

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510105

研究課題名(和文) 電磁波を利用した選択的エネルギー注入による廃ガラスからの金属回収・資源化

研究課題名(英文) Recycling of waste CRT glass by selective energy implantation using electromagnetic wave

研究代表者

小林 潤 (Kobayashi, Jun)

工学院大学・工学部・准教授

研究者番号：60314035

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：ブラウン管テレビのブラウン管ガラスに含まれている鉛を効率的に除去し、ブラウン管ガラスの無害化と資源化を図るため、家庭用調理器具としても使用されている電磁加熱法(IH・電子レンジ)を応用した加熱分離方法を提案した。炭素材料は電気を通す性質を持っており、電磁波をあてることで材料自体が発熱するため、この特性を利用してブラウン管ガラスと炭素材料の混合物を加熱溶融させ、さらに炭素で鉛を還元しガラスから分離することが可能となる。実際に電磁加熱を行った結果、短時間で鉛を分離出来ることが実験的に明らかになっており、提案の方法の有用性が示された。

研究成果の概要(英文)：Application of electromagnetic induction methods, which were well-known for induction heating and microwave, to lead removal from CRT glass was proposed in order to render that harmless and recycle that. Carbon material can be used to not only reductant but also heat source because that has conducting properties. Therefore, it is possible to melt the CRT glass, reduce lead oxide in that and separate lead from that using electromagnetic induction methods. From the results of experiments, it was indicated that almost half of lead was removed from the CRT glass by microwave heating in several minutes.

研究分野：エネルギー工学

キーワード：廃棄物資源化 高周波誘導加熱 マイクロ波 ファンネルガラス 鉛 炭素

1. 研究開始当初の背景

液晶テレビなどのフラットパネルディスプレイ (FPD) の急激な販売拡大により、旧来のブラウン管テレビの廃棄量が増大している。ブラウン管テレビの主要部分である CRT は、ブラウン管テレビの製造がほぼ停止したことにより従来の CRT 自体へのリサイクルが事実上不可能となってしまったため、新たなリサイクル・処理方法が求められている。CRT のファンネルおよびネック部分には 20% を超える鉛が含まれているため、そのまま一般的なガラスへの転用は困難であること、酸性雨などの影響により鉛が溶出する可能性が指摘されており、セメントや路盤材などへの適用のみならず管理型埋立処分の適用も現状では困難である等、現状ではリサイクルすることも処分することも難しい状況である。そのため、CRT からの高効率鉛除去技術の確立が求められている。

当該申請者は、電子回路基板からの金属の高効率分離技術の確立を目的とし、高周波誘導加熱による金属・樹脂分離技術について基礎的検討を行ってきている。(平成 20-21 年度 科学研究費補助金 若手研究(B) 課題番号: 20760574) 当該技術は、交換磁場による誘導起電力により発生する渦電流により、導電性材料の表面近傍のみに選択的にエネルギーを注入することができる点において非常に効率的であり、新しい伝熱の形態と位置づけられる。このような新しい伝熱・熱プロセスの更なる学術的展開を図るため、高温の還元反応プロセスに電磁波を利用した新しいリサイクル技術の提案を行う。

これまで、鉛を含むガラス (以下、鉛ガラス) からの鉛の除去方法として溶融還元法、メカノケミカル法、高温高压メタノール抽出法等が提案されている。溶融還元法は、高温に加熱された鉛ガラスに還元剤として炭素等を加えることでその還元を促し、還元と同時に鉛を揮発除去させる方法であるが、エネルギー消費量が多いこと等の課題がある。メカノケミカル法は、ボールミルや遊星ミルなどの機械粉碎プロセスに鉛ガラスと試薬 (硫黄や鉄など) を混合して、粉碎時の衝突エネルギーにより対象成分を反応除去させる方法であるが、薬剤の消費量が多く事後処理も複雑となる。高温高压メタノール抽出法は、高温高压の制御が必要であること、対象物がガラスであるため抽出溶媒の拡散が困難であり鉛の脱離も表面に限られること等問題も多く、総じて決定的な処理プロセスがない状況となっている。

本研究では高効率な熱処理プロセスとして電磁波による選択的加熱特性を利用した新たな鉛除去方法を提案し、その実用化に資する基礎的知見を得ることを目標とする。鉛ガラス自体は導電性を有していないため電磁波を照射しても発熱することはほとんど無いと予想される。そこで、加熱源として導電性炭素材料を利用する。適度な導電性と電

気抵抗を有する炭素材料であれば電磁波照射場において 1000 以上の高温に達することが知られており、さらに炭素自体が鉛ガラスの還元剤として作用するため、直接発熱面上で還元反応が起こることになり極めて選択的なエネルギー注入が可能となると予想される。(Fig. 1)

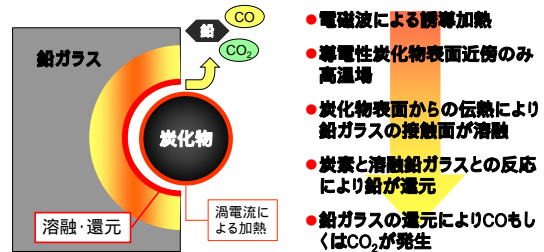


Fig. 1 PbO reduction mechanisms of induction heating with carbon

2. 研究の目的

この鉛ガラスからの効率的な鉛除去方法の確立を目的として、還元剤に導電性を有する炭化物を用い、これに電磁波を照射することで還元剤自身を加熱源とし酸化鉛を高温還元分離する新たな鉛除去方法を提案する。電磁波の照射により、導電性材料は渦電流に起因する発熱が生じるため、導電性を有する炭化物による内部加熱は十分可能であると考えられる。また、電磁波を利用した炭素材料の発熱は 1000 を超える高温に到達することが知られており、鉛ガラスの溶融還元反応の条件に十分合致するため、高度に鉛を除去することが可能となると考える。

当該申請の研究では以下の項目について検討を行う。

高周波領域の電磁波を用いた導電性炭化物容器および導電性炭化物・鉛ガラス混合試料の加熱実験を行う。
加熱条件が鉛除去特性に及ぼす影響について明らかにする。

3. 研究の方法

3.1 高周波誘導加熱による処理

1. High-frequency power source
2. Coil (or waveguide)
3. Alumina reactor tube
4. Lead glass and graphite or amorphous carbon

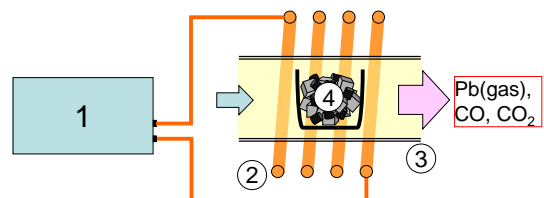


Fig. 2 Schematic diagram of induction heating unit

今回の研究に用いた高周波誘導加熱実験装置の概略図を Fig. 2 に示す。本装置は小型の高周波発生装置にムライト管の反応器を設置した構造となっており、ムライト管内部に混合試料を入れた容器を投入することで

対象物を加熱することが出来る。なお、使用した試料は CRT ガラスのファンネル部分を微粉際した鉛ガラス粉末、および構造の異なる複数の炭素粒子である。また、試料を入れる容器には、磁製のつばおよびカーボン製のつばの双方を用い、材質の違いが加熱特性に及ぼす影響についても検討を行う。なお、加熱中炭素分と空気中の酸素との反応を防ぐため、反応器内をアルゴンガスで置換して実験を行っている。

3.2 マイクロ波加熱による処理

1. Microwave
2. Lead glass and graphite or amorphous carbon
3. Thermal Insulator

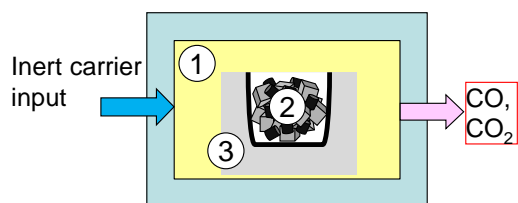


Fig. 3 Schematic diagram of microwave heating unit

同様に今回用いたマイクロ波加熱実験装置の概略図を Fig. 3 に示す。本装置は市販の電子レンジ (2.45 GHz) を本体として、庫内をアルゴンガスでパージ出来るようガス配管を付設している。試料を入れる耐熱容器にはアルミナ製のつばおよび炭化ケイ素製のつばの 2 種類を用いた。ここで、アルミナはマイクロ波に対して不活性であるが、炭化ケイ素はマイクロ波によって加熱することが知られており、本実験でもこの点を考慮して加熱を行った。なお、耐熱容器の周囲は断熱材で覆い、高温状態を継続的に保持できるように配慮した。

3.3 実験試料

本研究で使用した試料については、鉛ガラスとして実際に廃棄されたブラウン管テレビのファンネルガラスを粉砕したものを、還元剤用炭素として炭素繊維破砕物、活性炭、炭素電極材料等を用いた。以下、Table 1 および 2 に各試料の特性・特徴を示す。なお、炭素還元剤については、その構造や物性が還元反応挙動のみならず発熱挙動にも大きく影響を及ぼすことが予想されるため、様々な試料について検討を行うこととする。また、鉛ガラスの融点 (ガラス転移点) 降下を促すための添加剤についても併せて検討を行う。

Table 1 Composition of CRT glass

wt%	panel	funnel	neck
SiO ₂	63	56	50
Al ₂ O ₃	-	23	35
PbO	15	14	12
K ₂ O	-	-	-

Table 2 Carbon sample for reductant

sample	characteristics
Carbon 1	炭素繊維, 非黒鉛質, 線径 13 μm
Carbon 2	炭素繊維, 黒鉛質, 線径 13 μm
Carbon 3	粉末状, 電気二重層キャパシタ用電極材
Carbon 4	粒状, 高機能活性炭

3.4 溶融・還元特性

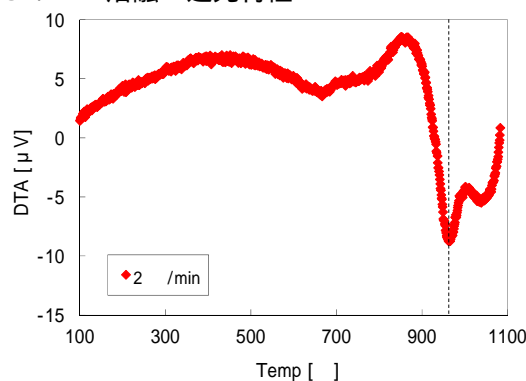


Fig. 4 DTA of funnel glass in inert gas

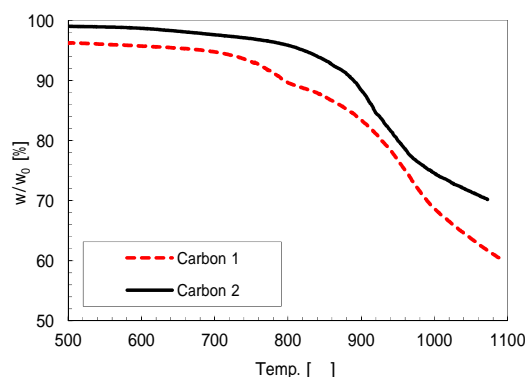


Fig. 5 TG curves for reduction of funnel glass using several carbon

電磁波を利用した加熱・還元反応実験を行う前に、高温場における鉛ガラスの溶融および還元反応特性を示差熱・熱重量分析により評価した。その結果についてそれぞれ Fig. 4 および 5 に示す。示差熱分析の結果、500 から 800 の領域で DTA ベースラインのシフトの様なものが見られ、この領域でガラス転移が生じていると予想される。さらに、970 付近で大きな吸熱ピークがあることが確認され、この点で鉛ガラスは熔融状態となっているものと予想される。また、熱重量分析の結果、鉛ガラスの還元反応は 800 よりも高温領域で進行し、DTA 吸熱ピーク温度近傍で最大の重量減少を示すことが明らかとなった。このことから、鉛ガラスが熔融状態となる事で炭素との接触が良好な状態となり反応が急激に進行するものと予想される。また、還元反応に使用する炭素材料としては、黒鉛構造を有していない方が反応性

に富むことが示唆された。

4. 研究成果

4.1 高周波誘導加熱特性

本研究において使用する4種類の炭素材料に対して高周波誘導加熱実験を行った。実験は高周波コイルに約600Wの電力を投入し、磁製るつぼに5グラム炭素材料を入れ10分間行ったが、当該条件下では試料温度はほとんど変化しないことが明らかとなった。そこで、るつぼをグラファイト製のものに変更して同様の実験を行ったところ、Fig. 6に示す通り装置外壁温は緩やかではあるが300程度上昇することが確認され、試料温度も十分な上昇していることを確認した。

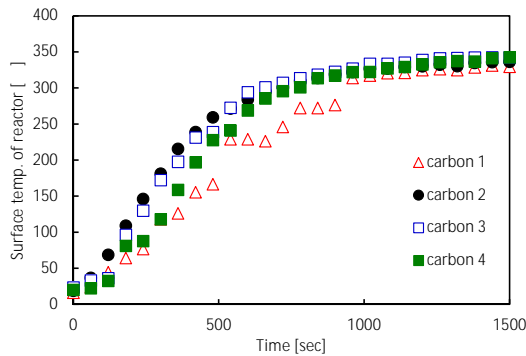


Fig. 6 Temperature properties of induction heating with graphite crucible

この結果に基づき、グラファイト製のるつぼに鉛ガラス粉末と各種炭素材料を約5グラムずつ秤量した混合試料を入れて高周波誘導加熱実験を行った結果、炭素試料を内包する鉛ガラスの塊が形成されることが明らかとなった。(Fig. 7)ただし、外観上は鉛ガラス粒子が相互に密着した多孔質ガラスのような状態であり、完全に溶解した状態には至らなかった。



Fig. 7 Mixture of funnel glass and carbon 1 after induction heating

今回高周波誘導加熱に利用した電磁波の周波数は概ね350kHz程度であり、工業用の高周波誘導加熱装置の周波数(30kHz程度)と比較すると若干高く、それ故導体表面近傍に発熱領域が集中し効果的に炭素粒子に接触する鉛ガラスを溶解させることが可能となると予想されたが、実際にはそこまでの加熱は困難であることが示された。この原因として、周波数などから推算される高周波の浸透深さが数mmオーダーになることから、使用した炭素材料のサイズ(数十~数百μm)

と大きく異なり、炭素表面近傍に発熱が集中しなかったためと考えられる。

4.2 マイクロ波加熱特性

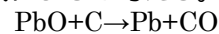
上述の検討内容を踏まえ、市販のマイクロ波加熱装置(調理用電子レンジ 2.45GHz)を用いて同様の加熱実験を行った。周波数は大凡10000倍となるため浸透深さは100分の1程度(数十μm)となり、概ね炭素材料の大きさに一致するスケールとなる。実験の結果、マイクロ波加熱開始後数十秒でるつぼ全体が赤熱するほどの発熱挙動を示し、鉛ガラスを混合した場合には完全に溶解することを確認している。(Fig. 8)さらに、炭素材料の量が鉛ガラスの10分の1程度であっても十分な加熱が可能であることが、実験の結果明らかとなった。



Fig. 8 Appearance of mixture after 4 min microwave heating (funnel glass=1 g, carbon 1=0.1 g)

4.3 マイクロ波照射下での還元反応特性

高周波誘導加熱およびマイクロ波加熱実験の結果を考慮し、以降マイクロ波照射下における鉛ガラスの還元反応実験の結果について述べる。炭素による酸化鉛の還元反応は以下の反応式によるものと考えられる。



なお、当該検討では還元反応の結果生成される鉛は1000近い高温により蒸散するものと仮定し、上式に基づき試料重量減少から直接酸化鉛除去率を求め、これを還元反応特性の指標とした。実験条件は、非黒鉛質であり反応性に富むCarbon 1を還元剤に適用し、鉛ガラスと還元剤の混合比および総量をパラメータとして溶解還元特性について検討を行った。なお、マイクロ波照射時間は装置の都合により6分間とした。他の炭素材料についても同様の検討を行っているが、黒鉛質の炭素材料を用いた場合重量減少が非黒鉛質炭素の半分以下に低下する傾向を確認している。

酸化鉛除去率をまとめた結果をFig. 9に示す。(a)はファンネルガラス質量を一定とし炭素混合比をパラメータとして行った実験、(b)は炭素混合比を一定として試料全重量を変化させて行った実験の結果である。図(a)より酸化鉛除去率は概ね13%程度となり、マイクロ波加熱により鉛の還元除去が可能であることが実験的に示された。また、当該実験条件範囲においては炭素混合比の影響はほとんどないことが明らかとなった。なお、同様

の実験により得られた試料を強酸で溶解させ ICP-AES を用いて分析した結果、酸化鉛除去率は 55% を超える結果となり、質量減少量に基づく算出値とは大きく異なる結果となった。これは、反応後の試料に相当量の炭素が残留していることが確認されているが、これらがマイクロ波加熱により活性炭化し反応生成物である鉛を吸着保持することで強酸での溶解・溶出を阻害している可能性も考えられ、この点についてさらに検討する必要がある。試料重量の影響については、ある一定量を超えると急激に除去率が低下することが明らかとなった。試料重量を増加させる際にはどうしても充填層高が高くなるため、反応生成物である鉛蒸気の拡散を阻害している可能性を考慮する必要がある。

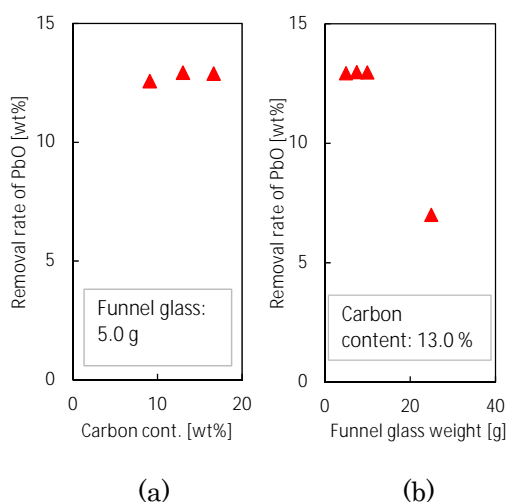


Fig. 9 Effect of carbon content and sample weight on PbO removal rate

同様にマイクロ波照射場において炭化ケイ素るつぼを用いて加熱溶融還元反応実験を行ったところ、温度上昇は確認されたが鉛ガラスが溶融する状態まで温度が上がらず、還元反応も進行しなかった。使用した炭化ケイ素るつぼが比較的大きかったため、マイクロ波の出力 (600 W) が不足していた可能性もあり、この点についてはさらに検討を行う必要がある。

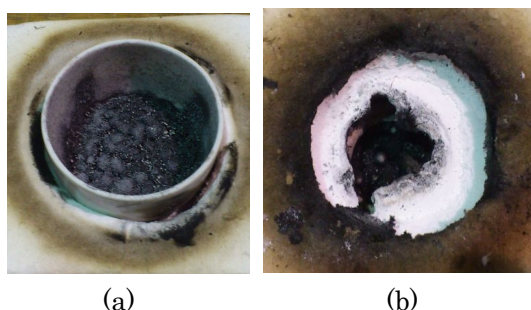


Fig. 10 Appearance of mixture with magnesium chloride (a: top, b: bottom)

また、鉛ガラスの融点降下等を目的として炭酸ナトリウムや塩化マグネシウム等を混合した実験も行っている。炭酸ナトリウムの混合の効果については、むしろ加熱に時間を

要する結果となった。一方、塩化マグネシウムを混合したところ、激しく反応するつぼの底が溶融してしまうという結果となった。(Fig. 10)この原因の一つとして、加熱過程で熱分解し塩素が発生した可能性が上げられるが、今回の実験設備ではこの点について検証することが困難であったので、この点についても別途検証を行う予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

- (1) 小林 潤, 勝倉 智大, 奈須 雄宏: マイクロ波加熱を利用した CRT ファンネルガラスからの鉛除去: 化学工学会 第 79 年会, 2014 年 3 月 18-20 日, 岐阜大学
- (2) 小林 潤, 勝倉 智大, 奈須 雄宏: 高周波誘導加熱を利用した CRT ファンネルガラスからの鉛除去: 廃棄物資源循環学会 平成 26 年度 春の研究発表会, 2014 年 5 月 29 日, 川崎市産業振興会館

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 潤 (KOBAYASHI, Jun)
工学院大学 工学部機械工学科 准教授
研究者番号: 60314035

(2) 研究分担者

該当なし

(3)連携研究者
該当なし