

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 3 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656417

研究課題名（和文） マイクロ波による鉛含有ガラスの加速浸出

 研究課題名（英文） Accelerated Leaching of Lead Containing Glass
By Microwave Application

研究代表者

吉川 昇 (YOSHIKAWA NOBORU)

東北大学・大学院環境科学研究科・准教授

研究者番号：70166924

研究成果の概要（和文）：

近年、薄型テレビの出現により旧来のブラウン管は廃棄される傾向にある。ブラウン管用ファンネルガラスは鉛を含むため、廃棄には脱鉛が必要である。本研究はマイクロ波加熱を利用した鉛の迅速酸浸出を行い、ガラスの廃棄/再利用を可能にする事を目的とする。本研究ではマイクロ波印加鉛ガラスの酸浸出速度に関する基礎的研究と、大気系での大量処理の可能性を調べた。

研究成果の概要（英文）：

Recently, cathode-ray tubes (CRT) of TV sets are replaced by flat panel displays. Because the funnel glass used for CRT contains lead, it is required to remove lead for their disposal. This study attempts fast leaching of lead by microwave application and enables their disposal and recycling. In this study, microwave leaching kinetics were studied fundamentally and investigated its mass processing in an open system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：挑戦的萌芽研究

科研費の分科・細目：材料工学構造・機能材料

キーワード：鉛含有ガラス、マイクロ波、加熱、酸浸出、分析、反応速度、浸出残渣

1. 研究開始当初の背景

近年、薄型テレビの出現により旧来のブラウン管は廃棄される傾向にある。今年から地上デジタル放送が開始すると、廃棄は更に加速する。ブラウン管用ファンネルガラスは鉛を含むため、長期間野積み状態が続くと、降雨により鉛の溶出が生じ、これが地下水や河川等を汚染する。このため廃棄には脱鉛が必要である。これまでに幾つかの脱鉛手法が試みられてきたが、それらのプロセスでは、長時間を要する物が多く、処理時間が長くなるという欠点があった。そこで本研究はマイクロ波加熱を利用した鉛の迅速酸浸出を行い、ガラスの廃棄/再利用を可能にする。近年、プラズマ発光分析(ICP)試料の作成には、被分析

物質を迅速溶解できるマイクロ波ダイジェスチョン装置が一般的に使用されている。これは密封系小容器で行われるバッチプロセスである。密閉系での化学処理(水熱処理)は、反応速度の向上が期待でき有利であるが、外熱型の反応器においては所定温度に到達するのに、長時間がかかるという欠点が指摘されている。この点に関してもマイクロ波援用の効果が期待される。

2. 研究の目的

本研究はマイクロ波加熱を利用した鉛の迅速酸浸出を行い、ガラスの廃棄/再利用を可能にする。本研究ではマイクロ波印加鉛ガラスの酸浸出速度に関する基礎的研究と、大気

系での大量処理の可能性を調べることを目的とする。

3. 研究の方法

Microwave Digestion 法と同様に密封系で行った実験室規模の結果では、数 g の鉛含有ガラス (60mass%PbO) を 0.1N 硝酸溶液 120°C10 分間において、鉛含有量の 50% を抽出する事ができているがその他に、1 : 大気系一般加熱、2 : 大気系マイクロ波加熱、3 : 密封系一般加熱、4 : 密封系マイクロ波加熱の 4 通りを系統的に比較し、Microwave Digestion 法の浸出促進効果に関し調べた。

本研究においてはマイクロ波加熱の可能性に関し調べる目的で、溶液及び鉛含有ガラスの誘電率測定をネットワークアナライザーを用いて行った。

また浸出残渣の SEM-EDX 観察を行い、浸出過程に関して検討を行った。浸出残渣においては、Pb の他ガラス内に存在している Ba の挙動、そして主成分であるシリカの状態がどのようであるかに関ししらべることにより、本浸出反応の律速過程等に関する情報が得られると考えられる。このような速度論的考察により、現実の反応プロセス設計に役立つであろう。

4. 研究成果

大気圧系では、80°C を越えた実験は不可能であり、十分な浸出速度の比較はできなかった。同一温度での密封系の場合に比較し、浸出速度は半分程度になる事が分かった (図 1)。密封系の従来加熱法においては、容器からの漏れがあり、十分な比較ができなかった。

しかしながら、マイクロ波印加による溶液循環を行えば、大量処理を可能であると考えられる。本研究ではそれを行う事ができなかったが、その操業に対し基礎となるデータを得る事ができた。本報告においてはそれらを記載する。

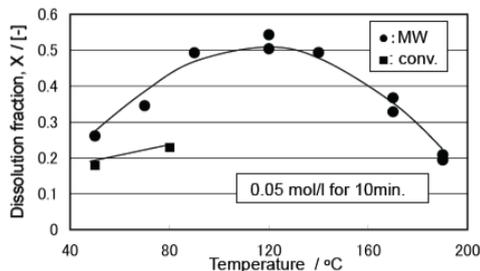


図 1: マイクロ波と一般加熱における Pb 浸出速度の比較

図 1 の Pb 浸出速度に対し、Si の浸出は非常に小さい事が分かっている。図 2 には、

170°C におけるデータを示すが、酸濃度に対しても依存性が小さい事が分かる。

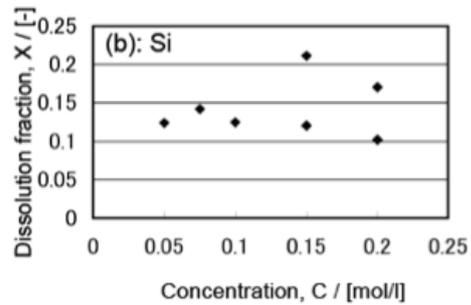
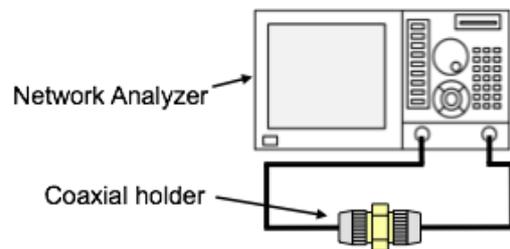


図 2: 170°C10 分における Si の浸出速度

マイクロ波プロセッシングを解析する上で、加熱試料の誘電率を測定することが必要である。このため、本研究ではネットワークアナライザーを用いて GHz 帯の誘電率測定を行った。測定に用いた装置の概略を図 3 に示す。本法は鉛含有ガラスは (a) 同軸導波管法を用いて、また溶液は (b) 空洞共振法を持ち手行った。

(a)



(b)

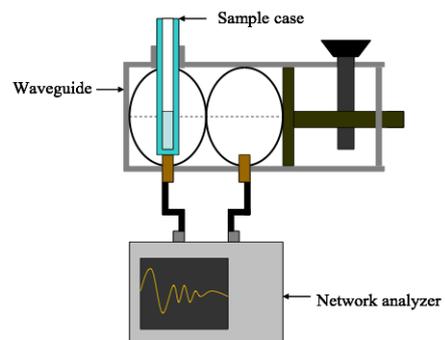


図 3: 誘電率測定装置概略図

誘電率測定を行った結果を示す。一例として誘電率の測定結果を図 4, 5 に示す。室

温における鉛ガラスの誘電率は測定周波数範囲では、ほぼ一定であった。

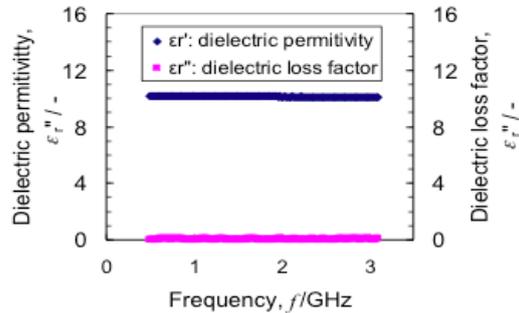


図 4: 鉛ガラスの誘電率の周波数依存性

次に溶液の誘電率測定を行った。溶液の誘電率の酸濃度依存性に関してについては、実部には依存性が小さいが、誘電損率が、濃度の増加に対して少々増加傾向が有る事が分かった。

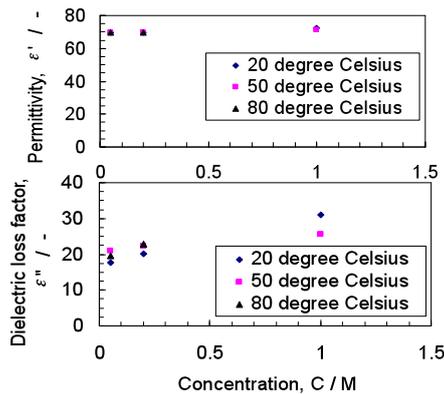


図 5: 溶液の誘電率温度依存性測定結果

図 4 より分かるように、鉛ガラスの比誘電率は室温近傍において

$$\epsilon_r = 10.4 - 0.038 i$$

であると求められた。複素誘電率の虚部である誘電損率が十分小さいという結果から、鉛ガラス自体はマイクロ波を余り吸収せず、マイクロ波加熱が生じないであろうことが予想される。

マイクロ波印加浸出した残渣の観察を行うと図 6 のように表面層がはがれて行く事が分かった。これは、表面から数十ミクロンの厚さの範囲内において生じている現象と関連が有ると考えられるが、これを議論するために、以下の分析結果が参考になる。

このような浸出残渣の組成分析を SEM-EDX を用いて行った。図 7 では Pb からの X 線を用いて得られたマッピング画像である。

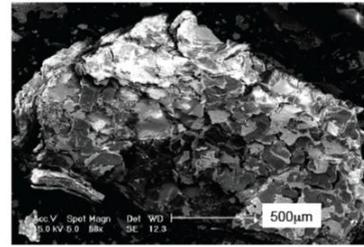
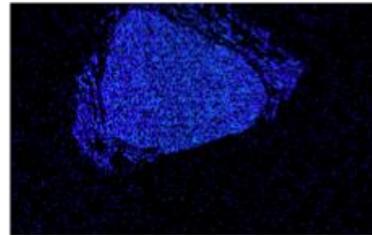


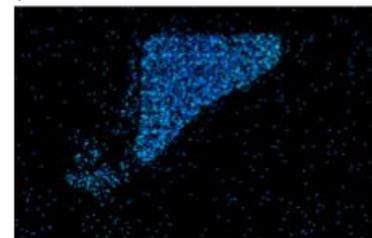
図 6: 浸出残渣の SEM 写真

三角形を有するイメージ中には、ここでは示さないが、Si も同時に分布していることが分かっており、これがガラス片であると考えられる。この周囲に図 6 に見られる剥離層が存在している事が分かる。これらの層や層同士の空隙においても、Pb が存在している事が分かった。一方、この鉛ガラス中に Ba も存在したが、それはいち早く溶出する事も分かった。このため本研究では特に着目する事はなかった。

(a) Conventional 50°C, 40min.



(b) Microwave 50°C, 40min.



Pb EDX image

図 7: 浸出残渣の Pb マッピングイメージ

このような観察結果を基に、浸出過程に関する反応モデルを検討した。図 8 に示す模式図のような浸出反応機構を提案した。すなわち、浸出と共に、表面層が剥がれ、数 10 ミクロン厚の剥離層が形成される。この状態において、浸出反応が進行して行くが、層間に存在する溶出した鉛が移動除去され根羽な

らない。しかしながらこれが残存しているため、Pbの移動するプロセスが律速となっている事が分かった。

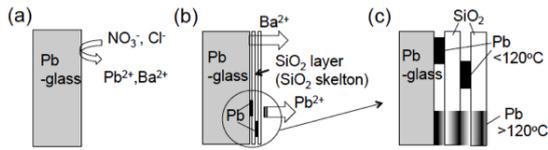


図 8: 浸出反応機構の模式図

今後このような知見をもとに、実プロセスの開発を行って行く事ができると考えられる。

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 1 件)

(1) N.Yoshikawa, K.Kawahira, K.Fujino C.C.Lee and S.Taniguchi, Recent Researches on Microwave Processing for Materials and Environmental Technology in Our Group, J. of Iron and Steel Research International., 査読有り、vol 19 (1-2) 2012, pp. 665-668. (<http://www.elsevier.com/journals/journal-of-iron-and-steel-research-international/1006-706X>)

[学会発表] (計 2 件)

(1) マイクロ波エネルギー応用に関する国際会議(GCMEA2) 2012, 7月24日、吉川昇、藤野和也、谷口尚司、米国ロングビーチ (Proceeding 印刷中)

(2) 平成 25 年春季大会日本鉄鋼協会国際セッション 2013 年 3 月 29 日 吉川昇、藤野和也、川平啓太、角剛、谷口尚司、CAMP-ISIJ vol. 26(2013)-89 (CD)

[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：
 取得年月日：
 国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉川 昇 (YOSHIKAWA NOBORU)
 東北大学・大学院環境科学研究科・准教授
 研究者番号：70166924

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：