

平成 25 年度
環境研究総合推進費補助金 研究事業
総合研究報告書

難循環ガラス素材廃製品の適正処理に関する研究
(3K113008)

平成 26 年 3 月

東北大学 吉岡 敏明

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

- ・ 研究課題名・研究番号=難循環ガラス素材廃製品の適正処理に関する研究（3K113008）
- ・ 国庫補助金精算所要額（円）=27,776,000
- ・ 研究期間（西暦）= 2011~2013
- ・ 研究年度（西暦）= 2013
- ・ 研究代表者名 = 吉岡敏明（東北大学）
- ・ 研究分担者名 = 貴田晶子（愛媛大学）、門木秀幸（鳥取県衛生環境研究所）、滝上英孝（国立環境研究所）、浅利美鈴（京都大学）、藤森崇（京都大学）

概要

・研究目的

地デジ化によって大量廃棄されているブラウン管ガラスから有害な Pb を、塩化揮発法によって除去することを目的とした。本研究では塩化揮発法による Pb ガラスからの Pb の分離について、塩化剤として塩化カルシウム (CaCl_2) 及び塩化ビニル (PVC)、または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と PVC を組み合わせる事による揮発分離について基礎的な検討を行った。本手法を今後大量廃棄が予測される液晶ディスプレイ中の As, Sb に適用できるかを検討した。またこれら 3 元素の溶出特性も把握し、環境影響を評価した。さらに熱力学的平衡計算によって、ガラス中多元素に対する塩化揮発の可能性を検討し、どの元素が塩化揮発させやすいのかを分類・選択した。

また、ブラウン管ガラスからの Pb の分離回収に関する意義を、物質フローの視点から検討すると同時に、今後の課題を検討するために、Pb の世界的な需要動向や、日本の動向等を整理した。

・研究方法

ガラス中の元素を除去するために塩化揮発法を用いた。本手法は、対象試料に塩素源を添加し、焼成を行うことで重金属を揮発・除去する方法である。本研究では、粉碎したブラウン管ガラスに、塩素源として CaCl_2 及び PVC、または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と PVC の混合物を使用した。焼成温度 1000°C 及び 1100°C で焼成（塩化揮発反応）し、反応後の残留物は XRD（理学電気社製、RNT-200VHF）により組成分析を行うと同時に、フッ化水素酸、過酸化水素及び濃硝酸を滴下して、超音波分解、加熱攪拌し溶解させた後に適切に希釈し、ICP 発光分析装置（Seiko Instrument 社製、SPS7800）によって定量した。とした。PVC と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合物の示差熱重量同時測定(TG-DTA)（Seiko Instrument 社製、TG/DTA6200）を行った。Sb に関しては、焼成温度を変化させた。また、ガラス中元素の溶出試験を行い、環告 46 号の溶出試験をベースとして、試料重量と粒径を変化させて行った。

熱力学的考察を行うため FactSage6.1 を用い、各元素に対する 7 つの反応式のギブズの自由エネルギー変化を計算し、負となれば反応が右に進行するとした。反応式には、酸化物が塩素源と反応して塩化物となる式を設定し、本研究の添加剤を考慮して、塩素源は CaCl_2 と HCl を選択した。またガラス主成分である SiO_2 が共存する条件と共存しない条件を設定した。

また、Pb の国際・国内需要の経年変化を把握するため、統計情報を元に、Pb の国際・国内需要動向の経年変化を整理した。さらには難循環製品（LED や情報記憶媒体）の同定のため、多様な LED や情報記憶媒体の試料について、前処理を行ったのち、ICP-MS を用いて定量分析を行った。

・結果と考察

塩化剤を $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とした場合、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の添加量の増加とともに鉛の揮発率は増加し、ブラウン管ガラス中の Pb と添加した Cl のモル比が $\text{Cl}/\text{Pb}=10$ 、焼成温度 1100°C の時、Pb の揮発率は 99.75%であった。ガラス残渣中の Pb の濃度は 600mg/kg であった。一方、塩化剤を PVC とした場合、PVC の添加量が増加しても、Pb の揮発率は、あまり増加せず、約 20%であった。そこで、PVC の熱分解で生成する塩素分を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に吸収することで、 CaCl_2 を形成し塩化剤として利用した。

PVC と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合物の熱分解挙動を図 1 に示す。 300°C 、 400°C 及び 450°C で重量減少が見られるが、それぞれ PVC の脱 HCl 分解、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の熱分解、残留した炭化水素化合物の熱分解であることが考えられる。また、 850°C 以上において重量減少が確認されており、これは CaCl_2 の融解とともに進行した蒸発による重量減少であると考えられた。これより、PVC の熱分解により生成した HCl と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の熱分解により生成した CaO が反応し、 CaCl_2 が生成することを確認した。

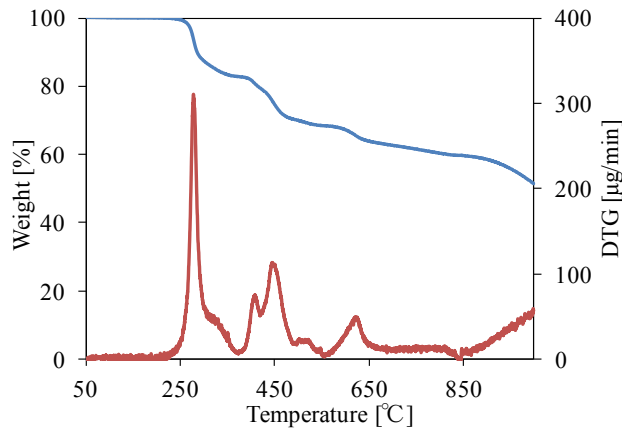


図1 PVCとCa(OH)₂の混合物 (Ca(OH)₂/Cl モル比：1) の熱分解挙動
(— : Weight、— : DTG)

Ca(OH)₂/Cl モル比の増加に伴い、揮発率も増加し、Ca(OH)₂/Cl モル比：2、保持時間：120 min、焼成温度：1000°C において最大揮発率 99.7 %を示した。加熱残留物の XRD 解析より CaSiO₃ のピークが確認された。また Pb のピークが確認され、ファンネルガラス (FG) 中の酸化鉛が PVC の炭素分により還元されたことが示唆された。

また、本研究の塩化揮発法を他の元素に応用することにより、液晶ディスプレイ中 As は 60.3%除去できた。液晶ディスプレイ中 Sb については、1100°C で 14.4%、1200°C で 59.5%、1300°C で 58.5%除去することができた。

溶出試験に関しては、本研究の塩化揮発法を適用したガラス試料からの溶出液中の元素濃度は、Pb, As, Sb のいずれも基準値を満たしていた。この溶出液中でも塩化揮発法によって各元素濃度は大きく減少した。

熱力学的平衡計算を用いて、どのような反応が進行しているかを検討した。CaCl₂ の生成反応は、自発的に進行することが確認された。CaCl₂ による塩化揮発反応は、SiO₂ を介した反応により進行すると示唆された。また、熱力学的平衡計算を用いて、どの元素が塩化揮発の可能性が高いかを検討した。このとき 56 元素に対して検討を行い、52 または 49 元素について各反応式に対して相分配図を作成できた。1100°C における SiO₂ の存在下/非存在下における鉛の塩化揮発反応についての相分配図を図 2 に示した。ガラス主成分である SiO₂ が共存する反応の方が、SiO₂ が共存しない反応と比較して、塩化揮発の可能性が高い元素が増加していた。900°C と 1300°C における相分配図も作成し、さらにそれぞれの設定温度で相分配が変化した元素について、改めてまとめた。この結果からも、SiO₂ が共存した条件の方が塩化揮発の可能性が高まることが示唆された。Pb, As, Sb の 3 元素については、実際の実験結果と比較を行い、塩化揮発の可能性が高い元素は確かに揮発・除去できていることを確かめた。塩化揮発の可能性がそれほど高い元素も一部揮発していることから、さらに多くの元素に塩化揮発法を適用できる可能性が示された。

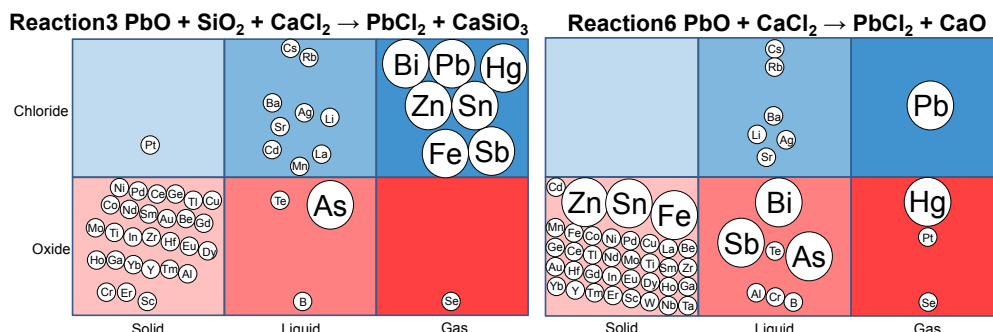


図2 1100 °Cにおける相分配図

Pb の国際・国内需要の経年変化の把握を試みた結果、この 10 年間で、世界の Pb 需要は約 670 万トンから約 930 万トンと急増していることがわかるが、それは中国における急増（同期間に 300 万トン）によるものである。世界の Pb

の用途は、蓄電池向けが 8～9 割を占めると言われ、中国においても、自動車用蓄電池の増加が急増の要因と考えられる。この傾向はまだ続き、また他のアジア諸国や南米・アフリカにも拡大する可能性があると考え、Pb 需要は短期的には伸びる可能性があると考えられる。

他方、日本における Pb 需要は、大半を蓄電池が占めているが、特に近年のブラウン管 TV 等用管球ガラス（無機薬品の需要の大半）の需要減少（国内生産終了）及びはんだフリー化に伴い、Pb 需要は減少している。

なお、難循環製品への対応という視点から考察すると、量的には、ブラウン管 TV 等用管球ガラスの Pb 需要は、1977 年以降、需要全体の 0.5～2 割程度であり、フローに与える影響は、自動車用蓄電池に比べると大きくないと考えられる。ただし、自動車用蓄電池は、日本においては 95%が回収され、リサイクル技術も確立しており、循環製品とも言える一方、ブラウン管 TV 等用管球ガラスは、同じ製品への水平リサイクルが困難となっている。海外での水平リサイクルへの需要についても期待できず、Pb を分離・回収し蓄電池を含む Pb フローに投入することや、安定的に保管することが重要であることが確認できる。他方、将来の課題としては、自動車用蓄電池への Pb 需要の動向に注意を要する。現在、次世代自動車への移行が進みつつあり、電池もリチウム系電池へ移行することが想定される。ハイブリッド車にも鉛蓄電池は実装されているが、小型のものとなるため、Pb 需要は激減すると考えられる。その場合の Pb の管理については、世界的に大きな課題となる可能性が高いと考えられ、対応技術の検討を始める必要があると考えられる。

・環境政策への貢献

分相法は、乾式と湿式の 2 段階による処理が必要であり、特に、湿式工程から発生するホウ素含有酸廃液の処理を講じる必要があったが、塩化揮発は、乾式の一段階で鉛の分離を達成することができ、処理システムとしてもより簡易な方法を実現することができる。いずれの手法でも鉛の除去率は高く、ブラウン管ガラスリサイクルを推進する手法を提案できた。一方、これまでブラウン管ガラス中 Pb の除去に用いられてきた塩化揮発法を、液晶ディスプレイ中 As,Sb にも適用でき、ガラス中濃度を低減できた。また、ガラス中元素の溶出を抑制でき、溶出の基準を満たした。さらに熱力学的平衡計算を多元素に行い、塩化揮発法を適用できるガラス中元素を、実験を行わず選択できた。

・研究成果の実現可能性

塩化揮発法により Pb の揮発分離の効率は、極めて高く、また、簡易な熱処理により実施が可能であり、この反応を利用した Pb ガラスリサイクルの技術的な実現可能性は極めて高い。本研究でガラス中元素を揮発させるために、PVC や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた。PVC はプラスチック廃棄物に多く含まれ、費用はほとんどかからない。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ も非常に安価な物質であり、さらに従来の CaCl_2 が顕著な潮解性を示した点を考慮すれば、操作性も向上している。さらに対象となるブラウン管ガラスや液晶ディスプレイも廃棄量が増加していることから、本方法は波及する可能性は極めて高く、環境負荷の低減にも期待できる。これらのことから、本方法は実現可能性が高いと考える。一方、従来溶融飛灰等で塩化揮発法が行われてきたが、ガラスを被処理物とする場合の課題を整理し今後の課題とした。本技術が、より生産性を向上させ工業的に実施するためには、技術的な課題も想定される。

・結論

本方法を用いることによって、省コスト、省エネルギーで、ブラウン管ガラス中 Pb や液晶ディスプレイ中 As, Sb を揮発・除去することができる。また、同様の方法を用いることで、これら 3 元素の溶出を抑制することもできる。さらに、ガラス中多元素の塩化揮発の可能性を熱力学的平衡計算によって明らかにした。これにより、どの元素が塩化揮発法によって除去・回収できる可能性が高いのかを、実験を行うことなく、分類・選択することができた。

また、ブラウン管ガラス等からの Pb の分離回収は、国際的な Pb 需要動向をみると重要と考えられるが、長期的には、自動車用蓄電池中の Pb への対応等も視野に入れた対応・安定化技術等が求められると考えられた。

第1章 難循環ガラス素材の基本性状及び塩化揮発法による揮発効率の検討

1. 研究目的

廃電気電子機器類中のガラス素材、特にブラウン管ガラスや薄型テレビ等のパネルガラスは、Pb や As を含有し、リサイクルの困難な難循環廃製品といえる。循環・廃棄過程での環境影響（飛散・溶出）が潜在していることから、これら有害物質を除去する必要がある。

本研究では、これら有害物質を含む難循環ガラス素材からの有害物質除去を目的とした実験的な処理技術の検討を行う。塩化揮発法は、対象に添加剤を入れ 1000°C 付近の温度で熱することで金属塩化物として金属を塩化揮発させる従来法である。添加剤は CaCl_2 が一般的であり、その高い揮発効率で知られる^{1.1), 1.2)}。とはいえ、原理的には塩素を供給できる化学物質が添加剤になり得る。塩素の供給源としては無機塩素化合物だけでなく、塩ビ (PVC) などに代表される有機塩素化合物もその候補となり得る^{1.3)-1.7)}。さらに、無機塩素化合物と有機塩素化合物を混合し添加剤として用いた場合の相乗効果も期待される。これまで、同一条件での無機塩素化合物と有機塩素化合物の比較、及び組合せ効果の検証に関する研究は存在しない。加えて、本研究ではプラスチックの難循環製品といえる PVC の処理技術への適用性についても併せて検討し得る。

難循環ガラス素材は、大別してブラウン管ガラス及び薄型パネルガラスの 2 種類があるが、特に Pb 含有量が大きく、かつ、廃棄物として環境中に排出されている量が多いと考えられるブラウン管ガラスを塩化揮発法の実験対象とした。一方、As や Sb を含む薄型パネルガラスについては、基本的な組成情報が乏しい。

そこで本研究では、地デジ化によって大量廃棄されているブラウン管ガラスから有害な Pb を、塩化揮発法による除去可能性評価、及び、この方法を今後大量廃棄が予測される液晶ディスプレイ中の As, Sb への適用可能性を実験的に検証した。またこれら 3 元素の溶出特性も把握し、環境影響を評価した。さらに熱力学的平衡計算によって、ガラス中多元素に対する塩化揮発の可能性を検討し、どの元素が塩化揮発させやすいのかを分類・選択した。一方、本研究で検討してきた塩化揮発法とは別に、臭化揮発法というアイデアも生まれたため、これについても検討を行った。ガラス中元素に対する揮発効率の高さや実現可能性について塩化揮発と同様に熱力学的平衡計算によって検討を行った。最後に今後検討すべき内容を列挙して、今後の研究の課題とした。

2. 研究方法

2.1. 鉛ガラスの基本組成分析

ブラウン管ガラスとしてファンネルガラス (FG と略記, 図 1-1) を選定し、微粉碎したものを共通試料として研究に用いた。Pb 含有量を正確に定量するために、アルカリ融解法を利用した ICP-AES による定量測定を実施した。粗く破碎した FG を遊星ボールミルで粒径 125 μm 以下に篩分けし、元素測定用試料とした。同一試料について 3 回同様の測定を行った ($n=3$)。



図 1-1 ブラウン管ガラスの外観

2.2. 熱重量分析による塩化揮発法の鉛揮発効率の検討

熱重量-示差熱分析計を用い、種々の添加条件における Pb 揮発効率を検討した。PVC から HCl ガスを発生させるために酸素ガスの存在が不可欠であるため、雰囲気静止大気条件に決定した。温度を 1000°C 付近まで上昇させるため、白金製の試料パンを使用した。基準試料にはアルミナ (Al_2O_3) を選定した。測定温度条件は、室温から 1000°C まで 2°C/min で昇温する条件、及び 800°C や 900°C といった定温状態に 100°C/min で一気に到達させ一定時間 (2~3 時間) 保持する条件の 2 条件を検討した。また、デジタルマイクロスコープを用いて、熱重量変化前後の状態観察を行った。

添加剤として無機塩素化合物 2 種 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaCl)、有機塩素化合物 2 種 (PVC, スクラロース) を選定した。スクラロース (SL と略記) は人工の甘味料として食品に使用されている有機塩素化合物である。PVC が長鎖の高分子であるのに対して、スクラロースは低分子であることから、塩化揮発法への検討項目として追加することにした。

2.3. 薄型パネルガラスの収集、試料調整及びスクリーニング

薄型パネルガラスとして液晶パネル (LCD) を選定し、79 枚 (50 kg 以上) を入手した。LCD 中に含まれている As 及び Sb 含有量スクリーニング及び分類、試料破碎・粉碎特性を検討した。スクリーニングには卓上型蛍光 X 線分析装置を用いた。

切り出した液晶パネルの両面を測定し、両面の平均を測定値として採用した。ダイヤモンドワイヤー試料切断装置を利用して、液晶パネルを適切な大きさに切断した。粉碎条件はハンマーによる粗破碎、切断による賽の目状、さらに切断と凍結粉碎による微粉碎を検討した。

2.4. 塩化揮発法

ガラス中元素を除去するために塩化揮発法を用いた。これは、対象試料に塩素源を添加し、焼成を行うことで重金属を揮発・除去する方法である。本研究では、PVC と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加剤とした。焼成には電気炉を用い、焼成温度は 1100°C とした。Sb に関しては、焼成温度を変化させた。

微粉碎したガラス試料に PVC と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加し、よく混合した。この混合試料をアルミナ製の焼成用ボートに入れて、電気炉の設定温度を 1100°C とし 2 時間焼成を行った。焼成後ガラス試料をフッ化水素酸と硝酸の混酸を用いて分解を行った。混酸を滴下して超音波分解を行い、硝酸で洗い込んだあとそれぞれの試料濃度に合わせて適切に希釈し、ICP-MS 等で元素濃度を測定した。これらの操作は主に PFA 製の実験器具を用いて行った。

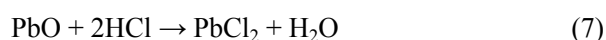
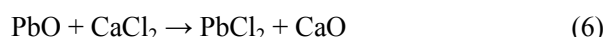
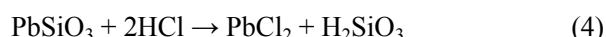
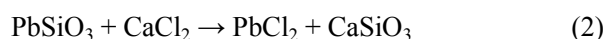
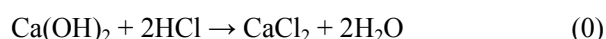
2.5. 溶出試験

ガラス中元素の溶出試験を行った。環告 46 号の溶出試験をベースとして、試料重量と粒径を変化させて行った。焼成後ガラス試料と形状の似ているスラグの溶出試験の主な方法である、平成 3 年環境庁告示 46 号試験（環告 46 号）をアレンジし、焼成後のガラス試料に対して溶出試験を行った。具体的な変更点は、液固比を 10 に揃えてガラス試料は 1g を用いた点と、ガラス試料の粒径を 125 μm 以下とした点の 2 点である。これらの手順を経て、ICP-MS を用いて溶出液の各元素濃度を測定した。

2.6. 熱力学的平衡計算

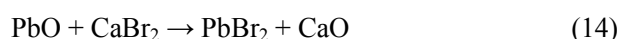
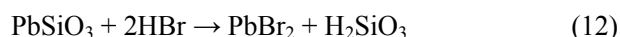
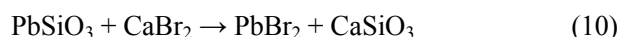
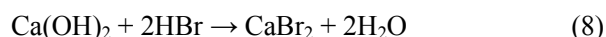
FactSage6.1 を用いて各元素に対する 7 つの反応式のギブズの自由エネルギー変化を計算し、負となれば反応が右に進行するとした。反応式には、酸化物が塩素源と反応して塩化物となる式を設定し、本研究の添加剤を考慮して、塩素源は CaCl_2 と HCl を選択した。またガラス主成分である SiO_2 が共存する条件と共存しない条件を設定した。

熱力学計算ソフトウェアの FactSage6.1 を利用して、以下の各反応式についてギブズの自由エネルギー変化 (ΔG) を計算し、その計算結果が負となる温度範囲を記録した。



反応式中の HCl は PVC の熱分解により発生するものと考えた。反応式中の CaCl_2 は、 Ca(OH)_2 と HCl との反応(0)の結果生じるものとした。計算の結果、反応式(0)は仮定した温度領域で右に進む。塩化揮発に関する反応は、反応式(2)~(7)である。ケイ酸化物を経た間接的な経路が(2)~(5)式で表され、酸化物からの直接反応が(6)、(7)式で表されている。反応式(1)~(7)の Pb を他の元素に置き換え、元素の酸化物価数に応じて化学量論的に正しい反応式を試行錯誤的に仮定し、計算を実施した。また、計算を行った際の条件として、温度条件は、0~2000 $^{\circ}\text{C}$ の範囲を 10 $^{\circ}\text{C}$ 刻みとし、圧力条件は 1atm とした。

塩化揮発法に適用した方法を参考にして、臭化揮発に関しても熱力学的平衡計算による検討を行った。熱力学計算ソフトウェアの FactSage6.1 を利用して、以下の各反応式について ΔG が負となる温度範囲を計算した。



臭化剤としては、塩化揮発の設定条件を参考にして、臭化カルシウム (CaBr_2) と臭化水素 (HBr) の 2 物質を設定した。臭化物は、難燃剤としての利用を中心に身近な製品中に含まれている。そのため、臭化物を利用したと

しても、かかるコストやエネルギー負荷を気にしなくても済む。 CaBr_2 と HBr に関しては、多くの臭化物の中での代表として設定したに過ぎないため、今後にも必要に応じて、他の臭化物に関しても同様に検討することとする。計算の結果、反応式(8)は仮定した温度領域で右に進む。臭化揮発に関する反応は、反応式(10)~(15)である。ケイ酸化物を経た間接的な経路が(10)~(13)式で表され、酸化物からの直接反応が(14), (15)式で表されている。反応式(9)~(15)の Pb を他の元素に置き換え、元素の酸化物価数に応じて化学量論的に正しい反応式を試行錯誤的に仮定し、計算を実施した。各元素に関して、もっとも代表的な価数をひとつ仮定して、その価数が変化しないものとして反応式を設定した。

2.7. 管状炉の検討

本研究に取り組んだ塩化揮発の実験方法では、ガラス試料の焼成にマッフル炉を用いていた。しかし、マッフル炉を用いた焼成においては、焼成ボートに入れたガラス試料部分の正確な温度を把握することができない等の問題点もあった。そこで、最終年度では新たに、ガラス試料の焼成条件を正確に把握するために、電気管状炉を用いた焼成装置を組み上げた。

電気管状炉を用いたガラス焼成用の装置の概要を図 1-10（後述）に示す。焼成を行うのは、中心にある電気管状炉であり、石英ガラス製の反応管の中心部に焼成用ボートを設置した。上流側には、ガスボンベ及び連続流量計をシリコンチューブで接続し、下流側には発生したガスを捕集するためのガラス製のインピンジャー4本（上流から順に超純水、1N 硝酸、超純水、1N 硝酸をそれぞれマイクロピペットで 20mL 取った）を氷で冷やしながら接続し、更に活性炭とシリカゲルを通して最後に積算流量計を通し、外部に放出した。今回固定した条件としては、雰囲気ガスの種類とその流量が挙げられ、空気雰囲気(AIR-ZERO)で 0.4L/min の流量で行った。その他の条件は、変化させて実験を行った。焼成を行った後の実験操作は、2012 年度の実験操作と同様にして行った。また焼成を行った後の石英製焼成管については、細長い針金に付けたブラシを使って掃除したあと、1N 硝酸を用いて洗い流し、管の内部に汚れが残っていないことを確認したあとで、更に 1N 硝酸や超純水を用いてすすぎ落とし、縦に立てて乾燥させて 1 日以上乾かしておき、別条件の実験に用いた。また、石英製焼成管は、コンタミネーションを減らすために、 Pb 用、 As 用、 Sb 用を分けて使用するなど、実験の精度を高めるために細かな点に注意を払った。

3. 結果と考察

3.1. 塩化揮発法の適用例の先行研究調査

古くから重金属を除去する方法として利用されてきた塩化揮発法の適用例を調査した。一覧表を表 1-1 に示す。39 本の論文から「対象試料」「対象元素」「塩素源」「揮発効率」「焼成温度」「保持時間」「時間の測り方」「昇温速度」「分析対象」「その他情報」を抜き出して 1 つの表にまとめて、わかりやすく整理した。大部分が和文文献であり、英語文献は 1 本だけであるため、今後は英語文献も幅広く調査したい。これらの結果を参考にすることで、塩化揮発法がどのような元素に多く使われてきたか、最近使われるようになった元素は何か、どの程度の除去率であるか、などといった重要な情報が、ひとめ見てわかるようまとめることができた。今後、様々な段階において、このまとめ表を参考にする機会も多くなると予想される。

3.2. 鉛ガラスの基本組成

ファンネルガラス中の元素含有量の測定結果を表 1-2 に示す。 Pb の含有量は、標準偏差付で 20.1 ± 0.1 % という値になり、有効数字 2 ケタまで一致する再現性の高い測定結果が得られた。 Pb 濃度を PbO に酸化物換算した値 $21.9 \pm 0.1\%$ は、先行研究のファンネルガラス中 PbO 濃度^{1.8)}ともよく一致しており、 Pb に関しては正確な測定

が行われたことが示された。

Pb 以外にも測定し得る元素を検討したところ、Pb 以外に 13 元素が該当した。そのうち Si の測定値(10.8±0.8%)は不正確な値であるが、参考までに載せた。Pb と Si 以外で、定量値が得られた元素は、Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Na, Sb, Sr, Ti, Zn, Zr の 12 元素であった (表 1-2)。これらの測定値を酸化物換算し、先行研究^{1,8)}の値との相同を比較した結果、Pb 以外について、Al, Ba, Mg, Pb, Sr, Ti の 6 種類はアルカリ融解法でかなり正確に定量でき、Ca, Fe, K, Na, Zr の 5 種類も良い定量値であると結論した。

表 1-1 塩化揮発法の適用例

対象試料	元素	塩素源	揮発効率[%]	焼成温度(℃)	焼成保持時間[min]	昇温速度 [℃/min]	分析対象	備考
混合硫化鉱	Ag	塩素ガス	元素別なし	950-1100	90-240	-	加熱残渣	重量減少は<92.7%
硫酸焼鉱	Ag	CaCl ₂	70	1200-1300	-	-	ガスと加熱残渣	光和精鉱戸畑工場
廃電子基板	Ag	塩素ガス	*0-45	300-900	60-180	-	加熱残渣	XRDなども
燃料式灰溶融炉の主灰と飛灰	As	廃プラスチック	n.d.	900-1250	30 @900℃	3.5	加熱残渣	sample temp.も測定、揮発率は重量減少から
混合硫化鉱	Au	塩素ガス	元素別なし	950-1100	90-240	-	加熱残渣	重量減少は<92.7%
硫酸焼鉱	Au	CaCl ₂	80.6	1200-1300	-	-	ガスと加熱残渣	光和精鉱戸畑工場
廃電子基板	Au	塩素ガス	*0-98	300-900	60-180	-	加熱残渣	XRDなども
Nd-Fe-B磁石(ネオジム磁石)	B	塩素ガス	0-75	100-1000	0	30	加熱残渣	C添加条件も
硫酸焼鉱	Bi	CaCl ₂	35	1200-1300	-	-	ガスと加熱残渣	光和精鉱戸畑工場
重金属酸化物	Cd	塩素ガス/CaCl ₂ +SiO ₂	-	500-750	20	-	加熱残渣	熱重量変化で測定、反応機構がメイン
燃料式灰溶融炉の主灰と飛灰	Cd	廃プラスチック	*63-92	900-1250	30 @900℃	3.5	加熱残渣	sample temp.も測定、揮発率は重量減少から
Nd-Fe-B磁石(ネオジム磁石)	Co	塩素ガス	0-35	100-1000	0	30	加熱残渣	C添加条件も
溶融鉱(かわ、溶融マット)	Co	塩素ガス	55-89	1000-1200	11.2-180	-	加熱残渣	NIは残す方針
混合硫化鉱	Co	塩素ガス	元素別なし	950-1100	90-240	-	加熱残渣	重量減少は<92.7%
ロケット用超硬合金	Co	Cl ₂ -O ₂ ガス	0-7-	800-1000	0-220	-	加熱残渣	岩石を砕く器具、反応速度も
マンガノジュール	Co	CaCl ₂	*0-92	110-1000	0-120	18	加熱残渣	東太平洋中部で採取
金属酸化物	Co	HCl-O ₂ ガス等	*0-80	350-500	0-120	10	ガスと加熱残渣	逆反応も検討
液晶ディスプレイの研磨粉	Cr	塩素ガス	*5-98	200-700	0	30	加熱残渣	塩化インジウムをジエチルエーテルで溶解
超硬スクラップ	Cr	塩素ガス	*5-42	300-1000	0-360	30	加熱残渣	C添加条件も
燃料式灰溶融炉の主灰と飛灰	Cr ⁶⁺	廃プラスチック	n.d.	900-1250	30 @900℃	3.5	加熱残渣	sample temp.も測定、揮発率は重量減少から
重金属酸化物	Cu	塩素ガス/CaCl ₂ +SiO ₂	-	500-750	20	-	加熱残渣	熱重量変化で測定、反応機構がメイン
溶融飛灰	Cu	塩酸混合	0-80	600-850	1-120	-	加熱残渣	35wt%塩酸で当量比1、減圧
溶融飛灰中のCuCl	Cu	-	*0-1.32[kg/m ²]	650	*0-45	T/5	加熱残渣	単位蒸発面積あたりの重量減少が揮発量
溶融飛灰中のCuCl	Cu	-	0-2.66[kg/m ²]	700	*0-45	T/5	加熱残渣	単位蒸発面積あたりの重量減少が揮発量
溶融飛灰中のZnCl ₂ +PbCl ₂ +CuCl	Cu	-	0[kg/m ²]	700	0-60	T/5	加熱残渣	ICP-AESで測定し単位蒸発面積あたりに変換
溶融飛灰、都市ごみ焼却飛灰	Cu	塩化水素ガス	15-90	900	0-120	40	ガスと加熱残渣	TGA曲線あり
溶融飛灰	Cu	塩酸混合	35-60	850	120	25	ガスと加熱残渣	ガスと加熱残渣 Ca(OH) ₂ からのCaCl ₂ も検討
硫酸滓(さい)	Cu	CaCl ₂	-	700-1100	-	-	加熱残渣	イルメナイトなども、計算のみ
混合硫化鉱	Cu	塩素ガス	元素別なし	950-1100	90-240	-	加熱残渣	重量減少は<92.7%
複雑硫化鉱	Cu	塩素ガス	*10-100	500-800	15-60	-	加熱残渣	
硫酸焼鉱	Cu	塩素ガス	0-95	500-900	0-240	-	加熱残渣	塩素ガス流量も検討
硫酸滓(さい)	Cu	CaCl ₂ aq	*52-88	900-1300	60	5~-30	加熱残渣	流量も添加量も
硫化鉱石	Cu	塩素ガス	*5-100	500-800	15-60	-	加熱残渣	花岡鉱山の硫化鉱石
硫酸焼鉄鉱	Cu	CaCl ₂	*32-98	1200	40	-	加熱残渣	燃料が重油でもよい
硫酸焼鉱	Cu	CaCl ₂	*42-96	500-1300	40	-	加熱残渣	燃料が重油でもよい
硫酸焼鉱	Cu	CaCl ₂	*75-94	1200	30-240	-	加熱残渣	重油、中間工業化試験
硫酸焼鉱	Cu	CaCl ₂	*50-97	1250	120	-	加熱残渣	重油、鉱物を変化させる
硫酸焼鉱	Cu	CaCl ₂	85	1200-1300	-	-	ガスと加熱残渣	光和精鉱戸畑工場
硫酸滓(さい)	Cu	塩化水素ガス	*35-75	300-550	60	-	ガスと加熱残渣	流動層による実験
Fe ₂ O ₃ +CuO+ZnO+PbO	Cu	塩化水素ガス	*5-90	300-550	60	-	ガスと加熱残渣	流動層、Fe:Cu:Pb:Zn=7:1:1:1
マンガノジュール	Cu	CaCl ₂	*0-100	110-1000	0-120	18	加熱残渣	東太平洋中部で採取
廃電子基板	Cu	塩素ガス	*0-100	300-900	60-180	-	加熱残渣	XRDなども
金属酸化物	Cu	HCl-O ₂ ガス等	*0-60	350-500	0-120	10	ガスと加熱残渣	逆反応も検討
溶融飛灰	Cu	NaCl,KCl,CaCl ₂	*2-30	750	0-120	-	加熱残渣	塩素源は飛灰に含まれるもの
溶融飛灰	Cu	CaCl ₂	*0-10	600-900	1-120	-	加熱残渣	未燃炭素の影響も
Nd-Fe-B磁石(ネオジム磁石)	Fe	塩素ガス	0-95	100-1000	0	30	加熱残渣	C添加条件も
溶融飛灰、都市ごみ焼却飛灰	Fe	塩化水素ガス	50-100	900	0-120	40	ガスと加熱残渣	TGA曲線あり
液晶ディスプレイの研磨粉	Fe	塩素ガス	*18-95	200-700	0	30	加熱残渣	塩化インジウムをジエチルエーテルで溶解
バナジウムスラグ	Fe	塩素ガス	*0-20	500-800	-	-	加熱残渣	C添加条件も
混合硫化鉱	Fe	塩素ガス	元素別なし	950-1100	90-240	-	加熱残渣	重量減少は<92.7%
亜鉛鉱	Fe	塩素ガス	残渣に留まる	750-800	-	-	加熱残渣	Fe,Mnは残す方針
複雑硫化鉱	Fe	塩素ガス	*0-82	500-800	15-60	-	加熱残渣	FelはO ₂ /Cl ₂ が大きいと揮発しにくい
ラテライト	Fe	塩素ガス	*0-40	700-1100	0-300	-	加熱残渣	Felは残す方針
硫酸焼鉱	Fe	塩素ガス	*4-10	500-900	0-240	-	加熱残渣	塩素ガス流量も検討
貧鉄鉱	Fe	塩酸ガス	0-80	300-650	-	-	加熱残渣	スチーム混合も検討
窯業の陶磁器素材	Fe	塩素ガス	90	600	60	-	-	Clは理論量の1.5倍
チタン原料	Fe	塩素ガス	90	750-850	30	-	加熱残渣	TiCl ₄ をつくるとき
ラテライト	Fe	Cl ₂ -O ₂ ガス	*0-88	700-1100	0-300	-	加熱残渣	流動焙焼炉での実験も
硫化鉱石	Fe	塩素ガス	*0-82	500-800	15-60	-	加熱残渣	花岡鉱山の硫化鉱石
Fe ₂ O ₃ +CuO+ZnO+PbO	Fe	塩化水素ガス	*60-98	300-550	60	-	ガスと加熱残渣	流動層、Fe:Cu:Pb:Zn=7:1:1:1
含クロム・ニッケル鉄鉱石	Fe	Cl ₂ -O ₂ ガス	*0-15	1000	0-180	-	加熱残渣	Felは残す方針
廃電子基板	Fe	塩素ガス	*0-96	300-900	60-180	-	加熱残渣	XRDなども
酸化第二鉄	Fe	HCl-N ₂ ガス	*0-80	240-500	0-100	-	加熱残渣	熱天秤による重量減少
光学ガラス	Gd	塩素ガス	*0	200-1000	0	30	加熱残渣	C添加条件も
燃料式灰溶融炉の主灰と飛灰	Hg	廃プラスチック	n.d.	900-1250	30 @900℃	3.5	加熱残渣	sample temp.も測定、揮発率は重量減少から
液晶ディスプレイの研磨粉	In	塩素ガス	15-97	200-700	0	30	加熱残渣	塩化インジウムをジエチルエーテルで溶解
光学ガラス	La	塩素ガス	*0	200-1000	0	30	加熱残渣	C添加条件も
チタン原料	Mg	塩素ガス	70	750-850	30	-	加熱残渣	TiCl ₄ をつくるとき
混合硫化鉱	Mn	塩素ガス	元素別なし	950-1100	90-240	-	加熱残渣	重量減少は<92.7%
亜鉛鉱	Mn	塩素ガス	残渣に留まる	750-800	-	-	-	Fe,Mnは残す方針
チタン原料	Mn	塩素ガス	70	750-850	30	-	加熱残渣	TiCl ₄ をつくるとき
金属酸化物	Mn	HCl-O ₂ ガス等	*0-70	350-500	0-120	10	ガスと加熱残渣	逆反応も検討
光学ガラス	Nb	塩素ガス	*0-95	200-1000	0	30	加熱残渣	C添加条件も
超硬スクラップ	Nb	塩素ガス	*20-100	300-1000	0-360	30	加熱残渣	C添加条件も
Nd-Fe-B磁石(ネオジム磁石)	Nd	塩素ガス	0-20	100-1000	0	30	加熱残渣	Nd,Prは固相に残して分離

表 1-2 FG 中の各元素定量結果 (続き)

対象試料	焼成保持 昇温速度						
Element	Wave length (nm)	Fannel glass, φ < 125μm (%)					
		#1	#2	#3	Average	SD	
溶融鋳(かわ、溶融)							
混合硫化鉱							
ラテライト							
NiO+ZnO							くる
ニッケル珪酸塩	Al	396.152	1.98	1.99	1.97	1.98	0.0103
ラテライト							
含クロム・ニッケル鉄	Ba	455.403	0.725	0.725	0.720	0.723	0.00312
マンガンノジュール	Ca	422.673	2.88	2.93	2.83	2.88	0.0487
炭電子基板							
金属酸化物	Fe	238.204	0.0955	0.101	0.0861	0.0944	0.00777
重金属酸化物							
溶融飛灰	K	766.491	6.86	6.94	6.69	6.83	0.127
溶融飛灰中のPbCl ₂							
溶融飛灰中のPbCl ₂	Mg	285.213	1.17	1.17	1.15	1.16	0.0106
溶融飛灰中のZnCl ₂ +							
溶融飛灰、都市ごみ	Na	589.592	5.24	5.24	5.13	5.20	0.0620
溶融飛灰							討
溶融飛灰	Pb	220.353	20.2	20.2	20.0	20.1	0.122
PbO-PbCl ₂							
硫酸滓(さい)	Sb	206.834	0.116	0.134	0.133	0.128	0.00990
燃料式灰溶融炉の主							
混合硫化鉱	Si*	288.158	10.2	11.6	10.5	10.8	0.777
亜鉛鉱							
硫酸滓(さい)	Sr	421.552	0.527	0.527	0.526	0.527	0.000893
硫酸焼鉱							
硫酸滓(さい)	Ti	336.122	0.0339	0.0337	0.0343	0.0340	0.000337
Fe ₂ O ₃ +CuO+ZnO+F							
炭電子基板	Zn	206.200	0.103	0.139	0.130	0.124	0.0188
電炉ダスト							
溶融飛灰	Zr	343.823	0.0528	0.0580	0.0553	0.0554	0.00259
溶融飛灰							制御
Nd-Fe-B磁石(ネオジ	Total percentage	50.19	51.81	49.94	50.65		もの
炭電子基板							
燃料式灰溶融炉の主	* Inaccurate value through this procedure.						
鉛鉱、錫ラミ	Sn	CaCl ₂ /MgCl ₂	0-99	300-1200	30-50	-	刀ス
光学ガラス	Ta	塩素ガス	*0-95	200-1000	0	30	加熱残渣
タングステンスクラップ	Ta	塩素ガス	0-100	300-1000	0-180	30	加熱残渣
超硬スクラップ	Ta	塩素ガス	*0-90	300-1000	0-360	30	加熱残渣
光学ガラス	Ti	塩素ガス	*0-95	200-1000	0	30	加熱残渣
液晶ディスプレイの研磨粉	Ti	塩素ガス	*0-98	200-700	0	30	加熱残渣
超硬スクラップ	Ti	塩素ガス	*0-80	300-1000	0-360	30	加熱残渣
バナジウムスラグ	V	塩素ガス	*5-68	500-800	-	-	加熱残渣
ロックビット用超硬合金	W	Cl ₂ -O ₂ ガス	0-60	800-1000	0-220	-	加熱残渣
超硬スクラップ	W	塩素ガス	*20-95	300-1000	0-360	30	加熱残渣
光学ガラス	Zn	塩素ガス	*0-100	200-1000	0	30	加熱残渣
重金属酸化物	Zn	塩素ガス/CaCl ₂ +SiO ₂	0-100	500-750	20	-	加熱残渣
溶融飛灰	Zn	塩酸混合	0-100	600-850	1-120	-	加熱残渣
溶融飛灰	Zn	PVC	0-64	600-850	0	30	加熱残渣
溶融飛灰中のZnCl ₂	Zn	-	*0-2.5[kg/m ²]	650	*0-30	T/5	加熱残渣
溶融飛灰中のZnCl ₂	Zn	-	0-19.5[kg/m ²]	700	*0-30	T/5	加熱残渣
溶融飛灰中のZnCl ₂ +PbCl ₂ +CuCl	Zn	-	0-2.8[kg/m ²]	700	0-60	T/5	加熱残渣
溶融飛灰、都市ごみ焼却飛灰	Zn	塩化水素ガス	98	900	0-120	40	ガスと加熱残渣
溶融飛灰	Zn	塩酸混合	99-100	850	120	25	ガスと加熱残渣
溶融飛灰	Zn	PVC	*10-100	600-800	60	30	加熱残渣
溶融飛灰	Zn	PVC	15-100	400-800	0-60	30	加熱残渣
硫酸滓(さい)	Zn	CaCl ₂	-	700-1100	-	-	加熱残渣
混合硫化鉱	Zn	塩素ガス	元素別なし	950-1100	90-240	-	加熱残渣
亜鉛鉱	Zn	塩素ガス	ほぼ完全	750-800	-	-	-
複雑硫化鉱	Zn	塩素ガス	*30-100	500-800	15-60	-	加熱残渣
硫酸焼鉱	Zn	塩素ガス	0-100	500-900	0-240	-	加熱残渣
NiO+ZnO	Zn	塩酸ガス	*60-100	400-450	0-12	-	加熱残渣
硫酸滓(さい)	Zn	CaCl ₂ aq	*50-93	900-1300	60	5-30	加熱残渣
硫化鉱石	Zn	塩素ガス	*30-100	500-800	15-60	-	加熱残渣
硫酸焼鉱	Zn	CaCl ₂	*88-97	1200	30-240	-	加熱残渣
硫酸焼鉱	Zn	CaCl ₂	*45-97	1250	120	-	加熱残渣
硫酸焼鉱	Zn	CaCl ₂	-	1200-1300	-	-	ガスと加熱残渣
硫酸滓(さい)	Zn	塩化水素ガス	*10-50	300-550	60	-	ガスと加熱残渣
Fe ₂ O ₃ +CuO+ZnO+PbO	Zn	塩化水素ガス	*10-95	300-550	60	-	ガスと加熱残渣
炭電子基板	Zn	塩素ガス	*2-90	300-900	60-180	-	加熱残渣
電炉ダスト	Zn	塩化鉄	100	900-1050	180	-	加熱残渣
溶融飛灰	Zn	NaCl,KCl,CaCl ₂	*0-2	750	0-120	-	加熱残渣
溶融飛灰	Zn	CaCl ₂	*0-100	600-900	1-120	-	加熱残渣
光学ガラス	Zr	塩素ガス	*0-98	200-1000	0	30	加熱残渣

3.3. 熱重量分析による塩化揮発法の鉛揮発効率の検討

FG のみで 1000°C まで加熱しても、重量の急激な減少はなく、室温時の重量に比べて約 5%の重量減少率であった。測定終了後の Pt パン中には溶解したガラスが残留していた。何も混合させずに、空気雰囲気中で 1000°C まで加熱しても、FG 中に 20.1%存在する Pb は除去できないことが確認された。本研究で用いた FG の相転移点は DTA のデータから $T_g = 612^\circ\text{C}$ であった。 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で温度を変化させた TG-DTA の測定データと Pb 含有率とから、Pb 揮発率の温度変化を算定した。Pb/Cl = 1/2 での結果を図 1-2 に示す。 T_g 以上の温度で Pb 揮発率が増加した。NaCl や $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ といった無機塩は、自身の持つ塩素を直接 Pb などの重金属に提供する固体塩素源と考えられる。対照的に、PVC や SL は構造中に含まれる塩素を HCl ガスとして供給する間接的な固体塩素源として捉えることができる。つまり無機塩素化合物と有機塩素化合物で温度変化の特徴が異なり、無機塩素化合物は固-固反応、有機塩素化合物は気-固反応によって塩化揮発反応が進行すると考えられた。以下、各添加剤に関する各論を述べる。

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を混合した場合の温度に対する TG-DTA 測定から、約 120°C までに吸熱反応による水分の蒸発が生じ、それ以上の温度から約 780°C までに Pb の揮発が原因と考えられる重量減少が生じた。先行研究^{1.1)}で述べられているように、Pb/Cl = 1/2 における塩化物の混合系において $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は最も高い揮発率を示した。とりわけ約 600°C (約 20%揮発) から約 780°C (約 80%揮発) にかけての急激な揮発率の増加が特徴的であった。水和水のとれた CaCl_2 の状態に変化した後、以下の反応が進行し、 PbCl_2 が揮発していると考えられる。

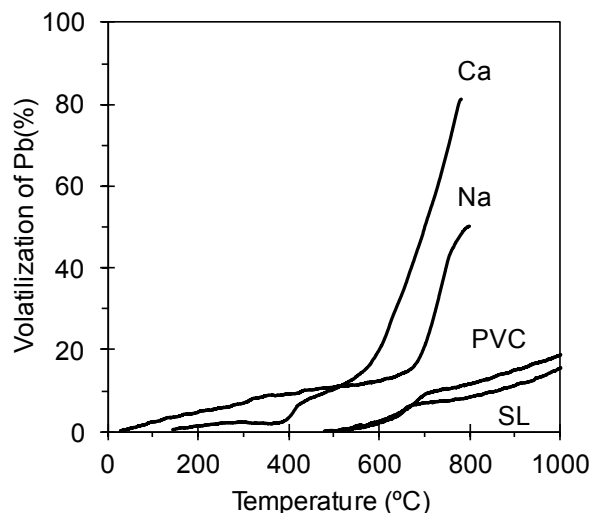
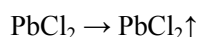
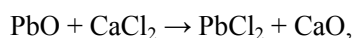
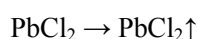
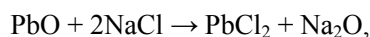


図 1-2 FG への添加剤、温度の影響



NaCl を Pb/Cl = 1/2 で混合した場合の熱重量 TG 分析から、約 650°C から約 800°C の温度範囲で 6.5%重量減少した。これは FG 及び NaCl それぞれの熱重量 TGTG 曲線にはみられなかった。また室温から約 650°C までにも 2.5%重量減少した。Pb/Cl = 1/2 で混合しているため、以下の NaCl による Pb の塩化揮発反応に起因する重量減少が進行していると考えられる^{1.1)}。

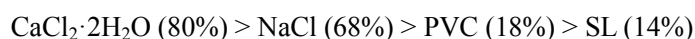


そこで、NaCl の融点である 801°C 以下は、上記の式による塩化揮発反応が進行していると仮定して Pb の揮発率を推算した。Pb 揮発率の温度変化から、約 650°C までに約 14%が揮発し、 650°C から 800°C にかけて急激に Pb の揮発が進み、この温度範囲で約 36%が揮発すると考えられる。

PVC を $\text{Pb}/\text{Cl} = 1/2$ で混合した試料の熱重量 TG 分析から、約 500°C までの重量減少率は約 11%であった。FG と PVC の重量比から PVC は 11%であることと、PVC のみの重量減少との類似性から、約 500°C までに PVC が完全に熱分解したと考えられる。約 500°C 以上から 1000°C までの間にさらに 3%が重量減少した。計算から、Pb は全体の 18%存在するため、PVC の添加により Pb の塩化揮発はほとんど生じていないと考えられる。 800°C で Pb の高い塩化揮発効果を示した先行研究^{1.3)}から、 600°C から 700°C にかけての若干の重量減少で Pb が揮発している可能性が示唆される。溶融飛灰^{1.6)}や配線スクラップ^{1.3)}では Cl が Pb に比べて過剰に存在している（溶融飛灰では $\text{Pb}/\text{Cl} = 1/46$ 以下、配線スクラップでは $1/330$ 以下）ことを考えると、塩素源としての PVC の量が少ないことが原因と思われる。そのため、 $\text{Pb}/\text{Cl} = 1/20, 1/200$ （塩素を多く供給する）での測定や他の試薬との混合などを検討する必要がある。 $\text{Pb}/\text{Cl} = 1/20$ のときの熱重量 TG 曲線から、約 500°C までに PVC が熱分解し約 53%の重量減少率を示した（計算からは 55%）。そこから 1000°C までに約 4%重量減少した。計算から FG 中の Pb は 9%存在するため、Pb の全てが塩化揮発したと仮定すると、FG 中の Pb の内 44%が揮発したことになる。 $\text{Pb}/\text{Cl} = 1/2$ の場合、同様の計算をすると FG 中の Pb の 17%が揮発したことになる。Cl が過剰に存在する条件（ $\text{Pb}/\text{Cl} = 1/20$ ）のほうが Pb を多く揮発させると考えられる。以上から、 Pb/Cl は Pb の揮発効率を考える上で重要なパラメータであることが示された。また、約 700°C まで揮発率が二次関数的に増加し、それ以上の温度では勾配がなだらかなる傾向が共通して見られた。

TG-DTA 測定から、SL も Pb を塩化揮発させることが明らかになった。 $\text{Pb}/\text{Cl} = 1/2$ 及び $1/20$ のときの温度に対する TG-DTA 曲線はそれぞれ、SL のみと同様の変化を示し、約 400°C で SL 分の重量が減少し、DTA 曲線において発熱ピークが終了するため、SL は完全に熱分解されたと考えられる。 $\text{Pb}/\text{Cl} = 1/20$ では SL の割合が 72.0%と多いため Pb の割合が 5.6%と少ないため、重量減少が分かりづらい。Pb の重量減少と考えられる部分を拡大することで、明らかに重量減少していることが分かった。Pb に対して Cl が過剰に存在した方が塩化揮発率は高かった。

800°C までに無機塩素化合物、有機塩素化合物共に Pb 揮発率が上昇し、それ以上の温度ではプラトーになる傾向がみられた。そのため、以下の保持時間の影響は 800°C において検討した。 800°C まで温度を保持した場合の時間の影響を TG-DTA により測定・解析した結果を図 1-3 に示す。無機塩素化合物、有機塩素化合物はそれぞれ 30 分、10 分間で対数関数的に Pb が揮発する傾向がみられた。120 分後の揮発率の高さは以下の順であった。



TG-DTA による Pb 揮発率の算定値の妥当性を確かめるために、同一条件で実験した先行研究の測定値^{1.1)}とのバ

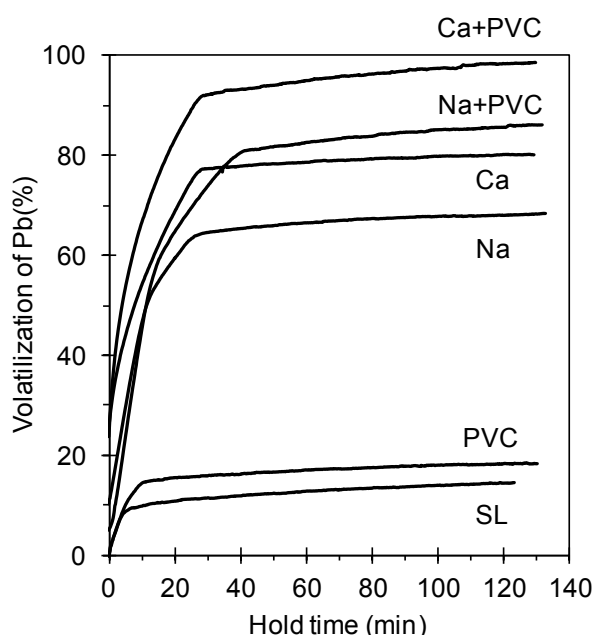


図3 FGへの添加剤の時間による影響

リデーションをしたところ、良好な一致を示した。したがって本研究の手法による Pb 揮発率推算の信頼性はある程度担保されたといえる。

2 種類の無機塩それぞれと PVC を混合した組合せで添加したとき、高い塩化揮発率を示した (図 1-3 参照)。その効果は無機塩及び PVC それぞれ単独添加の場合を足し合わせた相加的效果であることが分かった。最大の塩化揮発率は $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + PVC の組合せ添加条件であり、120 分間保持で 99% を示した。このとき、FG : PVC : $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 50 : 6 : 7 の割合で混合すればよい。したがって、組合せ添加により低温度化 (低エネルギー化) が実現できると考えられる。更に本組合せで添加したときの加熱後のガラス成分は、気泡径が $10\mu\text{m}$ 以下の発泡ガラス化していたため、副産物として有効利用できる可能性もある。

3.4. 塩化揮発後のブラウン管ガラスの状態変化

ある条件で熱負荷をかけた後の試料の見た目の状態が著しく変化したため、熱負荷後の試料像をデジタルマイクロスコープで観察した。観察像を図 1-4 に示す。通常行っている TG-DTA 測定後に Pt パンに残ったガラス成分の状態は図 4 左のように無色透明かつ一粒士の液滴様であり、Pb の揮発により生じたと考えられる気泡が存在する。気泡の大きさは $10\mu\text{m}$ から $150\mu\text{m}$ の間である。図 1-3 FG への添加剤の時間による影響
一方、例えば $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を $\text{Pb}/\text{Cl} = 1/2$ で混合し、 790°C で 2 時間程度保持した後のガラス成分の状態は通常と異なっており、図 1-4 右に示すように白色かつ部分部分に著しく変形した複雑な 3 次元構造をしていた。そして気泡のサイズも約 $10\mu\text{m}$ 以下の小さいものが多数存在する状態であることが分かった。Pb の塩化揮発により気泡の小さな発泡ガラスに変化し、通常よりも高い細孔構造を有した状態に変化した。 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ にはガラスの性状を変化させる作用もあり、これにより得られた発泡ガラスが優秀な性質 (多孔質性や吸水・吸湿性) を有している可能性があり、Pb 熱分離後のガラス利用の観点から物性評価を行うことが望ましい。一般に発泡ガラスの作成には炭化ケイ素などの発泡剤を混合する必要があるが、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の場合発泡剤の使用そのものが不要となる可能性が考えられる。

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に PVC をさらに添加した FG + PVC + $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Pb}/\text{Cl} = 1/4$) の場合の混合状態と熱処理の違い

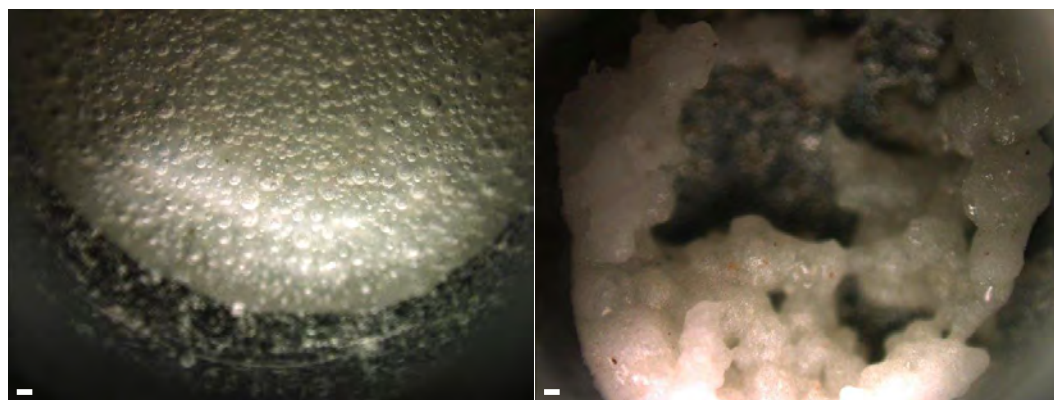


図 1-4 FG の状態観察 (bar = $100\mu\text{m}$) 通常 (左)、発泡ガラス状 (右)

によ
方で残るガラス成分の状態は大きく異なることが分かった。 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を単独で混合した場合と同様に、 790°C で 2 時間以上保持したときは白色の微細気泡を多量に含んだ発泡ガラスが出来ていた。一方、室温から 1000°C まで $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した条件ではすこし白濁した液滴状になった。部分的に大きめの気泡が存在したが、発泡ガラスといえるほどの状態には変化していなかった。一定の温度で一定時間保持し続けることが発泡ガラス状にするために必要であると考えられる。加えて 790°C 保持では高い Pb 揮発率が実現でき、なおかつ残ったガラス成分を発泡ガラスとして回収できる効率的な熱処理プロセスと考えられる。

3.5. 薄型パネルガラス（LCD）のスクリーニング結果

3通りの方法でLCDの破碎処理を試みた。ハンマーによる粗破碎では、LCDの多層膜構造や偏光板、防護板などにより、簡易には破碎できないことが分かった。一方、賽の目状の切断は目的の試料大きさ、形状を得るためには適切な手順であった。

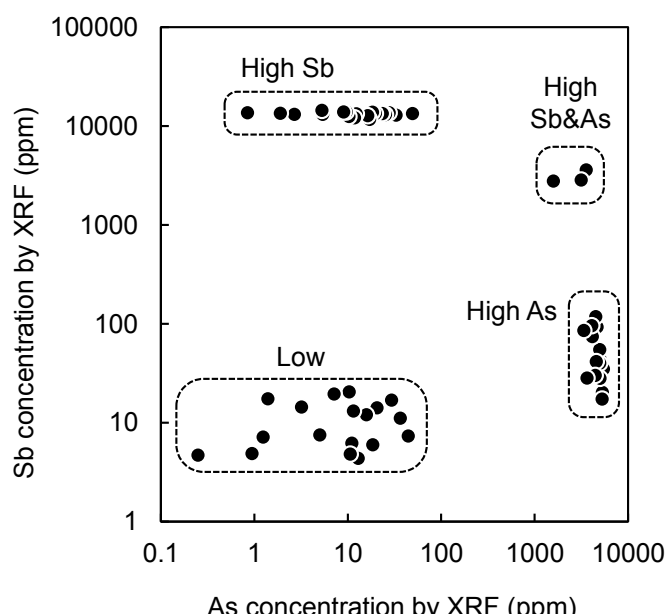


図 1-5 LCD パネル中の As 及び Sb 含有量
図 1-5 LCD パネル中の As 及び Sb 含有量

LCD 切断試料の切断部分の代表性を確保するために、事前に切断前の状態で LCD パネルの四隅及び中央部分の元素濃度をハンドヘルド XRF で測定し、平面分布にはばらつきが無いことを確認した。全 79 の LCD を卓上型 XRF で一斉にスクリーニング測定した結果、As 濃度の中央値は約 13 ppm であり、最大値は約 5500 ppm であった。一方、Sb 濃度の中央値は約 35 ppm であり、最大値は 15000 ppm であった。本スクリーニングから得られた特徴的な結果として、添加されている場合、As 及び Sb は単独かつ高濃度で添加されている場合が多い傾向がみられた。図 1-5 に示すように、As が高濃度で添加されている場合、その濃度は 1000~10000 mg/kg に集中し、かつ Sb の添加量は少量であった。Sb が添加されている場合、その濃度は 10000 mg/kg 超に集中し、かつ As の添加量は少量であった。As 及び Sb いずれも高濃度で添加されている LCD は全体の 3 枚（約 4%）に過ぎなかった。また、As 及び Sb とともに低濃度添加の LCD も一定割合で存在した。スクリーニング結果を受けて、LCD 試料を As 及び Sb 濃度特性に基づき分類した。

3.6. 難循環ガラス素材への塩化揮発法の適用

ブラウン管ガラス中 Pb の塩化揮発挙動の結果を示す。式(A)により揮発率を定義し、焼成前後のブラウン管ガラス中の Pb 濃度と共に表 3 に示した。本研究の塩化揮発法により、99.4%の Pb を揮発・除去できた。Pb 濃度は 1290 mg/kg となり、土壌含有量基準である 150 mg/kg を満たしていなかった。

$$\text{Pb の揮発率}[\%] = \left(1 - \frac{\text{焼成した鉛ガラス中 Pb 重量}[\text{mg}]}{\text{鉛ガラス中 Pb 重量}[\text{mg}]} \right) \times 100 \quad \text{式(A)}$$

表 1-3 ブラウン管ガラス (CRT) 及び液晶パネル (LCD) からの塩化揮発効率

Temp. (°C)	Additives	CRT		LCD-A		LCD-B	
		Pb (mg/kg)	VR (%)	As (mg/kg)	VR (%)	Sb (mg/kg)	VR (%)
RT	No	222000	0	9320	0	13700	0
1100	No	202000	9.0	9040	3.1	12700	6.6
1100	PVC and Ca(OH) ₂	1290	99.4	3700	60.3	11700	14.4
1200	No	NM	NA	NM	NA	12200	11.0
1200	PVC and Ca(OH) ₂	NM	NA	NM	NA	5540	59.5
1300	No	NM	NA	NM	NA	10900	20.3
1300	PVC and Ca(OH) ₂	NM	NA	NM	NA	5680	58.5

RT: Room temperature. VR: Volatilization ratio. NM: Not measured. NA: Not analyzed.

次に、液晶ディスプレイ中 As の塩化揮発挙動の結果を示す。揮発率は式(A)に習って定義し、液晶ディスプレイ中の As 濃度と共に表 1-3 に示した。本研究の塩化揮発法により、60.3%の As を揮発・除去することができた。As 濃度は、3700 mg/kg となり、Pb と同様に土壤含有量基準である 150 mg/kg を満たしていなかった。

液晶ディスプレイ中の Sb の塩化揮発挙動の結果を示す。揮発率は式(A)に習って定義し、液晶ディスプレイ中の Sb 濃度と共に表 1-3 に示した。本研究塩化揮発法により 14.4%の Sb を揮発・除去することができた。これは、Pb や As と比較すると低い揮発率であった。

液晶ディスプレイ中 Sb については、焼成温度の違いによる揮発効率の違いを検討した。その結果を表 1-3 に示す。1100°C で焼成したときは、揮発率が 14.4%であったが、1200°C では 59.5%、1300°C では 58.5%と揮発効率が格段に良くなった。この結果からも、焼成温度は揮発効率を高める上で重要なパラメータであると結論づけることが可能であろう。

3.7. 溶出試験による環境影響評価

ブラウン管ガラス中 Pb 及び液晶ディスプレイ中 As, Sb の溶出試験の結果を図 1-6 に示す。未処理の状態のブラウン管ガラスから溶出する Pb 濃度は 399 µg/L であり、土壤環境基準値 10 µg/L を大きく上回っていたが、本研究の塩化揮発法を用いることにより、0.401 µg/L と溶出を抑制でき、かつ土壤環境基準を満たすことができた。

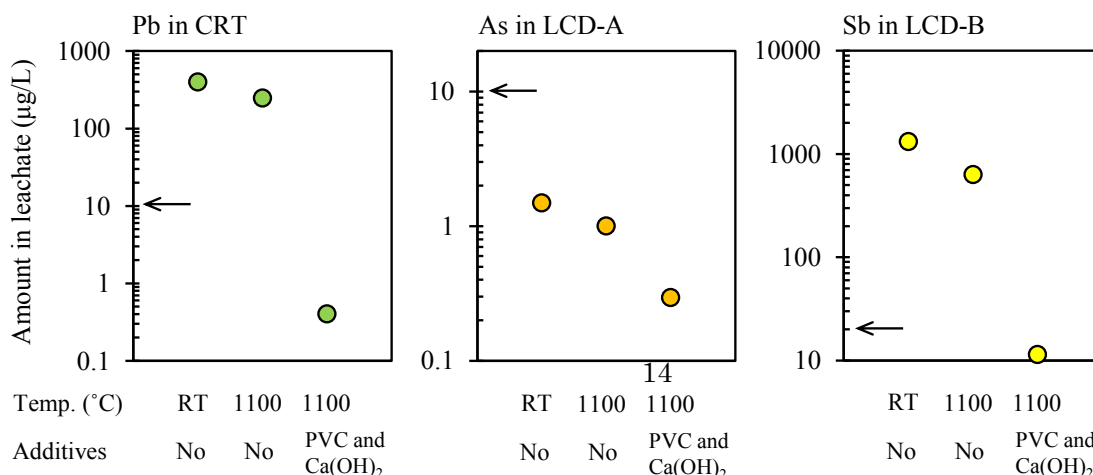


図 1-6 CRT 及び LCD からの Pb,As,Sb の溶出挙動

未処理の状態の液晶ディスプレイから溶出する As 濃度は 1.49 $\mu\text{g/L}$ であったが、本研究の塩化揮発法を用いることにより、0.294 $\mu\text{g/L}$ と溶出を抑制することに成功した。As については、いずれも土壤環境基準を満たしていた。さらに未処理の状態の液晶ディスプレイから溶出する Sb 濃度は 1314 $\mu\text{g/L}$ であり、要監視項目とされている際の基準値 20 $\mu\text{g/L}$ を大きく上回っていたが、本研究の塩化揮発法を用いることにより、11.4 $\mu\text{g/L}$ と溶出を抑制することができ、さらに基準値を満たすことに成功したと言える。以上のように、ブラウン管ガラス中 Pb 及び液晶ディスプレイ中 As, Sb のいずれの元素についても、本研究の方法によって溶出基準以下の濃度に抑制することができた。

3.8. 熱力学的平衡計算によるガラス中多元素の塩化揮発可能性評価

各元素についての温度変化に対する各反応式のギブズの自由エネルギー変化 (ΔG) を計算し、どの元素で塩化揮発の可能性が高いかを把握した。このとき 56 元素について検討を行った。反応式(3), (5), (6), (7)について、相分配図を作成した。相分配図とは、ある温度において各元素が、酸化物のままで存在するか ($\Delta G > 0$) 反応が起きて塩化物として存在するか ($\Delta G < 0$) と、その物質が気相、液相、固相のどの状態で存在するかをひと目で把握できるものである。データベース中に数値がない等の理由から、56 元素のうち反応式(3), (5)については 49 元素、反応式(6), (7)については 52 元素の相分配図を作成できた。このとき、はじめはガラス中に含まれている元素や国家備蓄 7 鉱種 (Ni, Cr, W, Co, Mo, Mn, V)、要注視 10 鉱種 (Pd, Pt, Nb, Sb, Zr, Sr, Ta, Ga, In, REEs) 等の元素を優先して選択したが、その後データベースにデータが存在しない元素を除いて、計算を行うことができる元素についてはあらゆる元素を対象とした。

計算を行った 0~2000 $^{\circ}\text{C}$ のうち、改めて整理を行って相分配図を作成した温度は、ガラス焼成温度である 1100 $^{\circ}\text{C}$ 、それよりも低温条件として 900 $^{\circ}\text{C}$ 、高温条件として 1300 $^{\circ}\text{C}$ の 3 条件とした。このうち 1100 $^{\circ}\text{C}$ における反応式(3), (6)の相分配図を図 1-7 に示す。反応式(3)は、酸化物と CaCl_2 にガラス主成分である SiO_2 が共存した反応であり、反応式(6)は、酸化物と CaCl_2 が直接反応するものである。これらを比較することで、ガラス主成分である SiO_2 が共存しているか否かによる違いを把握することができる。

このうち、塩化物で気相に存在する元素が、もっとも塩化揮発の可能性が高い元素である。次に塩化物で液相に存在する元素も、塩化揮発の可能性が高いと言える。さらに、酸化物だが気相に存在する元素も揮発させることができる。ガラス主成分である SiO_2 が共存しない条件に比べて共存する条件の方が、多くの元素で塩化揮発の可能性が高まることが示された。

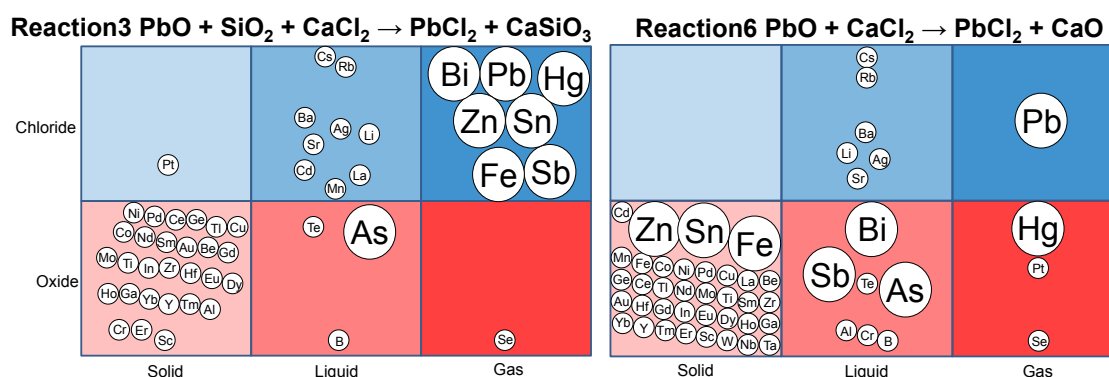


図 1-7 塩化揮発可能性評価 (1100 $^{\circ}\text{C}$ の相分配図)

また、反応式(5)と(7)についても相分配図を作成した。反応式(5)は、酸化物と HCl にガラス主成分である SiO_2 が共存した反応であり、反応式(7)は、酸化物と HCl が直接反応するものである。反応式(5)では、塩化物で気相の範囲に存在する元素は、1 つもなかったが、反応式(7)では、塩化物で気相の範囲に存在する元素は、Bi, Pb, Hg,

Zn, Sn の 5 元素であった。その他の元素も含め、塩素源が HCl のときにはガラス主成分が共存しない条件の方が塩化揮発の可能性が高まる。CaCl₂ と HCl の形状の違いが関係している可能性がある。

さらに温度変化によってどの元素の相分配が変化しているかを検討した結果を図 1-8 に示す。同じ温度変化でも、ガラス主成分が共存する反応式(3)の方が、多くの元素が相分配を移動している。ここでもガラス主成分である SiO₂ が共存することで、塩化揮発の効率が上昇しやすくなることが示された。概して高温ほど塩化揮発の可能性が高まる元素が多い反面、Pt, Hg など多くの元素とは異なる傾向を示す元素も散見された。

本研究の熱力学的平衡計算は、無限時間の仮定のもとで計算を実施しており、また単に設定した化学反応式に対応するギブズの自由エネルギー変化を計算しただけであるため、必ずしも計算結果と実験結果が一致するわけではない。例えば、Pb は熱力学的平衡計算によれば、塩化揮発の可能性が高いことが示されており、かつ実験結果も塩化揮発させることに成功している。また先行研究では、スラッジ中の Zn は SiO₂ が共存しない条件に比べて共存する条件の方が塩化揮発の効率が良いという結果¹⁴⁾や光学ガラスに含まれる La, Gd は、塩化揮発法の効果がほとんど見られないという結果^{1,15)}も出ており、本研究の結果を裏付けていると言える。しかし、As については、1100℃における相分配では、酸化物で液相に存在し塩化揮発の可能性が低いという計算結果にも関わらず、揮発率は 60.3%という実験結果であった。また、反応式(5)では、Ti や Zr は酸化物で固相の範囲に存在するにもかかわらず、光学ガラス中の Ti, Zr は塩化揮発法によって取り出すことができるという結果^{1,15)}も報告されている。これらの例のように、塩化揮発の可能性が低いという計算結果の元素についても、実際には塩化揮発させることができるものも含まれていると考えられる。しかし、塩化揮発の可能性が高いという計算結果が出た元素については、実験で塩化揮発させることができる可能性が非常に高く、この熱力学的平衡計算の意義は損なわれないと断言できるであろう。

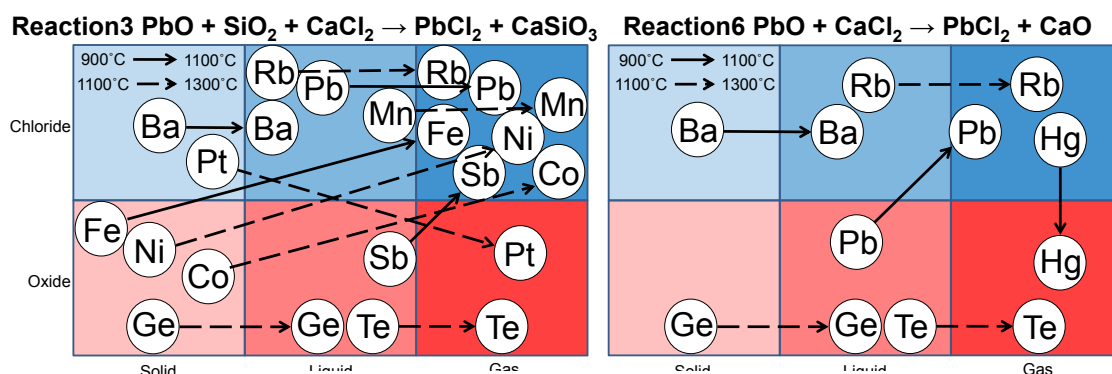


図 1-8 温度変化による相分配挙動

この整理によって、今後様々な元素がガラス中に含まれた場合にも、それぞれの元素に対して、本研究の塩化揮発法がどの程度有効であるかを大まかに把握することができる。この特性について、実験を行うことなく検討することができたという点で、本研究の結果の価値は非常に高いと言えるであろう。

3.9. 臭化揮発の適用可能性の検討

基本的には、塩化揮発法の適用可能性を検討した場合の方法を援用し、臭化揮発法の適用可能性を整理した。各元素についての温度変化に対する各反応式のギブズの自由エネルギー変化 (ΔG) を計算し、どの元素で臭化揮発の可能性が高いかを把握した。このとき 56 元素について検討を行った。反応式(11), (13), (14), (15)について、相分配図を作成した。相分配図とは、ある温度において各元素が、酸化物のままで存在するか ($\Delta G > 0$) 反応が起きて臭化物として存在するか ($\Delta G < 0$) と、その物質が気相、液相、固相のどの状態で存在するかをひと目で把握できるものである。データベース中に数値がない等の理由から、56 元素のうち反応式(11), (13)については 33 元素、反応式(14), (15)については 36 元素の相分配図を作成することができた。設定温度は、ガラス焼成温度であ

る 1100℃、それよりも低温条件として 900℃、高温条件として 1300℃ の 3 条件とした。このうち 1100℃ における反応式(11), (14)相分配図を図 1-9 に示す。反応式(11)は、酸化物と CaBr_2 にガラス主成分である SiO_2 が共存した反応であり、反応式(14)は、酸化物と臭化カルシウムが直接反応するものである。

ガラス主成分である SiO_2 が共存しない反応式(14)においては、最も臭化揮発法の適用可能性が高い、臭化物で気相の範囲に存在する元素が Hg, Pb, Sn の 3 元素であった。ガラス主成分である SiO_2 が共存することにより、これら 3 元素に加えて、Zn, Ni, Fe, As, Mn, Sb も臭化物で気相の範囲に存在することになり、合計で 9 元素となった。また、臭化物で液相の範囲に存在した元素は、 SiO_2 が共存しない場合で、Cs, Rb, Ag, Ba, Li, Sr の 6 元素であり、 SiO_2 が共存することで、これらに加え Bi が増えるという結果が得られた。これらの元素以外にも、ガラス主成分である SiO_2 が共存しない場合に比べて、共存する条件の方が、臭化揮発の可能性が高まるという元素がほとんどであった。また、酸化物に比べて、臭化物のデータは少なく、検討結果を最後まで出すことができた元素は限られていた。

しかし、概して、多くの元素がガラス主成分である SiO_2 の共存によって、臭化揮発しやすくなるという結果は得られた。今後は、ガラス主成分が SiO_2 であるとはいえ、これら以外の組成も含まれていることがほとんどであるため、 SiO_2 以外の元素が含まれることによる影響も考慮する必要があるかもしれないとも考えられる。また、もう少し厳密に塩化揮発の計算結果と、臭化揮発の計算結果を比較することも重要になってくるだろう。今後は、このような点に注意しながら、検討をすすめていくことになるだろう。

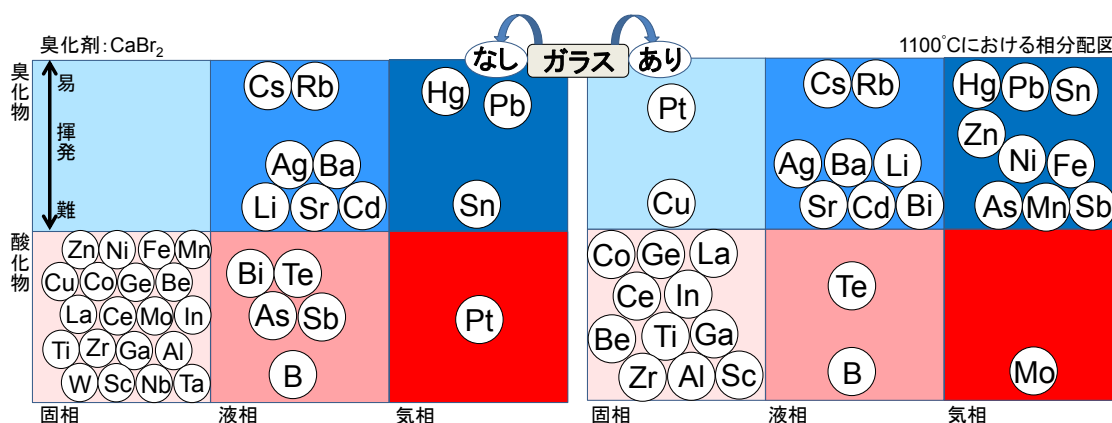


図 1-9 臭化揮発可能性評価 (1100℃の相分配図)

4. 結論及び今後の課題

本研究の方法を用いれば、ブラウン管ガラス中 Pb や液晶ディスプレイ中 As, Sb を揮発・除去することができた。また、同様の方法を用いることで、溶出を抑制することもできた。さらに、ガラス中多元素の塩化揮発の可能性を熱力学的平衡計算によって明らかにすることができた。これによって、今後様々なガラス中の元素に対して、どの程度塩化揮発法が適用できそうであるかどうかを大まかに把握することが可能となった。56 元素という非常に多くの元素を網羅していることに、高い価値を見出すことができる。これらの結果は、国内外に向けた波及をねらい、国内・国際学会を通じて発表した。また、これらの発表に先だち、技術的な適用可能性が高いため特許出願も行った。

塩化揮発に関する実験については、これまでに行ってきた実験以上に、条件を広げて、Pb, As, Sb それぞれの元素に対する最適な条件を把握することが課題となる。特に重要なパラメータとしては、選択する塩素源の種類、塩素源の添加量や割合、ガラス試料部分の焼成温度、ガス流量などが挙げられる。これ以外にも、ガラス試料の粒径やガス雰囲気の種類、焼成にかかる時間や昇温速度などのパラメータに関する検討も重要と考える。さらに、

本研究の計算結果により塩化揮発の可能性が高いと判断された元素の中で、これまでの実績がない元素や回収する価値が高く需要がありそうな元素に対しては、塩化揮発の実験でも濃度を測定する対象としていく。

熱力学的平衡計算については、これまでのやり方をさらに改良していく必要がある。元素数については、これ以上増やして網羅することは難しいため、現在の結果の精度を高める必要がある。例えば、各元素の価数の違いによる相違をみたり、塩素源の濃度や含有量などの情報を含めて再検討したりするなどの改良が考えられる。あるいは、各塩素源の混合についても考えてみる価値があるとも考えられる。熱力学の基本的な方法にもう一度立ち返って、様々な条件を考慮した検討結果を改めて提示することができれば、実験結果との差異を今よりも小さくすることができるであろう。これら以外にも、塩化揮発法以外の実験方法を用いた検討や、これまで検討してきた対象以外の難循環ガラスに目を向けた検討など、これから検討すべき課題は残っていると言えるであろう。

参考文献

- 1.1) 中山勝也. 塩化揮発法による焼却灰からの重金属の高効率分離・回収. 名古屋大学博士論文 **2007**.
- 1.2) 藤澤敏治; 佐野浩行. 無機系残渣中重金属類の高温分離・回収技術の開発. 地域結集型共同研究事業事業終了報告書 **2004**, 3-3 節.
- 1.3) Fukushima, S.; Grause, G.; Kameda, T.; Yoshioka, T. Recovery of Metal from Scrap of Wire via a Chloride Volatilization Process Using Polyvinyl Chloride. *The 10th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH2009)***2009**, 623-626.
- 1.4) リサイクルの現場から, 福岡県・光和精鉱(株)に見る塩素利用技術. *PVC Reports***1996**.
http://www.pvc.or.jp/news_ind/18-4.html, 2012/05/01 確認.
- 1.5) 塩ビ工業・環境協会, 塩化ビニル環境対策協議会. リサイクルビジョン - 私たちはこう考えます -. **2007**.
http://www.vec.gr.jp/recycle/recycle5_1.html, 2012/05/01 確認.
- 1.6) 野中利瀬弘; 菅原勝康; 菅原拓男. 溶融飛灰からの亜鉛及び鉛の塩化揮発挙動. 化学工学論文集 **2004**, 30, 715-720.
- 1.7) 野中利瀬弘; 山口洋平; 菅原勝康; 佐藤和久. 溶融飛灰中の亜鉛の形態とその塩化揮発挙動. 化学工学論文集 **2007**, 33, 495-500.
- 1.8) Mear, F.; Yot, P.; Cambon, M.; Ribes, M. The Characterization of Waste Cathode-Ray Tube Glass. *Waste Management***2006**, 26, 1468-1476.
- 1.9) 日本化学会編. 第5版化学便覧応用化学編 I. 丸善 **1995**, I-666-I-667.
- 1.10) Miranda, R.; Yang, J.; Roy, C.; Vasile, C. Vacuum pyrolysis of PVC I. Kinetic study. *Polymer Degradation and Stability***1999**, 64, 127-144.
- 1.11) Bannach, G.; Almeida, R. R.; Lacerda, L. G.; Schnitzler, E.; Ionashiro, M. Thermal Stability and Thermal Decomposition of Sucralose. *Eclética Química (Eclét. Quím.)***2009**, 34, 21-26.
- 1.12) Morlock, G. E.; Prabha, S. Analysis and Stability of Sucralose in a Milk-Based Confection by a Simple Planar Chromatographic Method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry***2007**, 55, 7217-7223.
- 1.13) Rahn, A.; Yaylayan, V. A. Thermal Degradation of Sucralose and Its Potential in Generating Chloropropanols in the Presence of Glycerol. *Food Chemistry***2010**, 118, 56-61.
- 1.14) 大竹伝雄; 東稔節治; 駒沢勲; 川嶋将夫. 塩化揮発法による重金属の除去. 化学工学論文集 **1984**, 10, 68-74.
- 1.15) 望月友貴; 庄司剛章; 加藤貴宏; 村上賢治; 菅原勝康. 塩化揮発による光学ガラスからのレアメタルの分離回収. 化学工学論文集 **2011**, 37, 454-459.

研究発表

国内学会

- ・ 吉川達也; 藤森崇; 高岡昌輝; 門木秀幸. 熱力学的平衡計算によるガラス素材中多元素に対する塩化揮発可能性廃棄物資源循環学会, 札幌, 11 月, 2013; 第 24 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, pp.205-206. [優秀ポスター賞受賞]

国際学会

- ・ Fujimori, T.; Yoshikawa, T.; Takaoka, M.; Takigami, H.; Mongi, H. Removal of Lead in Cathode-Ray Tubes and Arsenic and Antimony in Liquid-Crystal Display using Chloride Volatilization, *3R International and SWAPI*, Kyoto, Japan, Mar. 2014.
- ・ Yoshikawa, T.; Fujimori, T.; Takaoka, M.; Mongi, H. Chloride Volatilization Ability of Multiple Elements in Glass via Thermodynamic Equilibrium Calculation. *3R International and SWAPI*, Kyoto, Japan, Mar. 2014.

特許

- ・ 門木秀幸; 成岡朋弘; 居藏岳志; 吉岡敏明; 藤森崇. 2012-248553, ガラスからの重金属の分離方法, 出願(特願), 2012/11/12

第2章 PVC と水酸化カルシウムの添加による廃ブラウン管ガラスからの Pb 除去

1. 研究目的

2011 年に施行された地上デジタルテレビジョンへの完全移行に伴い、ブラウン管テレビの廃棄量が急激に増加している。ブラウン管テレビ中に用いられる FG は、人体及び自然生態に害を及ぼす鉛を多く含有している。そのため、FG 中の Pb の除去技術の開発が求められている。重金属を分離・回収する手法の一つとして塩化揮発法が挙げられる。これは重金属を塩素化剤により金属塩化物として回収することで、ガラスと鉛を分離することが可能となる。本研究では、塩化揮発法による CRT テレビの FG 中の Pb の除去の検討を行った。

幅広い用途に用いられる PVC は、処理の際に発生した HCl が装置を腐食することが問題となっている。しかし、その HCl を塩素源とし、塩化揮発反応を行うことで、廃 PVC の有効利用を進めることができる。PVC から発生する HCl を塩素源とした研究が行われてきた^{2,1)}が、Pb の揮発率は低く、その原因は反応前に塩化水素が系外に排出したことであった。そこで、PVC と併せて $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加し、PVC の熱分解により発生した HCl を捕捉することで、FG からの Pb の除去の向上を目指した。

また、FG、PVC 及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ においてどのような反応が起こるかを熱力学的考察によって解明することを目的とした。

2. 研究方法

2.1. FG の組成分析及び XRD 解析

FG 粉末にフッ化水素酸、過酸化水素及び濃硝酸を滴下して、超音波分解、加熱攪拌し溶解させた後に適切に希釈し、ICP-AES によって組成分析を行った。また、FG の XRD によって定性分析を行った。

2.2. 熱分解挙動の調査

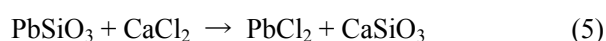
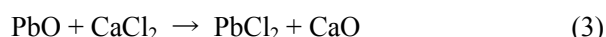
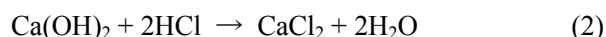
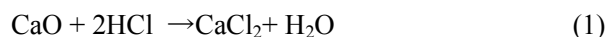
PVC と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合物 ($\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Cl}$ モル比 : 1) の示差熱重量同時測定(TG-DTA)を行った。TG の雰囲気ガスには純度 99.9999% のボンベヘリウムを使用し、流量を 150 ml/min とした。サンプル設置後、電気炉で 50～1000 °C まで昇温速度 5 °C/min で加熱し変化させてそれぞれの熱重量変化を測定した。

2.3. 塩化揮発実験

FG 粉末 0.45 g、PVC (Cl/Pb モル比 : 14.2) 及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Cl}$ モル比 : 0.5～2) で混合した試料を電気炉に設置し、1000°C で所定時間焼成した。焼成後、加熱残留物を取り出し、上記で示した FG 粉末の溶解方法と同様にして溶解させた後に適切に希釈し、ICP-AES によって分析を行った。さらに、加熱残留物は XRD によって定性分析を行った。

2.4. 熱力学的平衡計算の方法

熱力学計算ソフトウェアの FactSage6.1 を利用して、以下の各反応式についてギブズの自由エネルギー変化 (ΔG) が負となる温度範囲を計算した。



反応式中の HCl は PVC の熱分解により発生するものと考えた。実験結果と熱力学の計算結果を比較することによりどのような反応が進行しているのかを考察した。

3. 研究結果

3.1. FG の組成分析及び XRD 解析

表 2-1 に、酸化物換算とした組成分析結果を示した。これより、FG 中には SiO_2 : 54.4 wt. %、 PbO : 27.9 wt. % を有することが確認された。図 2-1 に、FG 粉末の XRD スペクトルを示した。これより、 SiO_2 (石英) のピークである 27° 付近を頂点とするブロードのピークが確認されたことから、 SiO_2 のガラス相が主成分であることがわかった。

表 2-1 FG 組成	
Component	Content[wt. %]
SiO_2	54.4
PbO	27.9
K_2O	6.07
CaO	3.78
MgO	2.89
Al_2O_3	2.38
Na_2O	0.350
Others	2.12

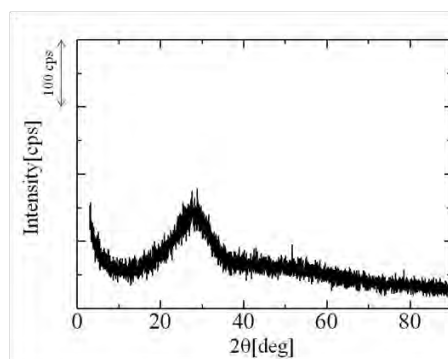


図 2-1 FG の XRD スペクトル

3.2. 熱分解挙動の調査

図 2-2 に、PVC と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合物 ($\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Cl}$ モル比 : 1) の熱分解挙動を示した。 300°C 、 400°C 、 450°C において重量減少が見られるが、それぞれ PVC の脱 HCl 分解、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の熱分解 (式(0))、残留した炭化水素化合物の熱分解によるものであると考えられる。また、 850°C 以上において重量減少が確認される。これは、 CaCl_2 の融点は 772°C であることから、 CaCl_2 の融解とともに進行した蒸発によるものである。以上のことから、PVC の熱分解により生成した HCl と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の熱分解により生成した CaO が反応し、塩化カルシウムが生成した (式(1)) と考えられる。

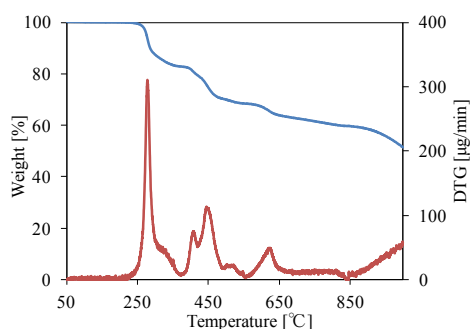


図 2-2 PVC と水酸化カルシウムの混合物 ($\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Cl}$ モル比 : 1) の熱分解挙動
(— : Weight、— : DTG)

3.3. 塩化揮発実験結果

$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Cl}$ モル比の影響の調査のため、 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Cl}$ モル比を変化させて実験を行った。式(A)により揮発率を定義し、図2-3にPb揮発率に及ぼす $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Cl}$ モル比の影響を示した。

$$\text{Pbの揮発率}[\%] = \left(1 - \frac{\text{加熱残留物中のPb重量}[\text{g}]}{\text{サンプル中のPb重量}[\text{g}]} \right) \times 100 \quad \text{式(A)}$$

$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Cl}$ モル比の増加に伴い、揮発率も増加することが確認された。また、保持時間の増加に伴い揮発率も

増加しており、 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Cl}$ モル比2、保持時間120 minにおいて最大揮発率99.7%を示した。PVCのみでの最大揮発率は1.47%である¹⁾ことから、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加によりPbの除去が向上したことが分かった。このとき、式(3)の反応が起き、Pbが揮発除去されたと考えられる。

次に、加熱残留物のXRD解析の結果を示す。図2-4に、各 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Cl}$ モル比での加熱残留物のXRDスペクトルを示した。なお、反応温度1000℃、保持時間60 minで反応を行った残留物を使用した。どのXRDスペクトルにおいても、 CaSiO_3 のピークが確認された。また、Pbのピークが確認され、FG中のPbOがPVCの炭素分により還元されたこと（式(6)）が示唆された。 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Cl}$ モル比2においては、 $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$ のピークも確認された。これは、サンプル中に含まれる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の割合が増加したことにより、式(7)の反応が進行し、 $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$ が生成したためであると示唆された。

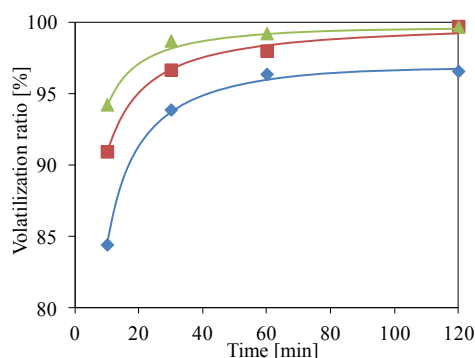


図2-3 Pb揮発率に及ぼす $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Cl}$ モル比の影響 (◆: 0.5、■: 1、▲: 2)

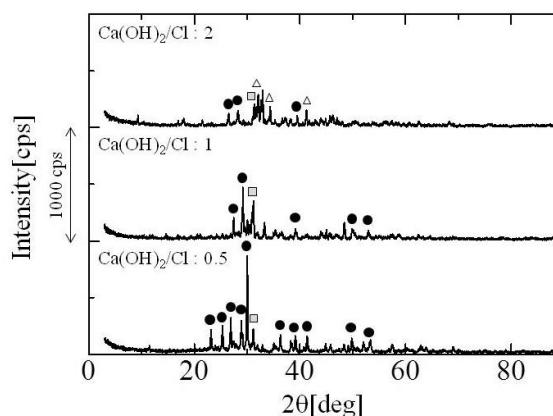


図2-4 加熱残留物のXRDスペクトル (●: CaSiO_3 、Δ: $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$ 、■: Pb)

3.4. 熱力学的平衡計算結果

熱力学的平衡計算を用いて、各反応式のギブズの自由エネルギー変化 (ΔG) を計算し、どのような反応が進行しているかを検討した。

まず、 CaCl_2 の生成に関する結果を示す。これまでの考察より、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の熱分解により CaO が生成し（式(0)）、その CaO が HCl と反応する（式(1)）ことで、 CaCl_2 が生成したと考えられる。さらに、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と HCl が反応し、 CaCl_2 が生成すること（式(2)）を考慮して、熱力学的計算を行った。図2-5にカルシウム化合物の反応のEllingham図を示す。これより式(0)は550℃以上では $\Delta G < 0$ を示したため、550℃以上では自発的に反応が進行することが確認された。また、全温度域において、式(1)及び(2)は $\Delta G < 0$ を示したため、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 共に、自発的に HCl と反応し CaCl_2 を生成することが確認された。以上のことから、 CaCl_2 生成反応は自発的に進行することが分かった。

次に、 CaCl_2 による塩化揮発反応に関する結果を示す。これまでの考察より、式(3)の塩化揮発反応が起こると考えられる。さらに、本考察ではFG中の大部分を占める SiO_2 が塩化揮発反応に影響を及ぼすことを考慮して、式(4)及び(5)の反応も熱力学的計算を行った。図2-6にPbの反応のEllingham図を示す。これより、全温度域において、式(3)は $\Delta G > 0$ を示した。一方、式(4)及び(5)は $\Delta G < 0$ を示した。このことから、 CaCl_2 による塩化揮発反応は、 SiO_2 を介した式(4)及び(5)の反応により進行すると示唆された。前述で示したとおり、加熱残留物のXRDスペクトルで CaSiO_3 のピークが確認されたことから、実際にこれらの反応が進行したと考えられる。

さらに、XRD スペクトルから、式(6)及び(7)の反応が示唆された。そこで、これらの反応の熱力学的平衡計算結果を示す。図 2-7 に XRD により示唆された反応の Ellingham 図を示した。これより式(6)は 300℃以上では $\Delta G < 0$ を示したため、300℃以上では自発的に反応が進行することが確認された。また、式(7)は、全温度域において、 $\Delta G < 0$ を示したため、自発的に反応することが確認された。以上のことから、式(6)及び(7)の反応が熱力学的に進行しやすいと分かった。

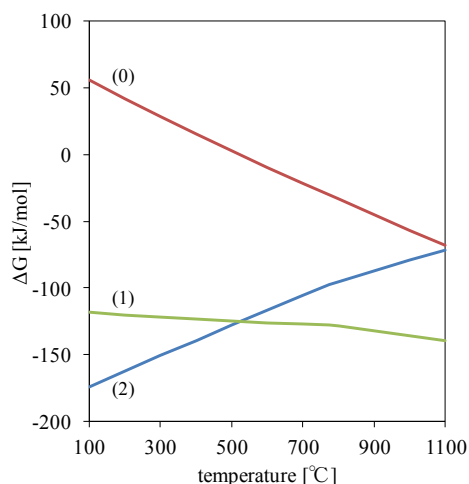


図 2-5 カルシウム化合物の Ellingham 図

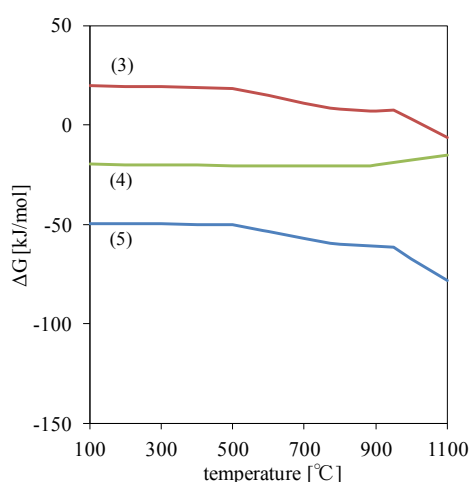


図 2-6 Pb の反応の Ellingham 図

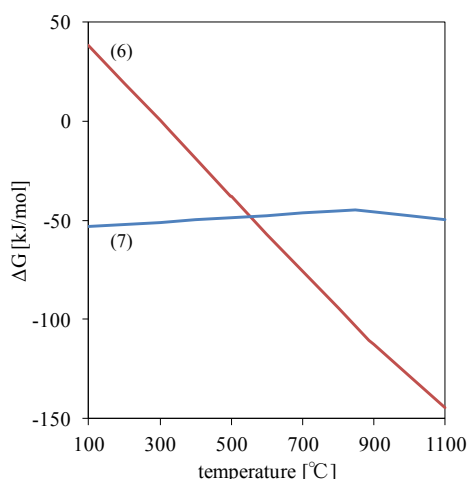


図 2-7 XRD により示唆された反応の Ellingham 図

4. 考察

本研究の方法により、Pb の除去は向上した。それは、PVC の熱分解により発生した HCl を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が捕捉し、 CaCl_2 となることにより、FG 中の PbSiO_3 と反応し、 PbCl_2 として揮発・除去されたためであると考えられた。このことは、実験結果においても熱力学的平衡計算結果においても確認できた。また、加熱残留物の XRD スペクトルに金属 Pb のピークが確認されたことから、FG 中の酸化鉛は、 PbCl_2 としてだけでなく、金属 Pb としても揮発されたのではないかと考えられた。

5. 結論

PVC に併せて $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加することで、ブラウン管ガラス中 Pb を揮発・除去することができ、PVC のみを添加した場合と比較して、除去率は著しく向上した。また、ブラウン管ガラス、PVC 及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ においてどのような反応が起こるかを熱力学的考察によって明らかにした。

6. 参考文献

2.1) 山本格久，東北大学学士論文（2011 年度）

第3章 塩化揮発によるブラウン管ファンネルガラスの鉛揮発分離の実験的検討

1. 研究目的

FG のリサイクルを目的として、FG 中の Pb の分離とガラスの無害化技術について検討を行った。ガラスの相分離現象を利用した Pb の分離技術として分相法がある。分相法は、被処理物である FG と分相剤としてホウ素(B)を混合し、高温で溶融することで、ガラスをシリカ相とボレート相に相分離させる。この時、ガラス中の PbO はボレート相とともにシリカ相から分離される。冷却した分相ガラスを酸で処理することで、Pb を B とともに抽出し、シリカ相から分離する方法である。極めて高い Pb の除去率が得られるが、ホウ素を含む酸廃液の処理が課題となって残る。また、乾式と湿式を組み合わせることで、工程が複雑になることが予測させる。

そこで、本年度はより簡易な方法として、塩化揮発によるガラスからの Pb 分離について実験的な検討を行ったので報告する。また、ガラスを被処理物とした場合の技術的な課題について考察した。

2. 研究方法

2.1. 材料

FG を粉碎し、目開き 45 碎 m の篩を通過させて、粒径が 45 を通未満のガラス粉を作成した。表 3-1 に本研究で使用した FG の分析結果を示す。

表 3-1 FG 中の成分

	Pb	Si
含有量 / %	21.8	25.6
酸化物換算値 / %	23.5	54.9

2.2. 塩化揮発試験

まず、FG0.4 g と、塩化剤としてポリ塩化ビニル (PVC、和光純薬工業社製) 及び $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業社製、特級) を所定の重量を計量し、メノウ乳鉢で十分に混合した後、アルミナるつぼに移し入れた。

1100℃ に加熱した管状電気炉に試料を入れ、炉内に 0.4L/min の流速で、純空気を流しながら、2 時間加熱して、鉛を揮発分離させた。図 3-1 に本実験で使用した管状電気炉の概略を示す。

るつぼを室温に取り出し冷却し、焼成した試料を含むるつぼの質量と事前に計量したるつぼの質量から、焼成後の試料の重量を算出した。

2.3. 分析方法

焼成したるつぼを計量した後、100mL のポリ製容器に入れた。フッ化水素酸 (和光純薬工業社製、超微量分析用) 10mL、硝酸 (和光純薬工業社製、重金属分析用) 10mL を純水で 100mL まで希釈した混酸を加え、容器を密閉し、2 時間、超音波洗浄器により、超音波を照射して、ガラスを分解した。

次に、分解液を PTFE 製の 500mL メスフラスコに移し入れ、るつぼ及び分解容器を硝酸 15mL で洗い込んだのち、純水で希釈して 500mL に定容した。

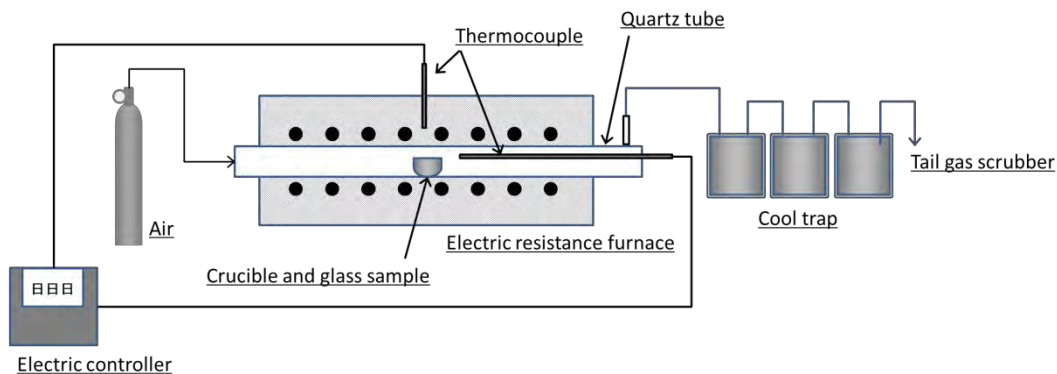


図 3-1 実験装置の概要

ICP 質量分析装置（センコーインスツルメンツ社製、SPQ9200）で分解液中の Pb の濃度を分析し、次式によりガラス中に残留する Pb 含有量、Pb 揮発率を算出した。

$$A = B \times 0.500 / (M \times 10^{-6}) \times 10^{-4}$$

ここで、

A : 処理後のガラス中の Pb 含有量 (%)

B : 分解液中の Pb 濃度 (mg/L)

M : 焼成後のガラス質量 (mg)

$$C = ((D \times 10^4 \times 400 - A \times M) / D \times 400) \times 100$$

ここで、

C : Pb 揮発率(%)

D : Pb ガラス中の Pb 含有量(%)

3. 研究結果及び考察

3.1.. CaCl₂ による Pb の塩化揮発

FG に塩化剤として CaCl₂・2H₂O を与え、1100℃で焼成した時の、Pb の揮発率と処理後のガラス中の Pb の含有量の結果について、図 3-2 に示す。

ここで、Cl/Pb は、添加した CaCl₂・2H₂O 中の Cl と鉛ガラス中の Pb のモル比を示す。添加した Cl の全量が Pb と反応する場合の当量は Cl/Pb=2 である。

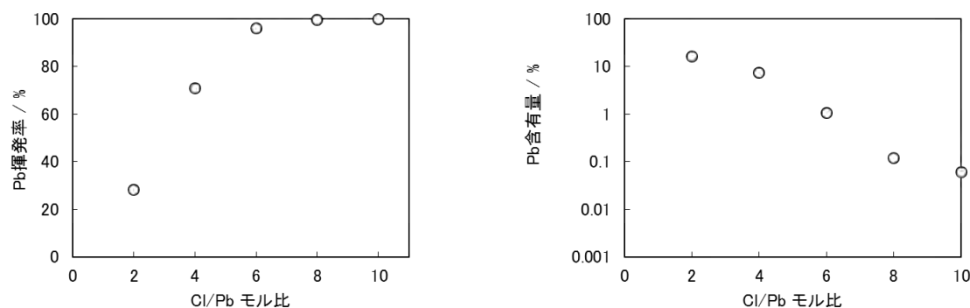


図 3-2 CaCl₂ の添加量と鉛ガラスの Pb 揮発率と Pb 残留濃度

Cl/Pb : FG 中の Pb と添加した Cl のモル比

焼成時間 : 2hr、温度 1100℃、粒径:<45 μm

Cl と Pb が PbCl_2 として完全に反応する時の当量は $\text{Cl/Pb}=2$ であるが、この時の Pb の揮発率は約 28%と低く、ガラス中の Pb 濃度も、元の FG が 21.8%に対して、処理後は 16.5%となり、Pb の分離は不十分であった。しかし、Cl の添加量の増加とともに Pb 揮発率は上昇し、 $\text{Cl/Pb}=10$ では、Pb 揮発率は、99.75%となった。Pb 含有量も 600mg/kg まで低下した。焼成後のガラスは、白色で、泡を含んだ泡ガラス状になっており、脆く容易に粉砕ができる状態となっていた。FG の軟化点（約 650℃）は低い、FG と塩化剤の混合物を 1100℃で急速に加熱することにより Pb ガラスが熔融する前に、 PbCl_2 （沸点：950℃）が揮発分離し、結果として、ガラスの融点が上昇し、表面積が大きい状態で、さらに Pb の揮発を促進するものと考えられた。

3.2. PVC による Pb の塩化揮発

図 3-3 に、鉛ガラスに塩化剤として PVC を添加し、1100℃で焼成した時の Pb の揮発率と処理後のガラス中の Pb の含有量の結果について示す。

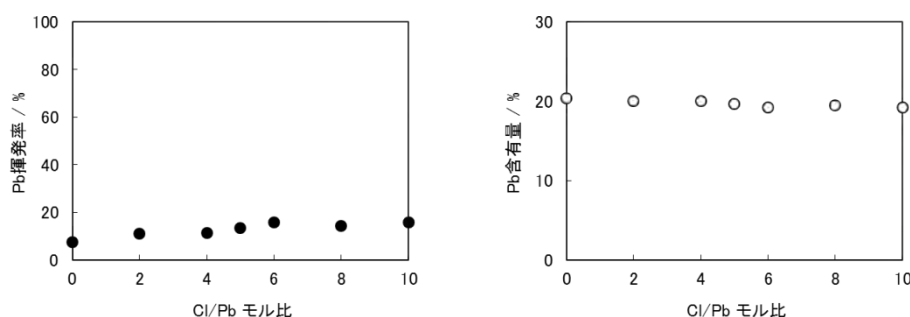


図 3-3 CaCl_2 の添加量と FG の Pb 揮発率と Pb 残留濃度

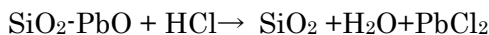
Cl/Pb : FG 中の Pb と添加した Cl のモル比

焼成時間:2hr、温度 1100℃、粒径:<45 μm

ここで、Cl/Pb は、添加した PVC 中の Cl と FG 中の Pb のモル比を示す。 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と同様に添加した Cl の全量がガラス中の Pb と反応する場合の当量は $\text{Cl/Pb}=2$ である。

Pb の揮発率は、Cl の添加量を $\text{Cl/Pb}=10$ まで増加させても、約 16%と低く、ガラス中の Pb 含有量も、元の FG が 21.8%に対して、処理後は約 19%までしか低減できず、分離が極めて不十分であった。

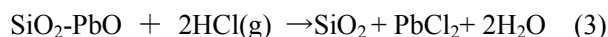
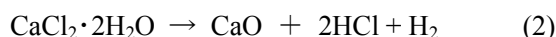
PVC で低い値となったのは、PVC と Pb の反応が、まず、第 1 段階として、PVC の熱分解に伴う HCl の放出が起これ、次に、HCl とガラス中の Pb が反応してガラス粒子の表面から PbCl_2 として揮発分離され、その後の反応は粒子中の内部拡散により律速するものと考えられた。



しかし、PVC が熱分解して HCl を放出する温度は、約 250～350℃と低いため、1100℃の高温下で熱処理すると熱分解が急激に進行し、HCl が発生するとともに速やかに揮散してしまい、十分にガラス中の Pb と反応が進まないためと考えられた。

また、焼成後のガラスは、るつぼの底で熔融し透明なガラス状になっていた。鉛ガラスの軟化点は約 650℃と低いため、熱処理と同時に Pb が速やかに揮発分離されないと、先にガラスが熔融して表面積が小さくなり、一層 PbCl_2 の揮発分離を阻害する結果となると考えられた。

一方、 CaCl_2 による塩化揮発反応は、 CaCl_2 と Pb とが直接反応する経路と、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が熱分解により、HCl を放出し、Pb を塩化する反応とが考えられる。前者の反応が主として Pb を脱離する要因となっていると考えられた。



PVCを塩化剤として利用するためにはHClガスをPbガラスと効率的に反応させる技術的な改善が不可欠であるが、一方で、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を塩化剤とする場合も、発生するHClガスを効率的に反応させることにより、Pbの揮発効率を改善することができると考えられた。

4. まとめ及び今後の課題

FGからのPbの塩化揮発について実験的検討を行った。この結果、塩化剤を $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とした時、Pb揮発率は99.75%、残留Pb濃度は600mg/kgまで低減することが確認された。一方、PVCを塩化剤とした場合、Pb揮発率は、約16%、Pb含有量は19%と不十分な結果となった。この結果は、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が、直接ガラス中のPbOと反応する経路を持つのに対し、PVCは熱分解によりHClガスを放出した後、PbOと反応することによりPbの揮発分離が起こる。この反応は気-固反応により、HClガスのガラスとの接触時間が十分に確保されないため、PVCのみではPbの揮発率が不十分な結果となったと考えられた。

また、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ においても、Clの添加量は化学量論的に必要な量の5倍の過剰な量が必要であった。 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は熱分解によりHClを放出することから、未反応のままClが損失していることが考えられ、HClとPbOとの反応性を向上させることは、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ によるPbの揮発率を向上させることにも重要となると考えられた。

工業的にPbガラスからのPbの塩化揮発を行う場合には、Pbの揮発率がPbガラスの表面積に大きく依存することから、Pbガラスの微粉碎を行いガラスの表面積を一定以上とした後、塩化剤と接触させて焼成を行うこととなる。このとき微粉碎したPbガラスと $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とを混合した被処理物を工業炉に投入し、急速に加熱して、高温で PbCl_2 を揮発分離することが重要と考えられた。徐々に加熱すると、Pbガラスの軟化点が650℃程度と低いのに対して、 PbCl_2 の沸点が950℃であることから、先にPbガラスが熔融し、ガラスの表面積を大幅に減少させてしまい、Pbの揮発分離を阻害すると考えられる。また、例えば、ロータリーキルンのような連続炉では、熔融したガラスが、炉の閉塞等の様々な弊害となることも考えられる。一方、揮発した PbCl_2 は排ガスの冷却により容易に回収することができ、精錬原料としての活用が期待される。

5. 結論

本研究により、塩化揮発法によりPbガラス中のPbを99%以上の揮発率で分離することができることが実験的に確認された。本技術は、Pbガラスの無害化とPbの回収・循環利用技術として活用が可能であると考えられた。

6. 参考文献

- 3.1) 中山勝也; 田島善直; 水野賀夫; 小島義弘; 松田仁樹; 高田満. 都市ごみ熔融飛灰に含まれるNaCl, KCl, CaCl_2 の重金属塩化揮発挙動に及ぼす影響. 化学工学論文集, 2004, Vol.30, No.6, 778-785.
- 3.2) 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, 2008, Vol124, No.8, 536-542.

7. 研究発表 論文発表 学会発表 知的財産権の取得状況 特許 実用新案登録 他

- 1) Metal recovery from wire scrap via a chloride volatilization process: Poly(vinyl chloride) derived chlorine as volatilization agent, Tomohito Kameda, Shoko Fukushima, Guido Grause, Toshiaki Yoshioka, Thermochimica Acta, 562, 65-69 (2013).

- 2) Lead Removal from Cathode Ray Tube Glass in the Presence of PVC and Calcium Hydroxide, Kenshi Takahashi, Guido Grause, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, International Symposium of Chemical-Environmental-Biomedical Technology 2013, Iwanuma, Japan [2013.9.9]
- 3) Removal of lead from cathode ray tube glass using dehydrochlorination of PVC, Kenshi Takahashi, Guido Grause, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Sendai, Japan [2013.9.28]
- 4) Removal of lead from cathode ray tube funnel glass by chloride volatilization, Guido Grause, Norihisa Yamamoto, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, International Journal of Environmental Science and Technology, in press.

第4章 鉛フローに関する消費者行動や経年変化から見た課題及びその他の難循環製品の同定

1. はじめに

ブラウン管ガラスからの Pb の分離回収に関する意義を、物質フローの視点から検討すると同時に、今後の課題を検討するために、Pb の世界的な需要動向や、日本の動向等を整理した。

日本におけるフローについては、最近の地デジ化や液晶テレビの普及、家電エコポイント制度の影響を受け、フローが大きく変動している可能性が高い。また、今後の動向を知る上では、現在も保有している製品やその将来の処分方法に関する消費者意識が重要と考えられる。そこで、本研究では、全国の市民を対象に、ネットアンケート調査を実施した。

2. 研究方法

2.1 アンケート調査

主にブラウン管のフローを解析するための基礎情報を得るため、次のような対象を設定し、ネットアンケート調査を行った。設問は、スクリーニング調査として、対象製品に関する処分経験や保有状況を尋ねた後、本調査にて、冷蔵庫製品等の処分方針やリスク認知等について尋ねた。

- ・ 対象製品：ブラウン管 TV、薄型（液晶）TV、薄型（プラズマ）TV、PC 用ブラウン管モニター、PC 用液晶ディスプレイ、ノート型 PC（液晶ディスプレイ）
- ・ 対象者：全国の市民を対象とした。地域及び年齢についての割り付けを行い、地域については、京都市（約 500）及び岩手・宮城・福島の三県（合計で約 500）については、一定数が確保できるようにした。年齢については、20 歳代以上を対象とし、ほぼ年齢分布と整合するようにした。
- ・ 実施時期：2012 年 2 月 10 日～15 日
- ・ 対象者数：スクリーニング調査及び本調査の回答者数は、それぞれ合計 15,460 人及び 5,023 人とした。

なお、消費者行動に影響を与える可能性のある出来事を、表 4-1 に整理したが、回答の選択肢は、これらの影響がみられるように設定した。

表 4-1 行動に影響を与える可能性のある制度変更等

エコポイント制度の影響	エコポイント制度は、2009 年 5 月 15 日から 2011 年 3 月 31 日までに購入した製品が対象となる。グリーン家電とは、統一省エネラベル 4★相当以上の「地上デジタル放送対応テレビ」、「エアコン」、「冷蔵庫」の家電である。 ※2011 年 1 月 1 日以降の購入分から、申請対象を「統一省エネラベル 5★の製品を購入し、買い替えをしてリサイクルを行った場合」に限定し、家電エコポイント数（点）のリサイクル分の加算は廃止となった。このため、4★以下の地上デジタル放送対応テレビ、エアコン、冷蔵庫は、2011 年 1 月 1 日以降の購入分においては、対象外となった。
地デジ化の影響	H23 年 7 月（2011 年 7 月）から（岩手・宮城・福島は 2012 年 4 月 1 日から）
家電リ法の影響	H21 年 4 月（2009 年 4 月）から液晶 TV も追加
資源有効利用促進法の影響	H15 年（2003 年）10 月以降に販売されたものには PC リサイクルマークがある（無償で輸送してリサイクル可能）

2.2 Pb の国際・国内需要の経年変化

統計情報 4.1-4.3) を元に、Pb の国際・国内需要動向の経年変化を整理した。

3. 結果及び考察

3.1 ネットアンケート調査の結果

3.1.1 回答者の属性など

回答者の属性等を表 4-2 に示す（スクリーニング調査を、予備調査と表示している）。性別、年齢等、バランスのとれた属性となっていることがわかる。地域については、東北三県及び京都市について、一定数の確保を目指したため、若干割合が大きくなっている。結果の考察においては、これらの属性によるクロスチェックを行い、傾向が異なるような意識や行動については、取り上げて紹介することとする。

表 4-2 回答者の属性一覧

回答者数	予備調査	本調査
合計	15460	5023
性別区分	予備調査	本調査
男性	50.4	54.5
女性	49.6	45.5
合計	100.0	100.0
年齢階層	予備調査	本調査
20代	19.1	15.8
30代	20.7	20.0
40代	20.8	22.0
50代	20.4	22.8
60代	15.8	16.2
70代	3.2	3.1
合計	100.0	100.0
独身・既婚	予備調査	本調査
結婚していない(未婚・離死別)	36.5	37.0
結婚している	63.5	63.0
合計	100.0	100.0
職業分類	予備調査	本調査
会社員・役員	34.0	33.6
自営業	7.3	8.8
専門職	4.1	4.1
公務員	3.5	3.5
学生	4.5	3.9
専業主婦・専業主夫	21.5	19.6
パート・アルバイト・フリーター	12.8	12.3
無職・定年退職	10.3	11.7
その他	2.1	2.5
合計	100.0	100.0
地域分類	予備調査	本調査
北海道	3.9	4.0
東北	12.6	16.2
関東	36.5	32.5
北陸	2.6	2.6
中部	9.6	7.9
近畿	22.7	25.9
中国	4.2	3.6
四国	1.9	1.8
九州	6.0	5.6
合計	100.0	100.0
世帯年収	予備調査	本調査
300万円未満	20.1	20.7
300～500万円未満	28.7	28.0
500～700万円未満	21.7	21.5
700～1000万円未満	18.1	18.4
1000～1500万円未満	7.9	7.9
1500万円以上	2.6	2.4
未記入	1.0	1.0
合計	100.0	100.0
同居家族の人数	予備調査	本調査
ひとり暮らし	14.3	13.6
2人	26.0	26.6
3人	25.9	26.0
4人	22.2	21.8
5人	7.7	8.0
6人	2.6	2.9
7人以上	1.2	1.0
合計	100.0	100.0
子供の人数	予備調査	本調査
なし	56.9	58.0
1人	19.4	19.0
2人	18.7	17.8
3人	4.5	4.5
4人	0.5	0.7
5人以上	0.0	0.0
合計	100.0	100.0
家族の世帯形態	予備調査	本調査
一人暮らし	14.3	13.6
夫婦のみ	20.7	20.5
夫婦(または片親)と未婚の子供	41.0	40.8
2世代同居(夫婦とその親)	10.0	10.3
3世代同居(夫婦とその子供、親)	8.0	8.7
その他	6.1	6.2
合計	100.0	100.0

3.1.2 スクリーニング調査結果

1) 処分経験等について

まず、対象製品に関する処分経験を尋ねた結果を図4-1に示す。これによると、ブラウン管TVについては6割以上の回答者に処分経験があるということがわかった。また、薄型TVについては1割に満たなかったが、PC用ブラウン管ディスプレイやノート型PCについては約2割となり、比較的寿命が短いことなどが伺える結果となった。

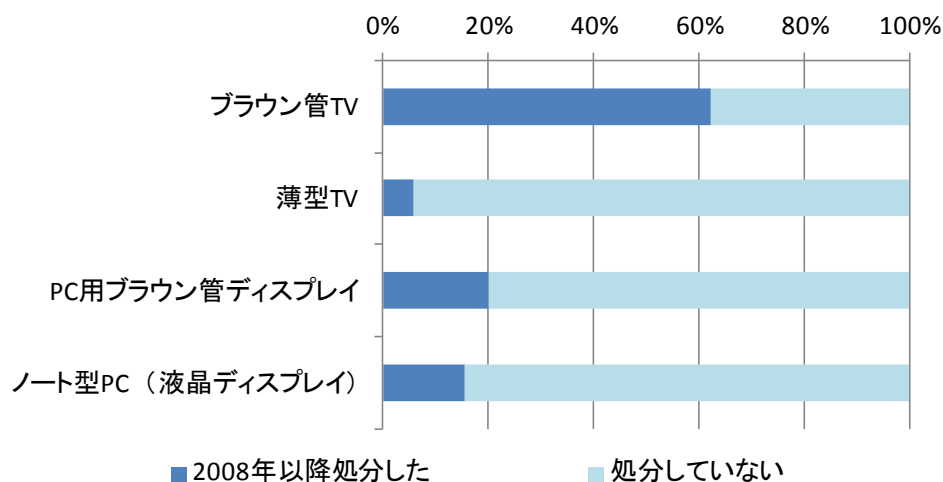


図4-1 対象製品を最近4年間に処分した経験があるか尋ねた結果 (n=15,460)

処分経験のある人に、処分時期を尋ねた結果を図4-2に示す。これによると、ブラウン管TVについては、2010年に処分した人が最も多く、地デジ化前で、エコポイント制度のあった時期の処分が最も多かったことがわかった。これは、(社)電子情報技術産業協会の予測^{4.4)}通りとなる。対して、PC用ブラウン管ディスプレイについては、2008年に処分した人が多かったが、これは、ノートPCや液晶ディスプレイへの切り替えが早く進んだことが原因と考えられる。ノート型PCについては、どれもほぼ同じ割合となり、TV等の動きとは異なり、コンスタントに推移していることがうかがえた。

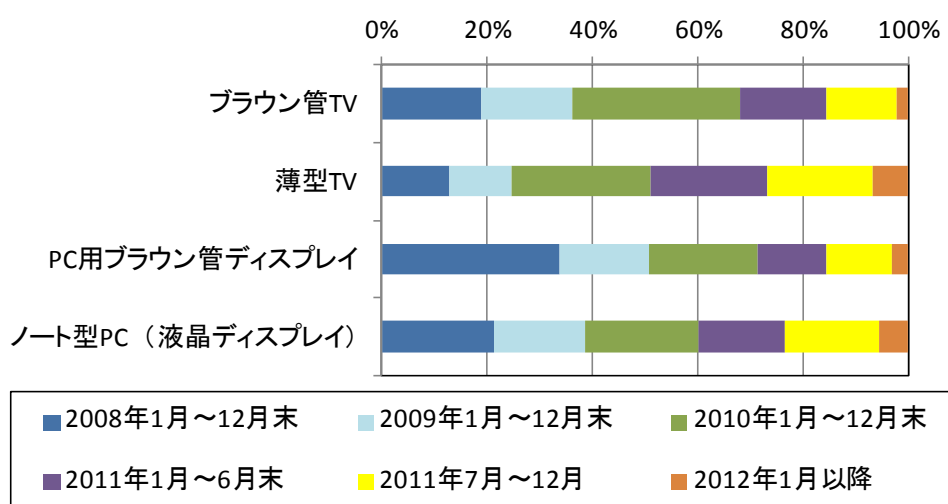


図4-2 処分時期を尋ねた結果 (nは、表4-1で処分経験のある人の数)

ブラウン管TVについて、処分の理由を尋ねた結果を図4-3に示す。これによると、「まだ使えたが、地デジ化に伴い買い替えようと思ったため」という回答が最も多いことがわかる。また、「まだ使えたが、エコポイント制度で買い替えた方が得と思ったため」という回答もその半分程度あり、先ほどの処分時期に対する回答とも一致する結果となった。

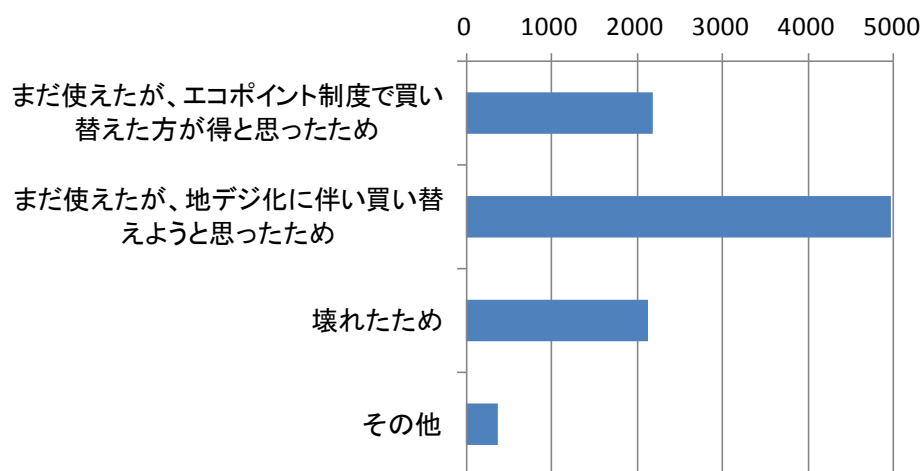


図4-3 ブラウン管TVを処分した理由 (n=9,633)

なお、属性と処分経験等との関係をみると、年代とブラウン管TVの処分経験（最近4年間）にのみ、明確な相関関係（図4-4）が見られ、年代が上がるにつれて、処分経験のある人の割合が高くなることがわかった。

処分経験のある人（全員）に、処分方法を尋ねた結果を図4-5に示す。これによると、ブラウン管TVについては、「小売店にお金（リサイクル料金）を払って引き取ってもらった」とする回答が53%を占めており、家電リサイクル法に則った処理ルートに流れていると考えられるが、「小売店に無償で引き取ってもらった」「回収業者にお金を払って引き取ってもらった」「回収業者に無償で引き取ってもらった」との回答も一定数見られた。液晶TVについては、更に多様な選択肢を選んだ人が多いことがわかる。

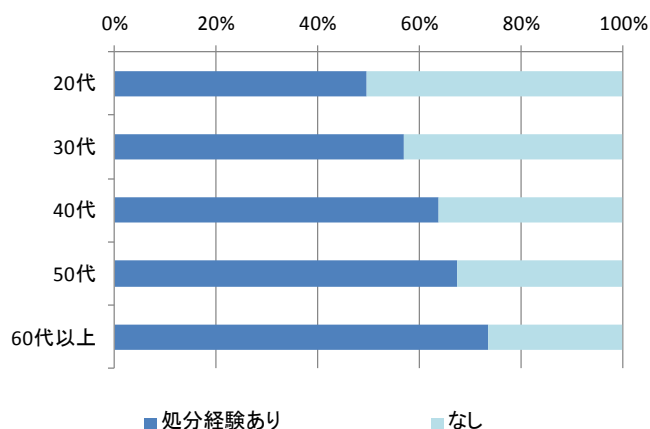
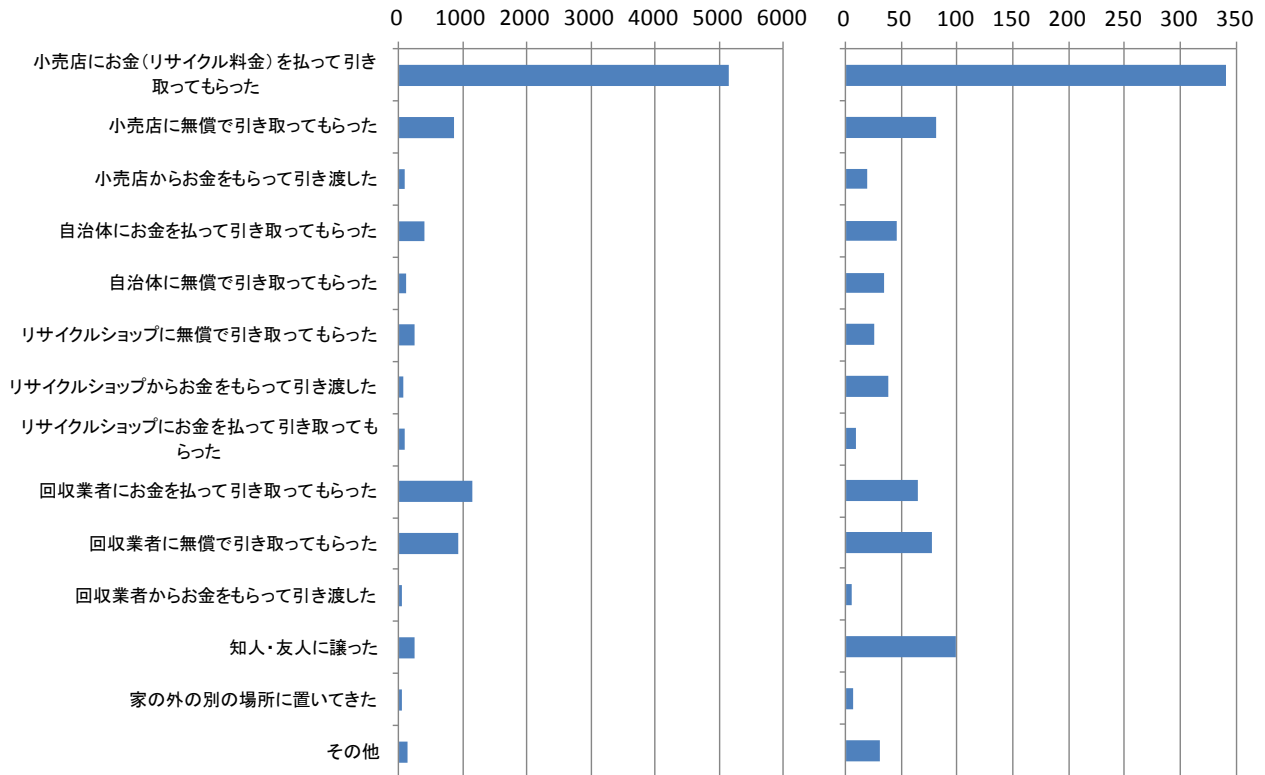


図 4-4 年代による処分経験の傾向

PCについては、全く傾向が異なり、「回収業者に無償で引き取ってもらった」という回答が、PC用ブラウン管ディスプレイ及びノートPCにおいて約2割と最も多くを占め、PC用ブラウン管ディスプレイについては、「回収業者にお金を払って引き取ってもらった」が、ノートPCについては、「知人・友人に譲った」が次いで多い回答となった。ただし、いずれも、TVよりも処理ルートのばらつきが大きくなっていることがわかる。

《ブラウン管TV》

《液晶TV》



《PC用ブラウン管ディスプレイ》

《ノートPC》

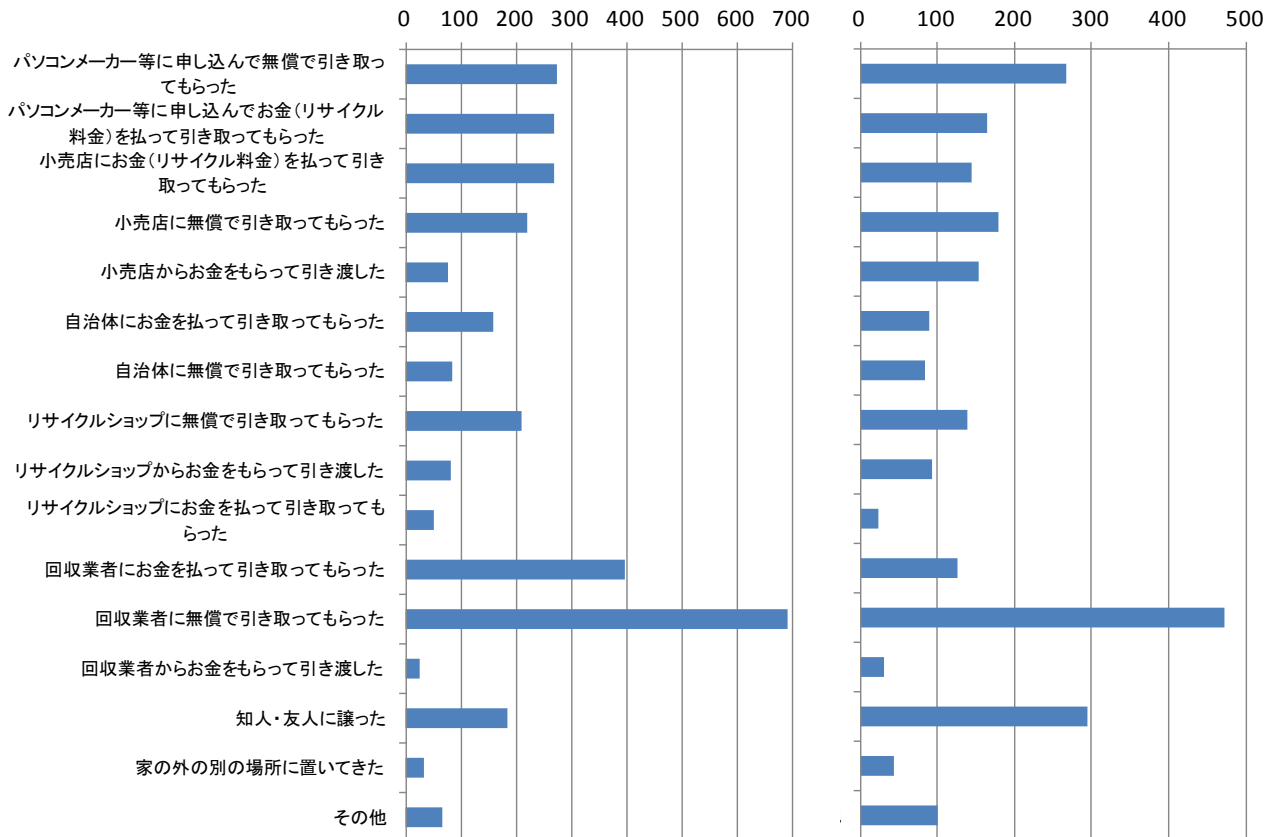


図 4-5 処分した対象製品の処分方法について尋ねた結果

また、属性との関係については、ブラウン管TVの処分経験と年代とに相関がみられることを示したが（図4-4）、それ以外には、処分方法と年代について、20代のみ違いが見られたので、図4-6に示す。これによると、家電リサイクル法ルートへの割合が20代のみ約4割と、他の6割に比べて低くなっている。

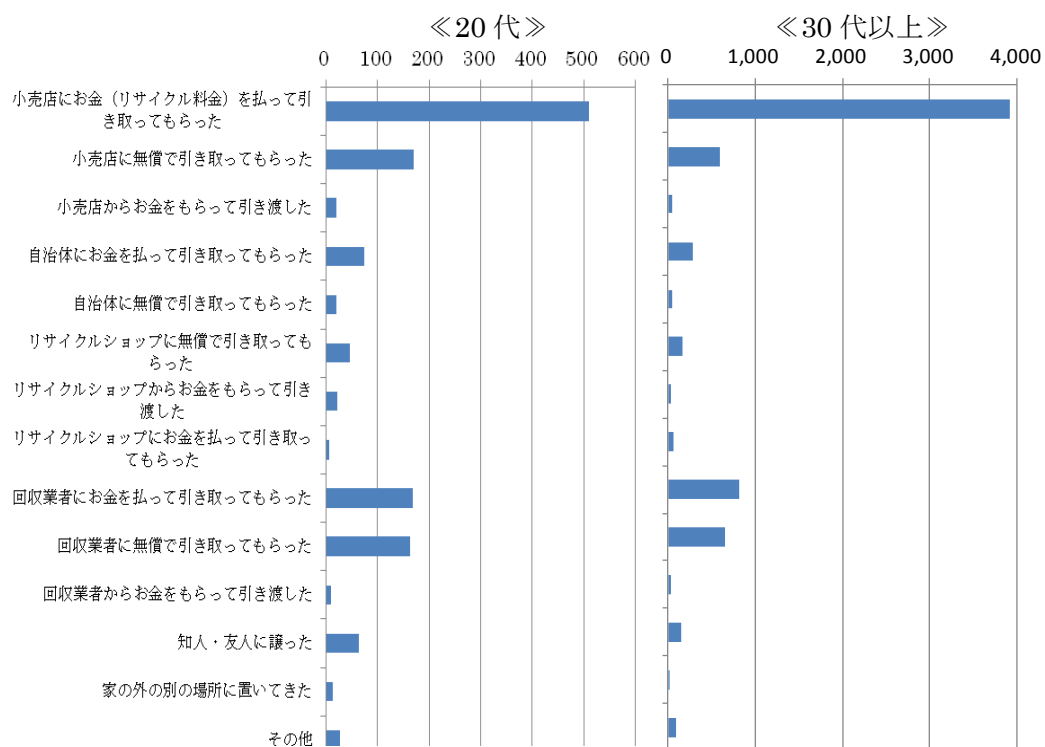


図4-6 年代による処分方法の違い

2) 保有状況について

対象製品の保有状況について尋ねた結果を図4-7に示す。これによると、TVについては、液晶TVの所有（使用中）が8割以上と圧倒的に多くなっているが、ブラウン管TVについても、約2割が使用中であり、また使えなくなっているが置いてあるようなものが2割弱あることがわかった。

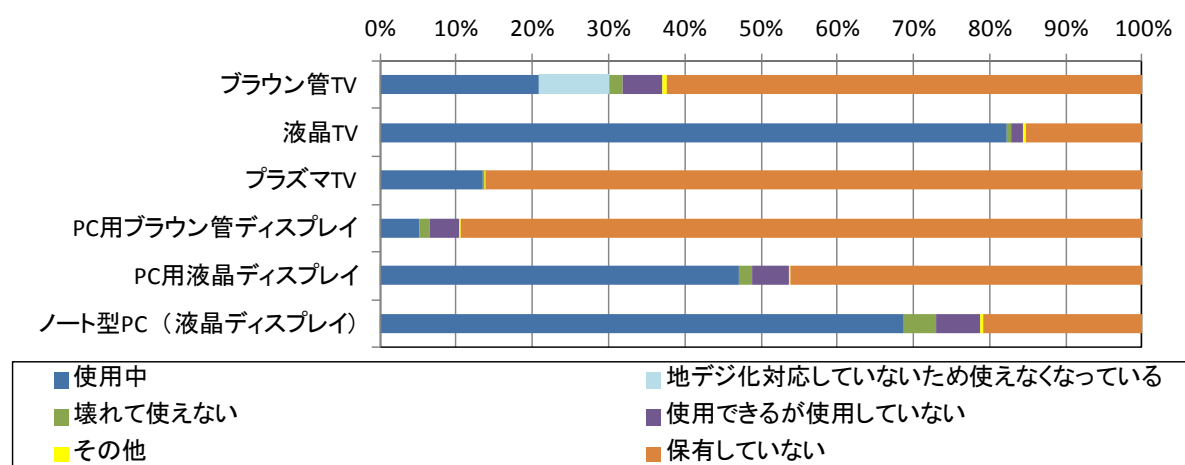


図4-7 対象製品の保有状況について尋ねた結果（n=15,460）

所有形態別に台数を尋ねた結果を表4-3に示す。これによると、使用中のものが平均0.3台／人、退蔵中の（使用していない）ものが平均0.2台／人あり、合計で、0.5台／人であることがわかった。これを、世帯あたりの平均台数と見なして、総務省の統計による平成22年の世帯数^{4.5)}を用いて外挿すると、使用中のものは約1,500万台、退蔵中のものは約1,100万台、合計約2,700万台と推計された。（社）電子情報技術産業協会の予測^{4.4)}によると、2011年段階で、地デジ対応機器との組み合わせで使用されるものが2,125万台、地デジ化に伴って使用できなくなるものが616万台とされており、この合計数は約2,700万台となり、本アンケート調査の所有台数とほぼ同数となることが確認できた。ただし、これらの処分については、後述のアンケート結果の通り、当分処分しないものが多く、これらの傾向とあわせて、今後のフローを検討するべきと考えられた。また、前述のブラウン管TVの処分時期についても、外挿すると、表4-4のような排出台数が得られる。これは、（社）電子情報技術産業協会の予測^{4.4)}より全体に下回る値であり、詳細な比較・検証が必要と考えられた。

表4-3 所有形態別の所有台数

	0台	1台	2台	3台	4台	5台	6台以上	平均台数(台／人)
使用中	12065	2545	623	182	35	8	2	0.29
地デジ化対応していないため使えなくなっている	13965	1154	257	68	12	3	1	0.13
壊れて使えない	15180	229	34	10	1	2	4	0.02
使用できるが使用していない	14597	715	113	28	3	1	3	0.07
その他	15388	57	7	1	2	0	5	0.01
合計								0.52

表4-4 ブラウン管TVの処分時期を尋ねた結果をもとに求めた年間排出量

	万台
2008年	608
2009年	560
2010年	1033
2011年	957

3.1.3 本調査結果

1) ブラウン管TVの所有と処分について

所有しているブラウン管TVについて、購入時期を尋ねた結果を、[図4-8](#)に示す。これによると、所有形態（使用中／使用していない）に関わらず、11～20年前に購入したものが多くわかる。

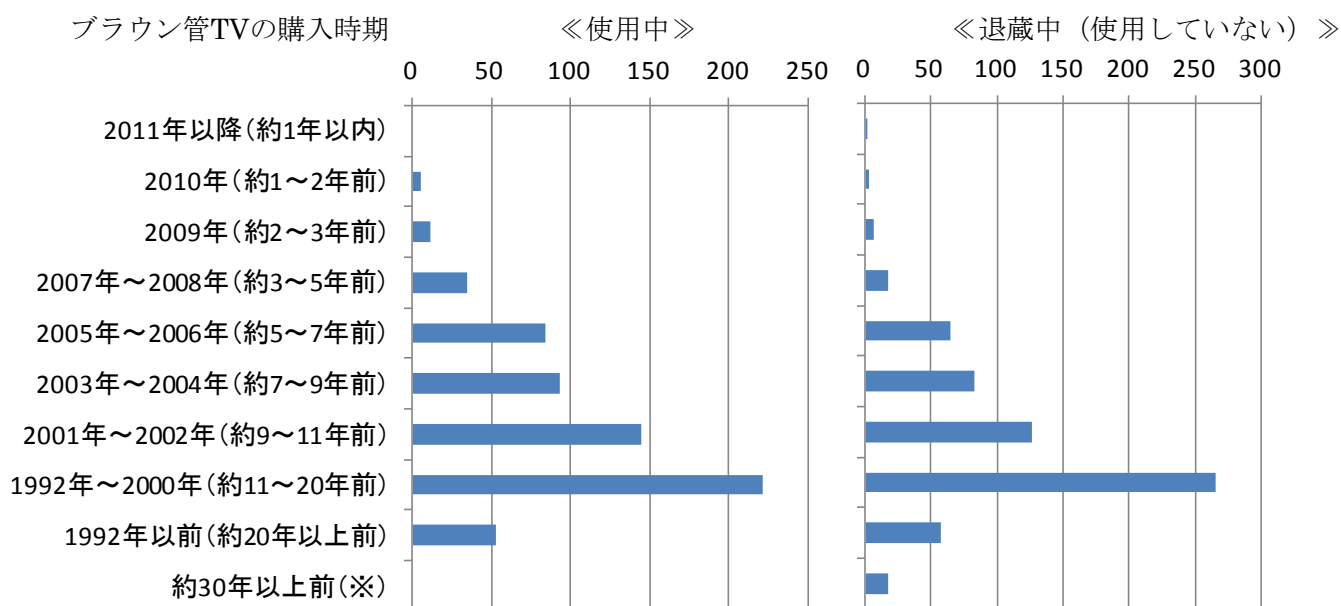


図4-8 所有形態別のブラウン管TV購入時期

（※30年以上という選択肢は、「使用中」の場合の回答にはなし）

使用していないブラウン管TVがある場合、いつから使用しなくなったか尋ねた結果を[図4-9](#)に示す。これによると、約4割が1年以内と応えており、地デジ化の影響を受けているものと考えられた。

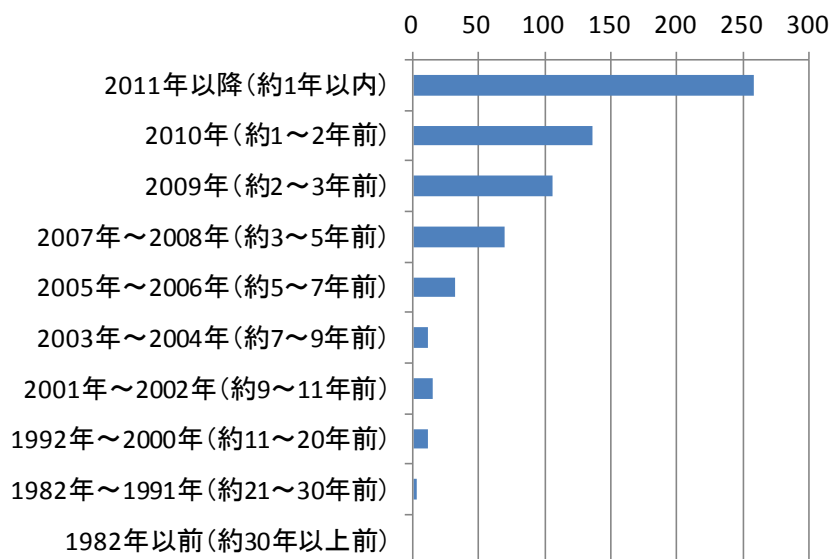


図4-9 退蔵中のブラウン管TVを使わなくなった時期（n=643）

同じく、使用していないブラウン管TVがある場合、使用していないのに、家に置いている理由を尋ねた結果を図4-10に、捨てる予定があるか尋ねた結果を図4-11に示す。これによると、退蔵理由については、処分費用をあげる回答が約4割で最も多く、次いで約3割が「いつか使うかもしれない」「処分するのが邪魔くさい」となり、約2割が「置いていても邪魔にならない」となった。処分予定については、約5割が処分予定なしと答え、当面、退蔵が続くことが推察される。

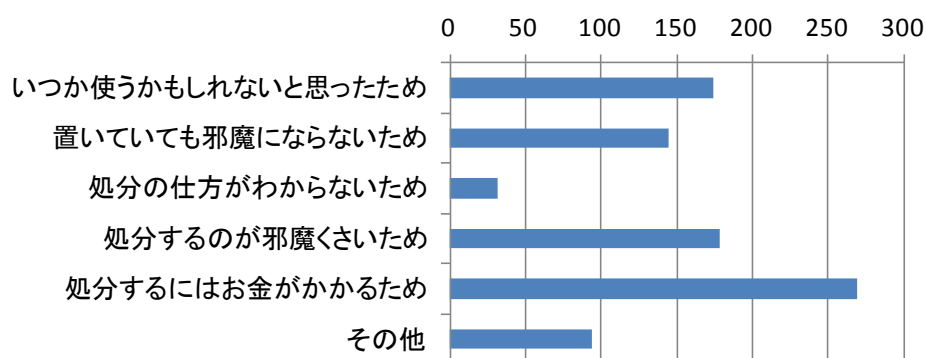


図4-10 退蔵中のブラウン管TVの退蔵理由 (n=643)

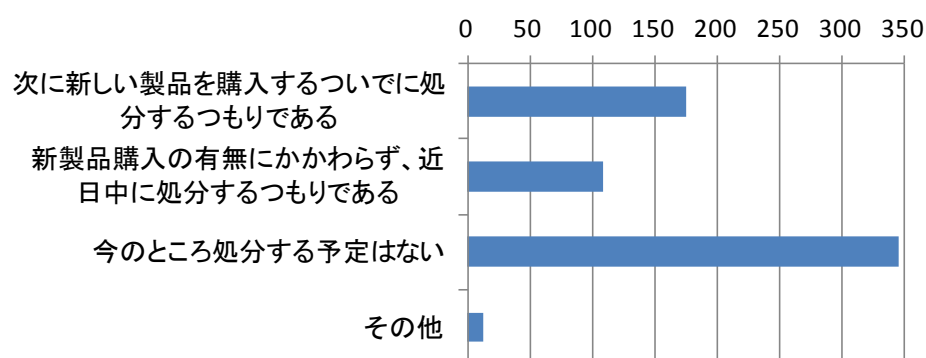


図4-11 退蔵中のブラウン管TVの処分予定 (n=643)

所有しているブラウン管TVについて、処分する際の処分方法（予定）を尋ねた結果を、図4-12に示す。これによると、所有形態によらず、家電リサイクル法ルートでの処分が最も多くを占める結果となったが、退蔵中の製品については、「小売店に無償で引き取ってもらう」「回収業者に無償で引き取ってもらう」を選んだ人の割合が、使用中製品より大きく、これは、先述の退蔵理由で多かった処分費用の問題と一致する結果となった。

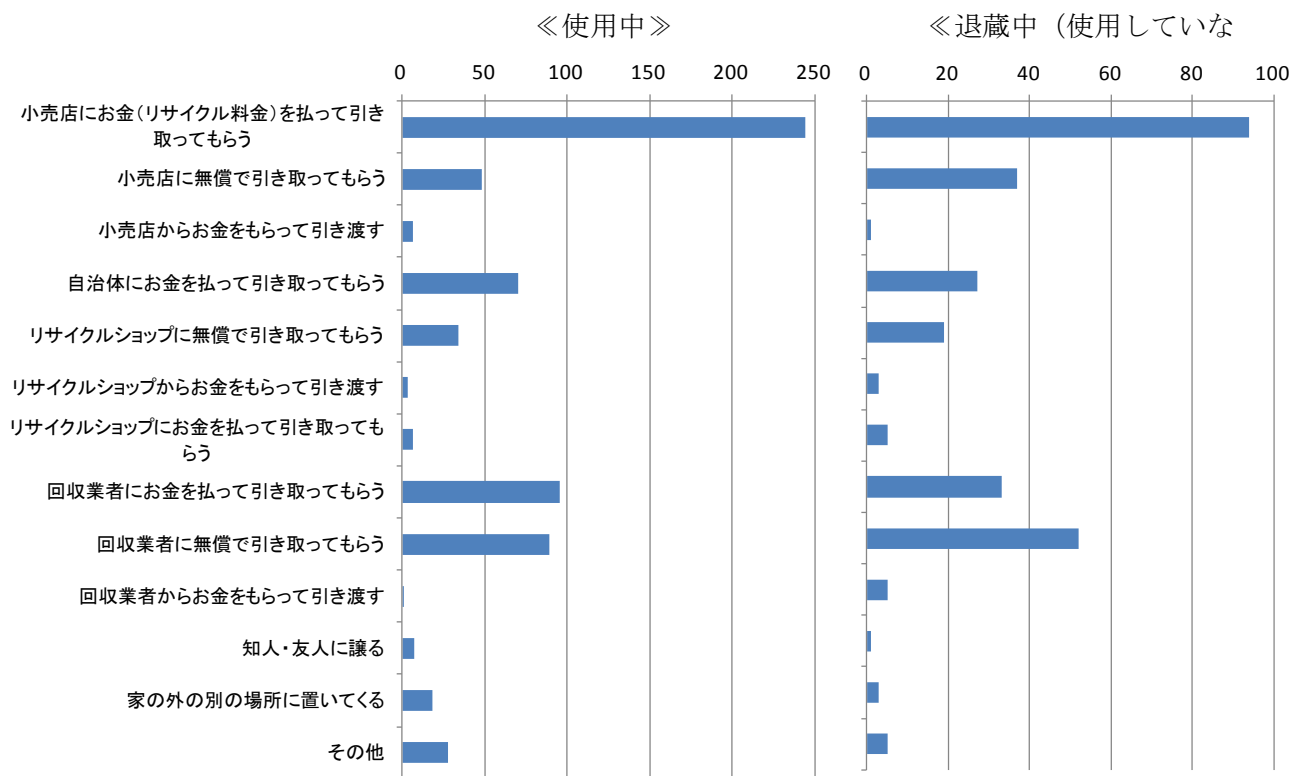


図4-12 所有しているブラウン管TVの処分方法（予定）を尋ねた結果

2) ブラウン管TV等のリスクや回収システム

「ブラウン管TVやPC用ブラウン管ディスプレイのガラスには、鉛が含まれていることをご存知ですか？また、その有害性（環境負荷）などに関心はありますか？」と尋ねた結果と、「液晶ディスプレイやプラズマディスプレイのガラスには、ヒ素が含まれていることをご存知ですか？また、その有害性（環境負荷）などに関心はありますか？」を尋ねた結果を図4-13に示す。これによると、「知っていたし、関心もある」という人は、それぞれ約2割と1割であったが、「知らなかったが、関心はある」という人はそれぞれ約5割と6割であり、関心のある人が約7割となることがわかった。一方、ブラウン管に含まれる鉛に関する情報については、「知っていたが、関心はない」とする人が14%と、一定割合みられることには注意を要する。

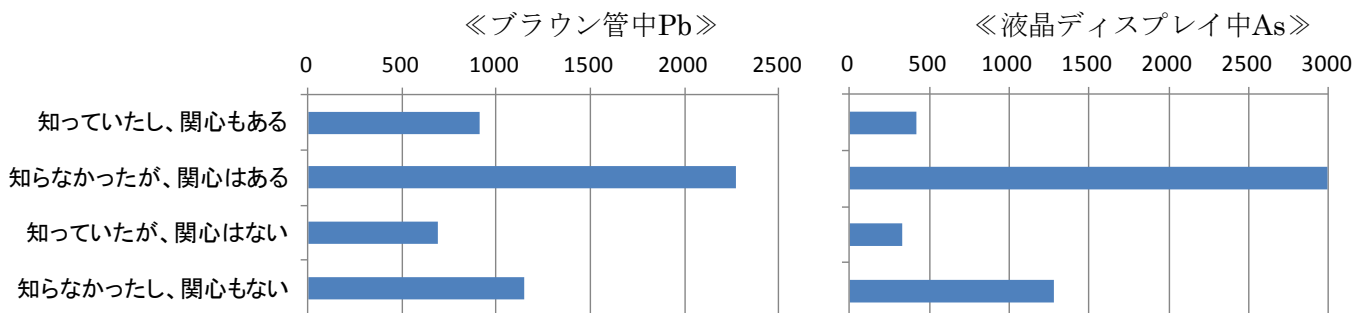


図4-13 ブラウン管中鉛（左）と（右）に関する回答（n=5,023）

「ブラウン管TV及び薄型（液晶・プラズマ）TVについては、適正に回収リサイクルするための仕組みが法律（家電リサイクル法）で定められていますが、そのことをご存知でしたか？」と尋ねた結果と、「PCについては、製造業者などがリサイクル制度を作ることが法律で定められ、製造業者等による回収・リサイクルが行われていますが、そのことをご存知ですか？」と尋ねた結果を図4-14に示した。

これによると、家電リサイクル法については約8割、PCリサイクル制度については約7割の認知があることがわかった。

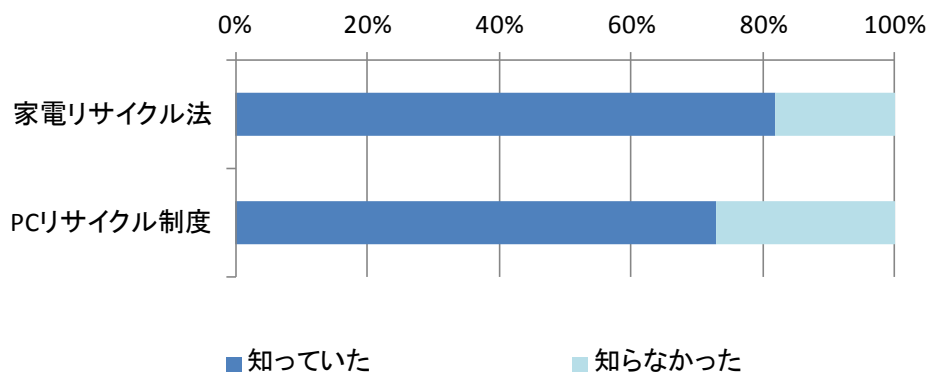


図4-14 家電リサイクル法やPCリサイクル制度に関する認知 (n=5,023)

3) リスクやシステム認知と意識・行動の関係

リスクやシステム認知と相関が見られた意識・行動について、主要なものを取り上げる。

図4-15に、ブラウン管TVの処分方法について、家電リサイクル法に則ったルートで処分した人の割合がそれぞれのグループでどれだけの割合を占めているかを示す。これによると、リスク認知・関心の有無による差が約1割あると同時に、家電リサイクル法認知による違いが約2割程度見られることがわかる。特に、家電リサイクル法を認知していなかった人が家電リサイクル法ルートで処分した割合は4割弱にとどまっており、情報周知が重要であることが改めて示唆された。

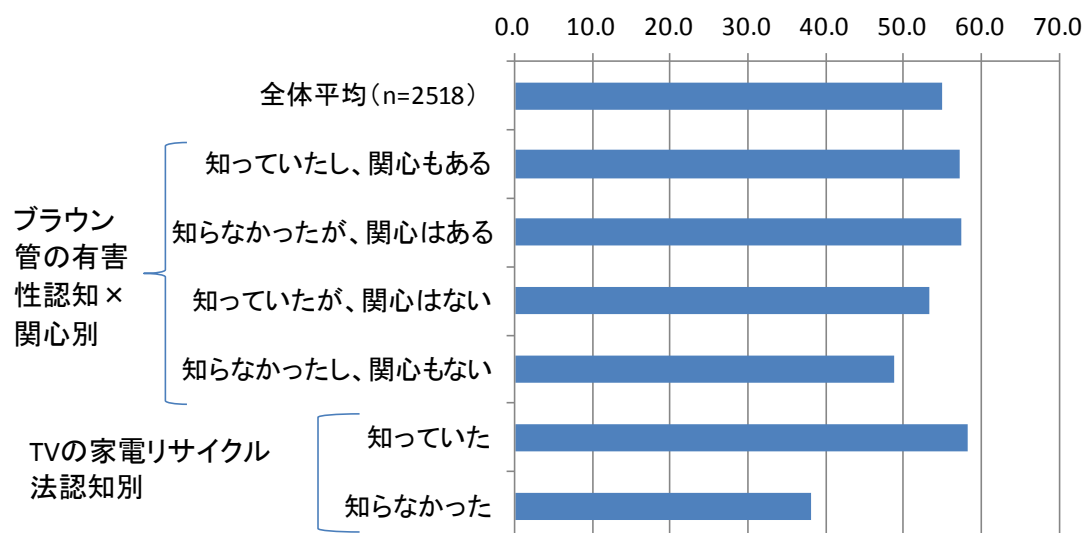


図4-15 ブラウン管TVを家電リサイクル法ルートで処分した（小売店にお金（リサイクル料金）を払って引き取ってもらった）人の割合（%）を、関連情報の認知・関心の程度の別に整理したグラフ

図4-16に、使用中のブラウン管TVの処分方法（予定）について、家電リサイクル法に則ったルートで処分した人の割合がそれぞれのグループでどれだけの割合を占めているかを示す。これによると、まず、処分経験のある人の割合（図4-13）に比べて1割以上低いことがわかる。リスク認知・関心の有無による差は、同様に約1割あると同時に、家電リサイクル法認知による違いが約2割近く見られることがわかる。特に、家電リサイクル法を認知していなかった人が家電リサイクル法ルートで処分するとした割合は3割弱にとどまっている。

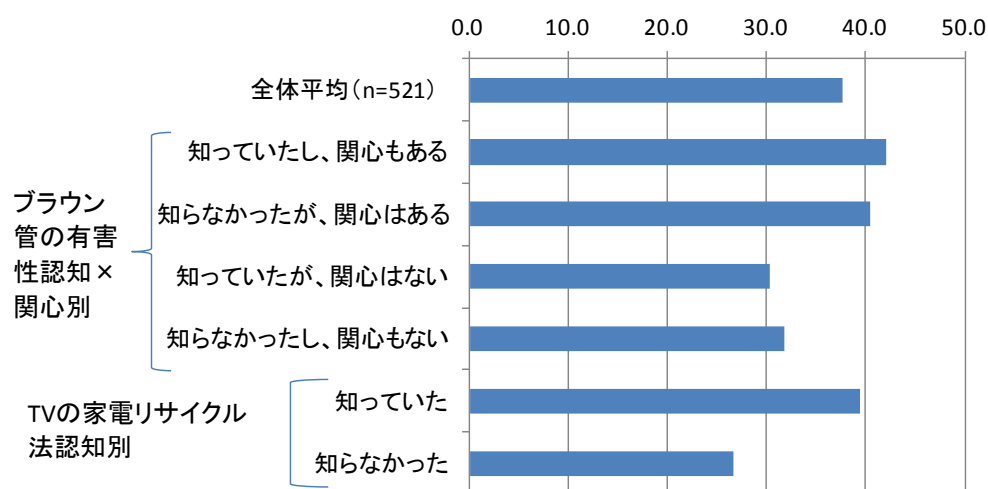


図4-16 使用中のブラウン管TVを家電リサイクル法ルートで処分する予定とした人の割合（%）を、関連情報の認知・関心の程度の別に整理したグラフ

図4-17に、退蔵中のブラウン管TVの処分方法（予定）について、家電リサイクル法ルート及び無償で回収業者に引き渡して処分する予定とした人の割合がそれぞれのグループでどれだけの割合を占めているかを示す。これによると、まず、家電リサイクル法ルートを選んだ人の割合が、これまで（図4-15、4-16）に比べて更に低いことがわかる。また、これまでは、リスク認知・関心があるほど、家電リサイクルルートを選ぶ割合が高くなる傾向が見られたが、退蔵者の場合は、無償で回収業者に引き渡すとする割合が高い傾向にあり、退蔵理由（図4-10）で処理コストをあげた結果と一致した。

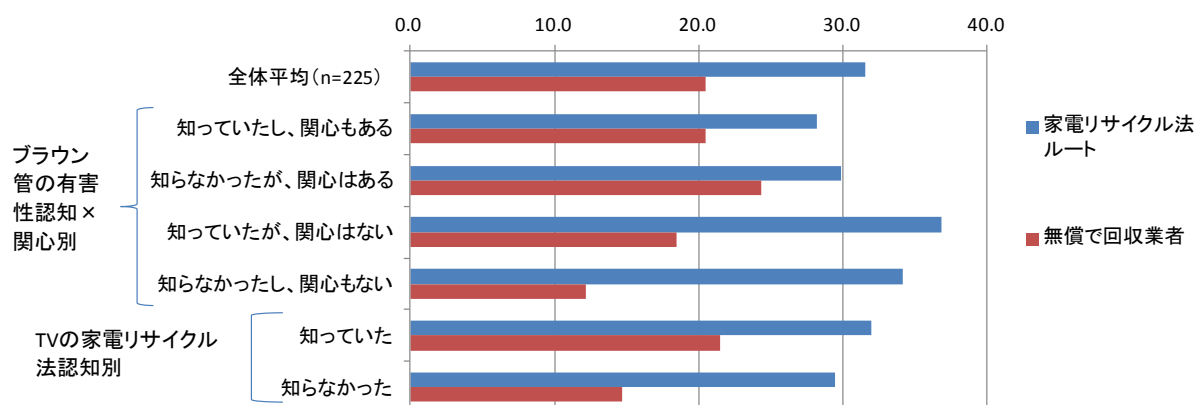


図4-17 使用中のブラウン管TVを家電リサイクル法ルート（上）及び回収業者への無償引き渡し（下）で処分する予定とした人の割合（%）を、関連情報の認知・関心の程度の別に整理したグラフ

図4-18に、「ブラウン管TV及び薄型（液晶・プラズマ）TVについては、適正に回収リサイクルするための仕

組みが法律（家電リサイクル法）で定められていることを知っていた」という人の割合が、リスク認知・関心の有無とどのような関係かを示す。これによると、リスク認知や関心が高いほど、家電リサイクル法の認知も高く、100%に近い一方、認知も関心もない場合、6～7割となることがわかる。

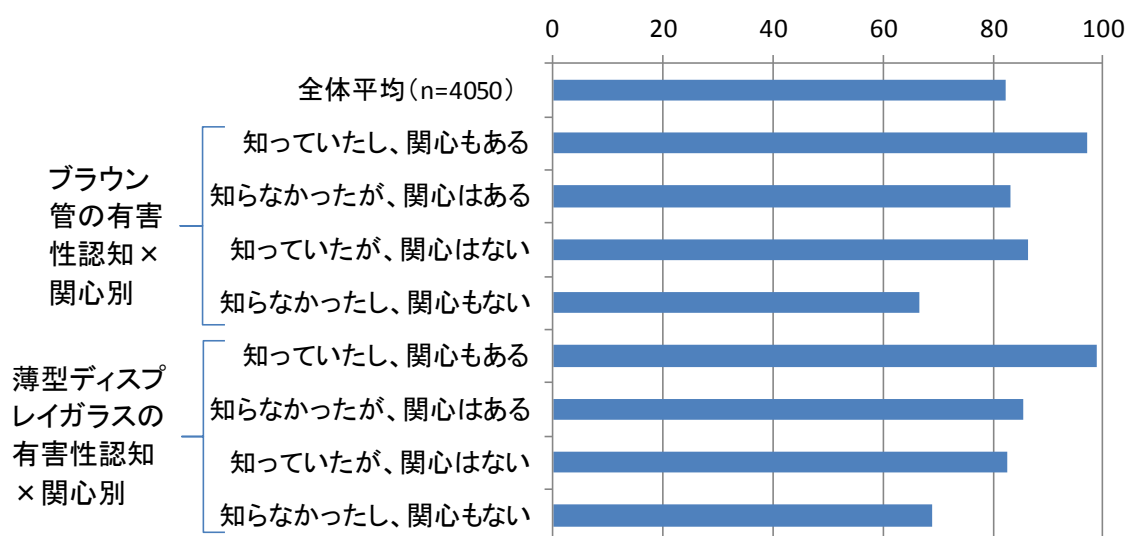


図4-18 家電リサイクル法について知っているとした人の割合（％）を、関連情報の認知・関心の程度の別に整理したグラフ

3.2 Pbの国際・国内需要の経年変化

まず図 4-19 には、世界の鉛需要（地金消費）の近年の経年変化を示した。これによると、この 10 年間で、世界の鉛需要は約 670 万トンから約 930 万トンと急増していることがわかるが、それは中国における急増（同期間に 300 万トン）によることがわかる。世界の鉛の用途は、蓄電池向けが 8～9 割を占めると言われ 4.1)、中国においても、自動車用蓄電池の増加が急増の要因と考えられる 4.2)。この傾向はまだ続き、また他のアジア諸国や南米・アフリカにも拡大する可能性があると考え、鉛需要は短期的には伸びる可能性があると考えられる。

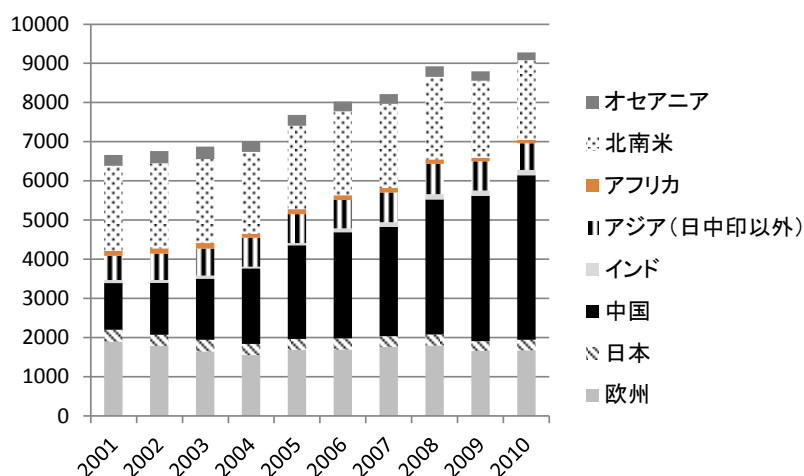


図 4-19 世界の鉛需要（地金消費）（純分千トン）

他方、日本における鉛需要の変化（図 4-20）を見ると、これも、大半を蓄電池が占めているが、特に近年のブラウン管 TV 等用管球ガラス（無機薬品の需要の大半）の需要減少（国内生産終了）及びはんだフリー化に伴い、寄与が大きくなっていることがわかる。

なお、難循環製品への対応という視点から考察すると、量的には、ブラウン管 TV 等用管球ガラスの鉛需要は、1977 年以降、需要全体の 0.5~2 割程度であり (4.3)、フローに与える影響は、自動車用蓄電池に比べると小さいと考えられる。ただし、自動車用蓄電池は、日本においては 95% が回収され、リサイクル技術も確立しており、循環製品とも言える一方、ブラウン管 TV 等用管球ガラスは、同じ製品への水平リサイクルが困難となっている。海外での水平リサイクルへの需要についても期待できず (現地ヒアリングによると、既に中国国内においても、需要がなくなり、課題となっているとのこと)、鉛を分離・回収し蓄電池を含む鉛フローに投入することや、安定的に保管することが重要であることが確認できる。

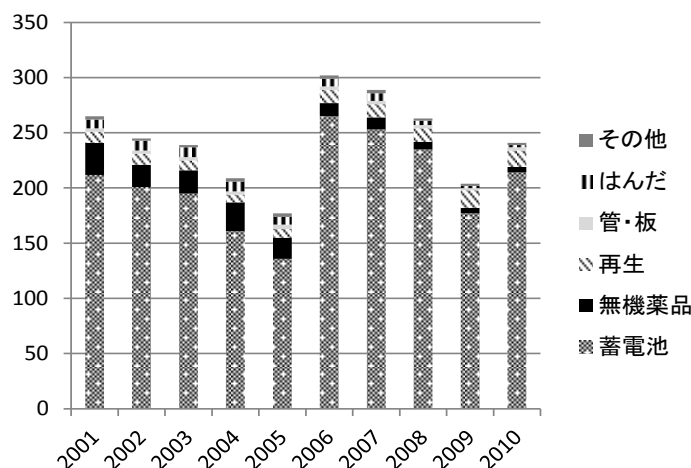


図 4-20 日本の鉛の内需 (純分千トン)

他方、将来の課題としては、自動車用蓄電池への鉛需要の動向に注意を要する。現在、次世代自動車への移行が進みつつあり、電池もリチウム系電池へ移行することが想定される。ハイブリッド車にも鉛蓄電池は実装されているが、小型のものとなるため、鉛需要は激減すると考えられる。その場合の鉛の管理については、世界的に大きな課題となる可能性が高いと考えられ、対応技術の検討を始める必要があると考えられる。

4. おわりに

ブラウン管 TV 等に対する所有、処分行動や意識について、ネットアンケート調査を行った結果、次のようなことが明らかになった。

- ・ 最近の処分経験については、ブラウン管 TV については 6 割以上の回答者に処分経験があるということがわかった。また、薄型 TV については 1 割に満たなかったが、PC 用ブラウン管ディスプレイやノート型 PC については約 2 割となり、比較的寿命が短いことなどが伺える結果となった。ブラウン管 TV については、やはり地デジ化の影響が最も大きく、2010 年と 2011 年の排出が多いことが確認できた。
- ・ 処分方法については、ブラウン管 TV は、「小売店にお金 (リサイクル料金) を払って引き取ってもらった」とする回答、つまり、家電リサイクル法に則った処理ルートが約 5 割と考えられるが、「小売店に無償で引き取ってもらった」「回収業者にお金を払って引き取ってもらった」「回収業者に無償で引き取ってもらった」との回答も一定数見られた。液晶 TV については、更に多様な選択肢を選んだ人が多かった。PC については、全く傾向が異なり、「回収業者に無償で引き取ってもらった」という回答が、PC 用ブラウン管ディスプレイ及びノート PC において約 2 割と最も多くを占め、PC 用ブラウン管用ディスプレイについては、「回収業者にお金を払って引き取ってもらった」が、ノート PC については、「知人・友人に譲った」が次いで多い回答となった。ただし、いずれも、TV よりも処理ルートのばらつきが大きくなった。
- ・ 現在の所有実態についてのアンケート結果より、ブラウン管 TV の国内保有量を推定すると、使用中のものは約 1,500 万台、退蔵中のものは約 1,100 万台、合計約 2,700 万台となった。これらが、将来的に排出される可能性があるということになるが、既存予測等との比較・検証も必要と考えられた。
- ・ 所有しているブラウン管 TV のうち、使用していない (退蔵している) ものについて、退蔵理由を尋ねた結果、処分費用をあげる回答が約 4 割で最も多く、次いで約 3 割が「いつか使うかもしれない」「処分するのが邪魔くさい」となり、約 2 割が「置いていても邪魔にならない」となった。処分予定については、約 5 割が

処分予定なしと答え、当面、退蔵が続くことが推察された。

- ・ ブラウン管 TV や PC 用ブラウン管ディスプレイのガラスに含まれている鉛、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイのガラスに含まれているヒ素について、認知・関心を尋ねた結果、「知っていたし、関心もある」という人は、それぞれ約 2 割と 1 割であったが、「知らなかったが、関心はある」という人はそれぞれ約 5 割と 6 割であり、関心のある人が約 7 割となることがわかった。一方、ブラウン管に含まれる鉛に関する情報については、「知っていたが、関心はない」とする人が 14%と、一定割合みられることには注意を要する。
- ・ ブラウン管 TV 及び薄型（液晶・プラズマ）TV を適正に回収リサイクルするための仕組みである家電リサイクル法、PC を製造業者などがリサイクルする制度の認知を尋ねた結果、家電リサイクル法については約 8 割、PC リサイクル制度については約 7 割の認知があることがわかった。
- ・ これら、リスクや制度の認知・関心が高いほど、対象製品の規定ルートへの排出行動が促されることがわかったが、現在退蔵している人については、コスト意識が上回り、無償で排出できるルートへ排出される傾向が高まる可能性が示唆された。

国際・国内の鉛フローやその変化を概観した結果、ブラウン管ガラス等からの鉛（Pb）の分離回収は、国際的な Pb 需要動向をみると重要と考えられるが、長期的には、自動車用蓄電池中の Pb への対応等も視野に入れた対応・安定化技術等が求められると考えられた。

参考文献

- 4.1) JOGMEC：鉱物資源マテリアルフロー2011（鉛）
- 4.2) JOGMEC：金属資源レポート サプライサイド分析 2010（3）—鉛・亜鉛—
- 4.3) 経済産業省：資源統計年報
- 4.4) 総務省統計局（<http://www.stat.go.jp/data/nihon/02.htm>）2012 年 3 月確認
- 4.5) 酒井 伸一、浅利 美鈴、佐藤 直己、宮島 章：レジ袋に含まれる鉛とその物質フローについて、環境化学，第 19 巻，ページ：497-507（2009）
- 4.6) 磁気テープ（1950 年～現在）．日本セラミックス協会．5，2007 年，セラミックス，第 42 巻，ページ：391-392.
- 4.7) CD-R からの有価物回収プロセスの開発．珠久 和樹、村山 憲弘、芝田 隼次．5，2008 年，化学工学論文集，第 34 巻，ページ：522-526.
- 4.8) 環境省 経済産業省.使用済み小型家電からのレアメタルの回収及び適正処理に関する研究会 とりまとめ. 2011.

第5章 総括

本研究の総括を以下にまとめる。

本研究の方法を用いれば、ブラウン管ガラス中 Pb や液晶ディスプレイ中 As, Sb を揮発・除去することができた。また、同様の方法を用いることで、溶出を抑制することもできた。さらに、ガラス中多元素の塩化揮発の可能性を熱力学的平衡計算によって明らかにすることができた。これによって、今後様々なガラス中の元素に対して、どの程度塩化揮発法が適用できそうであるかどうかを大まかに把握することが可能となった。56 元素という非常に多くの元素を網羅していることに、高い価値を見出すことができる。これらの結果は、国内外に向けた波及をねらい、国内・国際学会を通じて発表した。また、これらの発表に先だち、技術的な適用可能性が高いため特許出願も行った。

熱力学的平衡計算については、これまでのやり方をさらに改良していく必要がある。元素数については、これ以上増やして網羅することは難しいため、現在の結果の精度を高める必要がある。例えば、各元素の価数の違いによる相違をみたり、塩素源の濃度や含有量などの情報を含めて再検討したりするなどの改良が考えられる。あるいは、各塩素源の混合についても考えてみる価値があるとも考えられる。熱力学の基本的な方法にもう一度立ち返って、様々な条件を考慮した検討結果を改めて提示することができれば、実験結果との差異を今よりも小さくすることができるであろう。これら以外にも、塩化揮発法以外の実験方法を用いた検討や、これまで検討してきた対象以外の難循環ガラスに目を向けた検討など、これから検討すべき課題は残っていると言えるであろう。

塩化揮発法に関して FG からの Pb の塩化揮発については、塩化剤を $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とした時、Pb 揮発率は 99.75%、残留 Pb 濃度は 600mg/kg まで低減することが確認された。一方、PVC を塩化剤とした場合、Pb 揮発率は、約 16%、Pb 含有量は 19% と不十分な結果となった。この結果は、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が、直接ガラス中の PbO と反応する経路を持つのにに対し、PVC は熱分解により HCl ガスを放出した後、PbO と反応することにより Pb の揮発分離が起こる。この反応は気-固反応により、HCl ガスのガラスとの接触時間が十分に確保されないため、PVC のみでは Pb の揮発率が不十分な結果となったと考えられた。

また、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ においても、Cl の添加量は化学量論的に必要な量の 5 倍の過剰な量が必要であった。 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は熱分解により HCl を放出することから、未反応のまま Cl が損失していることが考えられ、HCl と PbO との反応性を向上させることは、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ による Pb の揮発率を向上させることにも重要となると考えられた。

工業的に Pb ガラスからの Pb の塩化揮発を行う場合には、Pb の揮発率が Pb ガラスの表面積に大きく依存することから、Pb ガラスの微粉碎を行いガラスの表面積を一定以上とした後、塩化剤と接触させて焼成を行うこととなる。このとき微粉碎した Pb ガラスと $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とを混合した被処理物を工業炉に投入し、急速に加熱して、高温で PbCl_2 を揮発分離することが重要と考えられた。徐々に加熱すると、Pb ガラスの軟化点が 650℃程度と低いのに対して、 PbCl_2 の沸点が 950℃であることから、先に Pb ガラスが熔融し、ガラスの表面積を大幅に減少させてしまい、Pb の揮発分離を阻害すると考えられる。また、例えば、ロータリーキルンのような連続炉では、熔融したガラスが、炉の閉塞等の様々な弊害となることも考えられる。一方、揮発した PbCl_2 は排ガスの冷却により容易に回収することができ、精錬原料としての活用が期待される。

最近の処分経験については、ブラウン管 TV については 6 割以上の回答者に処分経験があるということがわかった。また、薄型 TV については 1 割に満たなかったが、PC 用ブラウン管ディスプレイやノート型 PC については約 2 割となり、比較的寿命が短いことなどが伺える結果となった。ブラウン管 TV については、やはり地デジ化の影響が最も大きく、2010 年と 2011 年の排出が多いことが確認できた。

処分方法については、ブラウン管TVは、「小売店にお金（リサイクル料金）を払って引き取ってもらった」

とする回答、つまり、家電リサイクル法に則った処理ルートが約5割と考えられるが、「小売店に無償で引き取ってもらった」「回収業者にお金を払って引き取ってもらった」「回収業者に無償で引き取ってもらった」との回答も一定数見られた。液晶TVについては、更に多様な選択肢を選んだ人が多かった。PCについては、全く傾向が異なり、「回収業者に無償で引き取ってもらった」という回答が、PC用ブラウン管ディスプレイ及びノートPCにおいて約2割と最も多くを占め、PC用ブラウン管用ディスプレイについては、「回収業者にお金を払って引き取ってもらった」が、ノートPCについては、「知人・友人に譲った」が次いで多い回答となった。ただし、いずれも、TVよりも処理ルートのばらつきが大きくなった。

現在の所有実態についてのアンケート結果より、ブラウン管 TV の国内保有量を推定すると、使用中のものは約 1,500 万台、退蔵中のものは約 1,100 万台、合計約 2,700 万台となった。これらが、将来的に排出される可能性があるということになるが、既存予測等との比較・検証も必要と考えられた。

所有しているブラウン管 TV のうち、使用していない（退蔵している）ものについて、退蔵理由を尋ねた結果、処分費用をあげる回答が約 4 割で最も多く、次いで約 3 割が「いつか使うかもしれない」「処分するのが邪魔くさい」となり、約 2 割が「置いていても邪魔にならない」となった。処分予定については、約 5 割が処分予定なしと答え、当面、退蔵が続くことが推察された。

ブラウン管 TV や PC 用ブラウン管ディスプレイのガラスに含まれている鉛、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイのガラスに含まれているヒ素について、認知・関心を尋ねた結果、「知っていたし、関心もある」という人は、それぞれ約 2 割と 1 割であったが、「知らなかったが、関心はある」という人はそれぞれ約 5 割と 6 割であり、関心のある人が約 7 割となることがわかった。一方、ブラウン管に含まれる鉛に関する情報については、「知っていたが、関心はない」とする人が 14%と、一定割合みられることには注意を要する。

ブラウン管 TV 及び薄型（液晶・プラズマ）TV を適正に回収リサイクルするための仕組みである家電リサイクル法、PC を製造業者などがリサイクルする制度の認知を尋ねた結果、家電リサイクル法については約 8 割、PC リサイクル制度については約 7 割の認知があることがわかった。

これら、リスクや制度の認知・関心が高いほど、対象製品の規定ルートへの排出行動が促されることがわかったが、現在退蔵している人については、コスト意識が上回り、無償で排出できるルートへ排出される傾向が高まる可能性が示唆された。

Research on the proper treatment of waste glass materials

Principal Researcher :

Toshiaki Yoshioka, Tohoku University

Members of research project

Akiko Kida (Ehime University), Hideyuki Mongi (Tottori Prefecture Environmental Sanitation Research Center), Hidetaka Takigami (National Institute of Environmental Studies), Misuzu Asari (Kyoto University), Takashi Fujimori (Kyoto University)

Abstract

Cathode ray tubes (CRTs) were used in the past mainly for television and computer screens. After the introduction of LCD and plasma displays, CRTs lost their competitiveness because of their heavy weight, large size, and radiation emission. In the last several years, CRTs have disappeared from retail stores in developed countries. However, CRT technology was in use for more than 80 years, leaving numerous devices requiring after-life treatment. The high lead content of the CRT glass and the numerous difficulties involved in lead removal have left landfilling as the only viable disposal option. However, leaching of lead from the

CRT glass might result in contamination of the ground water and soil, and therefore, landfilling of this type of waste has been banned. To address this problem, researchers have attempted various methods for separating lead from glass in recent years.

In this paper, we describe the removal of lead from CRT glass using a chlorination–volatilization process. In this process, various chlorine-containing waste materials could be used as chlorination agents: CaCl_2 as a by-product of the Solvay process or waste PVC are cheap alternative materials to SiC or TiN . Moreover, PbCl_2 has a higher volatility than metallic lead, allowing it to be recovered at lower temperatures and atmospheric pressure. This method has the particular advantage that it utilizes one waste material for the treatment of another.

In the chlorination volatilization process, a chlorination agent is added to the metal-containing material and volatile metal chlorides are separated from the nonvolatile matter. This process was already successfully used to remove lead, zinc, cadmium, and other metals that form volatile chlorides under these conditions from fly ash, metal ores, molten slag, and other waste materials. In many cases, the chlorine content of the substrate was sufficient to achieve the desired reduction of the heavy metal content. In other cases, extra chlorine had to be added in the form of a solid or gaseous chlorination agent. Gaseous chlorination agents, mainly HCl and Cl_2 , are added to the atmosphere at the roasting temperature, while solid chlorination agents (NaCl , KCl , CaCl_2 , etc.) are mingled with the heavy metal-containing substrate before the roasting process. In addition, it has been reported that HCl provided by the degradation of waste poly(vinyl chloride) (PVC) could act as a chlorination agent in some cases.

We first performed thermodynamic calculations for each agent and compared them with the experimental results. This allowed us to distinguish between thermodynamic and kinetic effects during the process of removing lead from CRT glass.

Cathode ray tube funnel glass is an environmentally problematic relict of old television sets. In particular, landfilling of this material is strongly discouraged because of its high lead content. However, recovery of this toxic lead could prevent its release into the environment and allow its reuse. In this research, lead was separated from the glass matrix by a chloride volatilization process. Melting of the funnel glass together with CaCl_2 resulted in the volatilization of 80 % of lead at 1,000 °C. The use of NaCl as a chlorination agent yielded less volatile lead, while poly(vinyl chloride) and gaseous HCl proved to be ineffective chlorination agents. The differences in the chlorination agent efficiencies could be attributed to differences in the corresponding formation of silicates. Energy-dispersive X-ray spectroscopy showed that diffusion plays an important role in the volatilization of PbCl_2 .

Keywords: CRT glass, chloride volatilization process, poly(vinyl chloride), recovery of lead