイフッ酸溶液の組成を想定して試薬で合成した電解液を主に用いるが、最終年度では実際に鉛ガラスカレットを適切な条件化でフッ酸を用いて溶解して得られたケイフッ酸溶液からの鉛の電解採取の実験も行った。

実験的に確立した CRT ガラスカレットのフッ酸溶解条件、ならびに鉛の析出回収、またそれらの組成や化学形態、さらには回収される鉛含有ケイフッ酸溶液の組成や不純物、それをを用いた鉛電解採取の結果をもとに、現実的に可能な鉛製錬工程を利用した鉛ガラスカレットの資源化処理プロセスを提案した。

2. CRT ガラスの現状[1]

2-1 使用済みブラウン管式テレビの現状

我が国を含む世界のブラウン管式テレビの需要は減少傾向にあり、現在既にブラウン管式テレビ用の精製ブラウン管ガラスの需要は非常に少ない現状である。世界におけるテレビの需要数量予測[2]では、2006年のテレビ総出荷台数は約1億7千万台であり、そのうちブラウン管式テレビ（CRT）は約1億2千万台である。CRTはその後減少し続け、2009年では約9千万台と予測されている。一方でテレビの総出荷台数は途上国の需要の増加により、2011年には2億台に達すると予測されている。しかし、液晶テレビ（LCD）の需要が大幅に増加しており、ブラウン管式テレビは今後生産が大幅に縮小されることは明らかである。ブラウン管式テレビの需要は2011年にはテレビ全体の1/3になることが予測されている。ただし、この状況は国によって異なり、例えばアメリカでは2009年に地上波デジタル放送への完全移行が行われており、液晶などの薄型テレビの需要が増えている。一方で発展途上国では依然としてブラウン管式テレビの需要が高い状況である。

途上国を中心としてブラウン管式テレビの需要は当分まだあると考えられるが、ほとんどが14インチと21インチのテレビであり、また日本国内のメーカーが液晶テレビやプラズマテレビなどの薄型テレビの生産に主力を移したことから、ブラウン管式テレビの生産は限定される状況となっている。そのためブラウン管ガラスの生産も寡占化が進み、一部のメーカーのみが生産を行っている状況である。ブラウン管ガラスは主に、中国、インド、マレーシアで生産されている。全盛期では世界で20数社が生産していたが、日本電気硝子株式会社調べによる2008年の国別のブラウン管ガラスの生産量を見ると、鉛を含むファンネルガラスに関しては総生産量が約1億2千万個、その内中国が約5千6百万個、インドが約1千万個、マレーシアが約4千万個となっている。製造メーカーの数は、中国で6社、インドで2社、マレーシアで2社という非常に寡占化された状況である。また、日本電気硝子株式会社の資料による世界のブラウン管ガラスの生産動向を見ると、ファンネルとパネルガラスを合わせた世界の生産実績は2005年で5億台を超えていたが、2008年には2億台と2005年に比べて50%以上減少していることがわかる。

しかし、中国やインドでは国内に大きなマーケットを有しており、今後液晶テレビを含めたテレビの総需要の増加が見込まれる。しかし、例えば中国ではブラウン管ガラスカレットの処理は

国内発生分を優先的に処理しており他国からガラスカレットの受け入れは行わない制度を取っている。

現状で日本国内で排出されたファンネルガラスをリサイクルするためには、上記の海外のブラウン管ガラス製造メーカーへ原料として受け入れてもらう他ない状況である。日本で発生したガラスカレットを処理できるのはマレーシアのみとなっており、また、ブラウン管式テレビの需要の大幅な減少により、ブラウン管ガラス製造も急激に落ち込んでいることから受け入れが厳しい状況になっている。マレーシアでのブラウン管ガラスの生産が今後減少することを見込めば、日本のブラウン管ガラスのリサイクルの先行きは不透明であると言える。

2-2 CRT ガラスのリサイクルの現状

使用済みブラウン管式テレビは、バックキャビネット、基板、スピーカー、トランス、電線類、ブラウン管、フロントキャビネットに分解され、リサイクル業者へ流通する。ブラウン管式テレビは家電リサイクル法の再商品化対象家電であり、法で定められた再商品化率は 55%となっている。ブラウン管式テレビの重量の 6 割以上がブラウン管ガラスであることから、この再商品化率を満たすためにはブラウン管ガラスのリサイクルが必要となってくる。使用済みブラウン管式テレビの処理フローの概略を図 2-1 に示す。排出される使用済みブラウン管式テレビの半数は家電リサイクル法による再商品化ルートで処理されており、ブラウン管ガラスはガラスカレットとして海外のメーカーでブラウン管ガラスに再生されている。また、家電の再商品化施設では異物が混入したビリガラスが発生するが、これらは廃棄物として鉛製錬所に受け入れられて鉛が回収されている。

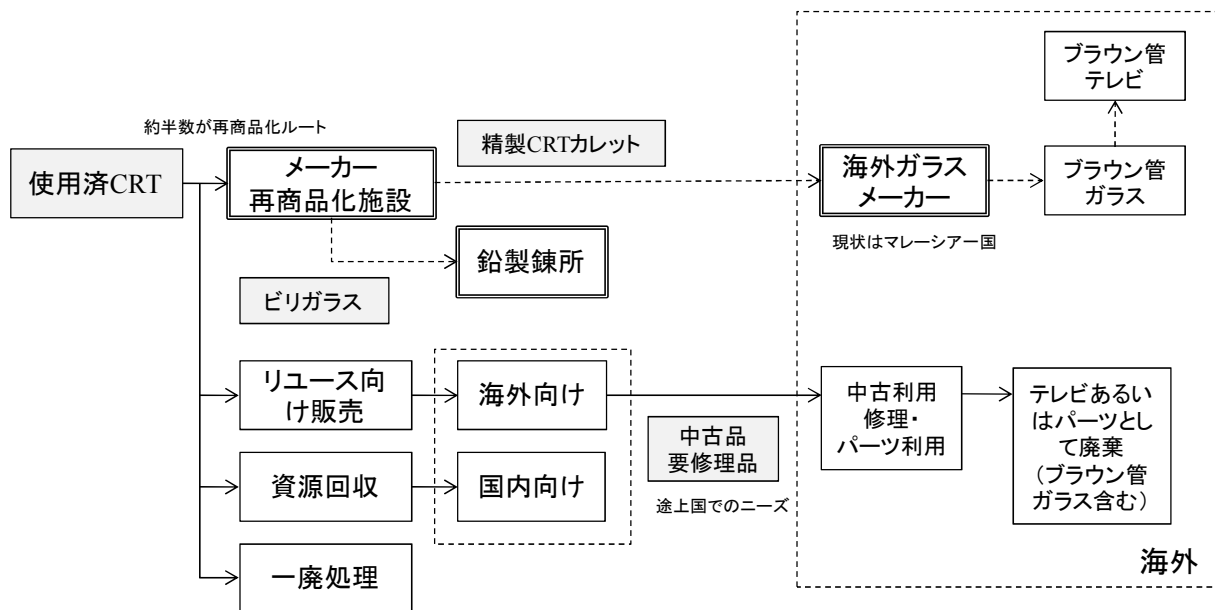


図 2-1 使用済みブラウン管式テレビの処理フローの概略[1]

ここで、テレビ一台あたりのブラウン管ガラス重量を 16kg、家電リサイクル法のもとで再商品化ルートの率を 40%、50%、60%、70%、100%と設定すると、今後予想されるブラウン管ガラスの排出量は表 2-1 に示すようになる。

表 2-1 再商品化ルートにのる使用済みブラウン管ガラスの推計（万トン） [1]

	回収率 40%	回収率 50%	回収率 60%	回収率 70%	回収率 100%
2007 年	5.2	6.5	7.8	9.0	12.9
2008 年	6.2	7.7	9.2	10.9	15.4
2009 年	6.6	8.2	9.9	11.8	16.5
2010 年	7.6	9.6	11.5	13.4	19.1
2011 年	11.9	14.9	17.9	20.9	29.9
2012 年	9.8	12.3	14.7	17.2	24.5
2013 年	4.7	5.8	7.0	8.2	11.6
2014 年~	2.9	3.7	4.4	5.1	7.3
計	54.9	68.6	82.4	96.1	137.3

海外のブラウン管ガラスの処理に関しては、例えばアメリカでは、排出されるブラウン管ガラスの 80~85%が埋め立て処理されている。一方で、家電のリサイクルに関する州法の整備によりリサイクル処理も進んでいる。

EU では 2005 年以降に RoHs や REACH のが施行されたことにより、鉛を含むブラウン管ガラスも適正処理に配慮がされてきている。EU ではこれらの施行により埋め立て処分に依存できない状況になっていることから、ガラスへの再生処理が必要となってきた。しかし、現実的には鉛の環境への溶出を考慮しながら路盤材やレンガへの再生処理に移行する状況のようである。

日本国内では、2005 年以前は国内でブラウン管式テレビを製造しており、また使用済みブラウン管式テレビの国内発生分は十分にブラウン管への再生処理に対応することが出来ていた。しかし、2005 年に国内のブラウン管式テレビの製造がすべて閉鎖されたことから、ブラウン管ガラスのリサイクル処理をすべて海外の工場に依存する状態になっている。このような状況下で、かつ、日本のみならず他の国からのブラウン管ガラスの発生が出てくる中で、マレーシア等の受け入れ工場は減少傾向であり、今後は大きな価格競争による処理コストの上昇も想定される。

2-3 鉛製錬所におけるリサイクルの可能性

ファンネルガラスカレットから鉛を直接回収して無害化をする方法としてのひとつに電気炉製錬が上げられる。電気炉製錬では基本的に、鉛ガラスが溶解されてコークス等で還元された粗鉛が回収される。またシリカ分は添加された石灰等とスラグ化する。しかし、電気炉製錬を鉛ガラス処理用の単独プロセスと考えた場合、以下のような問題点が指摘されている[1]。鉛ガラスには高濃度のシリカが含有しているため多量のスラグが発生する。スラグの融点を下げるために石灰分も投入する必要があるためスラグ量が増大する。また、スラグ中への鉛の残留は避けられないため、結局、鉛含有スラグをどのように処理するか問題が残る。このように、鉛ガラスの無害化処理としては電気炉製錬は有望であるが、その後の多量の鉛含有スラグの処理を考えれば難しい状況である。したがって、鉛ガラスの無害化ならびに鉛回収を考える場合、既存の鉛製錬（溶鉛炉）を利用することが現実的かつ有効である考えられる。

現在、鉛製錬所では主に鉛バッテリーの巣鉛などのリサイクル原料の製錬を主体としており、溶鉛炉内でのスラグの形成のためにシリカ（けい砂）を添加している。このシリカの代替、同時

に鉛原料として鉛ガラスを熔鋳炉に投入することが有効な処理法のひとつとしてあげられる。国内の鉛製錬所へのヒアリング調査の結果[1]、表 2-2 のような操業状況であった。対象は ISP、電気炉、熔鋳炉、塩化揮発法によるプロセスである。総括すれば、鉛ガラスをシリカ代替ならびに鉛原料として受け入れることは、適正な処理費をもらえればコスト的に処理は可能であり、ただその処理量は製錬容量、つまりシリカ分の投入限界に制限される。鉛溶鋳炉で再資源化量は、現在でも限界に近い状態と考えられる。ブラウン管ガラスは年間約 10 万トン以上排出されるが、年間約 5 千トンのみが鉛製錬業で資源化処理されていると推定される。熔鋳炉による鉛製錬のフロー概略を図 2-2 に示している。

表 2-2 主な鉛製錬プロセスにおける鉛ガラスの処理状況[1]

	ISP	熔鋳炉
現在の処理方法	操業に影響の無い範囲で少量処理している	家電リサイクル工場発生のガラス屑を処理中
現在の処理量	2007 年度実績で 250 トン/年	最大 10 トン/月
投入状態	前処理無しで ISP 熔鋳炉に投入	溶剤（石灰石、けい砂、鉄）などと混ぜて装入
投入位置	ISP 熔鋳炉（焼結鋳、製団鋳と一緒に投入）	炉頂より装入
プロセス（処理法等）	熔鋳炉にて溶融還元（鉛は粗鉛として回収、その他成分はスラグへ）	熔鋳炉にて溶融還元（鉛は粗鉛として回収、その他成分はスラグへ）
最大投入量	現状の生産量ならびに原料構成では、せいぜい 1000 トン/年程度	-
増加意向	ISP で亜鉛生産を本業とする限り、通常の原料構成ではシリカ分が過剰となるため、ブラウン管ガラス投入増加の意向はない	15 トン/月程度
処理コスト	ブラウン管ガラスの処理量により、処理コストは変わってくるので一概に算定できない	-
処理技術	技術的には全く問題ない。最終的にスラグとなるが、スラグフューミング炉で処理することにより、スラグ中 PbO 濃度は 1%未満まで低下	スラグ組成（CaO/SiO ₂ 比）を調整する溶剤の一部として使用
解決すべき課題（技術・制度）	ブラウン管ガラスの処理によりスラグ発生量が増えるので、スラグの処理ならびに販売先の確保	ブラウン管ガラスに含まれるアルカリ成分での熔鋳炉耐火物の侵食
保管場所・方法	-	フレコンに入った状態で入荷、建物内で保管
設備等追加・改善	必要なし（現状設備）	特になし
波及効果	-	-

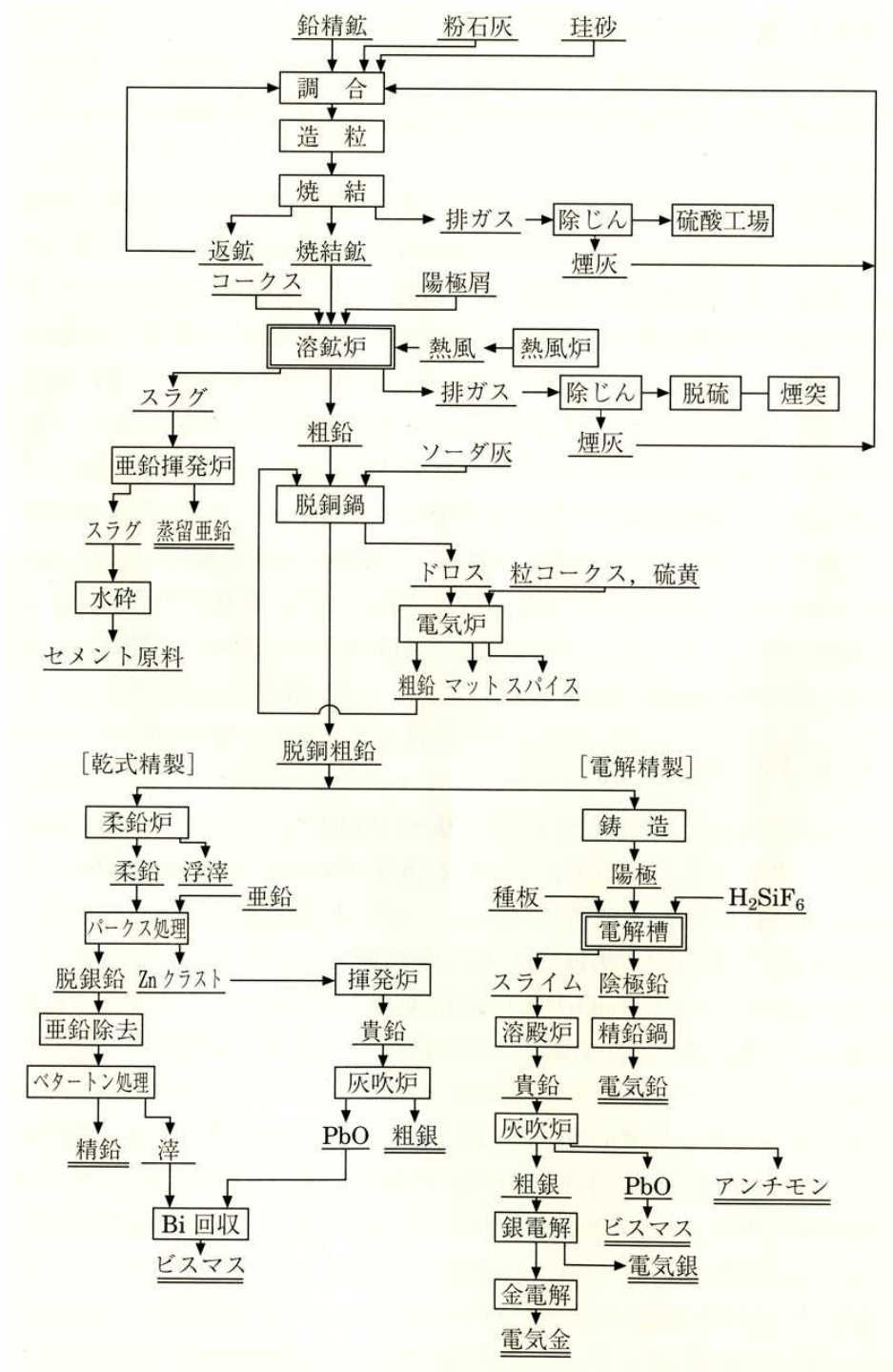


図 2-2 溶鉱炉による鉛製錬フローの概略[3]

上記のように鉛ガラスの無害化ならびに鉛回収を実現するためには、国内に既存の鉛製錬プロセスを利用することがもっとも合理的と考えられる。しかし、スラグ形成用のフラックスとして投入されているシリカ量で処理できる鉛ガラスの量は制限される。現実的な対応としては、排出

されて海外に回せない鉛ガラスは国内にストックして、鉛製錬所などの処理可能施設で処理していくしかない。しかし、家電リサイクル法におけるリサイクル率の規定や廃棄物処理法の適用などにより、出来るだけ早急に処理する必要がある。鉛熔鉱炉にシリカフラックスの代替として鉛ガラスを投入するのみでは年間 5 千トン程度が限度と予想されるが、ブラウン管ガラスの排出量は 10 万トン以上になることが予想されている。

以上のような状況下から本研究では既存の鉛製錬プロセスを利用することで、効率的かつ環境負荷の少ない資源化プロセスを提案し、鉛ガラスの処理量を増大させることを目指している。

3. 鉛ガラスのフッ酸溶解ならびに鉛回収実験

3-1 実験方法

3-1-1 実験試料

ブラウン管 (CRT) ガラスカレット粉砕物サンプルを実験に用いた。粒度分布は、 $D_{10}=29.8\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=136.3\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=257.2\mu\text{m}$ である。表 1 に実験に用いた試料の化学組成を示す。分析は、ニッテクリサーチ(株)に依頼し、以下の方法で行なった。化学分析方法は以下の通りである。

Si の定量分析 : Ni ルツボにサンプル 0.2g 入れ Na_2O_3 でアルカリ溶解をした。溶液を HNO_3 で再溶出させ、 HClO_4 で白煙処理し、再度 HNO_3 で再溶出させた。ろ過後のろ液を 250ml に希釈し ICP 分析、ろ過残渣は 950°C で灰化させた後、重量法で SiO_2 分析した。

Si 以外の元素の定量分析 : Pt 皿にサンプル 0.2g 入れ、 HNO_3+HF の混合液で溶解後 HClO_4 で白煙処理した。溶液は HNO_3 で再溶出させた後、希釈し ICP 分析をした。

表 3-1 CRT ガラスカレットの化学組成(mass%)

SiO_2	PbO	SrO	BaO	Al_2O_3	CaO	ZrO_2	Na_2O	K_2O
58.5	8.45	4.45	5.69	2.44	1.37	1.05	6.98	7.48

3-1-2 溶解実験方法

ガラス粉末 0.5~10g を 200ml テフロンビーカーに入れ、徐々に HF 溶液(46~48mass%)100ml を加えた後、テフロン製時計皿で覆った。マグネットホットスターラーで 30°C または 60°C に保持しながら、500rpm で攪拌した。その後、10 分から 20 時間保持した。途中で 20ml または 10ml のスラリーサンプルを分取し、保持時間の影響を調べた。硫酸添加実験では、1mol/l 及び 5mol/l の H_2SO_4 溶液を 10vol%になるように添加した。表 1 に各実験の実験条件を示している。

途中で採取したスラリーサンプルならびに実験後のスラリーをメンブランフィルター (ADVANTEC PTFE H010A047A) でろ過し、ろ液を ICP 分析 (Pb, Sr, Ba, Al, Ca, Zr, Na, K, Si) に供与した。各元素に対して溶解率を導出した。ろ過残渣は、蒸留水でリパルプ洗浄後に乾燥させて回収し、XRD 分析及び WDX による元素定量分析を行った。

表 3-2 CRT ガラスカレット溶解実験条件

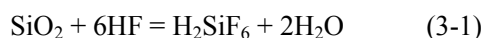
No.	Glass cullet g	HF solution ml	HF content mass%	Temp. °C	Time	H ₂ SO ₄ ml	Slurry samp. ml
090728	0.5	100	47	30	1, 3, 5 h	-	20
090803	0.5	100	47	30	20 h	-	-
090819	0.5	100	47	60	1, 3, 5 h	-	20
090821	2.0	100	47	30	1, 3, 5 h	-	20
090826	0.5	90	47	30	1, 3, 5 h	10 (1 mol/l)	20
090901	5	100	47	30	1, 3, 5 h	-	20
090903	10	100	47	30	1, 3, 5 h	-	20
090910	0.5	90	47	30	1, 3, 5 h	10 (5 mol/l)	20
090916	10	100	47	30	20 h	-	-
090930	0.5	100	47	30	10, 30, 60 min	-	20
091002	5	100	47	30	10, 30, 60 min	-	20
091013	5	90	47	30	1, 3, 5 h	10 (5 mol/l)	20
091022	5	100	47	30	10, 30, 60 min 3, 5 h	-	10
091109	0.5	100	47	30	10, 30, 60 min 3, 5, 24 h	-	10
091112	5	100	47	30	10, 30, 60 min 3, 5, 24 h	-	10
091201	5	90	47	30	5 h	10 (5 mol/l)	-
091210	5	100	10	30	10, 30, 60 min 3, 5, 24 h	-	10
091214	5	100	5	30	10, 30, 60 min 3, 5, 24 h	-	10
100114	10	100	5	30	10, 30, 60 min 3, 5, 24 h	-	10
100118	5	100	5	30	24h	**	-

**：フッ酸溶解→ろ過→ろ液 (81.3ml) に 5mol/l H₂SO₄ (8.13ml) 添加→ろ過→ろ液 (50ml) に 5mol/l NaOH (5ml) 添加→ろ過

3-2 実験結果および考察

3-2-1 溶解時間の影響

Appendix に詳細な各実験での分析結果を示している。溶解挙動の時間依存性を調べるために 10min から 24h の間で溶液の成分濃度を分析した。図 3-1 と図 3-2 に 47mass%HF 溶液によるガラスカレット 0.5g の溶解実験 (No.091109) の溶液中各成分の濃度変化と溶液中への溶解率、図 3-3 と図 3-4 にガラスカレット 5g の実験結果 (No.091112) の溶液中各成分の濃度変化と溶液中への溶解率を示す。図より Pb の溶解は、溶解初期の 10min 付近でピークを示し、その後溶液中の Pb 濃度は低下傾向にあることがわかる。また、溶液中への回収率は 100%を下回っており、溶液中には一部分しか溶解していないことがわかる。しかし、Si の溶液中の回収率を見ると 10min ですでにほぼ全量が HF 溶液に溶解していることがわかる。通常、ガラス中 SiO₂ の HF 水溶液による溶解は以下の反応で進行すると考えられる。フルオロケイフッ酸 (H₂SiF₆) を形成しながら溶解する反応が主と考えられる。



実験結果より、ガラスカレットは溶解初期に全量溶解するが、Pb は HF と反応し、フッ化物の形態で析出していることが予想された。溶液中の Pb の濃度が時間とともに減少傾向にあることから Pb のフッ化物の析出反応は長時間徐々に進行していることが予想される。また、Na と K のアルカリ成分は即座に溶解していることが図よりわかる。図 3-4 の 5g 実験を見ると、Si、Na、K は溶解率がほぼ 100%で推移していることがわかる。0.5g の場合 (図 3-2) は分析精度からばらつきはあるものの同様に結果となっている。他の成分は、全量溶解はしておらず、一部は残渣中に析出残留していることがわかる。特に Ba は溶液中の濃度が検出限界以下で HF 溶液による溶解量は非常に少なく、そのほとんどが残渣中に析出残留していることがわかる。

ガラスカレット 0.5g の実験では、Pb の HF 溶液への溶解率は約 30%で、24h での濃度は約 100ppm である。一方で、ガラスカレット 10g の実験では、Pb の HF 溶液への溶解率は約 10%で、24h での濃度は約 140ppm である。カレット量 10 倍にもかかわらず溶液中の濃度はあまり変わらないことから残渣中に析出している Pb のフッ化物の溶解度に依存しているものと考えられる。

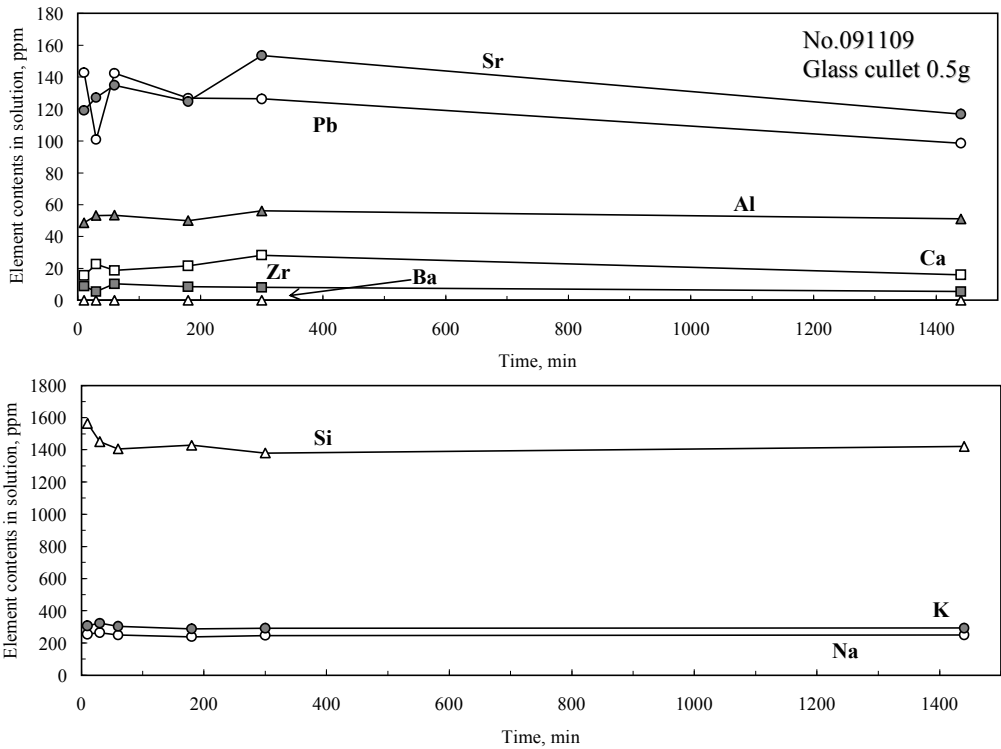


図 3-1 溶液中各成分の濃度変化の時間変化 (47mass%HF 溶液、ガラスカレット 0.5g)

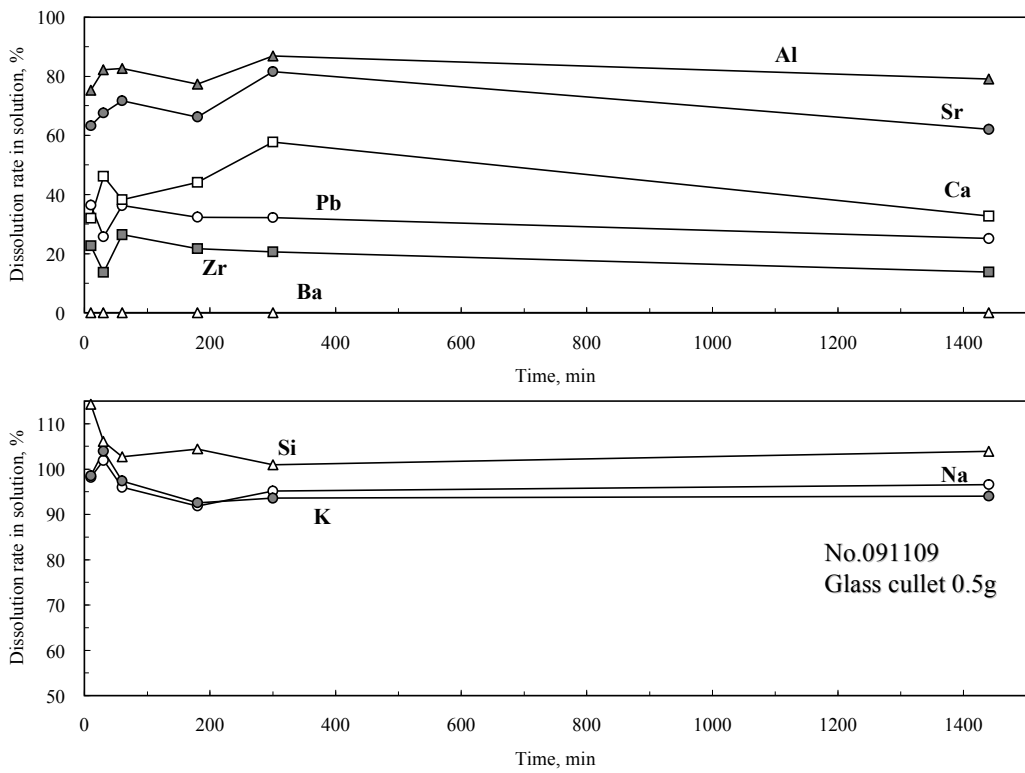


図 3-2 各成分の溶液中への溶解率の時間変化 (47mass%HF 溶液、ガラスカレット 0.5g)

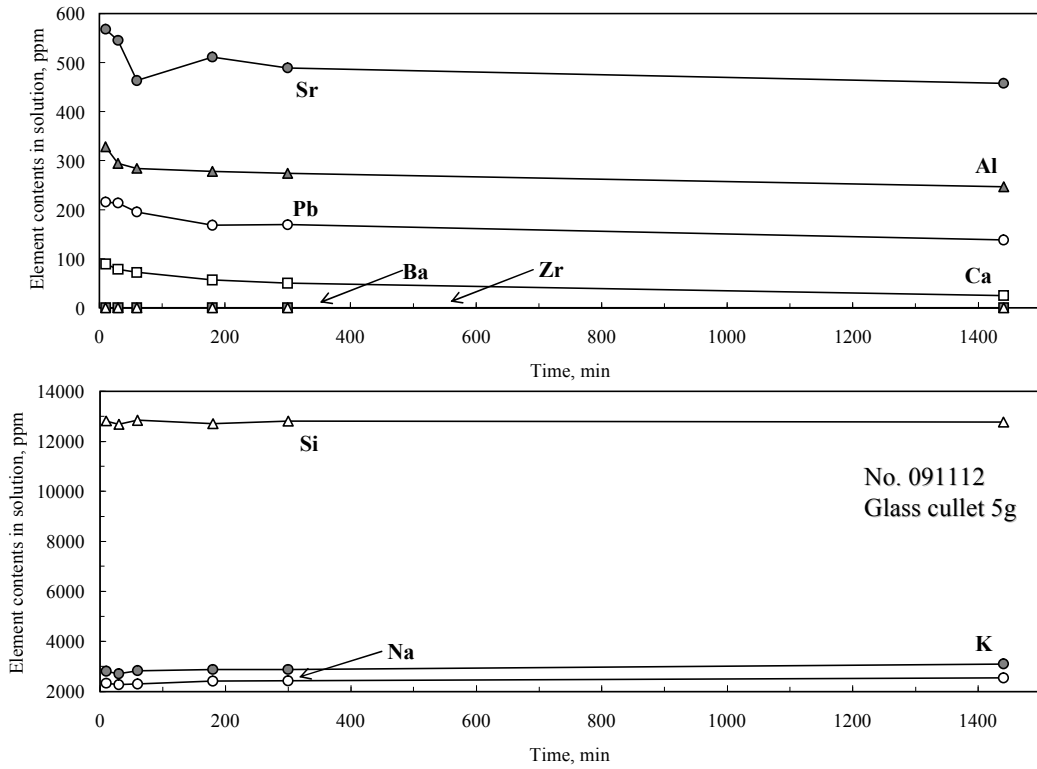


図 3-3 溶液中各成分の濃度変化の時間変化 (47mass%HF 溶液、ガラスカレット 5g)

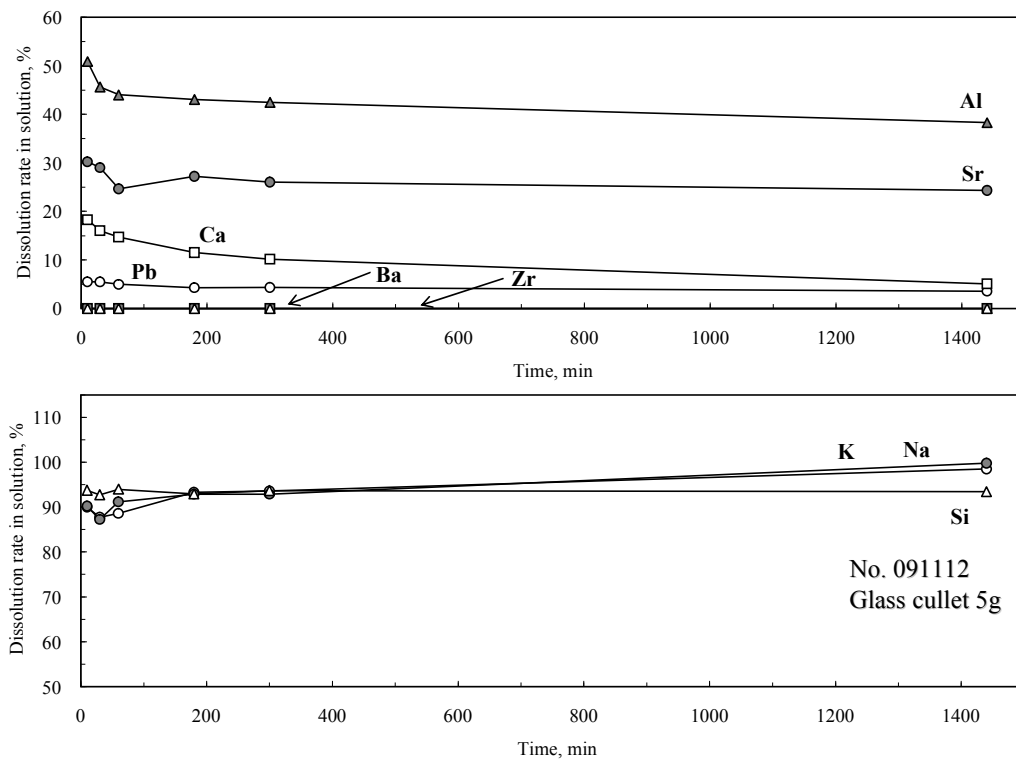


図 3-4 各成分の溶液中への溶解率の時間変化 (47mass%HF 溶液、ガラスカレット 5g)

次にガラスカレット粉末を HF 水溶液 (47mass%) で溶解させた場合の未溶解残渣の XRD 分析結果を図 3-5 に示す。図 3-5 には代表としてガラスカレット 5g の実験 (No. 091022) で溶解時間 5h の結果を示す。ちなみに、ガラスカレットが 0.5g の場合または反応時間によるピークプロファイルの変化はほとんど見られない。図より、HF 溶液ではガラスカレット中の Ba はほとんど溶解しないことから、Ba 化合物の明確なピークが見られる。残渣中に BaSiF_6 の生成が確認されるが、Si の少量未溶解分は Ba と反応しフルオロケイ酸塩を生成していることがわかる。また、HF 溶液への溶解率が低い Sr ならびに Zr も残渣中に析出しており、 SrF_2 ならびに SrZrO_3 が確認される。また、残渣中に析出している Pb の化学形態は $\text{Pb}_2\text{F}_2\text{O}$ ならびに BaPbO_3 と考えられ、HF 溶液中の Pb 濃度がガラスカレット 5g では約 140ppm、0.5g では約 100ppm とあまり差が無かったのは、これらの析出化合物の溶解度に依存していることが考えられる。

次に、未溶解残渣の化学組成を WDS で分析した。表 3-3 に、47mass%HF 溶液を用いたガラスカレット 0.5g の溶解実験の 1, 3, 5h の未溶解残渣の混合物 (No.090728) ならびに 20h の未溶解残渣 (No.090803)、5g の実験 (No. 091022) の 10min, 30min, 60min, 3h, 5h の未溶解残渣の化学組成を示す。ガラスカレット中の SiO_2 は表 3-1 に示すように 58.5mass%であるが、表 3-3 の Si 濃度を見ると、ガラスカレット 0.5g の実験の残渣では約 1.5mass%、5g では約 4mass%とガラス中の SiO_2 のほとんどが HF 溶液中に溶解していることがわかる。また、Pb 濃度を見ると、溶解時間 20h では約 40mass%であり、ガラスカレットに比べ 5 倍以上残渣中に濃縮されていることがわかる。また、化合物のほとんどがフッ化物であることからフッ素の濃度は 30mass%から 40mass%となっている。その他では、HF 溶液への溶解率が低い Ba の濃度が残渣中には高いことがわかる。しかし、Ba は、Pb を含有しているファンネルガラスではなく、パネルガラスからの混入物と考えられ、CRT 解体時に選別を丁寧に行なえば、混入は避けられるものと考えられ、その場合 Pb はさらに濃縮されると予想される。

以上のように、ガラスカレットの粉砕物は 47mass%の高濃度 HF 溶液に容易に溶解し、 SiO_2 は 90%以上 HF 溶液中に溶解する。一方で Pb の溶解率は低く、未溶解残渣中にフッ化物や酸フッ化物の形態で濃縮残存する。未溶解残渣はフッ化物がほとんどあるが、鉛溶鋳炉の原料として供給は可能と考えられ、ガラスカレットを直接供給した場合にくらべて大幅にスラグの発生量を抑制できると予想される。

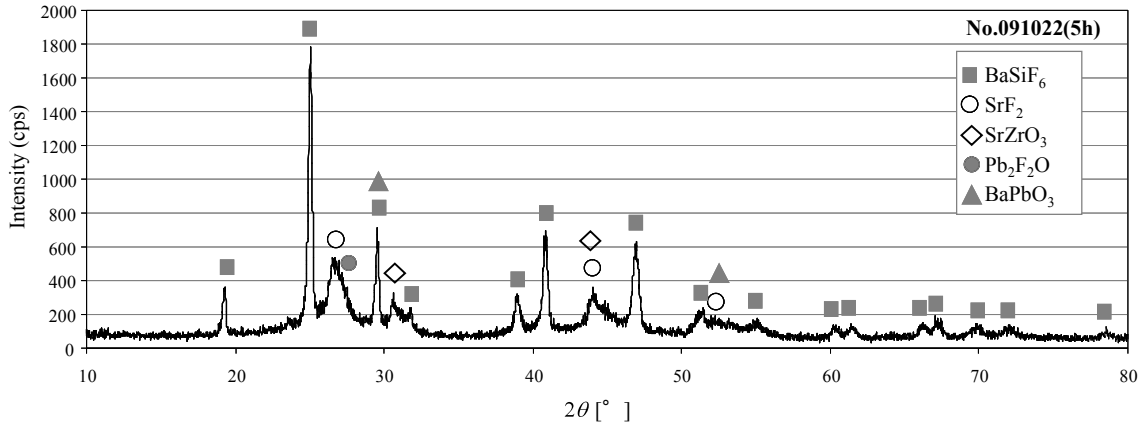


図 3-5 47mass%HF 溶液による溶解後の未溶解残渣の XRD 分析結果

表 3-3 47mass%HF 溶液による実験における未溶解残渣の WDS による化学組成分析結果 (mass%)

No.	Glass cullet g	Time	O	Si	F	Ca	Ba	Zr	Pb	Sr	Na	Al	K	Mg
090728	0.5	1, 3, 5h	0.16	1.51	44.67	2.03	24.72	2.88	20.51	4.52	-	-	-	-
090803		20h	0.26	1.30	34.04	3.96	13.24	3.55	38.89	4.75	-	-	-	-
091022	5	10min	1.24	4.53	34.73	2.84	18.63	2.48	20.92	10.61	0.44	2.37	0.36	0.84
		30min	1.35	4.32	34.43	3.23	18.01	2.49	21.03	10.41	0.54	2.75	0.30	1.14
		1h	1.32	4.00	33.74	3.34	17.72	2.96	22.15	10.20	0.49	2.63	0.24	1.20
		3h	1.31	3.72	33.33	3.31	18.43	2.71	21.72	10.42	0.57	2.79	0.23	1.45
		5h	1.28	4.24	33.44	3.27	17.90	2.64	21.94	10.59	0.57	2.57	0.21	1.36
090903	10	1h	2.08	1.45	39.23	2.69	15.39	2.12	18.69	10.76	3.03	3.54	0.92	-
		3h	1.51	1.28	39.16	3.00	15.58	2.04	18.81	9.90	2.09	3.51	2.98	-
		5h	1.41	1.19	37.49	2.75	16.35	2.59	20.08	11.07	2.25	3.59	1.08	-
090916		20h	2.43	6.49	35.65	2.47	13.09	1.51	16.22	9.13	4.80	2.84	4.21	1.15

3-2-2 固液比の影響

図 3-1～3-4 に、47mass%HF 溶液によるガラスカレット 0.5g ならびに 5g の溶液中各成分の濃度変化と溶液中への溶解率を示している。5g の場合でも、1h 以内でガラスの溶解は終了していると見られることから、さらに固液比を増して実験を行った。図 3-6 ならびに図 3-7 にガラスカレット 10g の実験 (No.090903, No.090916) の溶解時間に対する溶液中各成分の濃度変化と溶液中への溶解率を示している。

図より、ガラスカレット 10g では SiO_2 は全量溶解しないことがわかる。Si の溶解率は約 75% である。ガラスカレット組成より、各固液比での溶解実験で Si/F のモル比を求めると固液比 0.5g/100ml では 0.0017、5g/100ml では 0.017、10g/100ml では 0.034 となる。反応式(1)でガラス中の SiO_2 が HF 溶液により溶解すると考えれば、Si/F のモル比は 0.17 以下でなければ全量溶解しないこととなる。その他の成分もケイフッ化物として溶解するため F を消費する。本実験結果から、本実験に用いた CRT ガラスを完全に溶解させるためには固液比は 5g/100ml 以下であることがわかる。10g の実験で溶液中の Pb 濃度は 20h で約 200ppm であり、5g の実験とほとんど差はなく、やはり溶液中の Pb 濃度は残渣中に析出している $\text{Pb}_2\text{F}_2\text{O}$ ならびに BaPbO_3 の溶解度により溶液中の濃度が決まっていることがわかる。したがって、Pb を溶解した HF 溶液を電解採取の原料とする場合、Pb 濃度が重要と考えられるが、単純に固液比を増大させて Pb 濃度を増加させることは難しいことがわかる。次に図 3-6 のガラスカレット 10g での HF 溶液中への成分溶解率を見ると、Pb は 20h で約 2% であり非常に低いことがわかる。0.5g では約 25%、5g で約 3% と、固液比の増大に伴い Pb の溶解率は低下し、未溶解残渣中への残存率が増すことがわかる。

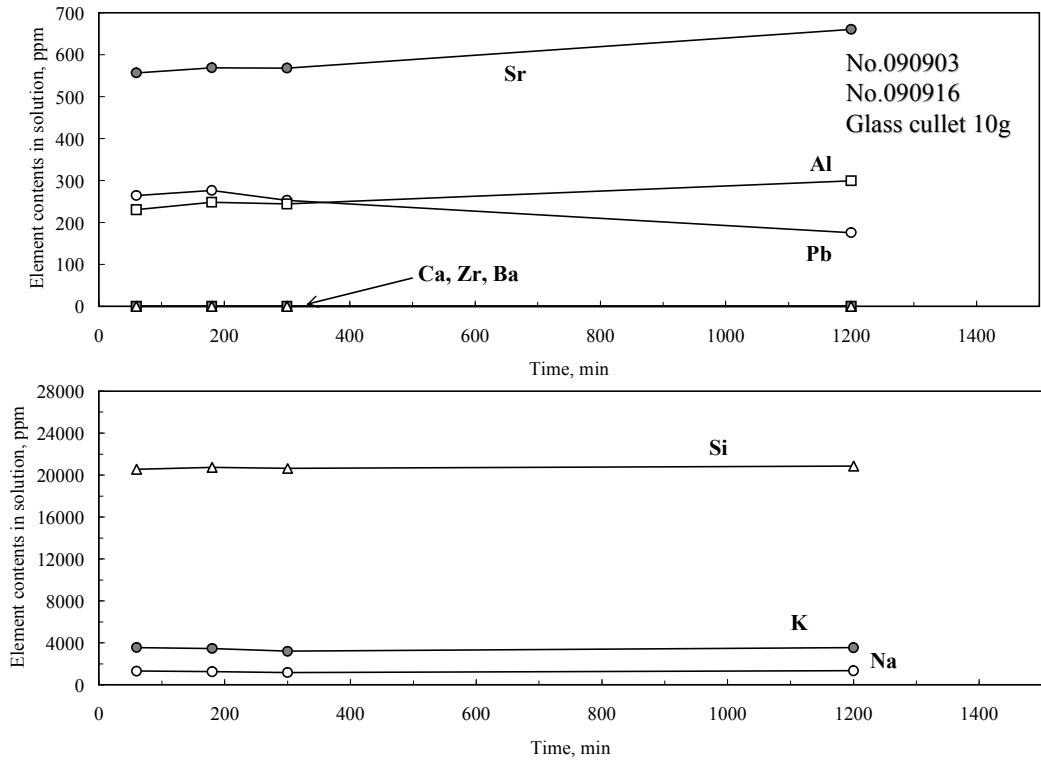


図 3-6 溶液中各成分の濃度変化の時間変化 (47mass%HF 溶液、ガラスカレット 10g)

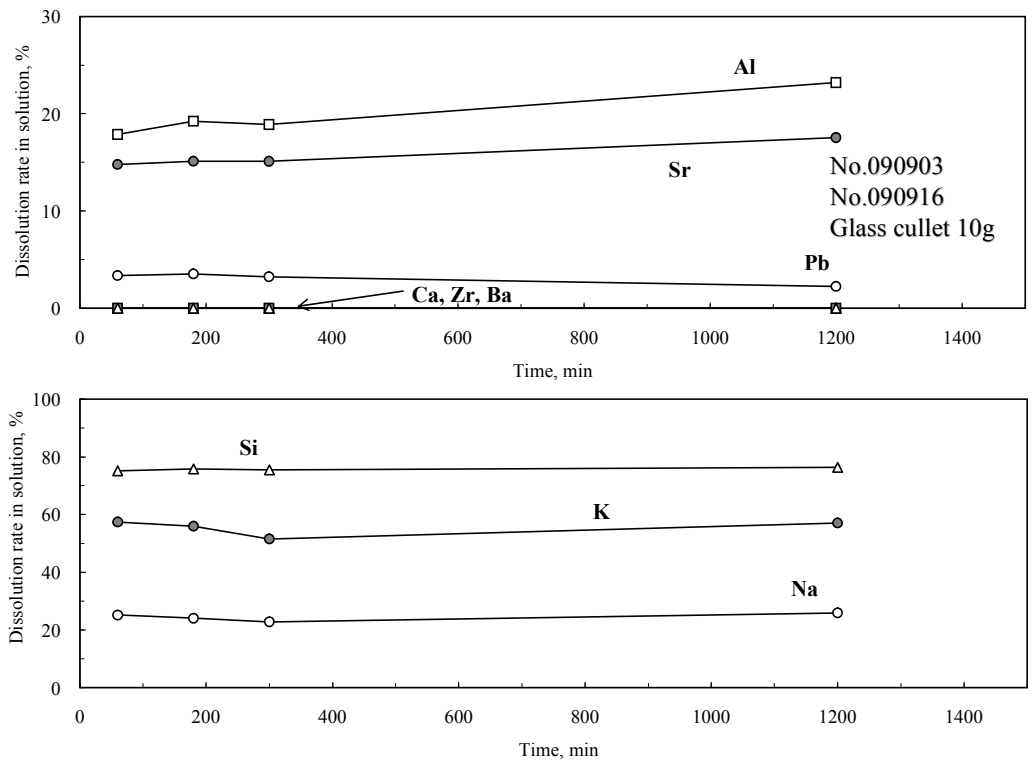


図 3-7 各成分の溶液中への溶解率の時間変化 (47mass%HF 溶液、ガラスカレット 10g)

図 3-8 に、10g ガラスカレット粉末を 47mass%HF 水溶液で溶解させた場合の未溶解残渣の XRD 分析結果をに示す。図 3-8 には代表としてガラスカレット 10g の実験 (No.090903) で溶解時間 5h の結果を示す。図より、5g の場合とピークプロファイルはほぼ同様であることがわかる。ただし、相対的に残渣中の Na 濃度が増えていることから Na_2SiF_6 のピークも確認される。また、Pb に関してはガラスカレット量が増えると、未溶解残渣中の Pb 濃度は低下することから、 $\text{Pb}_2\text{F}_2\text{O}$ と BaPbO_3 のピークは不明瞭になっている。

表 3-3 中には、ガラスカレット 10g の実験 (No.090903, No.090916) の 10min, 30min, 60min, 3h, 5h, 20h の未溶解残渣の化学組成の WDS 分析結果を示している。表を見てわかるように、ガラス成分である Si, Na, K はカレット量が増すと残渣中の濃度は増加している。一方で、Pb 濃度はカレット量が増すと低下する傾向にある。このように、47mass%HF 溶液の未溶解残渣を Pb 原料として考える場合、溶液中の Pb 濃度は析出物の飽和溶解度でほぼ決まっていると考えられるが、一方で固液比のコントロールは残渣中の Pb 濃度の制御に重要であることがわかる。

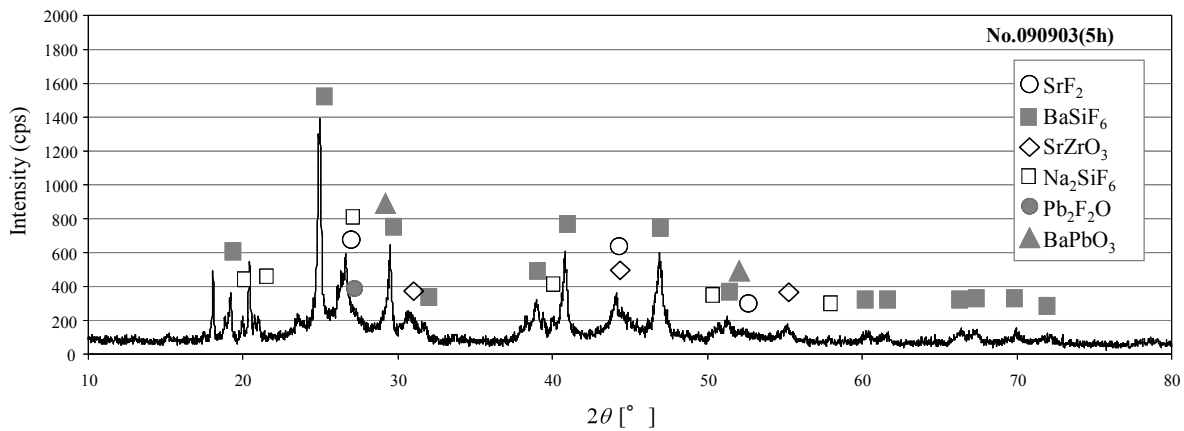


図 3-8 47mass%HF 溶液による溶解後の未溶解残渣の XRD 分析結果 (ガラスカレット 10g)

3-2-3 溶解温度の影響

溶解温度の影響を調査するために、47mass%HF 溶液を用いてガラスカレット 0.5g で 60°C の溶解実験 (No. 090819) を行った。図 3-9 ならびに図 3-10 にガラスカレット 0.5g で溶解温度 60°C の実験における溶解時間に対する溶液中各成分の濃度変化と溶液中への溶解率を示している。図 3-10 の Si、Na、K の HF 溶液への溶解率を見ると 1h でほぼ 100% となっている。Pb の HF 溶液中の濃度を見ると 60°C では 5h で約 100ppm となっており、図 3-1 に示した 30°C (5h) の場合と比較して低い。これは、一旦溶解した Pb が $\text{Pb}_2\text{F}_2\text{O}$ や BaPbO_3 として析出沈殿する速度が速くなっていることが考えられる。これより、60°C まで溶解温度を加温することにより若干ガラスの溶解ならびに Pb の沈殿への析出が促進されることがわかる。

60°C の溶解実験の未溶解残渣 (5h) の XRD 分析も行なったが、ピークプロファイルとしては 30°C の実験とほとんど変わりがなかった。

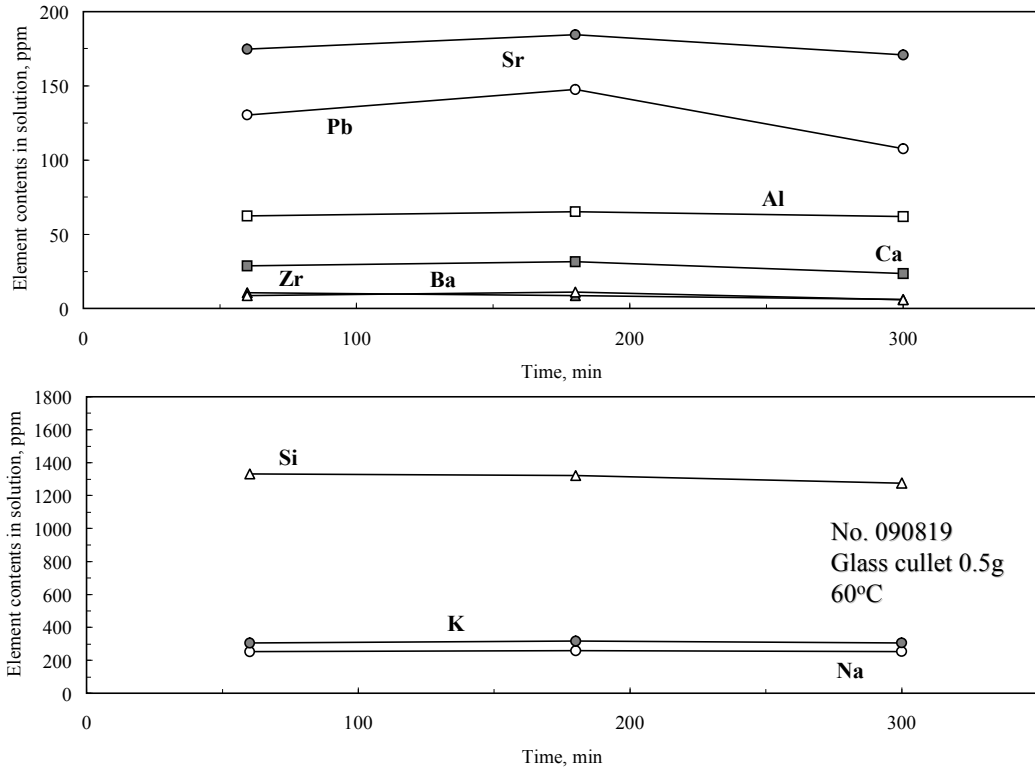


図 3-9 溶液中各成分の濃度変化の時間変化 (47mass%HF 溶液、60°C)

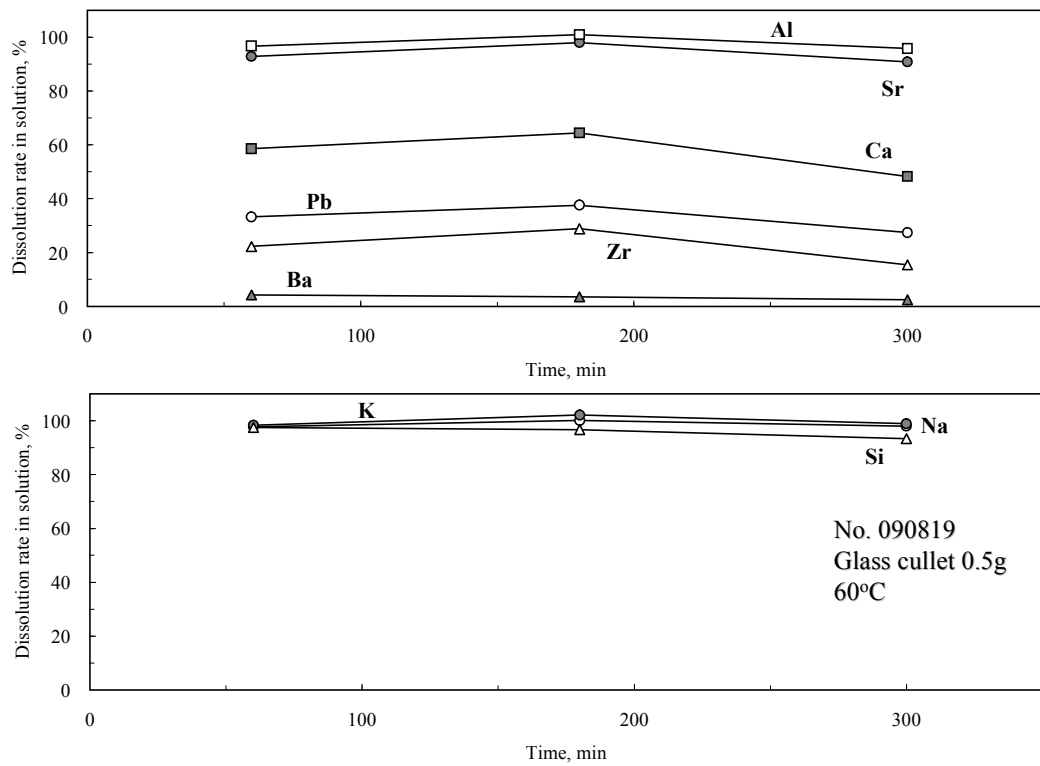
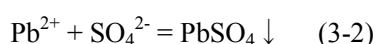


図 3-10 各成分の溶液中への溶解率の時間変化 (47mass%HF 溶液、60°C)

3-2-4 硫酸添加の影響

47mass%HF 溶液の溶解実験では一部の Pb は未溶解残渣中に析出して、溶液側と残渣側に分配されることがわかった。効率的に Pb を回収する場合、溶液側または残渣側どちらかに濃縮する必要があるが、残渣側に濃縮できれば鉛溶鉱炉の原料とすることが出来る。そこで、硫酸を 47mass%HF 溶液に添加し、Pb を硫酸塩として未溶解残渣中へ濃縮することを試みた。ガラスカレット 0.5g の実験では 1mol/l (No. 090826) および 5mol/l (No. 090910) の H₂SO₄ を 10vol% になるように添加して実験を行った。それぞれの H₂SO₄ 濃度は 0.1mol/l および 0.5mol/l となる。さらに、ガラスカレット 5g の場合も 5mol/l (No.091013) の H₂SO₄ を 10vol% になるように添加して実験を行った。それぞれの溶液中濃度の時間変化ならびに溶解率の変化を図 3-11 から図 3-16 に示す。また、図 3-17 に溶液中の各 H₂SO₄ 濃度に対して溶液中の Pb 濃度ならびに Pb の溶解率をプロットしている。溶解時間は 5h である。図 3-17 よりわかるように、H₂SO₄ 濃度とともに溶液中の Pb 濃度が低下していることがわかる。ガラスカレット 0.5g の実験では、H₂SO₄ 添加なしでは 120ppm であるが、0.1mol/l では 2ppm、0.5mol/l では検出限界以下まで低下しほぼ全量が未溶解残渣中に濃縮していることがわかる。また、ガラスカレット 5g の実験でも 0.5mol/l H₂SO₄ では Pb 濃度は検出限界以下まで低下し全量が未溶解残渣中に濃縮している。溶液中の Pb の硫酸塩としての析出は以下の反応によると考えられる。



ガラスカレット 0.5g の場合、全 Pb 量は 1.9×10^{-4} mol であるので、H₂SO₄ 濃度 0.1mol/l (溶液 100ml) の実験でも硫酸量としては十分と考えられたが、実際は溶液中に一部の Pb は溶解したままであった。0.5mol/l では全量が析出していることより、Pb を硫酸塩として全量析出するには十分な硫酸を添加することが必要なことがわかる。図 3-18 にガラスカレット 5g での H₂SO₄ 濃度 0.5mol/l 実験 (No.091013) の未溶解残渣の XRD 分析結果を示す。溶解時間は 5h である。ガラスカレット 0.5g の場合もピークプロファイルはほぼ同様である。図より硫酸鉛 (PbSO₄) の生成が確認され、ガラスから溶解した Pb が PbSO₄ として未溶解残渣中に析出していることがわかる。

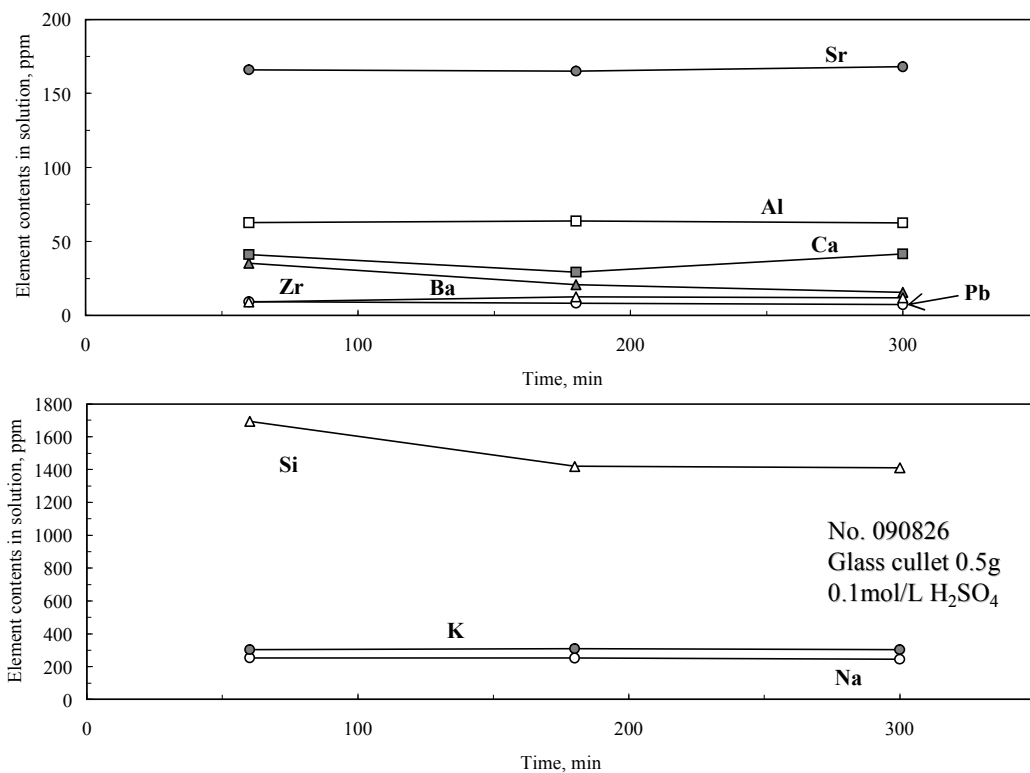


図 3-11 溶液中各成分の濃度変化の時間変化 (47mass%HF 溶液、0.1mol/LH₂SO₄)

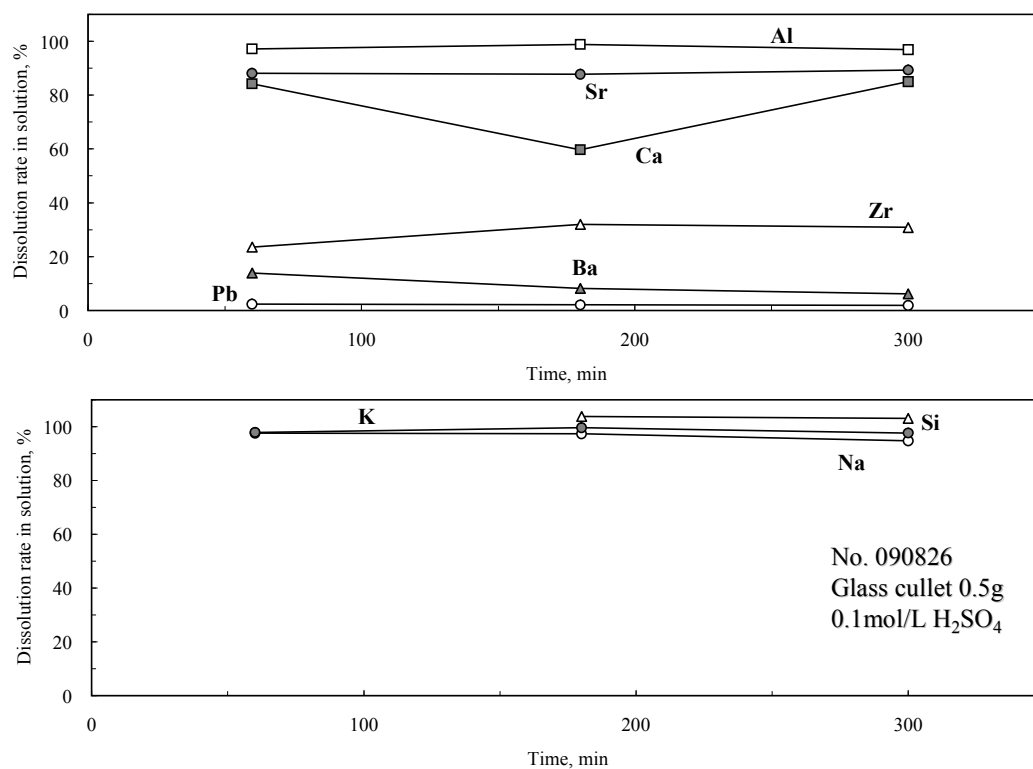


図 3-12 各成分の溶液中への溶解率の時間変化 (47mass%HF 溶液、0.1mol/LH₂SO₄)

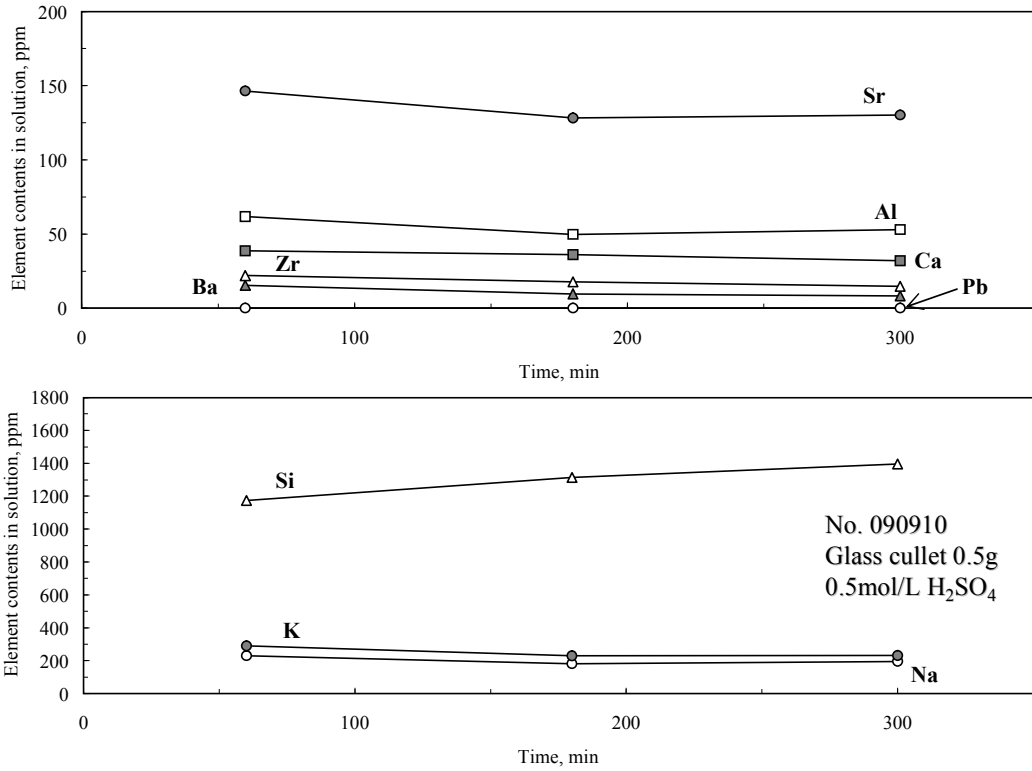


図 3-13 溶液中各成分の濃度変化の時間変化 (47mass%HF 溶液、0.5mol/LH₂SO₄)

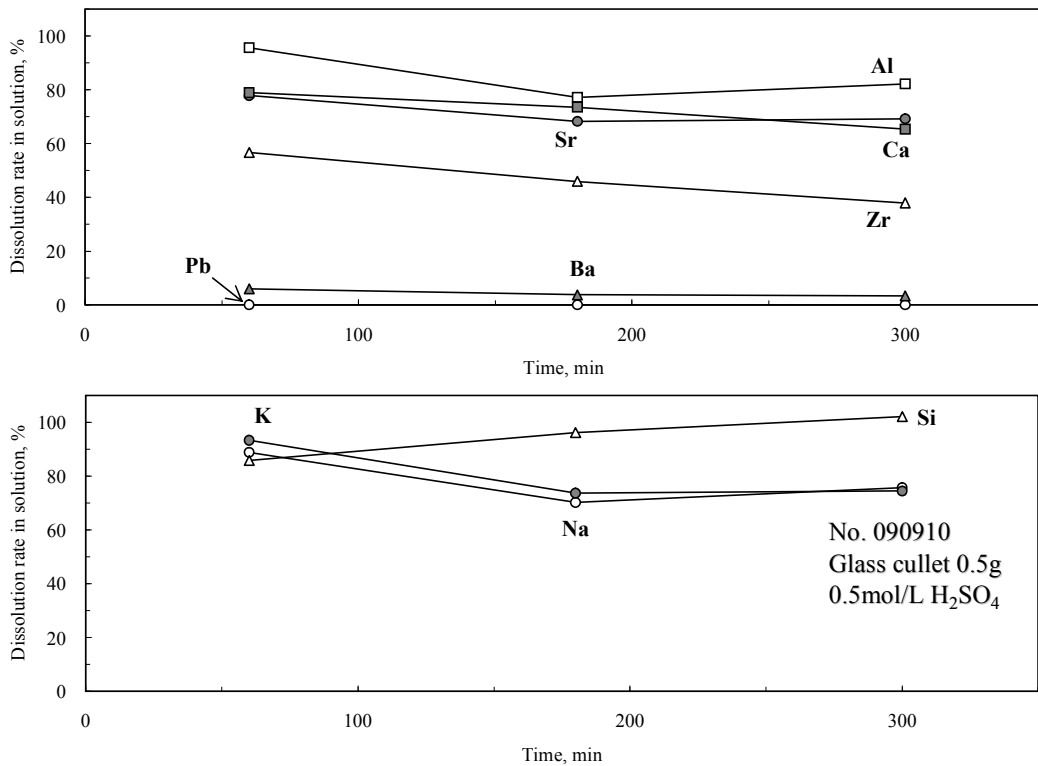


図 3-14 各成分の溶液中への溶解率の時間変化 (47mass%HF 溶液、0.5mol/LH₂SO₄)

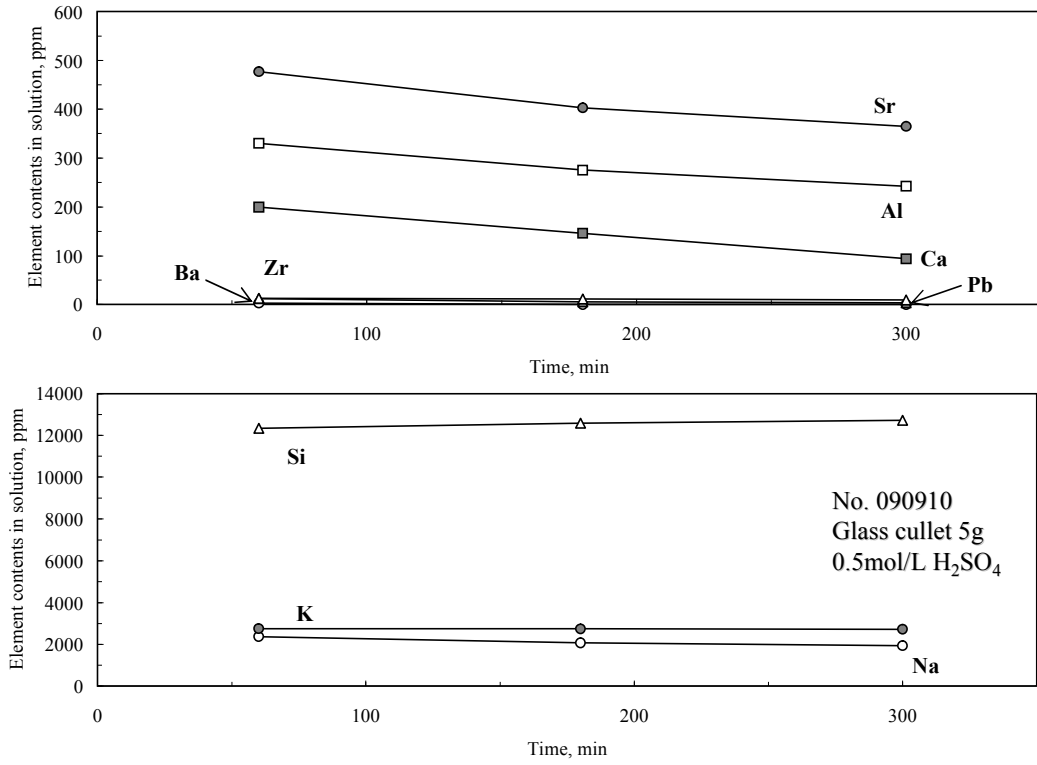


図 3-15 溶液中各成分の濃度変化の時間変化 (47mass%HF 溶液、0.5mol/LH₂SO₄)

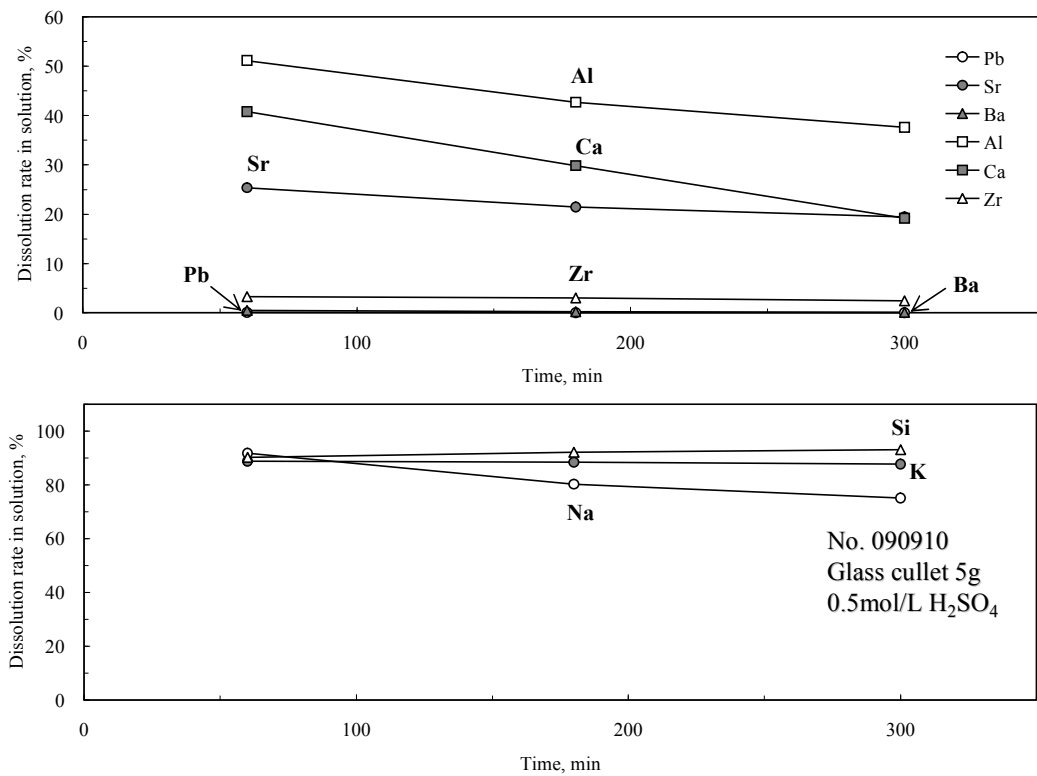


図 3-16 各成分の溶液中への溶解率の時間変化 (47mass%HF 溶液、0.5mol/LH₂SO₄)

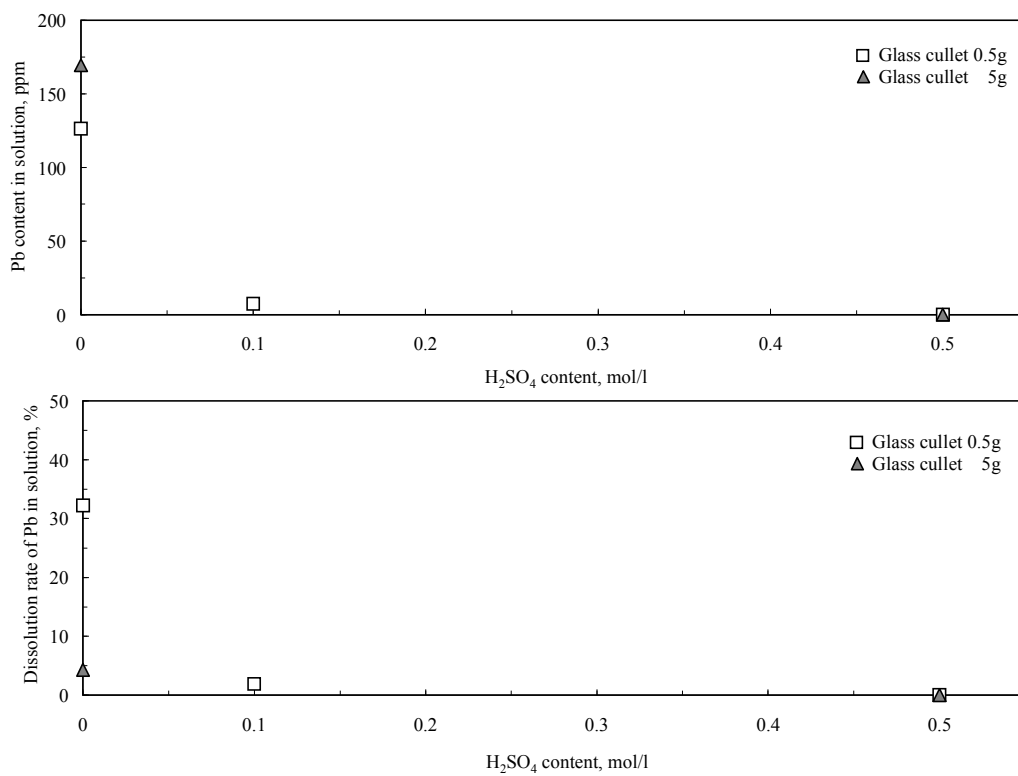


図 3-17 各成分の溶液中 Pb 濃度ならびに溶解率への硫酸濃度の影響 (47mass%HF 溶液)

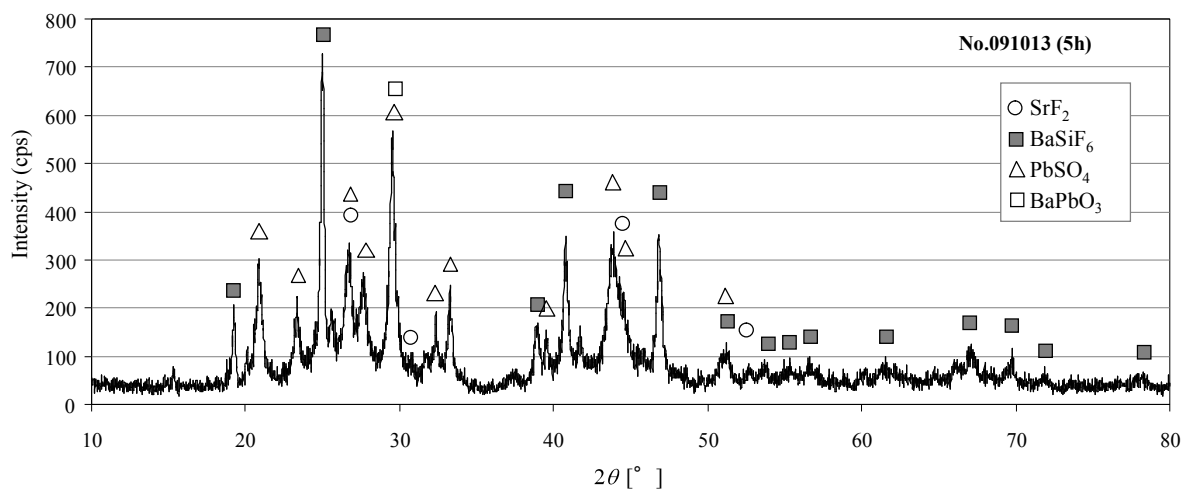


図 3-18 47mass%HF 溶液における未溶解残渣の XRD 分析結果 (0.5mol/lH₂SO₄)

表 3-4 に硫酸を添加した各実験での未溶解残渣の WDS による元素分析結果を示す。ガラスカレット 0.5g では Pb 濃度は約 30mass%、5g では約 20mass%となっている。硫酸塩が生成しているため残渣量が多く、Pb 濃度としては表 3 に示した硫酸を添加していない実験と変わらないが、Pb はほぼ全量未溶解残渣中に析出している。Si はそれぞれ、数 mass%と低濃度であり、HF 溶液中に分離できていることがわかる。フッ素がそれぞれ、10~30mass%含有されているが、既にフッ素を含有している鉛電解液滓を処理している鉛溶鋳炉の原料としては十分に利用可能と考えられる。

表 3-4 47mass%HF 溶液による実験における未溶解残渣の WDS による化学組成分析結果(mass%)

-硫酸添加実験-

No.	Glass cullet g	H ₂ SO ₄ mol/l	Time	O	S	Si	F	Ca	Ba	Zr	Pb	Sr	Na	Al	K	Mg
090826	0.5	0.1	1h	14.77	7.44	0.97	12.32	0.55	19.42	2.41	37.56	3.97	-	0.58	-	-
			3h	10.71	5.53	2.29	20.41	0.65	23.98	2.89	28.05	4.89	-	0.60	-	-
			5h	11.15	6.39	1.94	17.60	0.65	22.46	2.51	32.48	4.30	-	0.51	-	-
090910	0.5	0.5	1h	14.41	9.61	0.28	9.54	0.43	21.67	1.27	37.61	4.51	0.08	0.37	0.11	-
			3h	14.87	9.75	0.29	8.87	0.41	21.85	1.17	37.62	4.58	0.09	0.34	0.16	-
			5h	12.50	8.91	0.45	12.91	0.45	24.61	1.29	33.63	4.76	0.06	0.30	0.11	-
091013	5	0.5	1h	7.36	3.23	4.11	28.42	2.08	17.92	1.94	18.92	10.80	0.97	2.63	0.52	1.11
			3h	6.82	3.39	3.94	28.39	2.36	15.99	2.09	21.31	9.96	0.82	3.08	0.58	1.28
			5h	7.88	3.58	3.84	29.32	2.03	15.52	1.92	20.71	9.51	0.72	3.04	0.47	1.47

3-2-5 HF 溶液濃度の影響

上記のように高濃度 HF 溶液（47mass%）ではガラスカレット中の Pb の一部が析出して未溶解残渣へと分配される。溶解後に HF 溶液を鉛電解採取用の溶液として効率的に利用する場合、溶液中の Pb 濃度が高い方が望ましい。いままでの実験のように高濃度 HF 溶液では Pb の一部はフッ化物として析出することから、HF 溶液濃度を低下させて溶解実験を行い、Pb を全量溶液中に溶解することを試みた。実験は、ガラスカレット 5g で 10mass%HF 溶液 (No.091210)、5mass%HF 溶液 (No.091214) で実験を行った。図 3-19 から 3-22 にそれぞれの溶液中濃度の時間変化ならびに溶解率の変化を示す。図を見てわかるように高濃度 HF 溶液（47mass%）にくらべて溶解が終了するのに時間がかかることがわかる。図 3-19 と 3-20 に示した 10mass%HF では 6h 以降はほとんど

ど濃度変化は見られないが、図 3-21 と 3-22 の 5mass%HF では、6h 以降も溶解しつづけ 24h まで溶解濃度ならびに溶解率が増加している。Pb の溶解率をみると、10mass%HF の場合は 24h で 69% (溶液中濃度 2750ppm)なのに対し、5mass%HF では全量が溶解している。またその濃度は 4500ppm である。5mass%HF の場合は Pb がフッ化物として析出沈殿せずに溶解したと考えられる。一方で Ba は 5mass%HF の場合も溶液中に溶解せずに未溶解残渣に析出し、Pb と分離されていることがわかる。これより、低濃度 HF 溶液 (5mass%) でガラスカレットを溶解することにより Pb 全量を溶液中に溶解できることがわかる。この溶液を鉛製錬の鉛電解精製も電解液に供与すれば最終的に Pb の回収が行なえると考えられる。また、一部はこの溶液を原料として電解採取により Pb 金属を回収できる可能性がある。

図 3-23 と図 3-24 に 10mass%HF 溶液 (No.091210) ならびに 5mass%HF 溶液 (No.091214) それぞれの未溶解残渣の XRD 分析結果を示す。溶解時間は 24h である。両者ともにフルオロケイ酸バリウム (BaSiF_6) とフルオロケイ酸カリウム (K_2SiF_6) のピークが確認される。10mass%HF では K_2SiF_6 のピークが明確であり、一方で 5mass%HF では BaSiF_6 のピークの方が明確である。Ba は低 HF 溶液でも顕著にフルオロケイ酸塩として析出することがわかる。

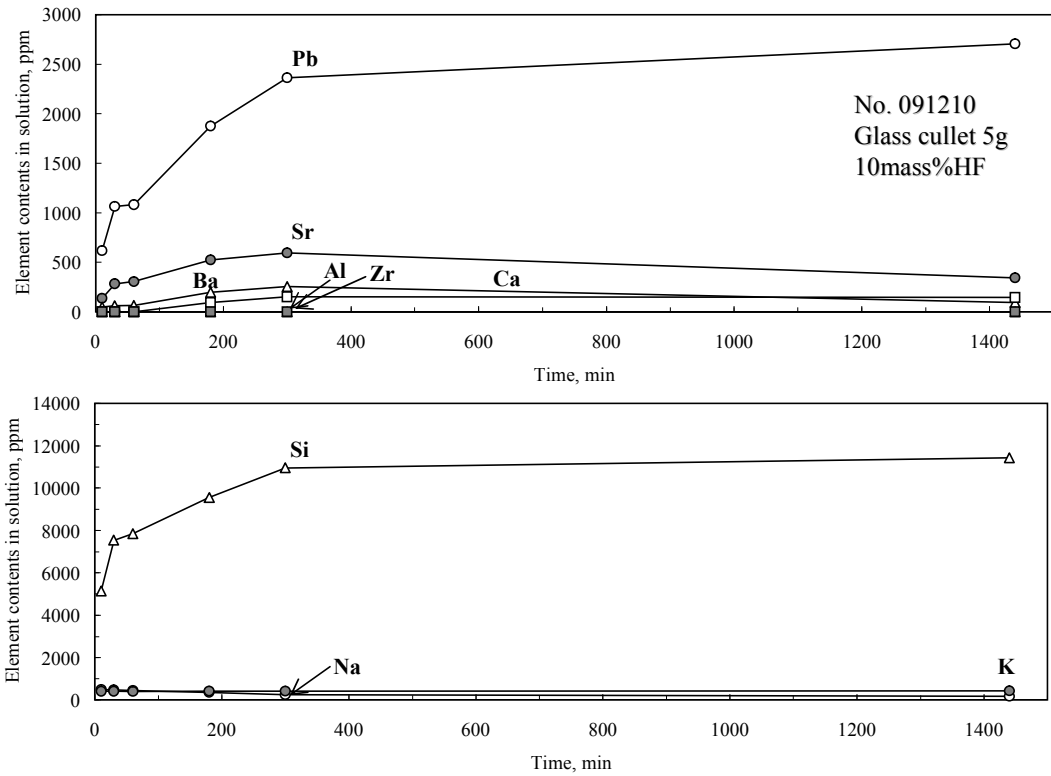


図 3-19 溶液中各成分の濃度変化の時間変化 (10mass%HF)

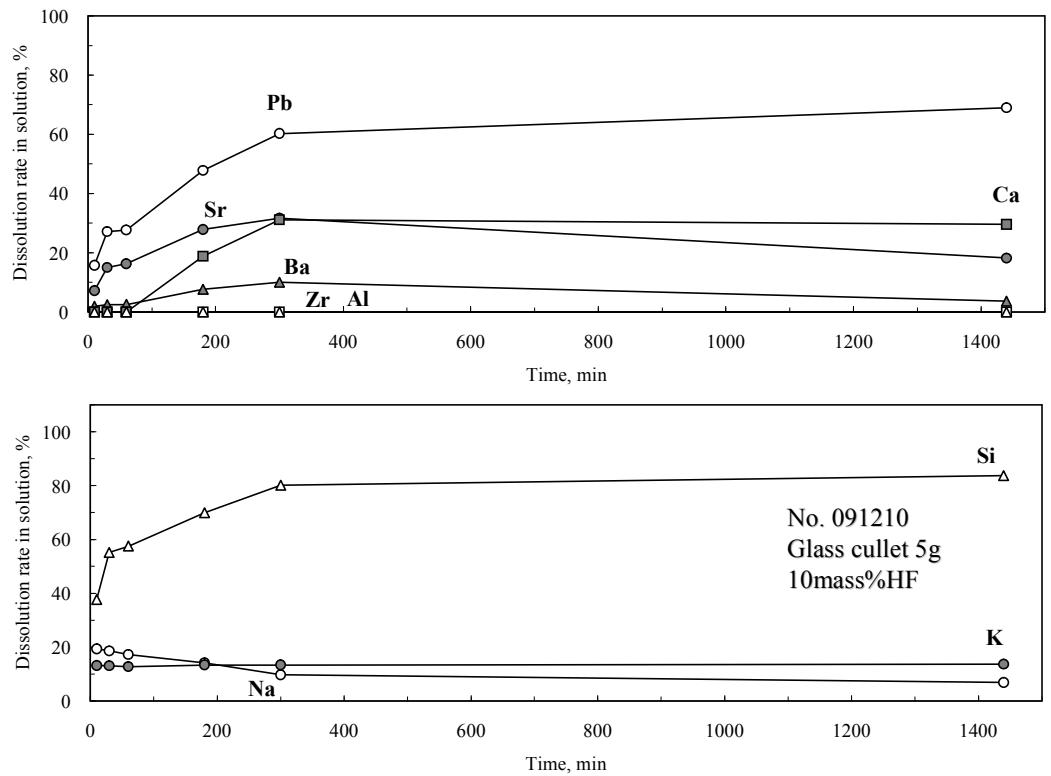


図 3-20 各成分の溶液中への溶解率の時間変化 (10mass%HF)

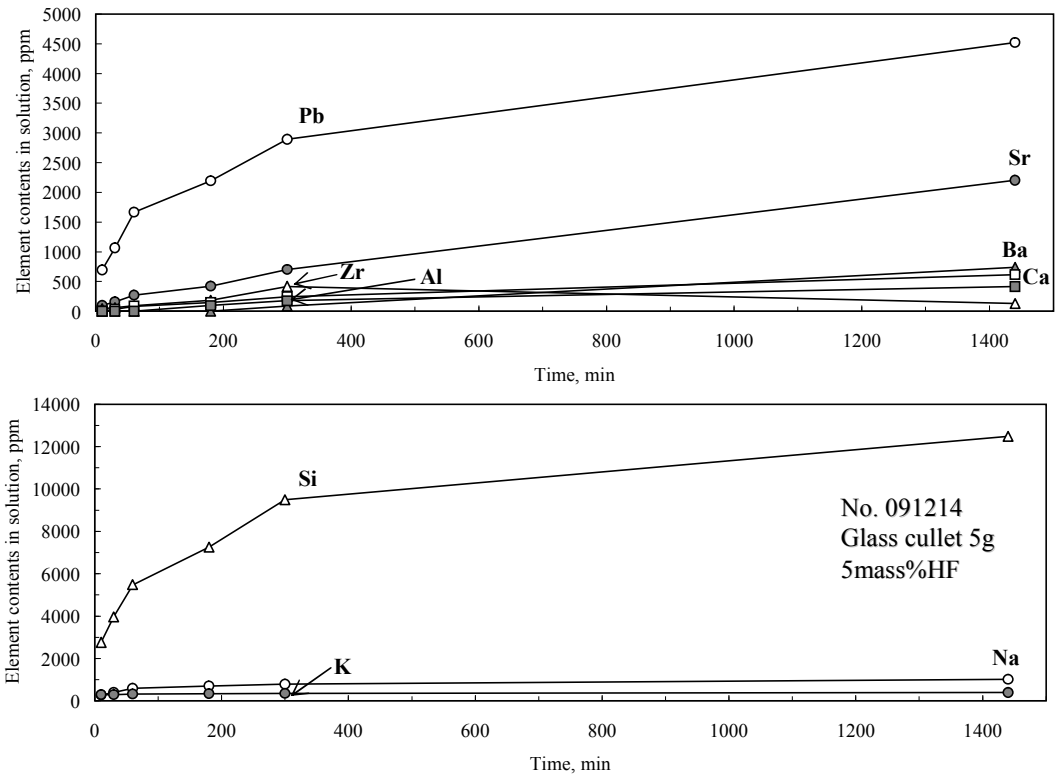


図 3-21 溶液中各成分の濃度変化の時間変化 (5mass%HF)

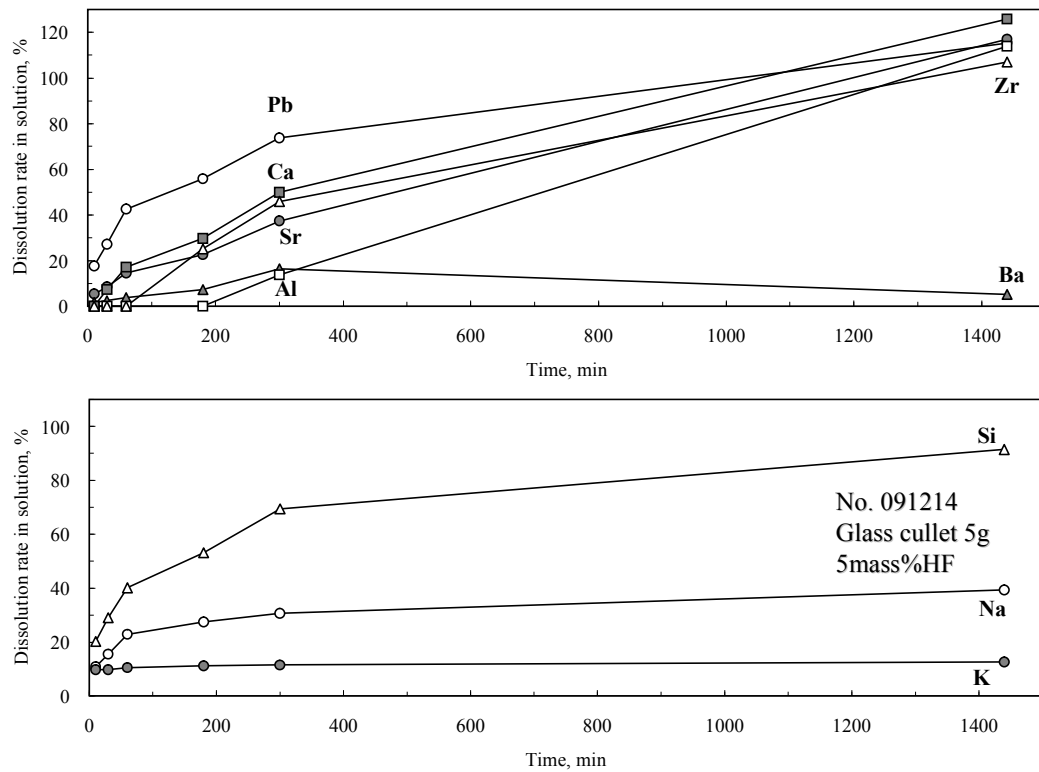


図 3-22 各成分の溶液中への溶解率の時間変化 (5mass%HF)

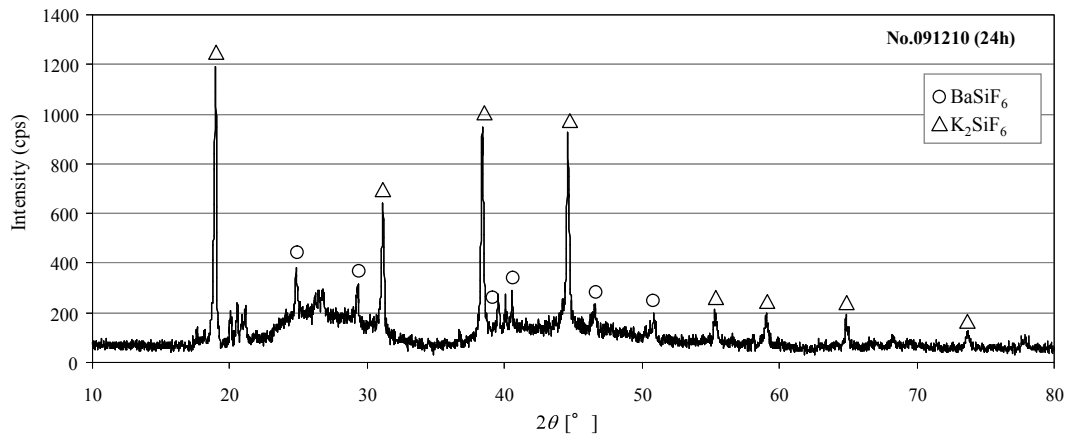


図 3-23 10mass%HF 溶液による溶解後の未溶解残渣の XRD 分析結果 (24h)

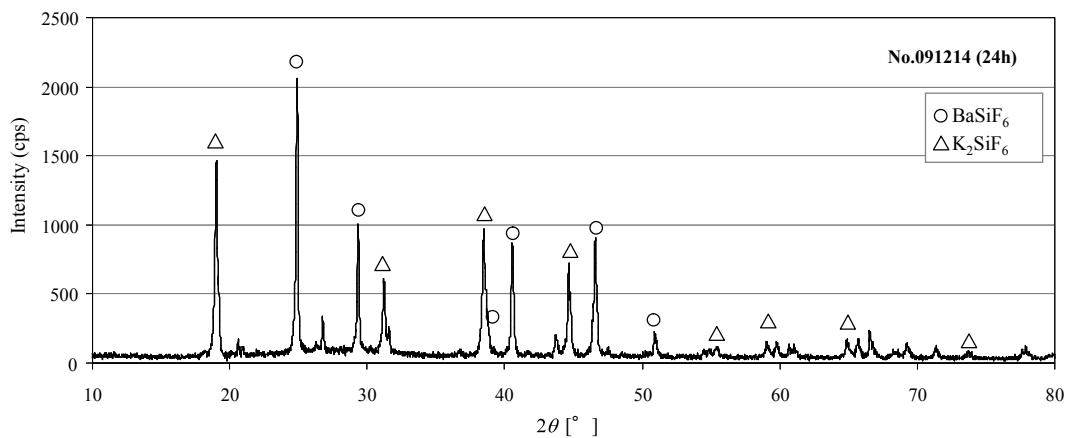
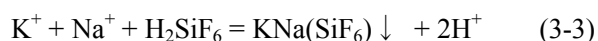


図 3-24 5mass%HF 溶液による溶解後の未溶解残渣の XRD 分析結果 (24h)

3-2-6 HF 溶液の低温乾燥

上記の実験結果のように高濃度 HF 溶液（46~48mass%）の溶解では、Pb がフッ化物等で一部析出し、全量を溶液中に溶解させることができない。そのため、所定量の硫酸を添加することにより Pb 全量を未溶解残渣側へ析出回収することは可能である。その場合、Si のほとんどが溶液中に溶解している。シリカ（SiO₂）は銅製錬や鉛製錬でのフラックスとして使用されることから HF 溶液中から粉末として析出回収できれば有効である。そこでまずは、ガラス溶解後の HF 溶液を 100℃以下で低温乾燥させて、その際の析出残渣の回収を行い、ごく単純な乾燥法でのシリカ分の回収の可能性を検討した。

実験 No.091022 の 5h の溶解液を乾燥に用いた。乾燥実験は溶液 25ml（29.12g）をテフロン製ビーカーに入れホットプレートで 100℃に加温しながら 6h 保持した。溶液中の Si、Na、K の濃度はそれぞれ、11700ppm、2295ppm、2796ppm である。仮にそれぞれが、SiO₂、Na₂O、K₂O として析出するとすれば、溶液 25ml では、それぞれ、625.7mg、77.3mg、84.2mg と計算される。したがって、これらの成分の揮発が無く酸化物として析出するとすれば上記の合計（1483mg）以上の析出物量となるはずである。しかし、乾燥後に回収された析出残渣の量は 480mg であり、相当に少ないことがわかる。高濃度 HF 溶液であることから大部分がフッ化物として析出または揮発しているものと考えられる。図 3-25 に乾燥後の析出残渣の XRD 分析結果を示す。XRD よりアルカリケイフッ化物（KNa(SiF₆））が析出していることがわかる。以下の反応で析出したと考えられる。



溶液中の Si 全量が KNa(SiF₆)として析出するとすれば、25ml 溶液ではその析出量は 2126mg となる。しかし、実際の析出残渣の量は 480mg であり、大半の Si が以下の反応で SiF₄として揮発していると予想される。



そこで次に析出残渣の元素分析を WDS を用いて行なった。結果を表 3-5 に示す。表は、mass%と

ともに mol%も示している。KNa(SiF₆)の場合、モル比は K:Na:Si:F=1:1:1:6 となるが、分析結果を見ると、K:Na:Si:F=1.4:1.5:1:5 となっている。K ならびに Na の割合が大きく、それらの一部が単独のフルオロケイ酸など他のフッ化物や酸化物の形態で析出しているためと考えられる。析出残渣の量は 480mg であるので、表 3-5 の結果より析出した Si の量は 54.6mg となる。溶液中に含有していた Si が 625.7mg なので、571mg は SiF₄として揮発したと考えられる。一方で、Na ならびに K の析出残渣中の量は 67.7mg、105.8mg となっており、誤差はあるがほぼ溶液中の全量が析出しているものと考えられる。以上のように単純な乾燥では溶解後の HF 溶液からは KNa(SiF₆)が回収される。また、大半の Si が SiF₄として揮発する。それぞれ回収できれば化学工業原料として有効に再利用することも考えられる。

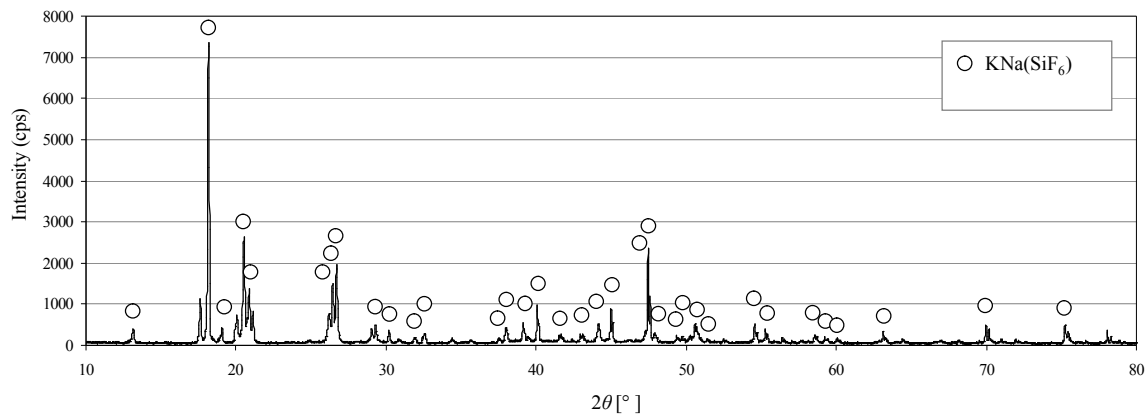


図 3-25 溶解後溶液 (No.091022, 5h) 乾燥後の析出残渣の XRD 分析結果

表 3-5 溶解後溶液 (No.091022, 5h) 乾燥後の析出残渣の WDS による化学組成分析結果

(上 mass%, 下 mol%)

No.	Glass culet g	Time	O	Si	F	Ca	Ba	Zr	Pb	Sr	Na	Al	K	Mg
091022	5	5h	5.65	11.38	40.50	-	-	-	-	0.90	15.24	0.90	23.85	-
			8.31	10.32	50.12	-	-	-	-	0.24	15.59	0.78	14.35	-

3-2-7 アルカリ添加によるアルカリケイフッ化物回収の検討

上記実験結果で示したように、本実験に用いた CRT ガラスカレット (5g) 中の Pb は 5mass%HF 溶液 100ml を用いた場合、フッ化物等で析出沈殿せずにはほぼ全量が溶液中に溶解することが確認された。また、HF 溶液中に溶解した Pb は H₂SO₄ 溶液の添加で効率良く硫酸鉛として析出沈殿することも実験により示された。そこで、CRT ガラス中の鉛を硫酸鉛として回収する一連のフローに関する実験 (No.100118) を行った。硫酸鉛として回収できれば、廃鉛バッテリーの巣鉛やその不純物である酸化鉛や硫酸鉛を原料としている鉛熔鋳炉用の原料として受け入れやすいと考えられる。また、HF 溶液中に溶解した Si の回収に関しては、前節では低温乾燥により行ったが、より迅速な方法としてはアルカリ添加によりアルカリケイフッ化物を析出沈殿させることが考えられることから、今回は硫酸鉛回収後の溶液に NaOH 溶液の添加することにより HF 溶液からのアルカリフルオロケイ酸の回収を行った。

実験は、まず CRT ガラスカレット 5g を 5mass%HF 溶液で溶解し、そのろ液に 5mol/lH₂SO₄ を添加して硫酸鉛の回収を行った。硫酸鉛を回収したろ液に 5mol/lNaOH 溶液を添加してアルカリフルオロケイ酸を回収した。詳細な実験条件を表 3-6 に示している。

表 3-6 Pb ならびにアルカリケイフッ化物回収フローの実験条件

Dissolution condition
CRT glass cullet: 5g, 5mass%HF solution: 100ml, Temp: 30°C, Dissolution time: 24h
After filtration
Filtrate (A): 91.2ml, Residue(A): 2.47g
PbSO ₄ recover condition
Filtrate (A): 81.3ml, 5mol/lH ₂ SO ₄ solution: 81.3ml, Temp:30°C, Reaction time: 1h
After filtration
Filtrate (B): 86.9ml, Residue(B): 0.42g
KNa(SiF ₆) recover condition
Filtrate (B): 50ml, 5mol/lNaOHsolution: 10ml, Temp:30°C, Reaction time: 30min
After filtration
Filtrate (C): 55.2ml, Residue(C): 2.46g

詳しい分析結果は Appendix の実験結果 (No.100118) に示しているが、Pb の溶解ならびに析出挙動を見ると、はじめの 5mass%HF 溶液による溶解での Pb の溶解率は約 76.8%であった。同様の溶解条件の No.0911214 では Pb は全量溶出していたことから、CRT ガラスの溶解挙動にはわずかな攪拌状態等の変化でばらつきが生じると考えられる。その後、ろ液への H₂SO₄ 添加により硫酸鉛を析出した後のろ液を分析すると Pb の濃度は分析下限値以下であった。HF 溶解後のろ液中の Pb 全量が硫酸鉛として析出沈殿していることがわかる。硫酸鉛を回収した後のろ液中には Si が溶解しており、Si 濃度は 8267ppm、ガラス中の Si に対してその溶解率は 52.5%である。ろ液に NaOH 溶液を添加するとアルカリケイフッ化物が析出し、Si 濃度は 95ppm まで低下しており、硫酸鉛を回収したろ液からの Si の析出回収率は 99.3%である。

図 3-26、3-27、3-28 に No.100118 における HF 溶液による溶解後の残渣、そのろ液に H₂SO₄ 溶液にを添加して鉛を回収した沈殿、そのろ液に NaOH 溶液を添加して Si を回収した沈殿の XRD 分析結果を示す。図 3-26 の 5mass%HF 溶液による溶解後の残渣の XRD 分析結果を見ると、主に K₂SiF₆ と BaSiF₆ のピークが確認される。次に、図 3-27 の H₂SO₄ 溶液添加による Pb 回収沈殿の XRD 分析結果を見ると PbSO₄ の明確なピークが確認され、Pb が沈殿回収されていることがわかる。図 3-28 の NaOH 溶液添加による Si の回収沈殿を見ると、Na₂SiF₆ の明確なピークが確認されており、添加した NaOH とケイフッ酸が反応することによりアルカリケイフッ化物が析出回収されていることがわかる。

次に、それぞれの回収残渣の化学組成を WDS により分析した。分析結果を表 3-7 に示す。WDS 分析結果を見ると、5mass%HF 溶液による溶解後の残渣は、XRD 分析結果からもわかるように Ba ならびに K のケイフッ化物であるが、未溶解の Pb が約 5mass%、Si が約 4mass%含有されている。H₂SO₄ 溶液添加による Pb 回収沈殿の組成を見ると、Pb の含有量は約 50mass%であり、CRT ガラスレットの組成から約 6 倍 Pb が濃縮された状態となっている。不純物としては、Ba ならびに Sr がそれぞれ約 6mass%含有されている。それらの化学形態も硫酸塩と推定される。NaOH 溶液を添加して Si を回収した沈殿の組成を見ると、XRD 分析では Na₂SiF₆ のピークのみが確認されたが、WDS による化学組成を見ると O が約 4.5mass%含有されており、Na の割合が Na₂SiF₆ の化学量論組成よりも多いことがわかる。一部は Na の酸フッ化物の形態で析出沈殿している可能性がある。

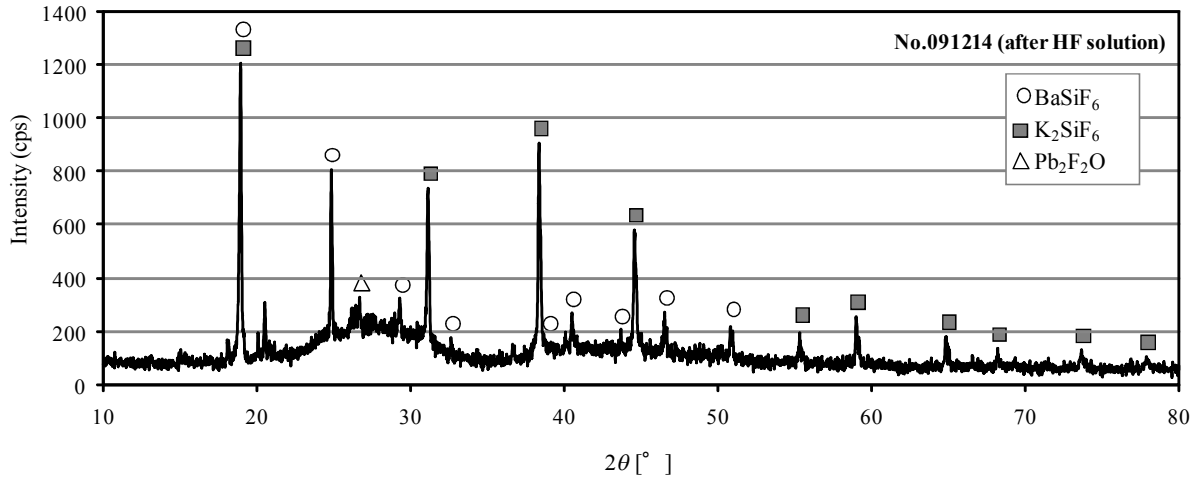


図 3-26 5mass%HF 溶液による溶解後の残渣 (No.100118) の XRD 分析結果

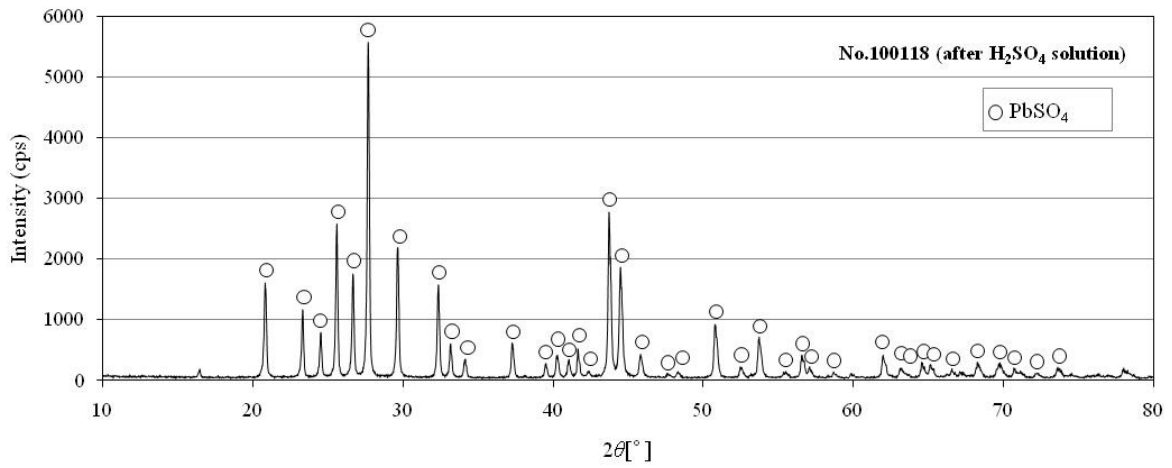


図 3-27 H₂SO₄ 溶液添加による硫酸鉛沈殿 (No.100118) の XRD 分析結果

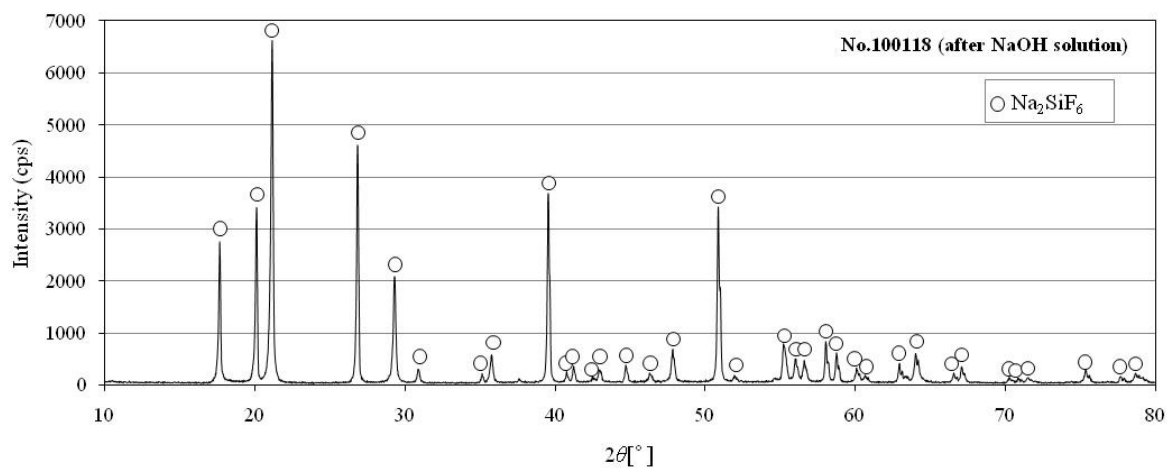


図 3-28 NaOH 溶液添加によるアルカリケイフッ化物沈殿 (No.100118) の XRD 分析結果

表 3-7 各残渣 (No.100118) の WDS による化学組成分析結果 (上 mass%, 下 mol%)

No.	Residue	O	Si	F	Ca	Ba	Zr	Pb	Sr	Na	Al	K	Mg	
100118	HF solution	2.62	3.87	38.31	2.13	14.33	-	4.96	12.54	1.07	5.75	14.44	-	
		5.03	4.18	61.68	1.65	3.24	-	0.75	4.42	1.40	6.59	11.08	-	
	H ₂ SO ₄ addition	23.65	0.03	0.55	0.14	6.11	-	51.14	5.68	0.10	0.04	0.48	-	
		65.26	0.04	1.28	0.15	1.98	-	10.92	2.87	0.19	0.06	0.54	-	
	NaOH addition	4.46	9.31	48.15	-	-	-	-	-	-	38.09	-	-	-
		5.80	6.90	52.78	-	-	-	-	-	-	34.51	-	-	-

以上の結果から、HF 溶液中に溶解した Pb は硫酸鉛 (PbSO_4) として、ケイフッ酸 (H_2SiF_6) はアルカリフルオロケイ酸 (Na_2SiF_6) として沈殿回収できる可能性が示されたので、CRT ガラスの HF 溶液による溶解から、硫酸鉛とアルカリフルオロケイ酸の沈殿回収を、ろ過処理により連続的に行った。

実験ではまず、CRT ガラス粉末 0.5g を 200ml テフロンビーカーに入れ、徐々に HF 溶液 (5mass%)100ml を加えた後、テフロン製時計皿で覆った。マグネットホットスターラーで 30°C に保持しながら、500rpm で攪拌した。その後、30~42 時間保持し、CRT ガラスを溶解したケイフッ酸溶液を作製した。硫酸添加による硫酸鉛と水酸化ナトリウム添加によるアルカリフルオロケイ酸の沈殿回収では、上記のガラス溶解溶液をろ過し、そのろ液に 5mol/l の H_2SO_4 溶液を 10vol% になるように添加して 1 時間 30°C で攪拌保持した。さらにその溶液をろ過して硫酸鉛を回収し、ろ液に 5mol/l の NaOH 溶液を 10vol% になるように添加して 30 分間 30°C で攪拌保持し、アルカリフルオロ珪酸を沈殿回収した。

続いて、今までの CRT ガラスの溶解実験では、得られるケイフッ酸溶液中の Pb 濃度は高くても 4500ppm であった。これは、 SiO_2 に対して過剰な HF がある場合は一部の Pb がフッ化物として沈殿するため溶解する Pb 量は CRT ガラスの PbO と SiO_2 の比率で決まってしまうためである。そこで、本年度は一旦作製した CRT ガラス溶解のケイフッ酸溶液を蒸発濃縮して Pb 濃度の増大を試みた。ガラス溶解溶液の蒸発濃縮実験では、上記の CRT ガラスを溶解したケイフッ酸溶液をろ過し、そのろ液 50ml を 80°C で一定時間保持することにより溶液の濃縮を行った。濃縮後の溶液の沈殿物はろ過し、ろ液中の成分分析を行った。

図 3-29 に処理フローの詳細と表 3-8 にそれぞれの作製溶液の ICP による分析結果を示している。NaOH 添加後のろ液は少量のため ICP で濃度分析を行うことができなかったが、後述するようにアルカリフルオロケイ酸の析出量から Si の沈殿率を見積もることができた。5mass%HF 溶液 (100ml) にガラス 5g を溶解 (24h) した後のろ液に、5mol/L H_2SO_4 を 10vol% 添加することにより Pb 全量が硫酸鉛として析出沈殿した。硫酸鉛を回収した後のろ液には Si が溶解しており、ろ液に 5mol/LNaOH 溶液を 10vol% 添加するとアルカリケイフルオロケイ酸が析出した。Si のろ液からの析出回収率は 99.3% であった。表 3 に各ろ過操作におけるろ残渣の WDS 分析結果を示している。また、図 3-304 には H_2SO_4 溶液添加による Pb 回収沈殿の XRD 分析結果、図 3-31 には NaOH

溶液添加による Si 回収沈殿の XRD 分析結果を示しているが、それぞれ、 PbSO_4 ならびに Na_2SiF_6 の明確なピークが確認されており、それぞれの析出反応が進行したことがわかる。なお、上記の 5mass%HF 溶液 (100ml) にガラス 5g を溶解 (24h) した場合の Pb 溶解率は 76.8%と全量溶解ではなかったが、同様の条件で 30h 溶解した場合は Pb 溶解率が 100%となり Pb は全量溶解した。その溶解液を使用した、 H_2SO_4 による PbSO_4 の沈殿回収、NaOH による Na_2SiF_6 の沈殿回収の結果は同じであった。

回収された PbSO_4 に関しては、鉛溶鉱炉の原料として Pb 回収に利用することができる。また、アルカリフルオロケイ酸 (Na_2SiF_6) は化学原料として、磁器の上薬用乳白ガラスの製造や、フッ化ナトリウムの原料、ホウロウ製品、ゴム着色剤、防腐剤、医薬、農薬などに用いることができる。

Sample	Volume, ml	Weight, g	Condition: 5.0mass%Slurry solution			
CRT glass	2	5	30°C, 500rpm			
5mass%HF	100	105.45	Time, 24h			
Slurry	102	110.45				
Time	Volume, ml	Weight, g	Filteration	Filterate, ml	g	Residue, g
24h	98.0	107.03	→	91.2	97.58	2.47
				ICP		
				↓	→	10ml sampling
H₂SO₄ addition						
				Volume, ml	Weight, g	
				81.3	-	Condition: 5mol/H ₂ SO ₄ (10vol% addition)
				8.1	-	30°C, 500rpm
						Time, 1h
				Total	89.43	95.88
Time	Volume, ml	Weight, g	Filteration	Filterate, ml	g	Residue, g
1h	89.0	95.62	→	86.9	92.70	0.42
				ICP		XRD, EDX
				↓		
NaOH addition						
				Volume, ml	Weight, g	
				50.0	53.54	Condition: 5mol/NaOH (10vol% addition)
				10.0	-	30°C, 500rpm
						Time, 30min
				Total	65.60	
Time	Volume, ml	Weight, g	Filteration	Filterate, ml	g	Residue, g
30min	61.0	65.36	→	55.2	58.04	2.46

図 3-29 CRT ガラスの HF 溶液からの硫酸鉛とアルカリフルオロケイ酸の沈殿回収フロー

表 3-8 HF 溶液による CRT ガラス溶解液ならびに H₂SO₄ 添加後のろ液の ICP 分析結果

Glass cullet:5.0g, 5mass%HF:100ml, Temp.:30°C, Time: 24h

Contents in filtrate

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	3011	525	364	54	243	131	1309	371	9270
Dissolution rate, %	76.8	27.9	14.3	8.4	49.7	33.6	50.6	11.9	67.8

Filtrate solution:81.3ml, 5mol/LH₂SO₄:8.1ml Temp.:30°C, Time: 1h

Contents in filtrate

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	ND	151	ND	45	199	104	1231	308	8267
Dissolution rate, %	-	7.0	-	6.0	35.3	23.3	41.3	8.6	52.5

Filtrate solution:50.0ml, 5mol/LNaOH:10.0ml Temp.:30°C, Time: 30min

Contents in filtrate

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	ND	101	ND	ND	135	58	10149	372	95
Dissolution rate, %	-	42.3	-	-	43.2	35.6	-	76.8	0.7

表 3-9 各処理工程残渣の WDS 分析結果 (mass%)

after dissolution of CRT glass

O	2.913
Si	3.050
F	23.096
K	12.099
Ba	14.029
Na	0.857
Sr	12.023
Pb	4.670
Al	5.436
Ca	2.003
Total	80.175

PbSO₄ precipitation

O	21.044
Si	0.021
F	0.490
K	0.427
Ba	5.473
Na	0.086
Sr	5.073
Pb	45.609
Al	0.034
Ca	0.121
S	10.800
Total	89.180

Na₂SiF₆ precipitation

O	4.093
F	44.473
Si	8.582
Na	35.305
Total	92.453

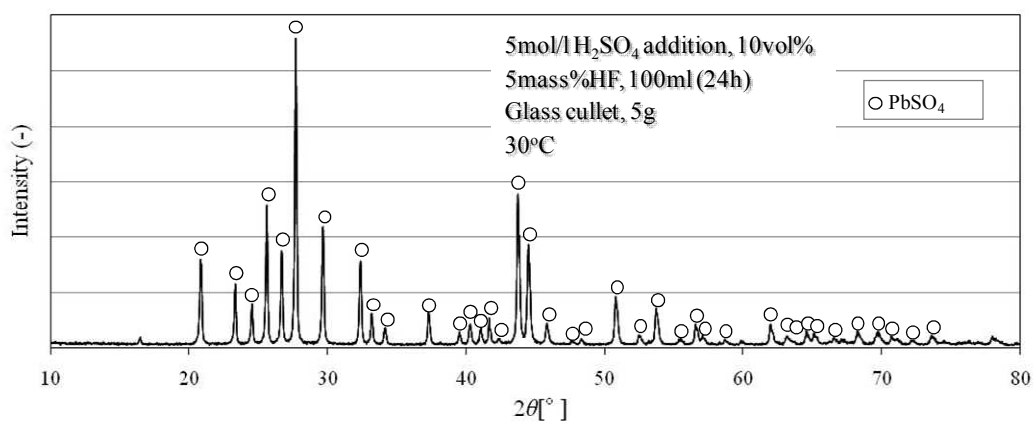


図 3-30 H₂SO₄ 溶液添加による硫酸鉛沈殿の XRD 分析結果

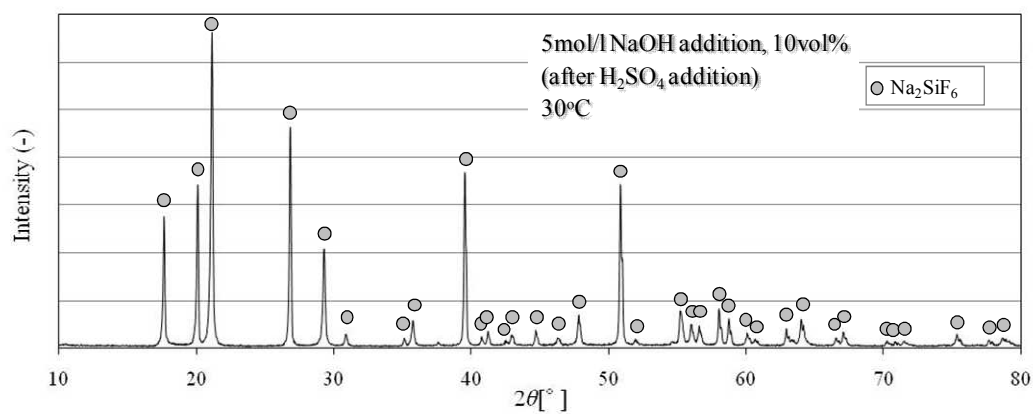


図 3-31 NaOH 溶液添加によるアルカリフルオロケイ酸沈殿の XRD 分析結果

上述したように前年度行った HF 溶液への CRT ガラスの溶解実験では、SiO₂ 量に対して過剰な HF が存在する場合は、Pb がフッ化物として沈殿した。これより HF と SiO₂ の比率で得られる溶液組成と量、ならびに溶解させる CRT ガラス量が決まることを示した。反応式(3-1)に示すように SiO₂ はフルオロケイ酸 (H₂SiF₆) として溶解するため、必要な HF 量としてはモル比で HF/SiO₂ =6 となる。化学量論比から、HF 溶液 (5mass%) で固液比=0.05g/ml の条件では、溶液中の HF と SiO₂ のモル比は、HF/SiO₂=5.4 であり、溶液中の HF はほぼ SiO₂ 溶解に使用され、5mass%HF 溶液では過剰な HF が Pb のフッ化析出に使用されずに Pb のほぼ全量が溶液中に溶解することを示した。この条件では、溶解液中の Pb 濃度は約 4500ppm であり、後に示すようにこの溶液からの鉛金属の電解採取は可能ではあるが、Pb が高濃度の方が電解液量の低減化や電解効率等でメリットが予想される。なお、Pb のフッ化物析出に使用される過剰な HF を避けるために、高濃度の 47mass%HF 溶液を使用してガラス量を増やすことも考えられたが、スラリー濃度が濃くなることにより均一攪拌の問題や溶解速度の著しい低下など溶解操作が困難となった。

そこで、本年度は、高濃度 Pb のケイフッ酸溶液を得るために、HF 溶液 (5mass%) で固液比 =0.05g/ml の条件で溶解した溶液の蒸発濃縮を試み、Pb の飽和溶解濃度を調査した。また、濃縮の際の沈殿析出物も分析し、蒸発濃縮による Pb 電解採取用電解液の可能性を調査した。

表 3-1 の CRT ガラス 5g を 5mass%HF 溶液 100ml に溶解 (30℃, 42h) させた後にろ過して、蒸発濃縮用の溶液を作製した。蒸発濃縮に用いた溶液組成を表 3-10 に示している。溶液 A と B ともに同条件で作製しているためほぼ同じ溶液組成であることがわかる。表 3-11 に各濃縮条件を示しているが、それぞれの溶液 (A, B) は各濃縮実験に用いており、溶液 A は No.1, 4, 6, 7 の濃縮実験に、溶液 B は No.2, 3, 5 の濃縮実験に用いている。濃縮操作では、溶解溶液 50ml を 60℃にて一定時間攪拌保持して濃縮を行ったが、析出物ろ過後の溶液容積換算での濃縮率は 2.7~50 倍である。表 5 には各濃縮液 (No.1~7) 中の各成分濃度を示している。F 濃度は No.1 と No.5 のイオンクロマト分析値のみ示しているが、Si 濃度との対比からモル比で F/Si=5~6 となっており、ほぼ SiF₆ のモル比に近い値となっていることがわかる。

図 3-32~40 には濃縮溶液中の各成分の容積換算の濃縮率に対するの濃度を変化させている。図 32 の Pb を見ると、濃縮率とともに溶液中濃度は増加しており No.4 の濃縮率 40 倍以上ではほぼ飽和溶解度に達していると考えられ、その濃度は 65000ppm に達している。図 40 の Si も Pb と

同様に濃縮率とともに濃度は増加しており、その飽和溶解度は約 140000ppm である。その他の不純物元素の濃縮挙動を見ると、Sr と Ba はそれぞれ、濃縮率 11.4 倍、5.6 倍で最大濃度 (Sr=16708ppm, Ba=801ppm) を示した後、以下に反応を示す析出沈殿により濃縮につれて濃度が減少している。Si 濃度との対応を見ると、濃縮液中の Si 濃度が 100000ppm を越えた付近から顕著に析出沈殿が進行していると考えられる。最終的に Sr と Ba 濃度は濃縮により 1ppm 以下の検出限界以下になっており、濃縮操作で Sr と Ba は沈殿除去できることがわかる。

濃縮に伴う Al 濃度の挙動に関しては、濃縮率 15 倍付近まで濃度が増大し、その濃度は約 7000ppm に達しているが、さらに濃縮に伴い、徐々に減少して濃縮率 50 倍では 5000~6000ppm となっていた。

Ca と Zr の挙動は、Sr と Ba に似ており、濃縮率 10 倍付近まで濃度は増加し、更なる濃縮で析出沈殿により濃度は減少している。しかし、Sr や Ba ほどには濃度は低下せずに最終的にはほうわ溶解度として Ca が 1200ppm 程度、Zr が 600ppm 程度となっている。

Na に関しては濃縮により、顕著に析出沈殿が進行し、濃縮率 15 倍付近ではその濃度は検出限界以下となっている。同じアルカリ成分でも K は異なる挙動を示しており、濃縮とともに濃度は増加しており 1500ppm 付近で飽和濃度に達していることがわかる。このように Sr, Ba, Na に関しては Pb の濃縮操作で沈殿除去されることから、その後の Pb 回収プロセスへの影響は無いが、その他の成分に関しては、Ca と Zr は濃度は低下するものの、K と Al は濃縮操作により若干濃度が増大するので注意する必要がある。

図 3-41~46 には、蒸発濃縮処理後に回収されたる過剰残渣の XRD 分析結果を示している。No.1 濃縮率 2.8 倍のろ過残渣はごく少量だったので、No.2~7 のろ過残渣の分析結果である。主な析出沈殿物は Na_2SiF_6 であり、その他、XRD では BaSiF_6 と K_2SiF_6 も検出されていることがわかる。表 3-12 に各濃縮液のろ過残渣の EDX 分析結果を示している。濃縮率が低い段階では析出物のほとんどが、 Na_2SiF_6 であり、わずかに K_2SiF_6 も析出しているが、濃縮率が増すにつれて、Zr, Ca, Ba, Pb の沈殿量が増加していることがわかる。濃縮率が 41.7 倍、溶液中の Si 濃度が約 140000ppm の No.5 のサンプルから Ca, Ba, Zr, Pb が析出物中に検出され始めていることがわかる。

表 3-10 蒸発濃縮実験に用いた CRT ガラス溶解溶液の ICP 分析結果

Glass cullet:5.0g, 5mass%HF:100ml, Temp.:30°C, Time: 42h

Contents in filtrate A

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	3861	2146	313	554	545	200	1330	340	12826
Dissolution rate, %	98.4	114.0	12.3	85.8	111.3	51.4	51.4	10.9	93.8

Contents in filtrate B

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	3862	2280	248	557	549	275	1429	356	11928
Dissolution rate, %	98.4	121.2	9.7	86.3	112.0	70.6	55.2	11.5	87.2

表 3-11 CRT ガラス溶解溶液 (50ml) の蒸発濃縮条件

	Solution after concentration		Filtrate after concentration		Residue	Concentration rate, Vol./Vol. (-)
	Volume, ml	Weight, g	Volume, ml	Weight, g	Weight, mg	
No.1	19.9	22.3	18.0	20.7	2.7	2.8
No.2	10.7	12.5	8.9	10.45	79.9	5.6
No.3	6.2	8.8	4.4	6.2	81.8	11.4
No.4	5.2	7.5	3.0	3.6	80.9	16.7
No.5	3.2	4.7	1.2	1.6	160.6	41.7
No.6	2.9	4.4	1.0	1.7	271.1	50.0
No.7	2.5	4.2	1.0	1.8	141.9	50.0

表 3-12 濃縮液（ろ液）中の成分組成（ppm）

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si	F*
No.1	10916	5827	521	1483	1398	510	1119	464	29483	114112
No.2	22278	12181	801	2980	2938	1499	875	884	58032	NA
No.3	43538	16708	118	5801	5270	2786	63	1436	108650	NA
No.4	56322	475	ND	6998	1297	1557	8	1306	132468	NA
No.5	63984	181	ND	5538	1588	1643	ND	1627	140932	471500
No.6	66436	ND	ND	4585	1258	653	38	1387	139338	NA
No.7	65162	245	ND	5681	1669	551	160	1195	135750	NA

ND: not detected; NA: not analyzed; *: analyzed by IC(ion chromatograph)

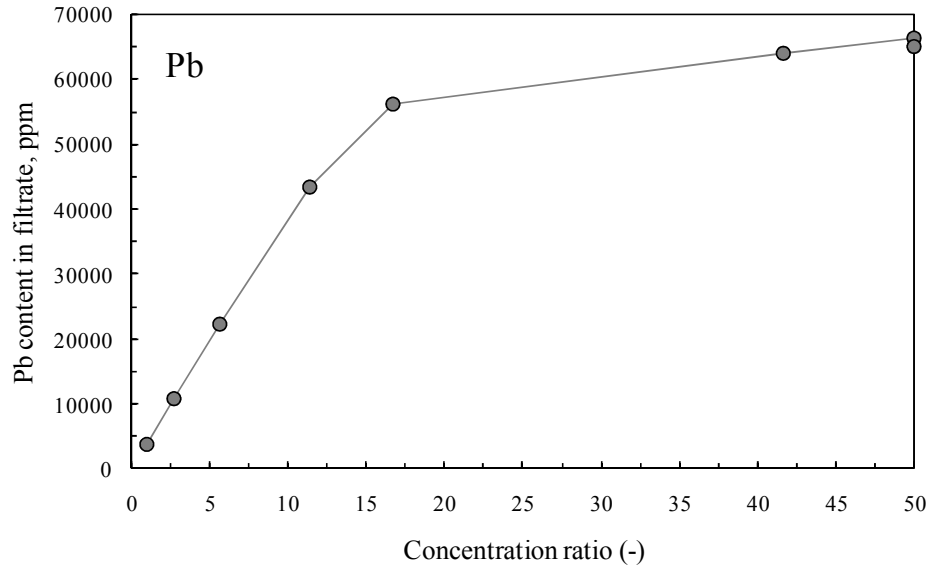


図 3-32 濃縮率（溶液容積換算）による Pb 濃度の変化

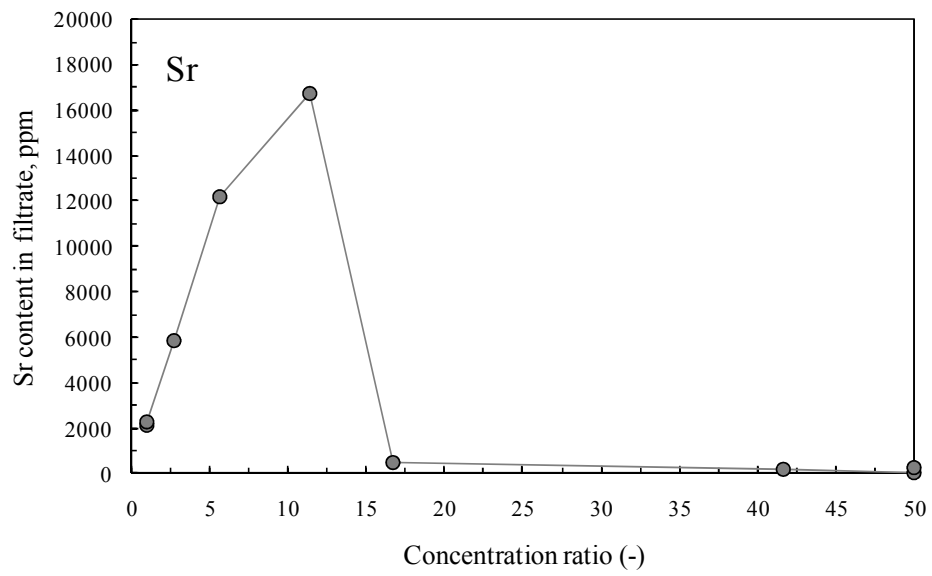


図 3-33 濃縮率（溶液容積換算）による Sr 濃度の変化

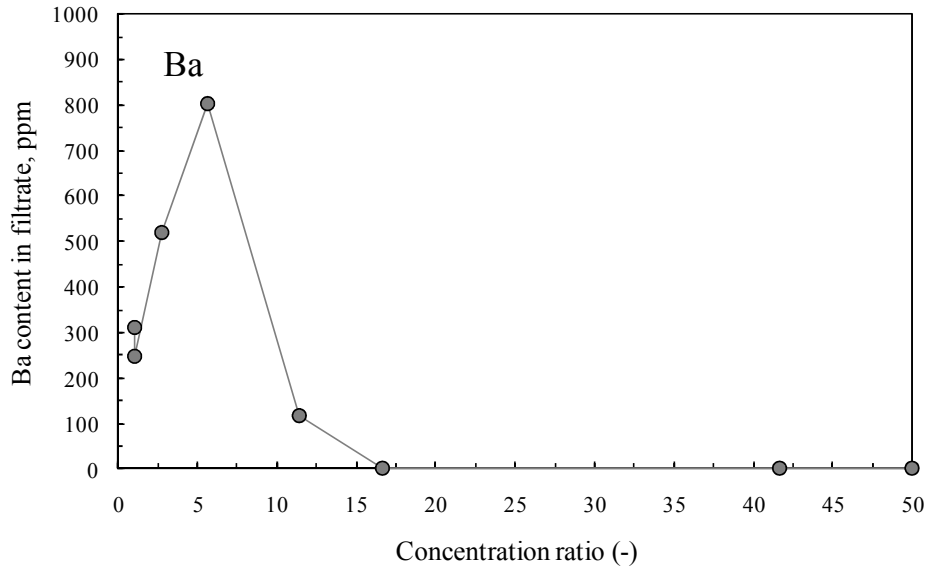


図 3-34 濃縮率（溶液容積換算）による Ba 濃度の変化

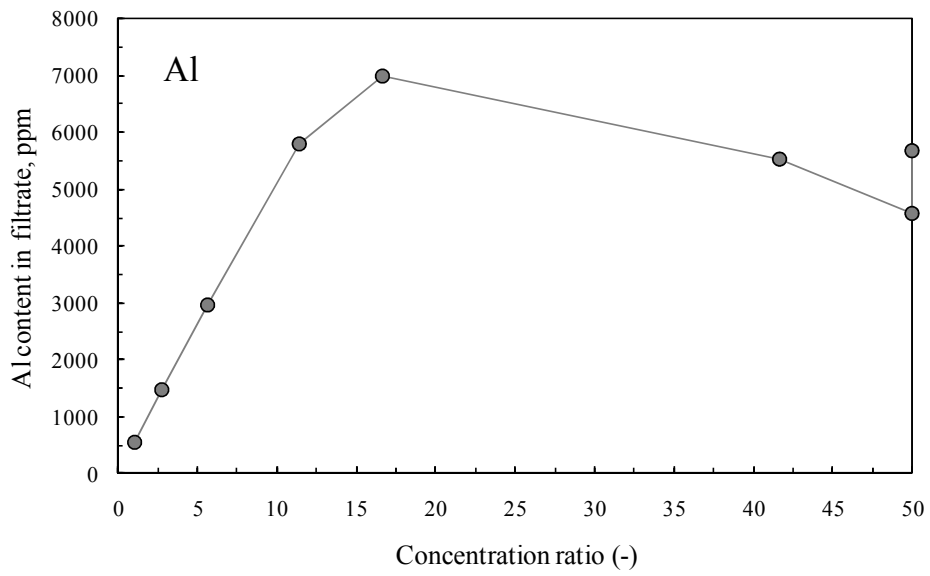


図 3-35 濃縮率（溶液容積換算）による Al 濃度の変化

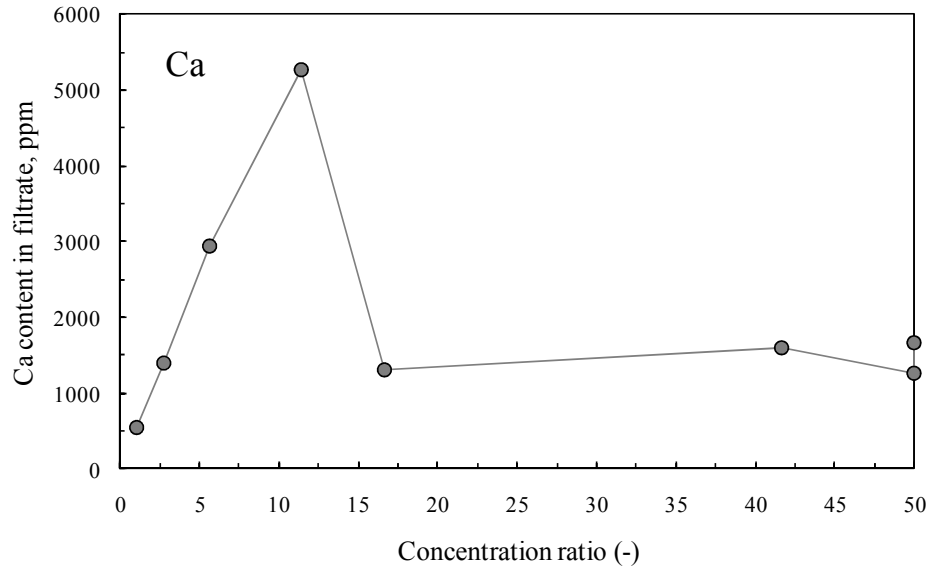


図 3-36 濃縮率（溶液容積換算）による Al 濃度の変化

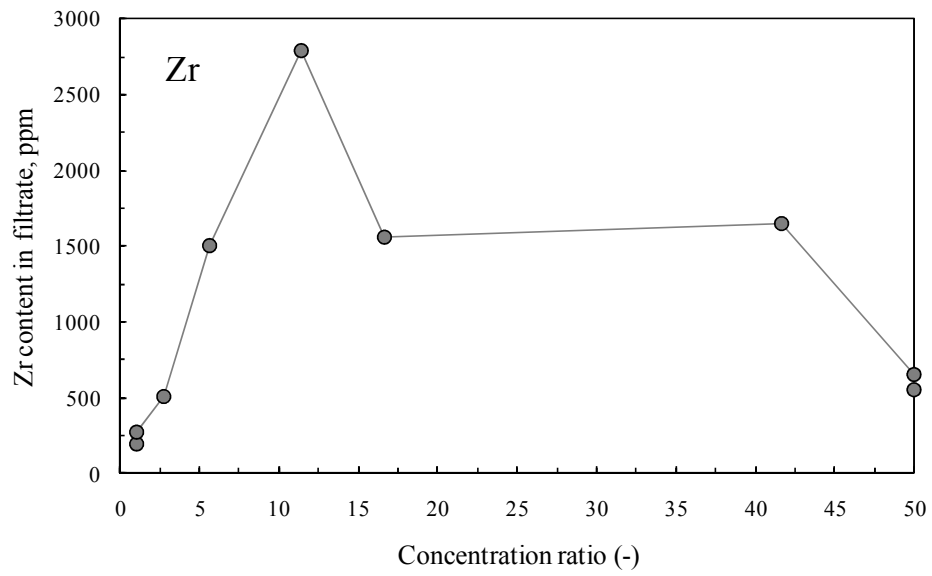


図 3-37 濃縮率（溶液容積換算）による Zr 濃度の変化

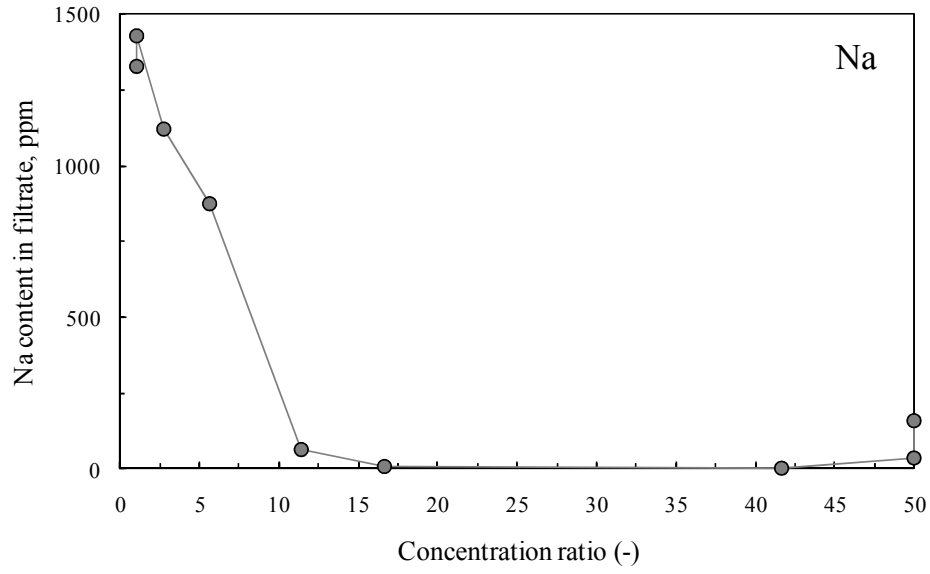


図 3-38 濃縮率（溶液容積換算）による Na 濃度の変化

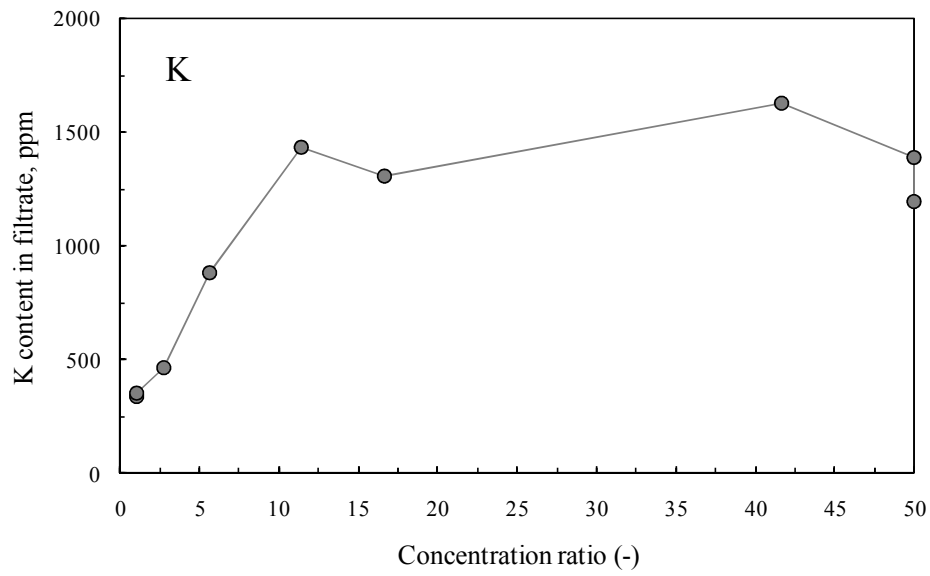


図 3-39 濃縮率（溶液容積換算）による K 濃度の変化

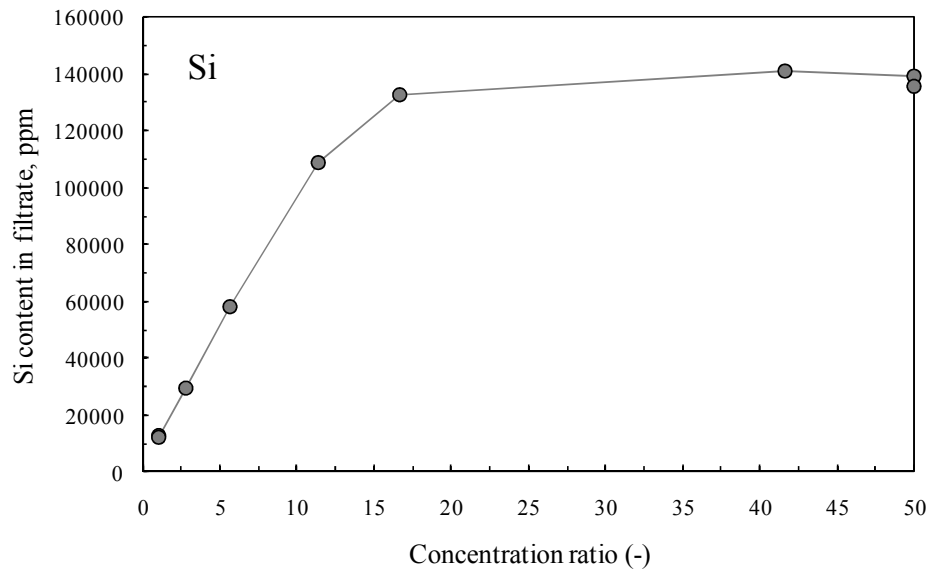


図 3-40 濃縮率（溶液容積換算）による Si 濃度の変化

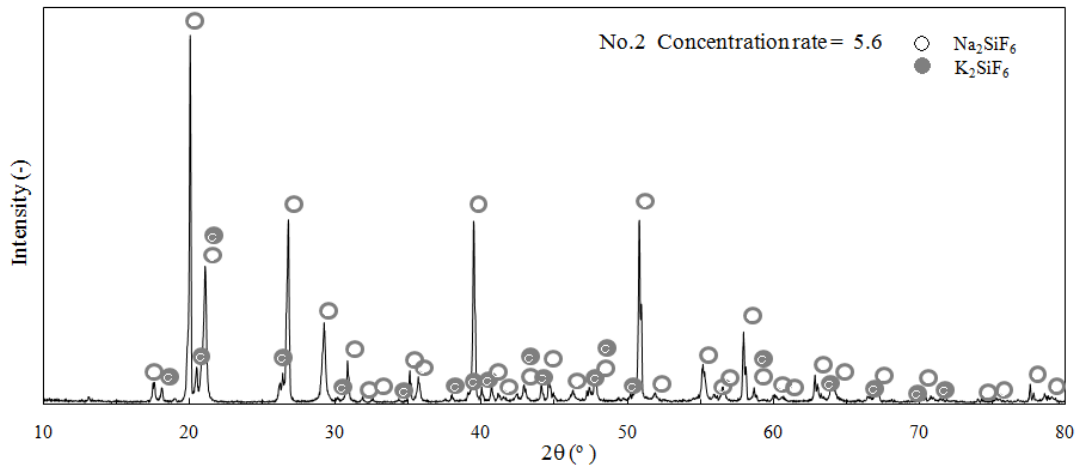


図 3-41 濃縮溶液 (No.2 濃縮率=5.6) のろ過残渣の XRD 分析結果

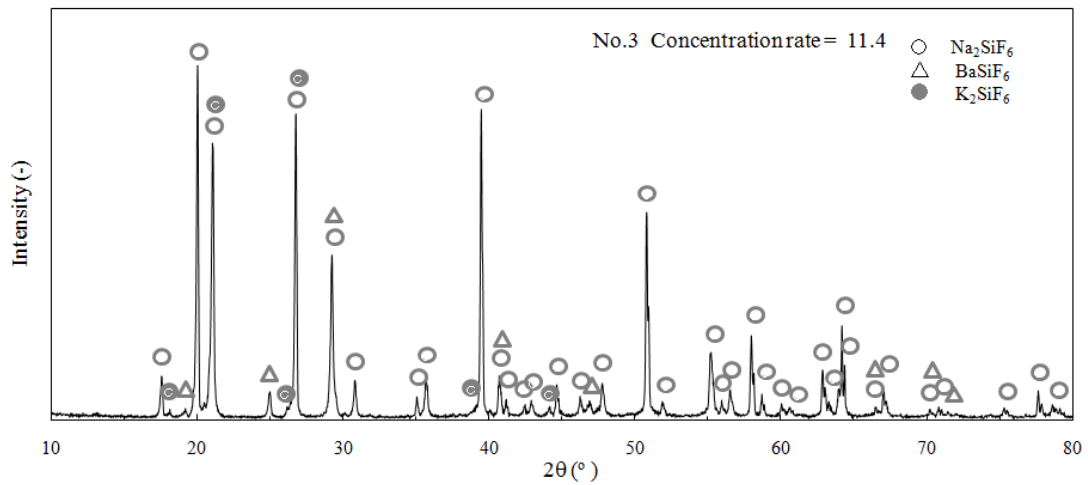


図 3-42 濃縮溶液 (No.3 濃縮率=11.4) のろ過残渣の XRD 分析結果

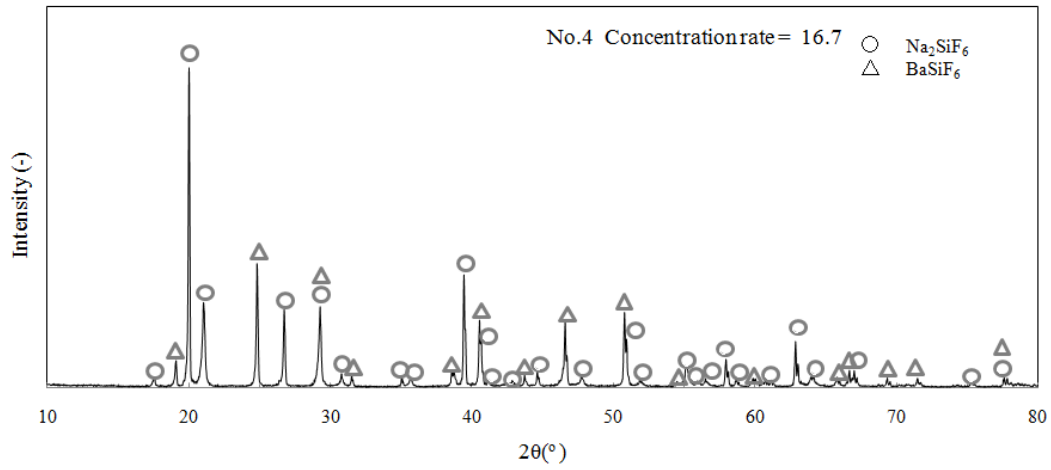


図 3-43 濃縮溶液 (No.4 濃縮率=16.7) のろ過残渣の XRD 分析結果

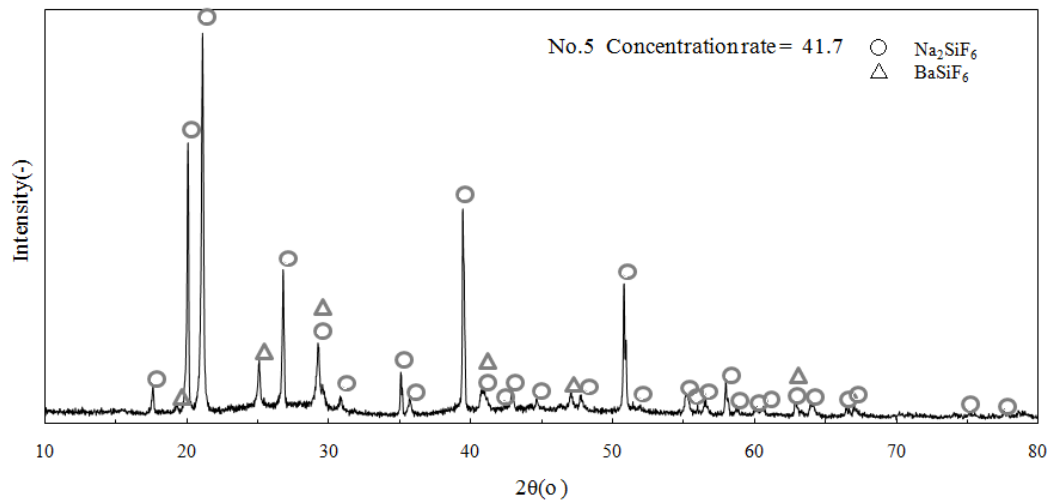


図 3-44 濃縮溶液 (No.5 濃縮率=41.7) のろ過残渣の XRD 分析結果

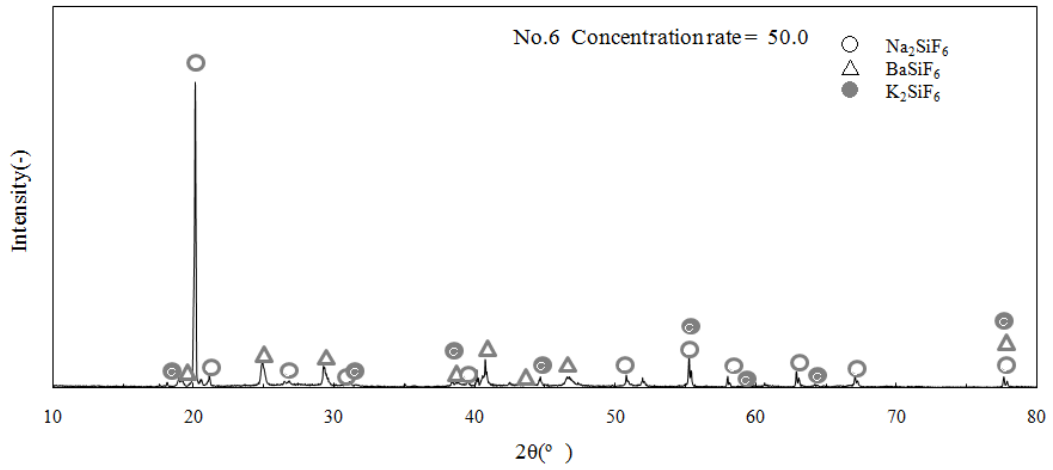


図 3-45 濃縮溶液 (No.6 濃縮率=50.0) のろ過残渣の XRD 分析結果

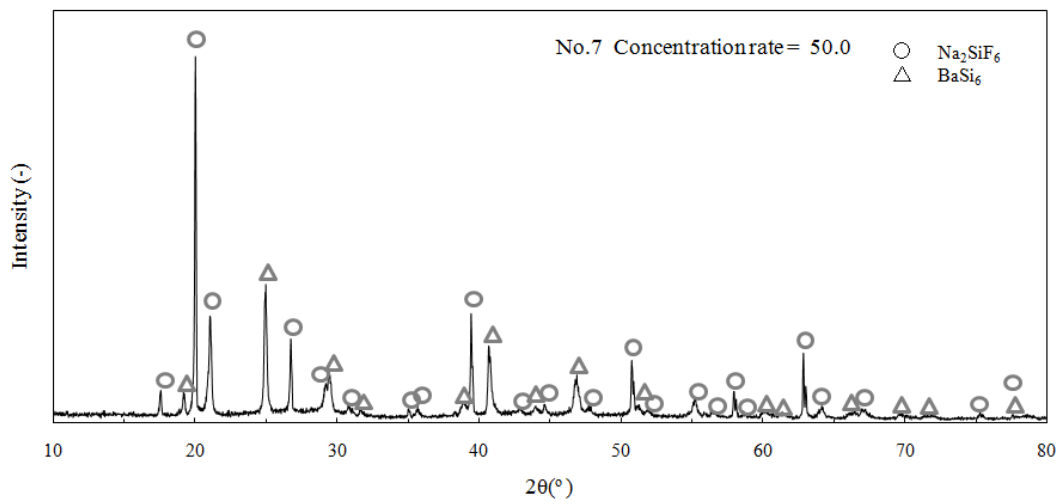


図 3-46 濃縮溶液 (No.7 濃縮率=50.0) のろ過残渣の XRD 分析結果

表 3-13 濃縮溶液からの析出沈殿物の EDX 分析結果

Element	Residue composition, mass%						
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
O	-	-	-	-	4.89	4.46	5.95
F	53.70	55.87	56.71	45.80	48.94	45.30	48.11
Na	23.07	20.25	21.18	20.92	9.21	5.41	4.44
Mg	-	-	-	-	2.25	-	2.53
Al	-	-	-	-	11.24	8.03	13.43
Si	18.30	19.71	19.75	16.13	10.13	10.98	7.58
Zr	-	-	-	-	2.06	3.26	3.30
Pb	-	-	-	-	2.41	4.61	5.33
K	4.93	4.17	2.36	0.69	1.40	5.10	2.41
Ca	-	-	-	-	2.39	2.97	3.08
Ba	-	-	-	2.97	5.10	9.86	3.85

Appendix

No.090728

Glass cullet:0.5g, 47mass%HF:100ml, Temp.:30°C, Time:1, 3, 5h

Contents in solution (ICP): 1h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	138.8	166.5	29.4	61.6	25.0	9.4	257.8	308.7	1584.6
Dissolution rate, %	35.4	88.5	11.5	95.4	51.0	24.2	99.6	99.4	115.9

Contents in solution (ICP): 3h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	144.7	156.0	46.4	57.7	22.6	10.7	262.0	311.0	1566.3
Dissolution rate, %	36.9	82.9	18.2	89.3	46.1	27.5	101.2	100.2	114.6

Contents in solution (ICP): 5h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	119.6	178.9	11.1	66.0	27.7	7.0	278.3	328.9	1487.6
Dissolution rate, %	30.5	95.1	4.4	102.2	56.6	18.0	107.5	105.9	108.8

No.90803

Glass cullet:0.5g, 47mass%HF:100ml, Temp.:30°C, Time:20h

Contents in solution (ICP): 20h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	98.0	169.5	9.1	58.3	21.0	4.6	226.0	269.2	1765.9
Dissolution rate, %	25.0	90.1	3.6	90.3	42.8	12.0	87.3	86.7	129.1

No.090819

Glass cullet:0.5g, 47mass%HF:100ml, Temp.:60°C, Time:1,3,5h

Contents in solution (ICP): 1h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	130.3	174.7	10.7	62.4	28.7	8.7	253.1	305.4	1333.3
Dissolution rate, %	33.2	92.8	4.2	96.7	58.6	22.3	97.7	98.4	97.5

Contents in solution (ICP): 3h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	147.5	184.4	8.9	65.2	31.5	11.2	259.1	316.9	1321.9
Dissolution rate, %	37.6	98.0	3.5	101.0	64.4	28.8	100.1	102.0	96.7

Contents in solution (ICP): 5h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	107.6	170.8	6.1	61.8	23.6	6.0	253.7	307.2	1276.5
Dissolution rate, %	27.4	90.8	2.4	95.8	48.3	15.5	98.0	98.9	93.4

No.090821

Glass cullet:2.0g, 47mass%HF:100ml, Temp.:30°C, Time:1,3,5h

Contents in solution (ICP): 1h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	150.8	269.1	5.5	184.7	38.1	6.2	1045.3	1247.3	5504.0
Dissolution rate, %	9.6	35.8	0.5	71.5	19.5	4.0	100.9	100.4	100.6

Contents in solution (ICP): 3h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	140.8	249.8	4.7	187.7	21.5	6.1	1127.9	1346.1	5583.6
Dissolution rate, %	9.0	33.2	0.5	72.7	11.0	3.9	108.9	108.4	102.1

Contents in solution (ICP): 3h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	136.1	323.6	5.4	193.7	21.9	5.5	1101.0	1323.9	5438.6
Dissolution rate, %	8.7	43.0	0.5	75.0	11.2	3.5	106.3	106.6	99.4

No.090826

Glass cullet:0.5g, 47mass%HF:90ml, 1mol/LH₂SO₄:10ml, Temp.:30°C, Time:1,3,5h

Contents in solution (ICP): 1h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	9.2	165.9	35.3	62.8	41.2	9.2	252.6	303.8	1693.7
Dissolution rate, %	2.3	88.2	13.9	97.3	84.2	23.6	97.6	97.8	123.9

Contents in solution (ICP): 3h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	8.3	165.1	20.8	63.9	29.2	12.4	252.0	309.2	1418.9
Dissolution rate, %	2.1	87.7	8.2	98.9	59.7	32.0	97.3	99.6	103.8

Contents in solution (ICP): 5h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	7.4	168.1	15.6	62.6	41.6	12.0	245.1	303.1	1409.3
Dissolution rate, %	1.9	89.3	6.1	97.0	85.0	30.9	94.7	97.6	103.1

No.090901

Glass cullet:5.0g, 47mass%HF:100ml, Temp.:30°C, Time:1,3,5h

Contents in solution (ICP): 1h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	167.6	564.1	ND	320.0	46.9	11.3	2278.4	2778.1	12182.0
Dissolution rate, %	4.3	30.0	ND	49.5	9.6	2.9	88.0	89.5	89.1

Contents in solution (ICP): 3h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	161.2	566.9	ND	316.5	36.0	9.2	2325.0	2842.5	12660.5
Dissolution rate, %	4.1	30.1	ND	49.0	7.3	2.4	89.8	91.6	92.6

Contents in solution (ICP): 5h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	159.6	586.7	ND	312.3	29.3	8.3	2264.3	2964.3	12793.0
Dissolution rate, %	4.1	31.2	ND	48.4	6.0	2.1	87.5	95.5	93.6

No.090903

Glass cullet:10.0g, 47mass%HF:100ml, Temp.:30°C, Time:1,3,5h

Contents in solution (ICP): 1h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	264.7	556.3	ND	230.6	ND	ND	1303.0	3562.8	20547.0
Dissolution rate, %	3.4	14.8	ND	17.9	ND	ND	25.2	57.4	75.1

Contents in solution (ICP): 3h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	276.5	568.7	ND	248.4	ND	ND	1245.6	3471.3	20721.5
Dissolution rate, %	3.5	15.1	ND	19.2	ND	ND	24.1	55.9	75.8

Contents in solution (ICP): 5h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	253.2	567.9	ND	243.9	ND	ND	1180.8	3202.6	20644.0
Dissolution rate, %	3.2	15.1	ND	18.9	ND	ND	22.8	51.6	75.5

No.090910

Glass cullet:0.5g, 47mass%HF:90ml, 5mol/LH₂SO₄:10ml, Temp.:30°C, Time:1,3,5h

Contents in solution (ICP): 1h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	ND	146.5	15.3	61.8	38.6	22.0	229.9	289.5	1173.5
Dissolution rate, %	ND	77.8	6.0	95.6	78.8	56.6	88.8	93.2	85.8

Contents in solution (ICP): 3h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	ND	128.3	9.6	49.8	36.0	17.8	181.7	228.5	1314.0
Dissolution rate, %	ND	68.2	3.8	77.1	73.4	45.9	70.2	73.6	96.1

Contents in solution (ICP): 5h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	ND	130.2	8.4	53.1	32.0	14.8	196.0	231.1	1395.5
Dissolution rate, %	ND	69.2	3.3	82.2	65.3	38.0	75.7	74.4	102.1

No.090916

Glass cullet:10.0g, 47mass%HF:100ml, Temp.:30°C, Time:20h

Contents in solution (ICP): 20h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	176.0	660.1	ND	299.5	ND	ND	1342.9	3542.3	20848.0
Dissolution rate, %	2.2	17.5	ND	23.2	ND	ND	25.9	57.0	76.2

No.090930

Glass cullet:0.5g, 47mass%HF:100ml, Temp.:30°C, Time:10,30,60min

Contents in solution (ICP): 10min

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	145.6	183.2	14.1	66.2	34.6	10.6	246.0	303.7	1590.9
Dissolution rate, %	37.1	97.4	5.5	102.6	70.8	27.3	95.0	97.8	116.3

Contents in solution (ICP): 30min

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	164.4	191.6	19.2	69.0	37.0	12.7	259.7	321.5	1427.5
Dissolution rate, %	41.9	101.8	7.5	106.9	75.6	32.6	100.3	103.6	104.4

Contents in solution (ICP): 60min

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	164.5	176.2	26.0	63.3	35.7	13.5	248.0	307.4	1383.3
Dissolution rate, %	41.9	93.6	10.2	98.1	72.8	34.7	95.8	99.0	101.2

No.091002

Glass cullet:5.0g, 47mass%HF:100ml, Temp.:30°C, Time:10,30,60min

Contents in solution (ICP): 10min

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	287.1	536.9	ND	332.8	89.3	ND	2292.3	2781.2	12102.0
Dissolution rate, %	7.3	28.5	ND	51.5	18.2	ND	88.5	89.6	88.5

Contents in solution (ICP): 30min

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	191.2	531.5	ND	324.5	68.8	ND	2333.1	2818.0	13100.6
Dissolution rate, %	4.9	28.2	ND	50.3	14.1	ND	90.1	90.8	95.8

Contents in solution (ICP): 60min

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	109.1	516.5	ND	294.5	39.6	ND	2285.6	2823.2	12925.6
Dissolution rate, %	2.8	27.5	ND	45.6	8.1	ND	88.3	90.9	94.5

No.091013

Glass cullet:5.0g, 47mass%HF:90ml, 5mol/LH₂SO₄:10ml, Temp.:30°C, Time:1,3,5h

Contents in solution (ICP): 1h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	3.0	476.9	12.5	330.2	199.6	12.8	2375.3	2755.0	12340.6
Dissolution rate, %	0.1	25.3	0.5	51.1	40.8	3.3	91.7	88.7	90.3

Contents in solution (ICP): 3h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	ND	403.1	5.7	275.5	145.9	11.8	2076.9	2743.0	12590.0
Dissolution rate, %	ND	21.4	0.2	42.7	29.8	3.0	80.2	88.3	92.1

Contents in solution (ICP): 5h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	ND	365.1	3.8	242.6	93.8	9.5	1944.0	2722.6	12720.2
Dissolution rate, %	ND	19.4	0.1	37.6	19.2	2.5	75.1	87.7	93.0

No.091022

Glass cullet:5.0g, 47mass%HF:100ml, Temp.:30°C, Time:10min,30min,1h,3h,5h

Contents in solution (ICP): 10min

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	91.0	502.5	ND	291.0	41.8	ND	2351.6	2722.8	11874.2
Dissolution rate, %	2.3	26.7	ND	45.1	8.5	ND	90.8	87.7	86.8

Contents in solution (ICP): 30min

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	80.7	512.7	ND	299.9	35.4	ND	2306.3	2732.6	11884.4
Dissolution rate, %	2.1	27.2	ND	46.4	7.2	ND	89.1	88.0	86.9

Contents in solution (ICP): 1h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	103.8	533.1	ND	302.6	36.2	ND	2326.8	2741.1	11625.2
Dissolution rate, %	2.6	28.3	ND	46.9	7.4	ND	89.9	88.3	85.0

Contents in solution (ICP): 3h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	152.9	579.6	ND	306.4	40.0	ND	2345.1	2845.1	11896.0
Dissolution rate, %	3.9	30.8	ND	47.5	8.2	ND	90.6	91.6	87.0

Contents in solution (ICP): 5h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	119.4	563.7	ND	295.9	27.9	ND	2295.4	2796.0	11700.2
Dissolution rate, %	3.0	30.0	ND	45.8	5.7	ND	88.7	90.1	85.6

No.091109

Glass cullet:0.5g, 47mass%HF:100ml, Temp.:30°C, Time:10min,30min,1h,3h,5h,24h

Contents in solution (ICP): 10min

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	142.8	119.1	ND	48.6	15.7	8.8	254.3	305.9	1563.4
Dissolution rate, %	36.4	63.3	ND	75.3	32.0	22.7	98.2	98.5	114.3

Contents in solution (ICP): 30min

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	100.9	127.2	ND	53.1	22.6	5.3	263.9	322.7	1450.4
Dissolution rate, %	25.7	67.6	ND	82.2	46.2	13.7	101.9	103.9	106.1

Contents in solution (ICP): 1h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	142.5	134.9	ND	53.4	18.7	10.3	248.5	302.4	1404.6
Dissolution rate, %	36.3	71.7	ND	82.6	38.2	26.4	96.0	97.4	102.7

Contents in solution (ICP): 3h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	126.8	124.7	ND	49.9	21.6	8.5	237.9	287.5	1428.2
Dissolution rate, %	32.3	66.3	ND	77.3	44.1	21.8	91.9	92.6	104.4

Contents in solution (ICP): 5h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	126.3	153.6	ND	56.1	28.3	8.0	246.4	290.7	1380.3
Dissolution rate, %	32.2	81.6	ND	86.9	57.8	20.6	95.1	93.6	100.9

Contents in solution (ICP): 24h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	98.6	116.8	ND	51.1	16.0	5.4	250.1	291.9	1420.9
Dissolution rate, %	25.1	62.0	ND	79.1	32.7	13.9	96.6	94.0	103.9

No.091112

Glass cullet:5.0g, 47mass%HF:100ml, Temp.:30°C, Time:10min,30min,1h,3h,5h,24h

Contents in solution (ICP): 10min

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	215.4	568.2	ND	328.2	89.4	ND	2329.5	2800.5	12817.0
Dissolution rate, %	5.5	30.2	ND	50.8	18.3	ND	90.0	90.2	93.7

Contents in solution (ICP): 30min

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	213.5	545.1	ND	294.5	78.3	ND	2271.0	2708.5	12680.5
Dissolution rate, %	5.4	29.0	ND	45.6	16.0	ND	87.7	87.2	92.7

Contents in solution (ICP): 1h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	195.3	463.2	ND	284.2	72.0	ND	2293.3	2829.4	12850.5
Dissolution rate, %	5.0	24.6	ND	44.0	14.7	ND	88.6	91.1	94.0

Contents in solution (ICP): 3h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	168.2	511.1	ND	278.0	56.5	ND	2415.0	2883.4	12707.0
Dissolution rate, %	4.3	27.2	ND	43.1	11.5	ND	93.3	92.9	92.9

Contents in solution (ICP): 5h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	169.4	489.0	ND	274.0	49.7	ND	2422.3	2883.4	12809.5
Dissolution rate, %	4.3	26.0	ND	42.4	10.1	ND	93.6	92.9	93.7

Contents in solution (ICP): 24h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	137.8	457.2	ND	247.0	24.9	ND	2549.3	3097.5	12770.5
Dissolution rate, %	3.5	24.3	ND	38.3	5.1	ND	98.5	99.8	93.4

No.091201

Glass cullet:5.0g, 47mass%HF:90ml, 5mol/LH₂SO₄:10ml, Temp.:30°C, Time: 5h

Contents in solution (ICP): 5h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	ND	390.2	ND	261.9	49.4	ND	2039.5	3099.0	12316.0
Dissolution rate, %	ND	20.7	ND	40.6	10.1	ND	78.8	99.8	90.1

No.091210

Glass cullet:5.0g, 10mass%HF:100ml, Temp.:30°C, Time:10min,30min,1h,3h,5h,24h

Contents in solution (ICP): 10min

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	617.3	135.8	49.0	ND	ND	ND	500.4	409.8	5143.6
Dissolution rate, %	15.7	7.2	1.9	ND	ND	ND	19.3	13.2	37.6

Contents in solution (ICP): 30min

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	1064.5	282.7	63.3	ND	ND	ND	482.6	407.0	7537.6
Dissolution rate, %	27.1	15.0	2.5	ND	ND	ND	18.6	13.1	55.1

Contents in solution (ICP): 1h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	1083.8	306.2	63.9	ND	ND	ND	447.5	398.7	7854.2
Dissolution rate, %	27.6	16.3	2.5	ND	ND	ND	17.3	12.8	57.4

Contents in solution (ICP): 3h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	1876.2	524.4	196.0	ND	92.2	ND	366.2	415.6	9557.8
Dissolution rate, %	47.8	27.9	7.7	ND	18.8	ND	14.1	13.4	69.9

Contents in solution (ICP): 5h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	2363.9	595.7	256.0	ND	152.4	ND	251.2	414.5	10955.4
Dissolution rate, %	60.3	31.7	10.0	ND	31.1	ND	9.7	13.3	80.1

Contents in solution (ICP): 24h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	2705.6	343.2	92.9	ND	144.9	ND	177.1	423.8	11437.4
Dissolution rate, %	69.0	18.2	3.6	ND	29.6	ND	6.8	13.6	83.7

No.091214

Glass cullet:5.0g, 5mass%HF:100ml, Temp.:30°C, Time:10min,30min,1h,3h,5h,24h

Contents in solution (ICP): 10min

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	694.7	102.1	43.9	ND	ND	ND	281.0	304.6	2766.8
Dissolution rate, %	17.7	5.4	1.7	ND	ND	ND	10.9	9.8	20.2

Contents in solution (ICP): 30min

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	1064.5	158.6	62.4	ND	36.0	ND	401.2	303.4	3969.2
Dissolution rate, %	27.1	8.4	2.4	ND	7.4	ND	15.5	9.8	29.0

Contents in solution (ICP): 1h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	1668.4	273.7	93.9	ND	83.6	ND	592.4	326.5	5485.2
Dissolution rate, %	42.5	14.5	3.7	ND	17.1	ND	22.9	10.5	40.1

Contents in solution (ICP): 3h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	2193.4	424.5	185.1	ND	145.2	97.7	712.1	349.3	7258.4
Dissolution rate, %	55.9	22.6	7.3	ND	29.7	25.1	27.5	11.2	53.1

Contents in solution (ICP): 5h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	2892.9	703.1	417.5	88.8	244.2	178.4	792.6	358.7	9490.8
Dissolution rate, %	73.8	37.4	16.4	13.8	49.9	45.9	30.6	11.6	69.4

Contents in solution (ICP): 24h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	4523.4	2202.7	133.1	735.8	616.0	415.7	1017.9	390.0	12491.2
Dissolution rate, %	115.3	117.1	5.2	114.0	125.8	107.0	39.3	12.6	91.4

No.100114

Glass cullet:10.0g, 5mass%HF:100ml, Temp.:30°C, Time:10min,30min,1h,3h,5h,24h

Contents in solution (ICP): 10min

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	3007.9	536.4	261.9	21.2	184.9	101.2	977.8	318.2	9091.2
Dissolution rate, %	38.3	14.3	5.1	1.6	18.9	13.0	18.9	5.1	33.2

Contents in solution (ICP): 30min

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	4126.0	1149.4	1033.5	271.4	357.2	212.0	1442.1	405.4	11425.2
Dissolution rate, %	52.6	30.5	20.3	21.0	36.5	27.3	27.8	6.5	41.8

Contents in solution (ICP): 1h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	4994.3	1719.2	1190.3	572.0	569.4	301.2	1040.4	365.8	11522.0
Dissolution rate, %	63.7	45.7	23.4	44.3	58.2	38.7	20.1	5.9	42.1

Contents in solution (ICP): 3h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	5529.4	2102.8	617.5	701.1	669.9	394.0	991.4	358.1	11543.4
Dissolution rate, %	70.5	55.9	12.1	54.3	68.4	50.7	19.1	5.8	42.2

Contents in solution (ICP): 5h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	5648.6	2186.4	309.3	729.5	695.3	409.0	1098.0	366.8	12498.0
Dissolution rate, %	72.0	58.1	6.1	56.5	71.0	52.6	21.2	5.9	45.7

Contents in solution (ICP): 24h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	5944.4	2236.3	78.2	771.0	732.1	422.4	1286.3	478.4	12171.8
Dissolution rate, %	75.8	59.4	1.5	59.7	74.8	54.3	24.8	7.7	44.5

No.100118

Glass cullet:5.0g, 5mass%HF:100ml, Temp.:30°C, Time: 24h

Contents in solution (ICP): 24h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	3011.0	524.5	363.7	53.9	243.4	130.6	1309.3	370.7	9270.0
Dissolution rate, %	76.8	27.9	14.3	8.4	49.7	33.6	50.6	11.9	67.8

Filtrate solution:81.3ml, 5mol/LH₂SO₄:8.13ml Temp.:30°C, Time: 1h

Contents in solution (ICP): 1h

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	ND	151.2	ND	44.9	199.1	104.1	1230.9	308.5	8266.8
Dissolution rate, %	ND	7.0	ND	6.0	35.3	23.3	41.3	8.6	52.5

Filtrate solution:50ml, 5mol/LNaOH:10ml Temp.:30°C, Time: 30min

Contents in solution (ICP): 30min

	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	ND	100.8	ND	ND	135.3	58.3	10149.0	372.9	95.3
Dissolution rate, %	ND	42.3	ND	ND	43.2	35.6	523.8	76.8	0.7

4. 電解採取による鉛の回収

4-1 実験方法

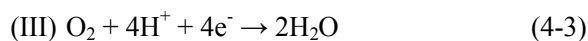
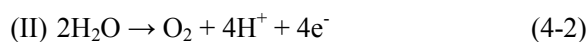
鉛電解採取実験に関しては、電位-電流曲線の作成、ならびに定電流電解による鉛の電解採取実験を行った。測定条件を表 4-1 に示す。電解液組成は鉛ガラスのフッ酸溶解実験から、鉛の溶解率がほぼ 100%の条件 (5mass%HF 溶液:100ml, CRT ガラス:5g, 固液比:0.05g/ml) で得られる溶液組成を PbSiF_6 と H_2SiF_6 試薬から調整した。Pb 濃度は 4.0g/L (4000ppm) としている。測定では、Ag/AgCl 参照電極を用い、作用極と対極は、Pt 板 (99.98%)、Pb 板 (99.99%)、黒鉛板 (99.8%) を用いた。電位-電流曲線の作成では、作用極と対極の組み合わせは Pt-Pt ならびに Pb-Graphite とした。その後、同様の電解液を用いて、定電流電解 (-16.3mA; 18.4mA/cm²) を行い、電流効率の導出ならび析出回収された Pb 金属の SEM-EDX による形態観察と組成分析を行った。カソードとアノードの組み合わせは、Pt-Pt または Pb-Graphite とした。定電流電解の時間は 1, 3, 6 時間とした。

表 4-1 鉛電解基本実験条件

Electrolyte Solution	
PbSiF ₆ :	6.74 g/L (Pb : 4.0 g/L)
H ₂ SiF ₆ :	70.0 g/L
pH :	1.32
Volume :	250 ml
Cyclic voltammetry	
Electric potential:	-1 ~ 1.8 V (vs Ag/AgCl)
Temperature:	25 °C
Distance between electrodes:	11.6 cm
Working electrode (WE):	Pt plate (0.882 cm ²)
Counter electrode (CE):	Pt plate (0.882 cm ²)
Scanning speed:	0.1 V/sec
Electrodeposition	
Current (current density):	-16.3mA (18.4mA/cm ²)
Temperature:	25 °C
Distance between electrodes:	11.6 cm
Cathode-Anode:	Pt -Pt (0.882 cm ²) Pb -Graphite (0.882 cm ²)
Electrolysis time:	1, 3, 6 h

4-2 実験結果および考察

本実験でガラス中の Pb の全量溶解が可能な条件 (5mass%HF, 固液比=0.05g/ml) で得られる溶液組成を、表 4-1 に示すように蒸留水、PbSiF₆(6.74g/L)、H₂SiF₆(70.0g/L)を用いて調整した。得られた電解液を用いて、図 4-1 に示すように電流-電圧曲線を作成した。図 4-1 の測定条件は作用極と補助極に Pt、走査速度は 0.1V/sec である。図中のボルタモグラムを見ると (I)-(IV)の電極反応が確認される。それらの電極反応は以下の通りであり、-0.5V 以下の(IV)の過程で Pb 金属の析出が進行することがわかる。



また、図 4-2 には、作用極と補助極に Pt を用いた場合の電位-電流曲線に関して、走査速度 0.05, 0.1, 0.2V/sec と変化させた場合の測定結果を示している。走査速度が遅い方が電極反応による電流の立ち上がりが大きくに出ていることがわかるが、反応に関する本質的な違いは見られない。

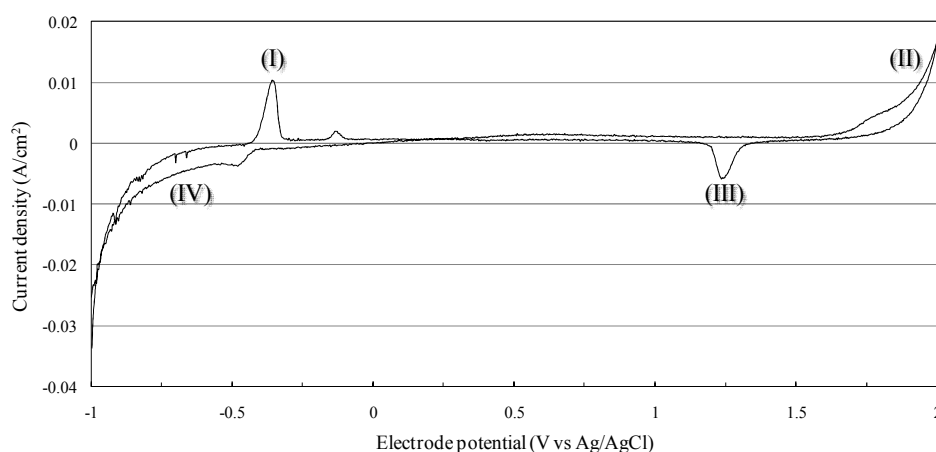


図 4-1 Pb 含有 H₂SiF₆ 電解液の電位-電流曲線 (走査速度 0.1V/sec, Pt(WE)-Pt(CE))

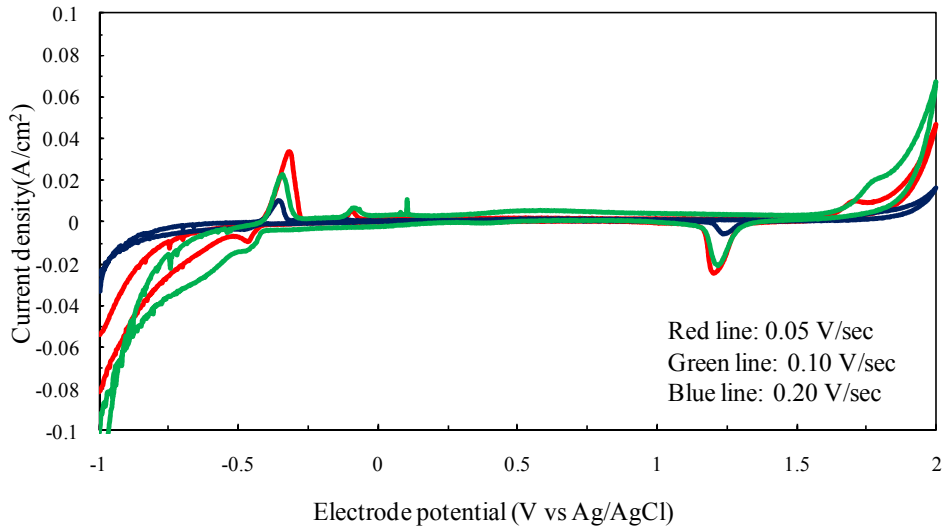


図 4-2 Pb 含有 H_2SiF_6 電解液の電位－電流曲線（走査速度 0.05, 0.10, 0.20V/sec, Pt(WE)-Pt(CE))

つづいて、図 4-3 に電解液中の Pb 濃度を 0.55g/L(PbSiH₆: 0.93 g/L), 1.10g/L(PbSiH₆: 1.86 g/L), 3.3g/L(PbSiH₆: 5.58 g/L), 5.5g/L(PbSiH₆: 9.3 g/L)と変化させた場合の測定結果を示している。走査速度が遅い方が電極反応による電流の立ち上がりが大きく出ていることがわかるが、反応に関する本質的な違いは見られない。

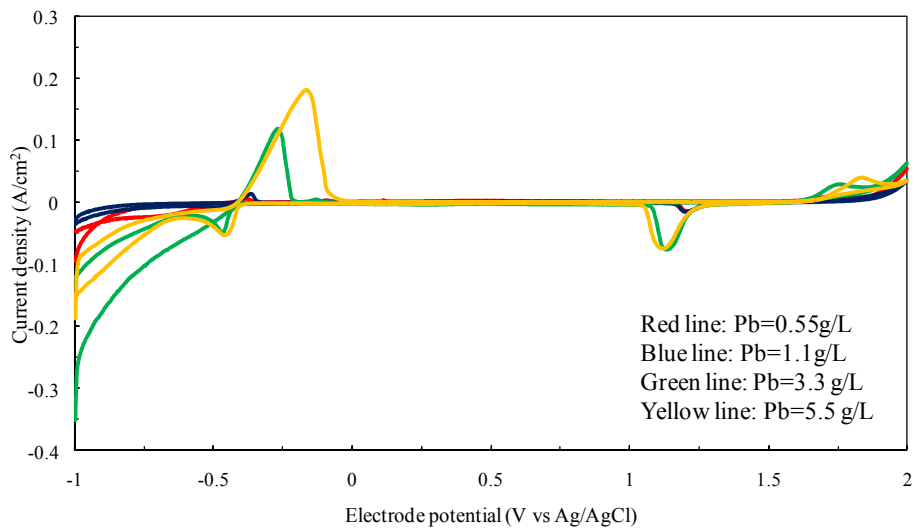


図 4-3 Pb 含有 H_2SiF_6 電解液の電位－電流曲線（Pb=0.55, 1.1, 3.3, 5.5 g/L, Pt(WE)-Pt(CE))

つづいて、CRT ガラスを HF 溶液で溶解した際の主な不純物である Na の影響に関して、NaF を電解液に添加して電位－電流曲線を測定した。図 4-4 に電解液中の Na 濃度を 0, 250, 500, 1000mg/L, と変化させた場合の測定結果を示している。Pb の電極反応は変わらないが、測定結果を見ると Na 濃度が高いほうが電流密度が大きくなっており、これは電解液中の Na イオンの影響と考えられる。これより卑なイオンである Na が電解液中に混入しても基本的に Pb の電解析出反応の抑制には働かないことがわかる。

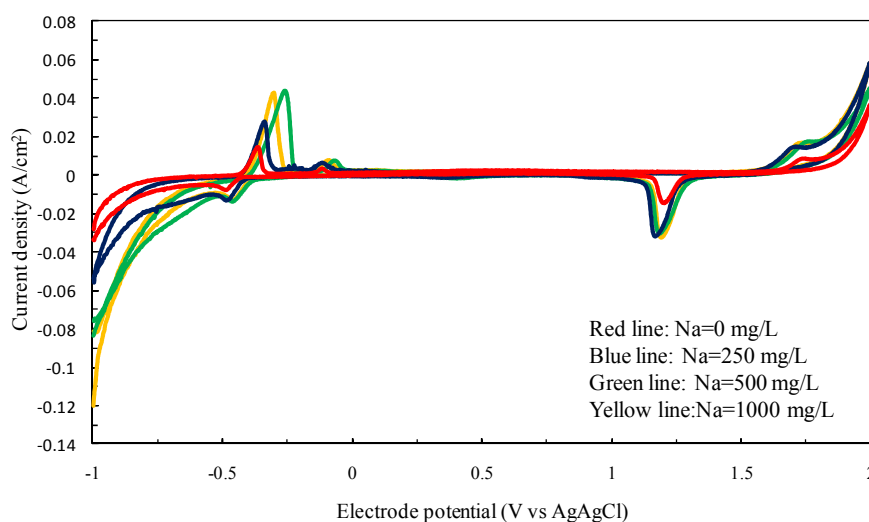


図 4-4 Pb 含有 H_2SiF_6 電解液の電位－電流曲線 (Na=0, 250, 500, 1000 mg/L, Pt(WE)-Pt(CE))

実機の電解採取プロセスを想定した場合、カソード電極は Pb 板、アノード電極は黒鉛（グラファイト）板と考えられる。そこで、図 4-5 に作用極に Pb 板（補助極:Pt）、図 4-6 に作用極に黒鉛板（補助極:Pt）を用いた電位－電流曲線を示す。図 4-5 を見ると Pb 板を用いても -0.3V 以下で電極反応(IV)の Pb 析出反応が進行していることがわかる。また、それ以上の電位では一方向的に電極反応(I)の電極からの Pb 溶解反応が進行していることがわかる。また、図 4-6 の黒鉛板を用いた測定結果を見ると Pt 板を用いた場合とほぼ同様の電極反応を示しておりアノード反応(II)の酸素ガス発生に関しても、徐々に酸化による電極の消耗はあるものの基本的に Pb 電解採取に関しては問題が無いことがわかる。

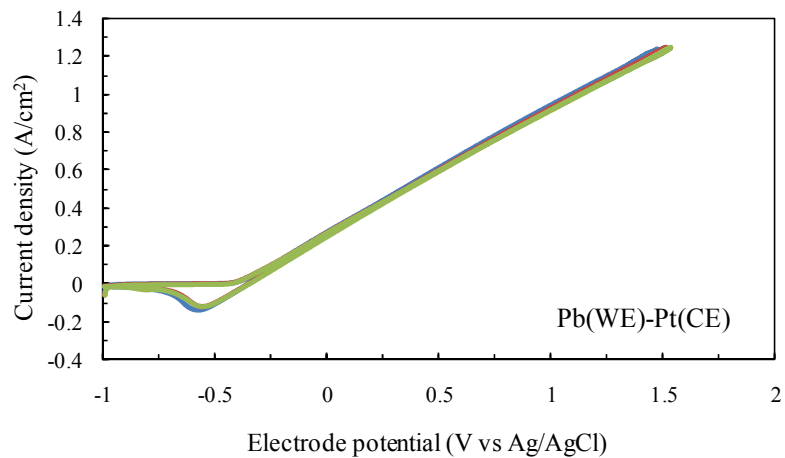


図 4-5 Pb 含有 H_2SiF_6 電解液の電位－電流曲線 (Pb(WE)-Pt(CE))

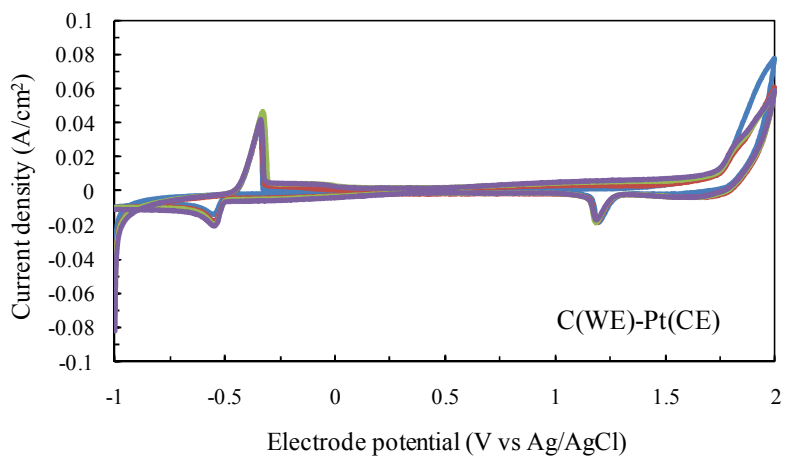
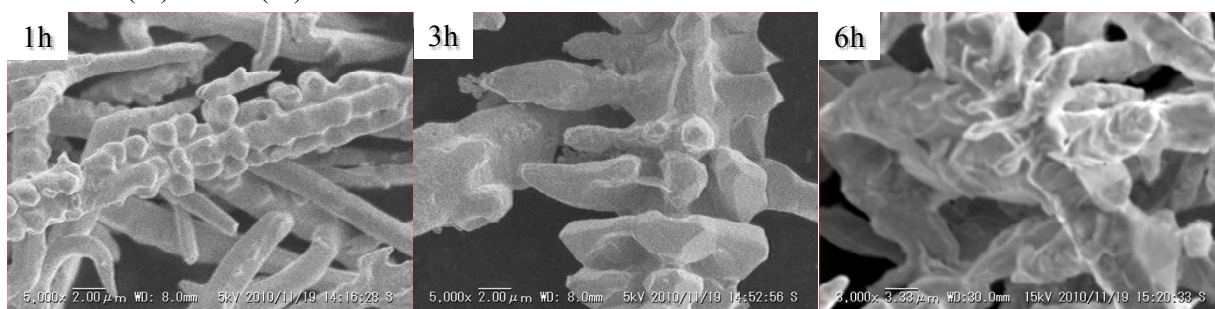


図 4-6 Pb 含有 H_2SiF_6 電解液の電位－電流曲線 (C(WE)-Pt(CE))

電位—電流曲線の結果より同じ電解液 (PbSiF₆(6.74g/L)、H₂SiF₆(70.0g/L)) を用いて、定電流電解 (-16.3mA; 18.4mA/cm²) を行った。図 4-7 に 1, 3, 6h 後のカソード上の電析物の表面の SEM 写真を示す。カソードとアノードの組み合わせは、Pt-Pt ならびに Pb-C である。SEM 写真よりそれぞれ、デンドライト状から塊状析出物への成長が見られる。また、ICP による電析物中の Pb 分析ならびにイオンクロマトによる電析物中の F 分析から、Pb 純度は 99mass% 以上 (F=0.02~0.23mass%) であった。また、表 4-2 にカソード上の Pb 金属析出の電解効率を示している。表より 6h 後では、Pt-Pt で 74%、Pb-C で 90% であった。Pb 板をカソード電極として使用することにより、90% 以上の電流効率で Pb 電解採取が可能なが示された。電流効率の算出方法は以下の通りであり。ある一定の時間の中に、電解で使用した全電気量を $Q(\text{A}\times\text{h})$ とし、この間に電解析出した金属の量を $W(\text{kg})$ とすると、1kg の金属を生産するに要する電気量 $q(\text{A}\times\text{h}/\text{kg})$ は Q/W で示される。この金属の電解における理論電気量を $q_0(\text{A}\times\text{h}/\text{kg})$ とすると平均電流効率 ε_F は次のように与えられる

$$\varepsilon_F = q_0/q = Wq_0/Q \quad (4-8)$$

Cathode(Pt)-Anode(Pt)



Cathode(Pb)-Anode(Graphite)

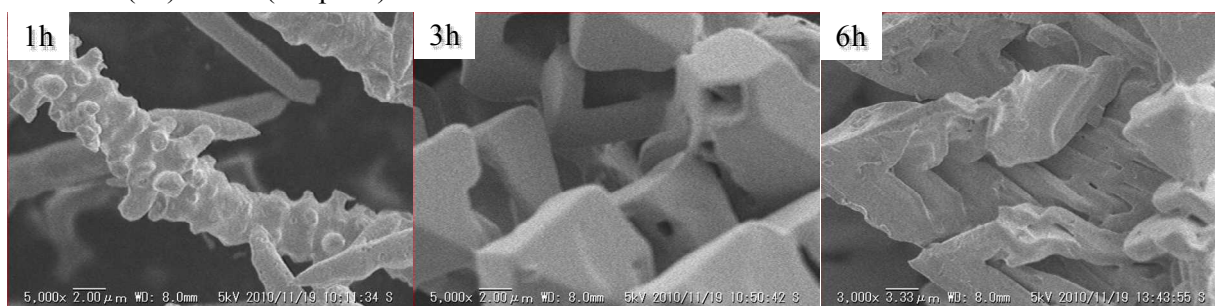


図 4-7 Pb 電析物表面 (カソード) の SEM 写真

表 4-2 Pb 金属析出の電流効率 (%)

	1h	3h	5h
Pt(cat.)-Pt(anod.)	23.68	65.99	73.94
Pb(cat.)-C(anod.)	62.76	84.85	89.99

つづいて、表 4-1 の基本条件での電解液に対して、Pb 濃度を 20g/L と 40g/L とした電解液を用いて同様に実験を行った。表 4-3 に実験に用いた電解液の組成を、表 4-4 に電解後の電析鉛の量と電流効率を、表 4-5 に電析鉛の EDX による組成分析の結果を示している。電流効率は 6h で 98% 以上であり、Pb 低濃度 (4g/L) に比べて増大しており、電析鉛の品位もおおむね 90% を超えている。図 4-8, 4-9 に電析鉛の SEM 写真を示しているが、電解液中の Pb 濃度が高い場合では、低濃度でのデンドライ状結晶の析出と異なり、数 100 μ m の塊状であり、その表面は SEM 写真に示すように比較的密で滑らかな表面形態となっている事がわかる。

表 4-3 Pb 高濃度電解液の組成

	Pb	Si
Pb, Si concentration, mg/L (Pb=20g/L)	19243	49640
Pb, Si concentration, mg/L (Pb=40g/L)	38621	93480

表 4-4 Pb 高濃度電解液の定電流電解における電析鉛量と電流効率

Pb = 20 g/L		1h	3h	6h
Electrode	Cathode, mg	51.3	185.9	372.7
Current efficiency (Cathode), %		81.6	98.5	98.7
Pb = 40 g/L		1h	3h	6h
Electrode	Cathode, mg	60.6	185.2	371.6
Current efficiency (Cathode), %		96.3	98.1	98.4

表 4-5 Pb 高濃度電解液の定電流電解における電析鉛の半定量分析結果 (EDX)

Cathode (Pb=20 g/L)		1h	3h	6h
mass%	O	2.97	5.01	4.35
	F	1.88	2.02	1.98
	Al	0.79	0.65	0.40
	Sr	0.77	1.25	0.91
	Pb	93.58	91.07	92.36
Cathode (Pb=40 g/L)		1h	3h	6h
mass%	O	4.69	4.10	3.36
	F	1.46	1.24	5.09
	Al	0.62	0.27	0.32
	Sr	0.80	1.01	1.66
	Pb	92.43	93.38	89.57

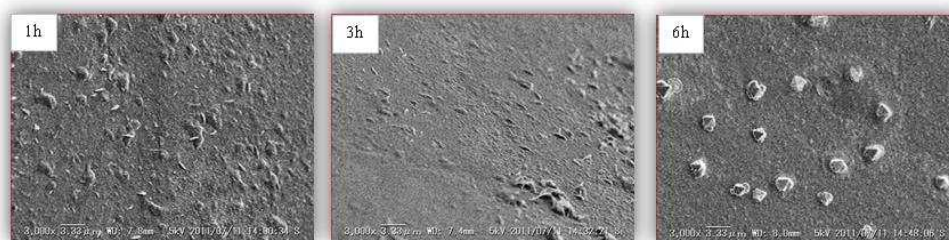


図 4-8 Pb 高濃度電解液 (Pb=20g/L) の定電流電解における Pb 電析物表面 (カソード) の SEM 写真

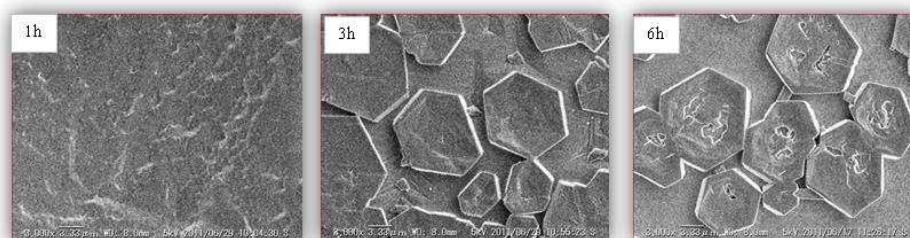


図 4-9 Pb 高濃度電解液 (Pb=40g/L) の定電流電解における Pb 電析物表面 (カソード) の SEM 写真

つぎに、表 4-1 に示す基本条件での定電流電解で、ゼラチンを 10 ppm 電解液に加えて実験を行った。電解時間は、1, 3, 6 h とし、その電解後の電解液の組成を表 4-6 に、電析鉛の量と電流効率を表 4-7 に、電析鉛の EDX による半定量結果を表 4-8 に示す。表より電流効率に関しては、6 h で 88% と前年度に示したゼラチンを添加しない基本条件と比べて差は見られない。また、図 4-10 に電析鉛の SEM 写真、図 4-11 にそれらの外観写真を示しているが、ゼラチンを加えたほうが、若干、粉状でありデンドライト構造も細かいことがわかった。本結果より、本プロセスにおける鉛の電解採取に関して、ゼラチン添加は電析鉛の板状化に関しては効果がないことがわかった。

表 4-6 ゼラチン 10ppm 添加の定電流電解における電解液組成

	1h	3h	6h
Pb in solution, ppm	4004	3954	2809

表 4-7 ゼラチン 10ppm 添加の定電流電解における電析鉛量と電流効率

		1h	3h	6h
Electrode	Cathode, mg	42.6	160.2	333.4
	Anode, mg	6.1	20.9	18.2
Current efficiency (Cathode), %		67.7	84.9	88.3

表 4-8 ゼラチン 10ppm 添加の定電流電解における電析鉛の半定量分析結果 (EDX)

Cathode		1h	3h	6h
mass%	O	10.53	0.32	0.36
	Pb	89.47	99.68	99.64

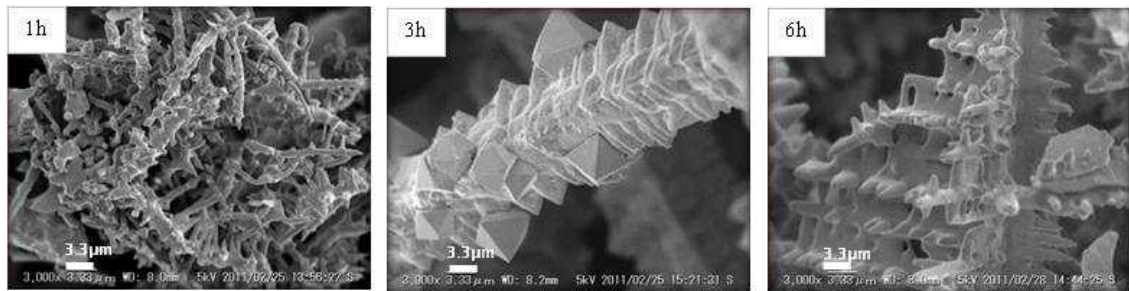


図 4-10 ゼラチン 10ppm 添加の定電流電解における Pb 電析物表面 (カソード) の SEM 写真

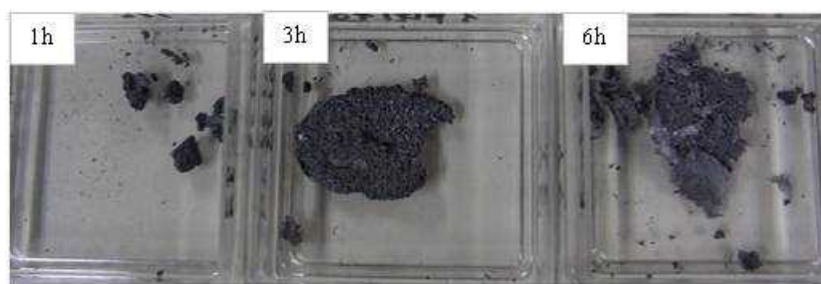


図 4-11 ゼラチン 10ppm 添加の定電流電解における Pb 電析物表面（カソード）の外観写真

これまで、試薬から合成した電解液を用いて実験を行っていたが、つづいて、表 3-1 に組成を示す鉛含有の CRT ガラスを以下の条件でフッ酸に溶解し、それを電解液として表 4-1 に示す条件で定電流電解を行い、電析鉛を回収した。得られた溶液の組成と各成分の溶解率を表 4-9 に示す。まずは、この電解液を用いてサイクリックボルタモグラムの測定を行った。その結果を図 4-12 に示している。サイクリックボルタモグラム（電位－電流曲線）を見ると、前年度に示した試薬から合成した電解液の挙動とほぼ同様であり、それぞれ以下の電極反応が確認される。それらの電極反応は(I-IV)の通りであり、 $-0.5V$ 以下の(IV)の過程で Pb 金属の析出が進行する。

表 4-9 電解実験に用いた CRT ガラスのフッ酸溶解液の組成と各元素の溶解率

Solution	Pb	Sr	Ba	Al	Ca	Zr	Na	K	Si
Contents in solution, ppm	4182	2179	383.9	531.2	539.3	147.7	1404.5	287.1	10452
Dissolution rate, %	100	110	15.1	82.3	100	38.0	54.2	9.2	76.4

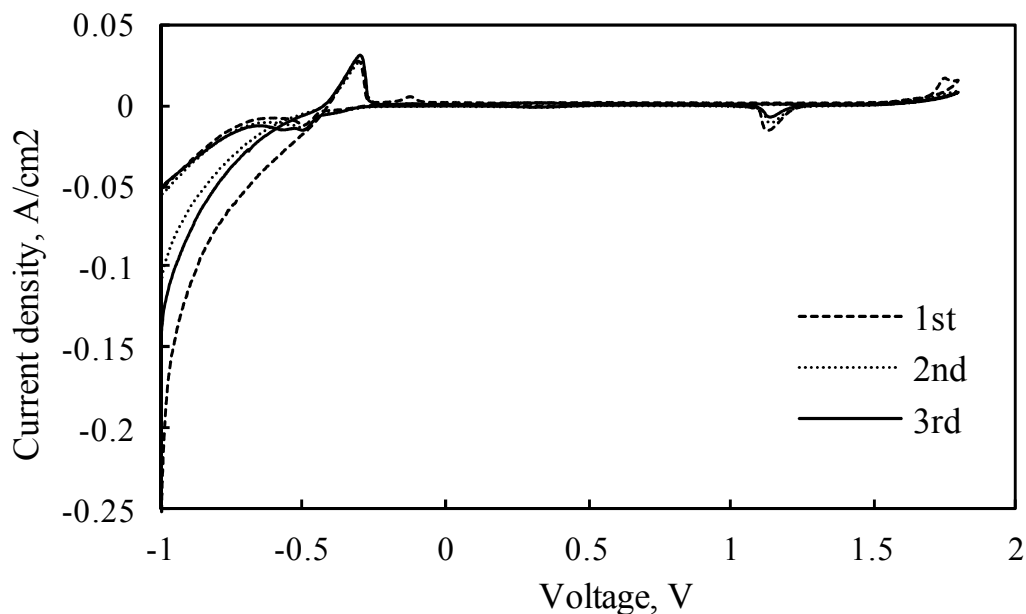


図 4-12 CRT ガラスのフッ酸溶解液の電位－電流曲線（走査速度 0.1V/sec, Pt(WE)-Pt(CE)）

続いて、この CRT ガラス溶解液を用いて定電流電解実験を行った。電解時間は 6 h とした。表 4-10 に電析鉛の量と電流効率を、表 4-11 に電析鉛の EDX による半定量結果を示している。電流効率を見ると、電解時間 6h で 84%と、今まで示した試薬からの合成電解液と比べて同等の効率であり、十分に CRT ガラスのフッ酸溶解液から鉛を効率的に電解採取できることがわかった。ただ、表 4-11 の電析鉛の半定量分析結果を見ると Pb 濃度が 95mass%であり、その他、酸化物とフッ素の混入が見られ、試薬からの電解液に比べて純度が若干落ちる結果となった。図 4-13 には、電析鉛の SEM 写真を示しているが、電析物の結晶形態をみると、いままでの試薬からの実験と同様のデンドライト状であった。

表 4-10 CRT ガラスのフッ酸溶解液の定電流電解における電析鉛量と電流効率

		6h
Electrode	Cathode, mg	315.9
	Anode, mg	13.7
Current efficiency (Cathode), %		83.7

表 4-11 CRT ガラスのフッ酸溶解液の定電流電解における電析鉛の半定量分析結果 (EDX)

Element	mass%
O	2.28
F	1.19
Si	0.50
Pb	94.43

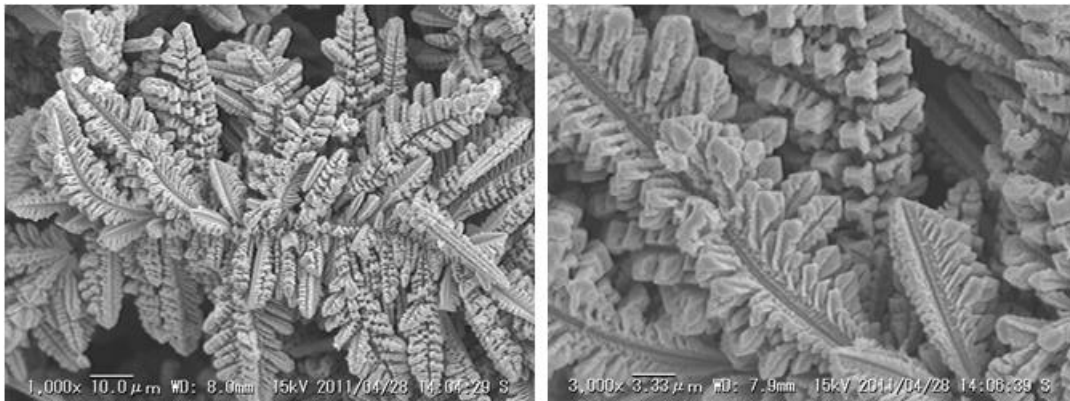


図 4-13 CRT ガラスのフッ酸溶解液の定電流電解における Pb 電析物表面 (カソード) の SEM 写真

表 4-1 に示した今までの基本条件の実験では、電極面積が 0.882 cm^2 と小さかったことから、つづいて、電極面積を 4 cm^2 に大きくした電解槽を作製して実験を行った。表 4-12 に電極面積大の電解槽を用いた実験の基本条件を示す。この条件でのサイクリックボルタモグラム（分極曲線）を図 4-14 に示している。これを見ると、電極面積小 (0.882 cm^2) の挙動とほぼ同様であり、それぞれの電極反応(I-IV)が確認され、当然だが、電極面積を大きくしても基本の電解反応に差は出ないことが確認された。

表 4-12 電極面積大の電解実験での基本条件

Electrolyte Solution	
PbSiF ₆ :	6.74 g/L (Pb : 4.0 g/L)
H ₂ SiF ₆ :	70.0 g/L
pH :	1.32
Volume :	150 ml
Cyclic voltammetry	
Electric potential:	-1 ~ 1.8 V (vs Ag/AgCl)
Temperature:	25 °C
Distance between electrodes:	4.0 cm
Working electrode (WE):	Pt plate (4.0 cm ²)
Counter electrode (CE):	Pt plate (4.0 cm ²)
Scanning speed:	0.1 V/sec
Electrodeposition	
Current (current density):	-73.6 mA (18.4mA/cm ²)
Temperature:	25 °C
Distance between electrodes:	4.0 cm
Cathode-Anode:	Pb -Graphite (4.0 cm ²)
Electrolysis time:	5, 10, 15, 30 min

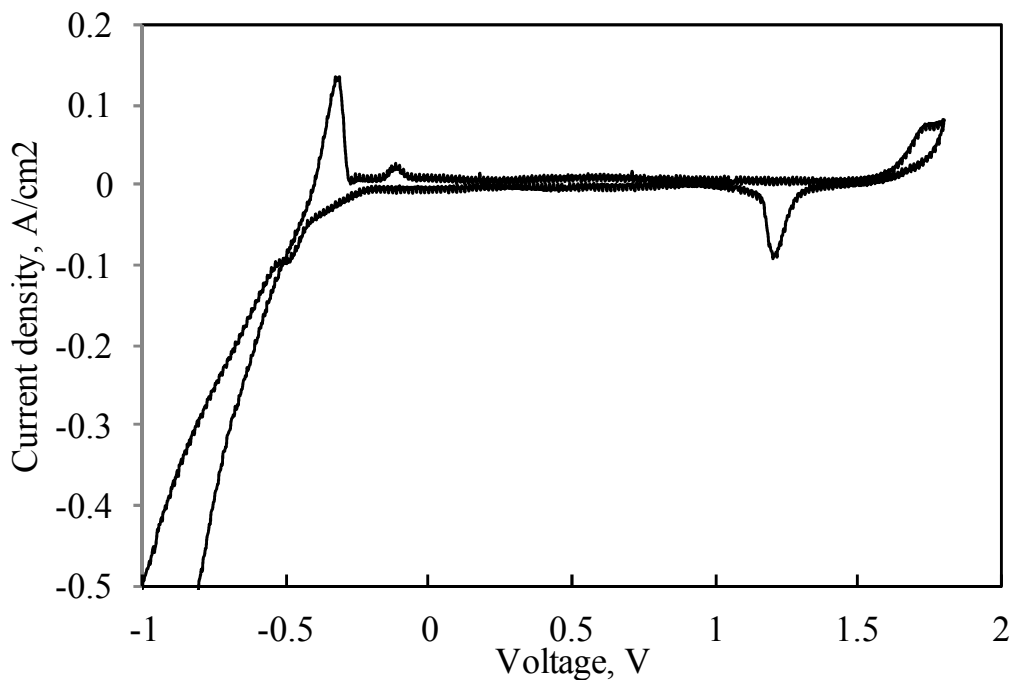


図 4-14 電極面積大 (4.0cm²) での電位－電流曲線 (走査速度 0.1V/sec, Pt(WE)-Pt(CE))

続いて、この電極面積大の同地を用いて定電流電解実験を行った。電極面積の増大に伴い電解反応が速くなるので、電解時間は 5, 10, 15, 30 min とした。表 4-13 に電析鉛の量と電流効率を、表 4-14 に電析鉛の EDX による半定量結果を示している。電析鉛の量と電流効率見ると、電解時間 30 min で電析鉛の量が 79 mg と、電極面積が小さい (0.882 cm²) に比べて電析が速いことが確認されたが、電流効率は 56%と電極面積が大きくなることにより落ちる傾向であることがわかる。電極が大きくなることにより、鉛の電析が不均一になり効率が落ちたと考えられる。この傾向は、通常の電解析出プロセスにおいて当然の結果により、パイロットや実機を開発する際には、その都度、最適条件を探ることが必要となる。次に、表 4-14 の電析鉛の半定量分析結果を見ると Pb 濃度は 88-94mass%であり、これも、電極面積小の場合と比べて不純物が大きくなっている。電析形態の付近一化等により溶液中の酸化物やフッ化物の懸濁物の巻き込みが多くなったことが原因として考えられる。図 4-15 に電析鉛の SEM 写真を、図 4-16 に電析鉛の外観写真示しているが、電析物の結晶形態をみると、電極面積小の場合と比べて、短時間ではデンドライト状では無く、より細かな針上形態であることがわかる。この細かな形態が短時間側で多く析出することにより不純物の巻き込みが多くなったことが推測される。

表 4-13 電極面積大 (4.0cm²) での定電流電解における電析鉛量と電流効率

		5min	10min	15min	30min
Electrode	Cathode, mg	7.5	18.4	29.9	79.3
	Anode, mg	0.0	0.0	2.1	10.3
Current efficiency (Cathode), %		31.7	38.8	42.1	55.8

表 4-14 電極面積大 (4.0cm²) での定電流電解における電析鉛の半定量分析結果 (EDX)

Cathode		5min	10min	15min	30min
mass%	O	4.06	3.96	3.66	3.02
	F	1.15	0.95	5.92	1.73
	Al	0.24	0.47	0.36	0.3
	Si	0.27	0.27	1.73	0.36
	Pb	94.28	94.34	88.33	94.58

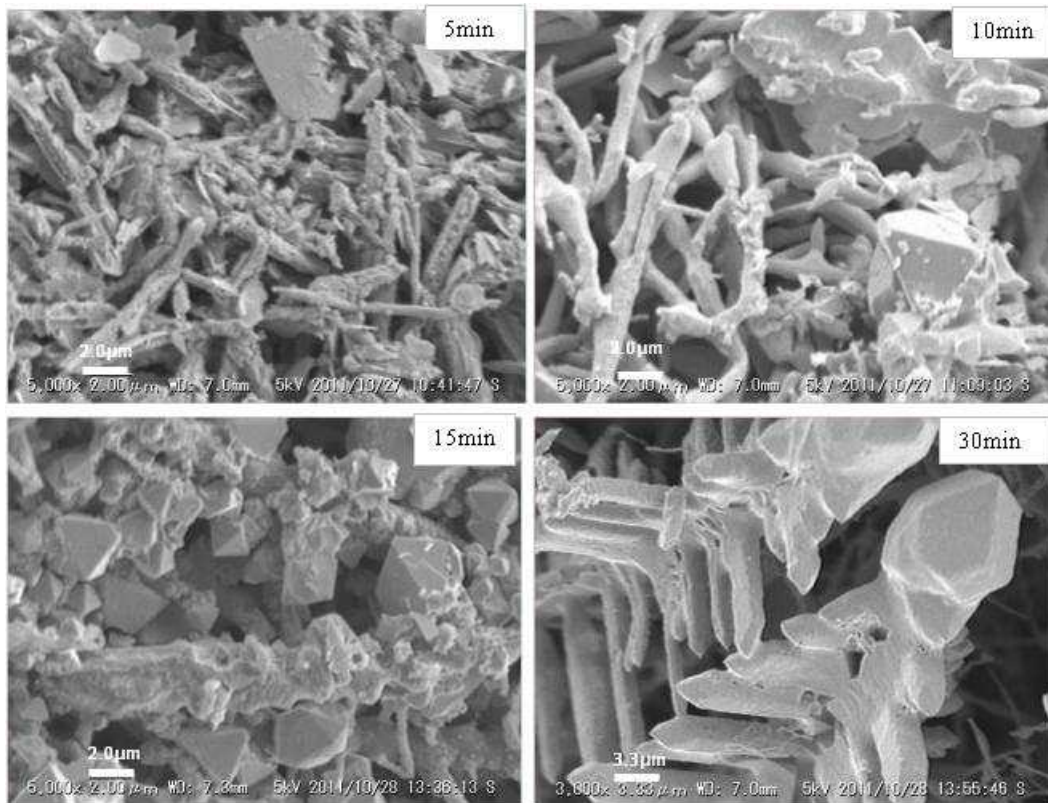


図 4-15 電極面積大 (4.0cm²) での定電流電解における Pb 電析物表面 (カソード) の SEM 写真



図 4-16 電極面積大 (4.0cm²) での定電流電解における Pb 電析物表面 (カソード) の外観写真

続いて、電極面積大の電解槽を用いて、電解液中の Pb 濃度が基本条件の 10 倍である 40g/L、Si 濃度が基本条件の 7 倍の 95g/L の電解液を調整した。この組成は、前年度の CRT ガラス溶解液の濃縮実験で得られた組成を模擬している。まずは、この Pb 高濃度の合成電解液を用いてサイクリックボルタモグラムの測定を行った。その結果を図 4-17 に示している。サイクリックボルタモグラム（電位－電流曲線）を見ると、電極反応に関して、基本電解液の挙動とほぼ同様であるが、含有成分が高濃度であるため各電極反応で生じる電流密度は大きくなっている。

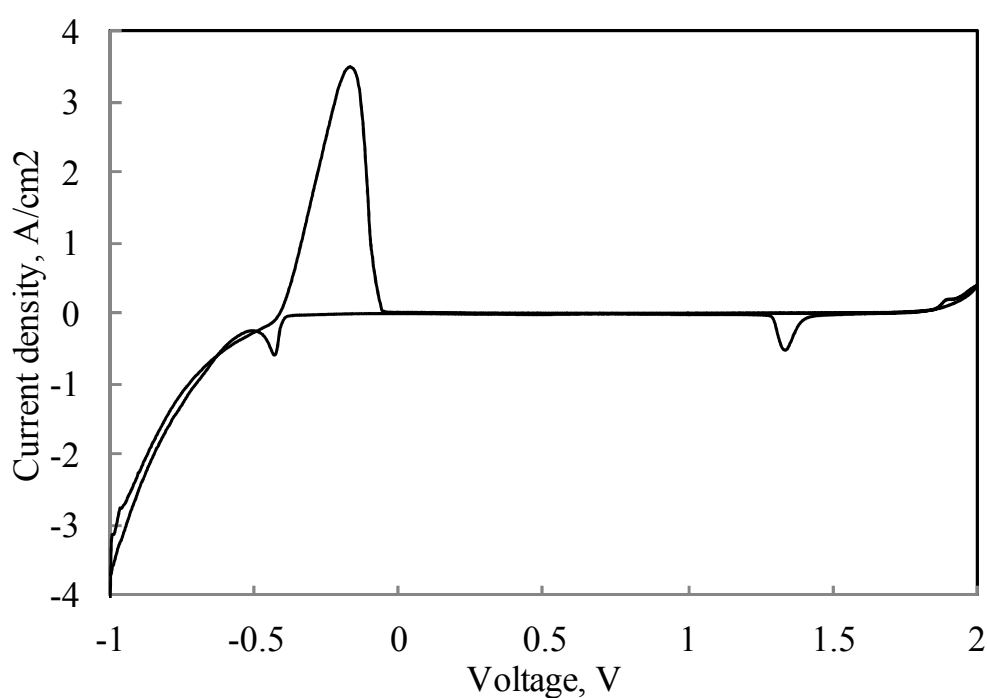


図 4-17 Pb 高濃度電解液での電位－電流曲線（走査速度 0.1V/sec, Pt(WE)-Pt(CE))

続いて、この Pb 高濃度電解液を用いて定電流電解実験を行った。電極面積の増大に伴い電解反応が速くなるので、電解時間は 5, 10, 15, 30 min としている。表 4-15 に電析鉛の量と電流効率を、表 4-16 に電析鉛の EDX による半定量結果を示している。電流効率見ると、30 min で 66%と、表 4-13 に示した Pb 濃度が 1/10 の場合と比較して電流効率は増大している。この傾向は、通常の電解反応で当然の結果であり、溶液中の Pb 活量の増大による反応の促進に起因している。次に、表 4-16 の電析鉛の半定量分析結果を見ると Pb 濃度は 92~96mass%であり、これも、表 4-14 に示す Pb 濃度 1/10 の場合と比較して純度は増している。電流効率が增大することにより Pb 電析量が増え、相対的に巻き込まれた不純物の割合が低下したためと考えられる。図 4-18 に電析鉛の SEM 写真を、図 4-19 に電析鉛の外観写真示しているが、電析物の結晶形態をみると、Pb 濃度が高い場合は、電析物のデンドライト形状からの成長が著しく、塊状の析出物まで成長していることがわかる。これより、効率的な電解析出と、より密な組織を持つ電析物を得るためには Pb 濃度が高い電解液を用いる必要があることがわかった。

表 4-15 Pb 高濃度電解液での定電流電解における電析鉛量と電流効率

		5min	10min	15min	30min
Electrode	Cathode, mg	3.4	26.7	49.9	93.8
	Anode, mg	0.0	0.0	0.0	0.0
Current efficiency (Cathode), %		14.4	56.4	70.2	66.0

表 4-16 Pb 高濃度電解液での定電流電解における電析鉛の半定量分析結果 (EDX)

Cathode		5min	10min	15min	30min
mass%	O	3.02	1.20	1.50	2.22
	F	2.93	1.59	1.20	1.57
	Al	1.22	0.64	0.55	0.74
	Si	0.95	0.36	0.48	0.28
	Pb	91.88	96.21	96.27	95.19

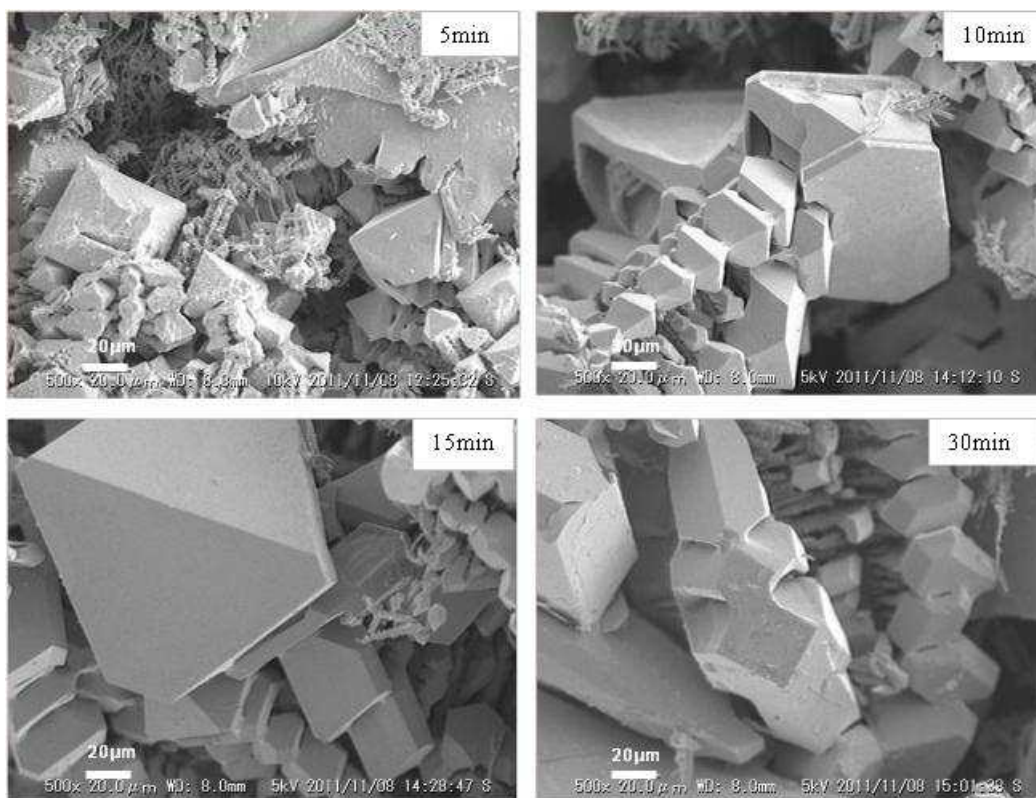


図 4-18 Pb 高濃度電解液での定電流電解における Pb 電析物表面（カソード）の SEM 写真

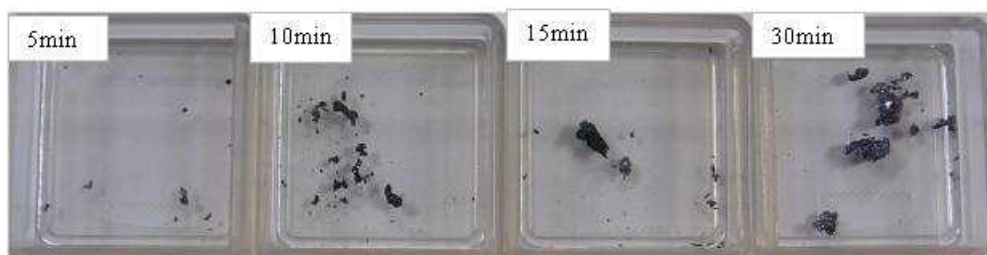


図 4-19 Pb 高濃度電解液での定電流電解における Pb 電析物表面（カソード）の外観写真

次に、電極密度大の電解槽を用いて、電解液中の Na の影響を調査した。CRT ガラスには Na が含有されていることから、CRT ガラスのフッ酸溶解液には常に Na が混入している。すでに、Na 濃度を 250, 500, 1000 mg/L と変化させた電解液を用いてサイクリックボルタモグラムを測定したが、その結果、Pb の電極反応は変わらないが、測定結果を見ると Na 濃度が高いほうが電流密度が大きくなっており、これは電解液中の Na イオンの影響と考えられるた。これより卑なイオンである Na が電解液中に混入しても基本的に Pb の電解析出反応の抑制には働かない予想された。本年度は、Na 含有の電解液を用いて、実際に定電流電解を行い、Pb の電析を行った。定電流電解ではまず、表 4-12 の基本条件に示した電解液に NaF を添加して実験を行った。電解液中の Na 濃度はそれぞれ、約 250, 500, 1000 mg/L とし、調整した電解液の組成を表 4-17 に示す。表 4-18 には、電析鉛の量と電流効率を、表 4-19 に電析鉛の EDX による半定量結果を示している。電流効率を見ると、Pb 濃度が 4g/L のこの電解液では、Na 濃度が増加するにつれて若干、電流効率が増大している。表 4-19 の電析鉛の半定量分析結果を見ると Na の混入は見られずに、Na を添加していない電解液の場合とほとんど差は見られない。図 4-20~22 に各 Na 濃度の電解液での電析鉛の SEM 写真を、図 4-23~25 に各 Na 濃度の電解液での電析鉛の外観写真示している。電析物の結晶形態をみると、Na 濃度が増加するにつれて結晶形態が細かくなっていくことがわかる。これより、電解液中の Na は電流効率や電析鉛の品位自体にはそれほど影響しないが、析出した鉛の結晶形態を細かくすることが確認された。

表 4-17 Na 添加電解液の組成 (Pb=4 g/L)

Pb, Na, Si concentration in solution, mg/L	Pb	Na	Si	Pb	Na	Si	Pb	Na	Si
		4235	155.71	12600.40	4192.4	349.63	12136.80	4259	890.31

表 4-18 Na 添加電解液での定電流電解における電析鉛量と電流効率 (Pb=4 g/L)

Cathode		5min	10min	15min	30min
Na250	mg	7.5	18.8	35.4	91.9
Na500		8.9	20.4	34.3	91.5
Na1000		9.3	24.5	40.1	100.7
Current efficiency					
Na250	%	31.7	39.7	49.8	64.7
Na500		37.6	43.1	48.1	64.5
Na1000		39.3	51.8	56.5	70.9

表 4-19 Na 添加電解液での定電流電解における電析鉛の半定量分析結果 (Pb=4 g/L)

Cathode		5min	10min	15min	30min
Na250 mass%	O	2.70	1.66	2.14	5.45
	F	1.38	1.18	1.08	5.55
	Al	1.44	0.3	0.6	0.22
	Si	0.41	0.44	0.48	2.03
	Pb	95.07	96.42	95.69	86.48
Na500 mass%	O	1.50	1.97	1.61	2.56
	F	1.23	1.27	1.46	1.80
	Al	0.26	0.35	0.32	0.32
	Si	0.33	0.25	0.42	0.82
	Pb	93.69	96.16	96.19	94.5
Na1000 mass%	O	1.53	1.79	1.26	2.15
	F	1.17	1.05	1.01	1.22
	Al	0.21	0.4	0.38	0.33
	Si	0.25	0.37	0.44	0.39
	Pb	98.84	96.39	96.91	95.91

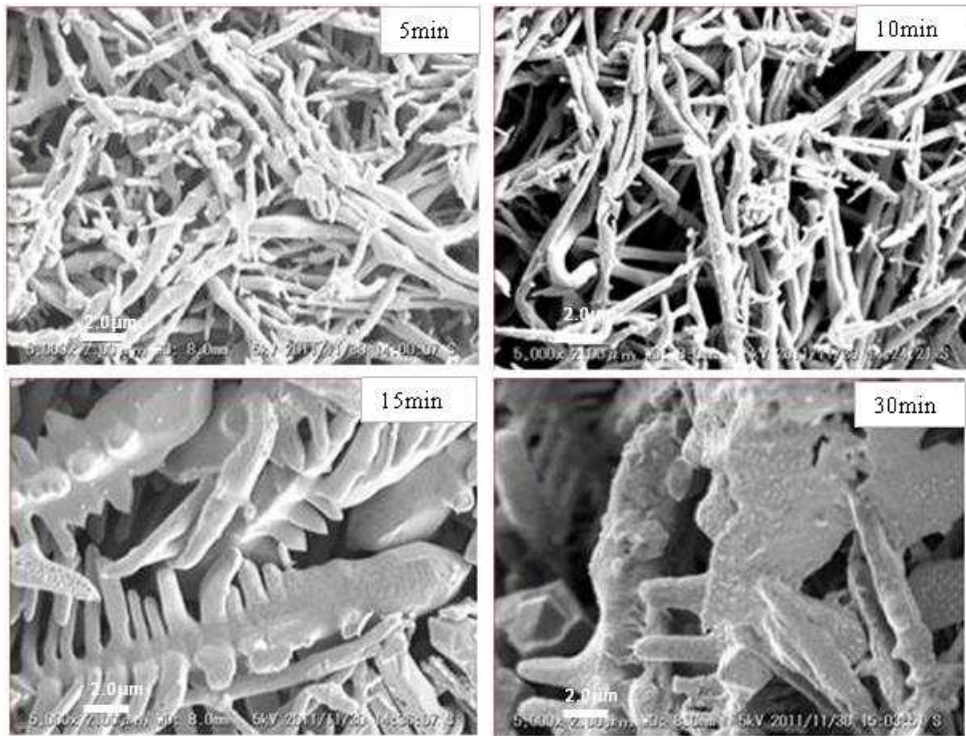


図 4-20 Na=250mg/L 電解液 (Pb=4 g/L) での定電流電解における Pb 電析物表面 (カソード) の SEM 写真

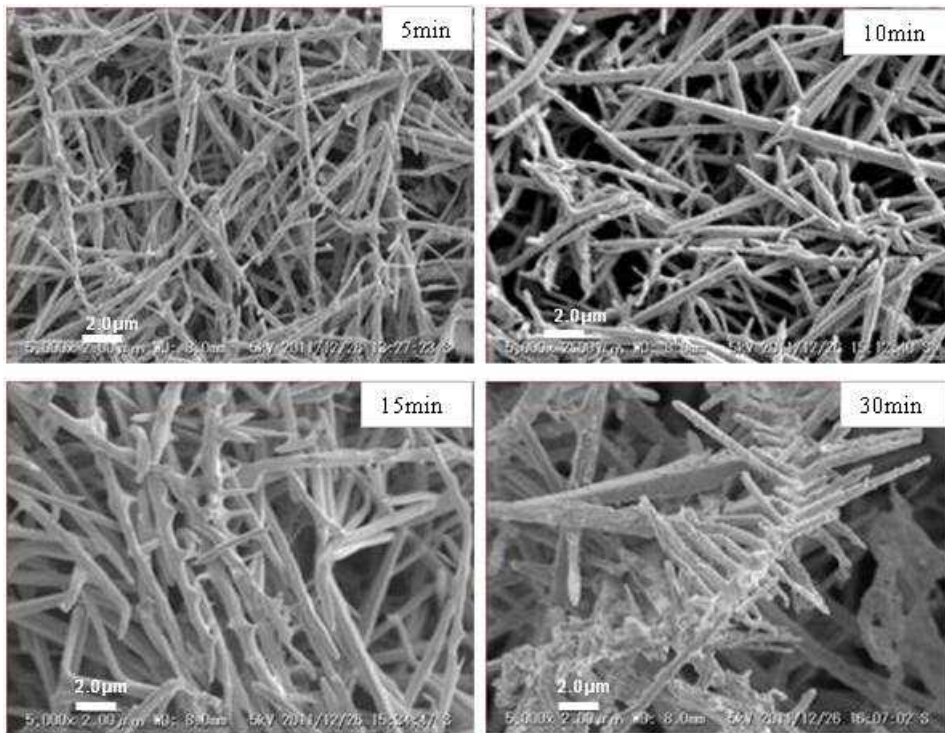


図 4-21 Na=500mg/L 電解液 (Pb=4 g/L) での定電流電解における Pb 電析物表面 (カソード) の SEM 写真

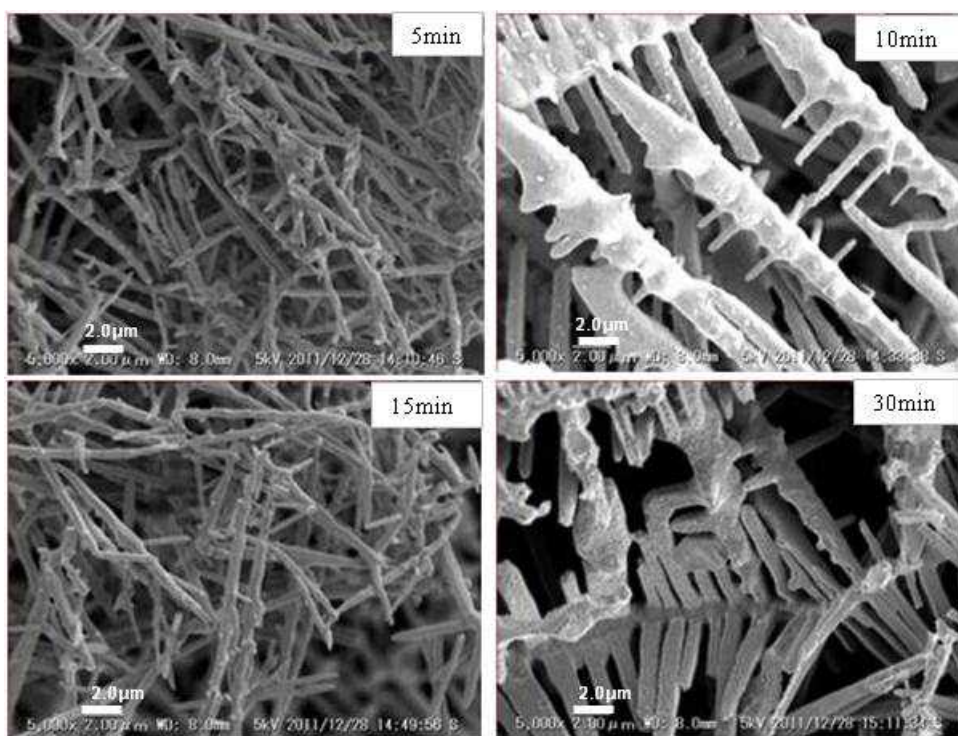


図 4-22 Na=1000mg/L 電解液 (Pb=4 g/L) での定電流電解における Pb 電析物表面 (カソード) の SEM 写真



図 4-23 Na=250mg/L 電解液 (Pb=4 g/L) での定電流電解における Pb 電析物表面 (カソード) の 外観写真

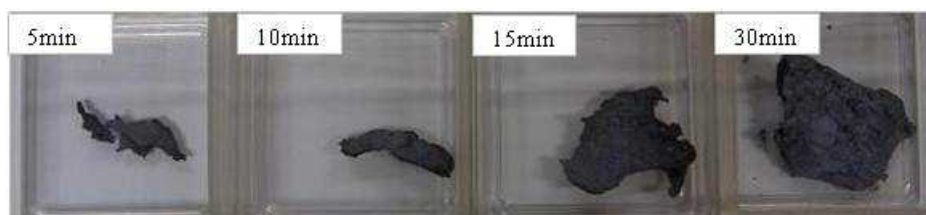


図 4-24 Na=500mg/L 電解液 (Pb=4 g/L) での定電流電解における Pb 電析物表面 (カソード) の外観写真



図 4-25 Na=100mg/L 電解液 (Pb=4 g/L) での定電流電解における Pb 電析物表面 (カソード) の外観写真

つづいて、電解液に NaF を添加した実験を、Pb 濃度が 40 g/L の高濃度 Pb 条件で行った。電解液中の Na 濃度はそれぞれ、約 250, 500, 1000 mg/L とし、調整した電解液の組成を表 4-20 に示している。表 4-21 には、電析鉛の量と電流効率を、表 4-22 に電析鉛の EDX による半定量結果を示している。電流効率見ると、Pb 濃度が 40g/L のこの電解液では、Pb 高濃度のため電流効率は 30min でどれも約 93%以上と高いが、Na 濃度が増加するにつれて若干電流効率が低下する結果となった。表 4-21 の電析鉛の半定量分析結果を見ると Na の混入は見られずに、Na を添加していない電解液の場合とほとんど差は見られない。図 4-26~28 に各 Na 濃度の電解液での電析鉛の SEM 写真を、図 4-29~31 に各 Na 濃度の電解液での電析鉛の外観写真示している。電析物の結晶形態をみると、Pb 濃度が 40g/L と高い電解液では、Na 混入による組織の微細化は見られず、特に影響を及ぼさないことがわかる。

表 4-20 Na 添加電解液の組成 (Pb=40 g/L)

Pb,Na and Si concentration in solution, ppm	Pb	Na	Si	Pb	Na	Si	Pb	Na	Si
	41977.0	162.3	107142.0	41558.0	309.7	103770.0	42443.0	287.9	107952.0

表 4-21 Na 添加電解液での定電流電解における電析鉛量と電流効率 (Pb=40 g/L)

Cathode		5min	10min	15min	30min
Na250	mg	19.9	43.3	70.2	136.5
Na500		17.7	38.7	67.1	133.2
Na1000		19.5	27.8	53.1	131.8
Current efficiency					
Na250	%	84.0	91.4	98.8	96.1
Na500		74.7	81.7	94.4	93.7
Na1000		82.4	58.7	74.7	92.8

表 4-22 Na 添加電解液での定電流電解における電析鉛の半定量分析結果 (Pb=40 g/L)

Cathode		5min	10min	15min	30min
Na250 mass%	O	6.75	1.64	2.32	2.55
	F	1.80	1.71	2.00	1.55
	Al	1.28	0.79	0.71	2.06
	Si	0.23	0.42	0.33	0.42
	Pb	89.94	95.44	96.64	93.42
Na500 mass%	O	2.81	3.26	1.03	2.97
	F	1.78	2.55	1.37	2.23
	Al	0.58	0.43	0.65	0.73
	Si	0.53	0.7	0.42	0.88
	Pb	94.3	93.07	96.53	93.2
Na1000 mass%	O	2.21	2.23	3.01	2.05
	F	1.40	2.01	2.29	1.82
	Al	0.61	0.65	0.5	0.41
	Si	0.27	0.48	0.35	0.43
	Pb	95.5	94.63	93.86	95.29

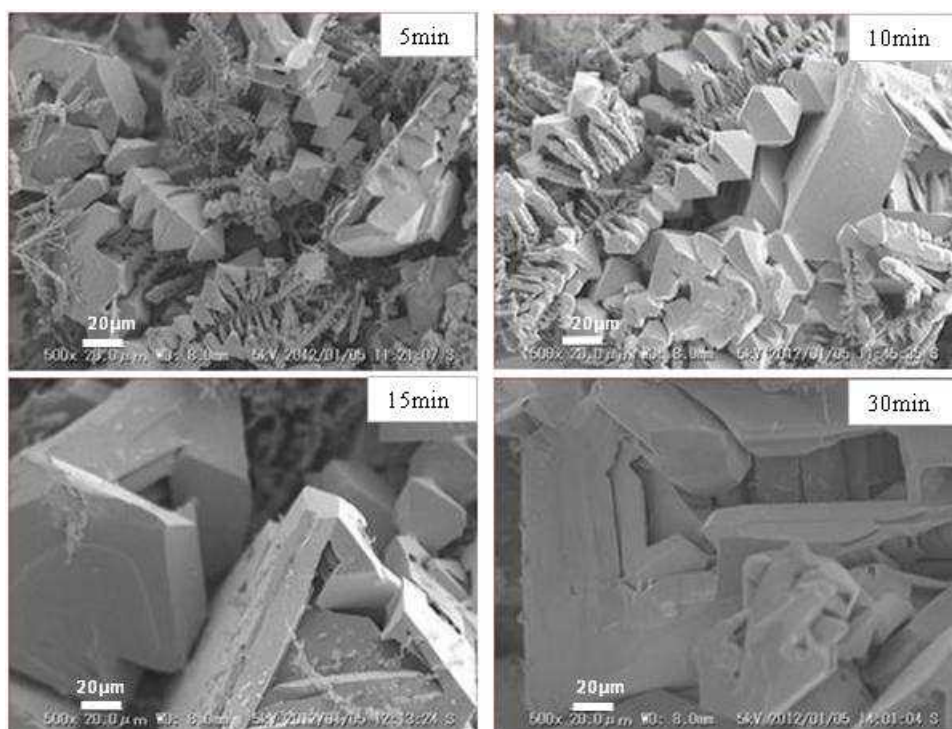


図 4-26 Na=250mg/L 電解液 (Pb=40 g/L) での定電流電解における Pb 電析物表面 (カソード) の SEM 写真

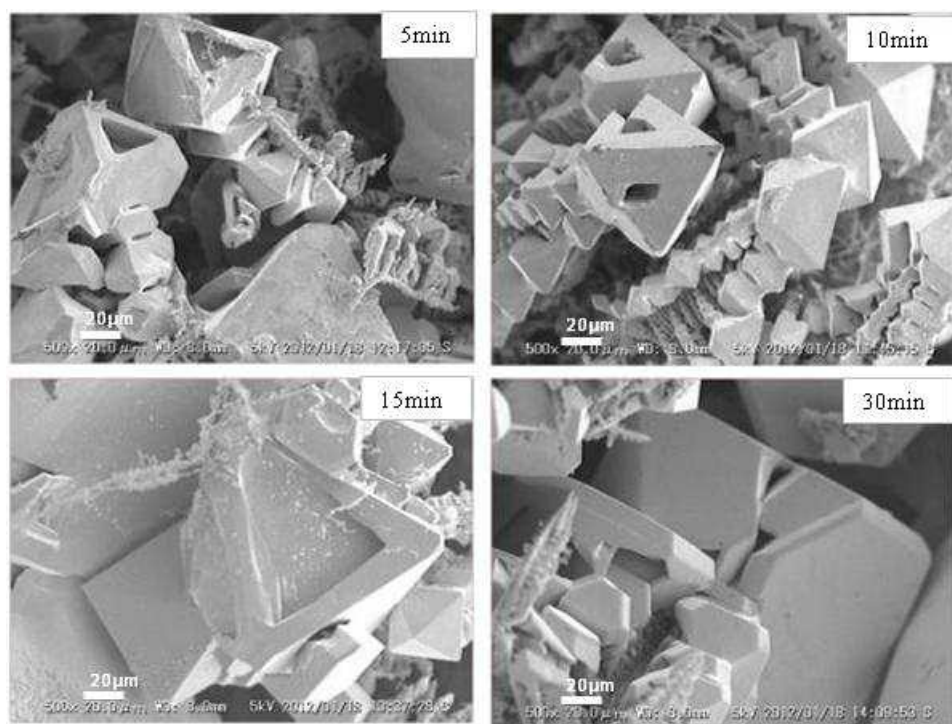


図 4-27 Na=500mg/L 電解液 (Pb=40 g/L) での定電流電解における Pb 電析物表面 (カソード) の SEM 写真

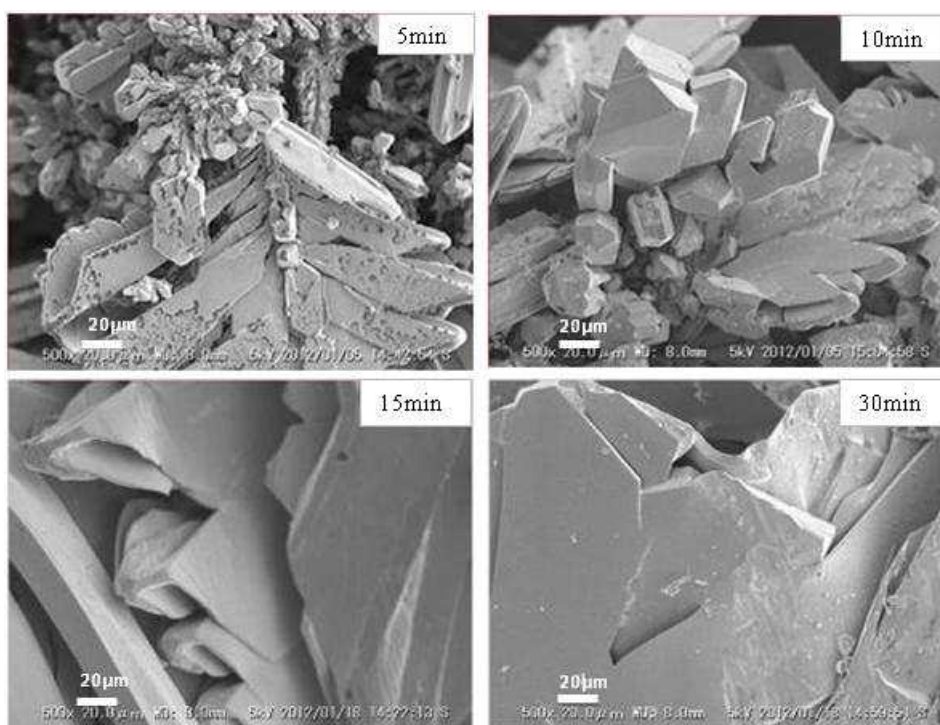


図 4-28 Na=1000mg/L 電解液 (Pb=40 g/L) での定電流電解における Pb 電析物表面 (カソード) の SEM 写真

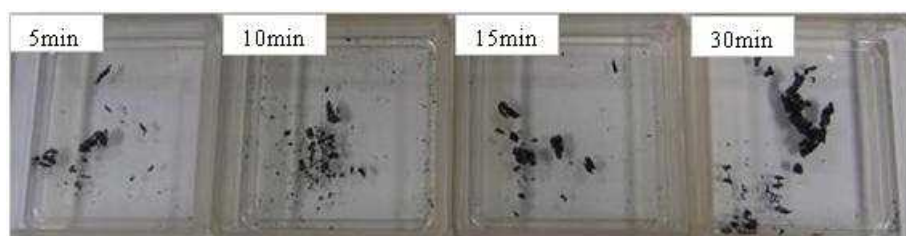


図 4-29 Na=250mg/L 電解液 (Pb=40 g/L) での定電流電解における Pb 電析物表面 (カソード) の外観写真

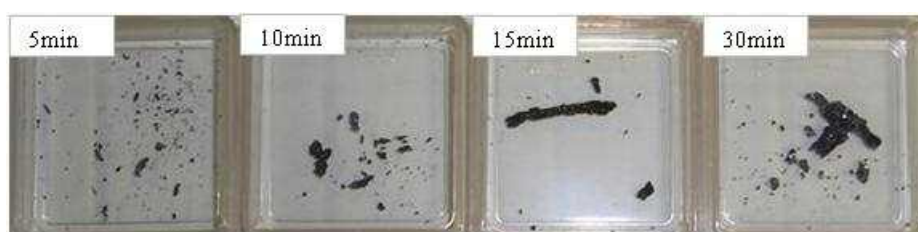


図 4-30 Na=500mg/L 電解液 (Pb=40 g/L) での定電流電解における Pb 電析物表面 (カソード) の外観写真

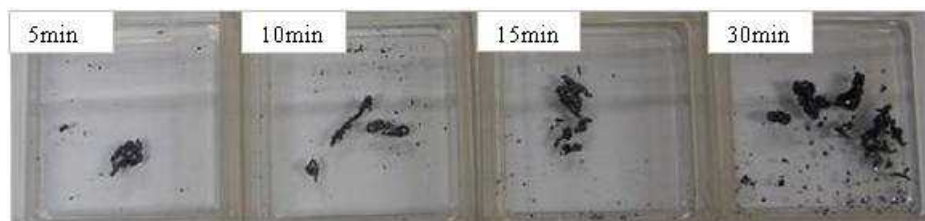


図 4-31 Na=1000mg/L 電解液 (Pb=40 g/L) での定電流電解における Pb 電析物表面 (カソード) の外観写真

5. 実機プロセスフローの提案

今までの実験結果を踏まえ、CRT ガラスの鉛製錬施設を利用した処理プロセスフローの提案を行う。図 5-1 にそのプロセスフロー図を示している。フローの全様としては、鉛含有の CRT ガラスのフッ酸溶解処理による、鉛溶鉱炉用原料としての硫酸鉛の沈殿回収、ガラス溶解ケイフッ酸溶液からの電解採取による電気鉛の回収、ならびにケイフッ酸ナトリウムの沈殿回収で構成される。CRT ガラス中のシリカ (SiO_2) とケイフッ酸 (H_2SiF_6) を生成するための化学量論的に適切なフッ酸 (HF) を反応させることにより、ガラス中の鉛を全量、ケイフッ酸溶液中に溶解することができる。その場合は、溶解速度が遅くなるが、高濃度 HF 溶液で溶解すると、溶解速度は速いが余分な HF と鉛が反応して一部の鉛がフッ化物として沈殿する。適切な HF 溶液で溶解して作製したケイフッ酸溶液は、電解液として電解採取により直接金属鉛の回収が可能である。また、鉛の電解精製を行って施設では、電解精製の電解液に作製した電解液を導入することも可能である。また、電解採取を行わない場合は、作製したケイフッ酸溶液に硫酸を添加することにより鉛を全量、硫酸鉛として回収することができる。回収した硫酸鉛は、電気炉や溶鉱炉などの鉛製錬炉に原料として投入することが可能である。鉛を回収して残ったケイフッ酸溶液は、アルカリ中和することにより化成品としてフルオロケイ酸ナトリウム (NaSiF_6) の回収が可能である。このようなプロセスフローは、廃水中のフッ素除去コストや反応槽の耐食コーティングのコストの問題が残るが、現段階では技術的に実機で十分に可能なものとして提案できるプロセスと考えられる。現在、回収された CRT ガラスは、廃家電処理工場の敷地などで貯められ、その一部が、鉛製錬炉のフラックスとして処理されている状況である。この方法でも、ブラウン管 TV の廃棄が少なくなり、鉛製錬が国内で今までどおり続けば、いずれ CRT ガラスの処理は終了する。しか

し、本研究のように、オプション技術として、他の現実的な処理プロセスを提案・確立しておくことは、国内の廃棄物処理システム、資源循環を安全かつ有効に実現していく上で、非常に重要なことである。

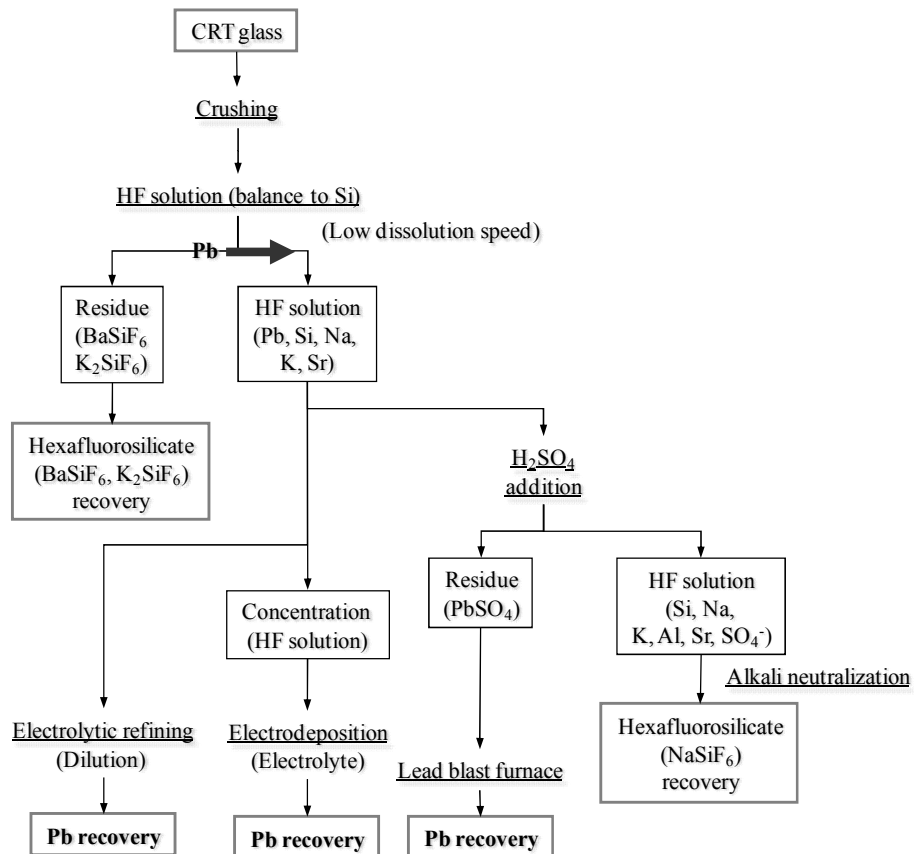


図 5-1 鉛製錬施設を利用した HF 溶液による CRT ガラスからの Pb 回収フロー

6. まとめ

CRT ガラスカレットの HF 溶液による溶解実験より、CRT ガラス中のシリカ (SiO_2) とケイフッ酸 (H_2SiF_6) を生成するための化学量論的に適切なフッ酸 (HF) を反応させることにより、溶解速度は低い、ガラス中の鉛を全量、ケイフッ酸溶液中に溶解することができることが明らかとなった。一方で、それよりも高濃度 HF 溶液で溶解すると、溶解速度は速いが余分な HF と鉛が反応して一部の鉛がフッ化物として沈殿する。

鉛含有ケイフッ酸溶液から鉛を選択的に全量を析出回収する方法も検討した。5mass%HF 溶液 (100ml) にガラス 5g を溶解 (24h) した後のろ液に、5mol/L H_2SO_4 を 10vol%添加することにより、Pb 全量が硫酸鉛として析出沈殿した。また、ケイフッ酸溶液中のシリカの回収方法として、その鉛を回収したろ液に 5mol/LNaOH 溶液を 10vol%添加するとアルカリケイフルオロケイ酸が析出回収された。Si のろ液からの析出回収率は 99.3%であった。

本実験でガラス中の Pb の全量溶解が可能な条件 (5mass%HF, 固液比=0.05g/ml) で得られる溶液組成を、蒸留水、 PbSiF_6 (6.74g/L)、 H_2SiF_6 (70.0g/L)を用いて調整した。得られた電解液を用いて、電流-電圧曲線を作成し、-0.5V 以下の過程で Pb 金属の析出が進行することが確認された。さらに、電位-電流曲線の結果を基に定電流電解 (-16.3mA; 18.4mA/cm²) を行った。その結果、デンドライト状から塊状析出物への成長が見られ、また、Pb 純度は 99mass%以上 (F=0.02~0.23mass%) であった。

CRT ガラスのフッ酸溶解液を想定した電解液を用いて、ゼラチン添加 (10 ppm) の効果の検討を行ったが、Pb 電析の電流効率に影響は無く、電析 Pb の形状がゼラチン添加により、より細かなデンドライト状になるとことがわかった。一方で、CRT ガラスのフッ酸溶解液を濃縮処理することを想定して、Pb 高濃度の電解液を作製して実験を行ったが、その場合、Pb 濃度の増加につれて電析した鉛の形状が塊状になり、表面はより密で滑らかになることがわかった。また、CRT ガラスカレットのフッ酸溶解液を直接、Pb 電析の実験に用いたが、その結果、合成電解液とほぼ同様の結果が得られ、6 h の電解では、電流効率は 84 %であった。電析した Pb の純度は 94 mass% であり、若干、合成電解液の場合より不純物が多かった。

以上の研究期間内で得られた実験結果を検討して具体的な実機フローの提案を行った。

研究発表

国内学会

柴田悦郎, 伊藤美緒, 中村 崇

ブラウン管鉛ガラスカレットのフッ酸処理による鉛製錬原料化に関する基礎的研究

資源・素材学会 2010 (福岡) (2010.9.13-2010.9.15)

柴田悦郎, 伊藤美緒, 中村 崇

CRT ガラスのフッ酸処理による鉛原料化と電解採取に関する基礎的検討

資源・素材学会 2011 (堺) (2011.9.26-2011.9.29)

国際会議

Etsuro Shibata, Mio Itoh, Takashi Nakamura

Lead Recovery from Waste CRT Glass by Hydrofluoric Acid and Electrochemical Treatments:

Conference on metallurgists COM2011, Canada, Montreal (2011.10.2-2011.10.5)