鉛ガラスとプリント基板の溶融による
金属回収とガラスからの鉛除去*稲野 浩行¹ 富田 恵一²
多田 達実³ 広吉 直樹⁴Metal Recovery and Pb Removal by Melting Mixture
of Lead Glass and Printed Circuit Boardby Hiroyuki INANO^{a*}, Keiichi TOMITA^a, Tatsumi TADA^a and Naoki HIROYOSHI^ba. Industrial Research Institute, Hokkaido Research Organization, N-19 W-11, Kita-ku, Sapporo 060-0819
Japan. (*Corresponding author, E-mail: inano-hiroyuki@hro.or.jp)

b. Professor, Graduate School of Engineering, Hokkaido University

Reduction melting methods to remove Pb from lead silicate glasses such as cathode ray tube funnel glass have been extensively studied. In this paper, reduction melting of a model lead glass was conducted using printed circuit board as reductant.

Model lead silicate glass, viscosity reducing agent (Na_2CO_3), and printed circuit board were mixed and melted at 1473 K. Metal phase mainly composed of Pb was formed and settled in the melting glass residue. With increasing printed circuit board addition, the amount of metal phase increased and the concentrations of PbO remained in the glass residue decreased, indicating that addition of printed circuit board is effective to remove Pb from the Pb glass. By EDS analysis, it was confirmed that Cu, Ni and Sn are contained in the metal phase, indicating that metals in printed circuit board are recovered with Pb.

KEY WORDS: Cathode Ray Tube Glass, Printed Circuit Boards, Lead Oxide, Reduction Melting, Lead Bromide

1. はじめに

日本国内では家電リサイクル法によりブラウン管テレビの回収が継続されており、2017年度には約104万台が回収され、9千トンのブラウン管ガラス廃材が発生している¹⁾。回収されたガラス廃材は、かつてはブラウン管製造のための原料として水平リサイクルされていた。しかし、日本国内では2005年にブラウン管の製造が終了しており、2014年には日系メーカーの海外におけるブラウン管生産も終了したので、現在は水平リサイクルすることはできない。テレビ等のブラウン管後部にあるファンネルガラスは、人体に有害なPbOを約25 mass%含み²⁾、鉛が溶出してくる^{3,4)}ので埋め立て処分もできない。

鉛はバッテリーの電極材料として重要な資源であり、世界的に需要が増加している。資源回収という観点でブラウン管ファンネルガラスから鉛を除去、回収する試みが行われている。一時期イギリスとアメリカでは乾式法（還元溶融法）によるファンネルガラスからの鉛回収プラントが操業していた⁵⁾。日本では鉛製錬の原料にファンネルガラスを加えている例⁶⁾があるが、主原料としてではなく融剤の珪砂代替の側面があり、使用量は限定的であ

る。ファンネルガラスから鉛を回収する技術として、乾式法では還元溶融⁷⁻¹⁵⁾、塩化揮発^{16,17)}、還元と塩化のハイブリッド¹⁸⁾、湿式法ではキレート抽出¹⁹⁾、超音波溶出²⁰⁾、亜臨界水処理²¹⁾、また、乾式と湿式を組み合わせた分相法²²⁾などが検討されている。

鉛ガラスを還元溶融した場合、高温では溶融鉛が生成し、それがコレクターメタルとなり、共存する他の金属を取り込む性質がある。これを利用し、筆者らは金属試薬や金属含有廃棄物を鉛ガラスと一緒に溶融し、鉛と共に金、銀、銅、ニッケルなどが回収できることを見出した²³⁻²⁵⁾が、限られた条件での現象の報告に留まっており金属の分離除去のメカニズムの詳細については不明であった。

電気電子機器廃棄物の一種であるパソコンや携帯電話のプリント基板 (Printed circuit boards, PCB) は部品や回路として、金、銀、銅、ニッケルやレアメタルなどを高濃度で含んでおり^{26,27)}、また基材は樹脂、ガラス繊維および臭素含有難燃剤などで構成されている。日本ではプリント基板を仮焼により樹脂を除去し金属を濃縮した後、銅製錬所へ運び、非鉄製錬の手法で各種金属を回収している。しかし、発展途上国など、製錬所から離れた地域ではこの方法を適用することは困難で、野焼きなど、必ずしも適切とは思われない方法が利用されている²⁸⁾。

国連大学の統計によると²⁹⁾、2016年のブラウン管や液晶パネルなどの画像表示装置全体の廃棄物発生量は世界で660万トンと見込まれ、ブラウン管からフラットパネルへの移行により、廃棄物発生量が年3%ずつ減少することが予想されている。このことは、世界全体でのブラウン管テレビの回収はすぐには終了せず、今後しばらく継続することを意味している。溶融鉛をコレクター

*2019年4月12日受付 2020年1月30日受理

1. 正会員 北海道立総合研究機構 工業試験場 材料技術部主査 (現 同機構 エネルギー・環境・地質研究所 循環資源部 研究主幹)

2. 正会員 北海道立総合研究機構 工業試験場 環境エネルギー部主査 (現 同機構 エネルギー・環境・地質研究所 循環資源部 主任主査)

3. 北海道立総合研究機構 工業試験場 情報システム部研究主幹 (現 シンセメック株式会社)

4. 正会員 北海道大学大学院工学研究院 環境循環システム専攻 教授

[著者連絡先] FAX: 011-726-4057 (道総研・稲野)

E-mail: inano-hiroyuki@hro.or.jp

キーワード: ブラウン管ガラス, プリント基板, 酸化鉛, 還元溶融, 臭化鉛

Table 1 Chemical compositions of actual CRT funnel glass and model glass.

Oxide	Actual CRT Funnel glass	Model glass
	mass%	
SiO ₂	49.4	54.0
Al ₂ O ₃	3.5	4.2
PbO	22.2	25.1
Na ₂ O	6.3	16.7
K ₂ O	8.4	
MgO	1.6	
CaO	3.8	
SrO	1.5	
BaO	1.8	

メタルとして金属を回収する技術を応用し、製錬所から離れた地域にファンネルガラスとプリント基板を同時に熔融する小規模なプラントを作れば、そこで有価金属を含む鉛合金と、鉛の入っていないスラグを得ることができる。この技術を使うことで、スラグは現地で土木資材として活用し、価値のある金属のみを非鉄製錬所に輸送するという処理法が考えられる。

本研究では、実ブラウン管ファンネルガラスに代えて、組成を単純化した模擬鉛ガラスを使い、添加するプリント基板の量を変えて熔融試験を行った。その結果より、プリント基板に含まれる各種金属の分配や、還元剤、臭素の効果、および鉛の分離、除去のメカニズムについて検討したので報告する。

2. 実験

2・1 試料

実際のブラウン管ファンネルガラスは10種類以上の酸化物で構成されており組成が複雑なため、それに代えて模擬ガラスを使用した。模擬ガラスは、構成酸化物を4種類に限定し、実ブラウン管ガラスと同様に酸化鉛を25 mass%含むものである。実ファンネルガラスと模擬ガラスの化学組成をTable 1に示す。実ファンネルガラスの測定値は、実際に家電処理工場で発生したファンネルガラスカレットを蛍光X線分析法(XRF)により測定したものである。予備試験の結果³⁰⁾によると、本研究で使用した模擬ガラスは、PbO濃度だけではなく、還元熔融を行った後の鉛残留濃度が実ファンネルガラスとほぼ同等であった。

プリント基板は、パソコンから取り出し、ファンやアルミニウム放熱板など大きな部品を取り除いてカッターミルで粗粉碎した後、凍結粉碎機により粉碎し目開き1mmの篩を通過したものを使用した。

熔融時にガラスの粘性を下げ、生成した金属を沈降させてガラスと分離しやすくするために、融剤としてNa₂CO₃(特級、シグマアルドリッチジャパン)を使用した。

2・2 プリント基板の評価

粉碎後のプリント基板に含まれるH, C, Nを燃焼法により全自動元素分析装置(Elementar社製vario EL III)で分析した。原子番号8(O)以降の元素は蛍光X線分析法(XRF)により走査型蛍光X線分析装置(リガク製ZSX Primus II)を使用し、標準試料を用いないファンダメンタルパラメータ法によりオーダー分析を行った。H, C, Nの分析値の合計を100 mass%から差し引き、その残りがO以降の元素であるとして全体の組成を求めた。

予備的にX線回折を行った結果、高強度の回折ピークとして、

Fig.1 Schematic diagram of an electric furnace.

元素態のCu, Al, SiおよびFeに帰属するものが同定された。ただし、FeとAlの回折ピークの一部は重複しているため、金属状態のAlの存在を確認するため、示差熱重量同時測定装置(セイコーインスツルメンツ社製TG/DTA6300)を用いて熱分析(TG/DTA)を行った。アルミナ試料容器を用い、試料量20 mg、昇温速度5 K/min、窒素通気量300 ml/minの条件で測定を行った。アルミニウムの融点である933 K付近での融解熱量を測定し、同じく20 mgの板状アルミニウム(1級、関東化学)を測定し、融解熱量を比較してアルミニウム含有量を推定した。

2・3 熔融試験

模擬ガラス20.0 gに対し、融剤としてNa₂CO₃を10.0 g、プリント基板を0, 1.0, 3.0, 5.0, 6.0, 7.0 g加えて混合した。これを以下原料粉末と称する。原料粉末を容量50 mlのアルミナ99.5%のつぼに入れ、同じ素材の穴のあいたふたを耐熱接着剤(朝日化学工業製、スミセラムS-208B)で接着し、電気炉に設置した。Fig. 1に示すように、電気炉のふたの穴には内径5 mmのムライト製チューブを接着し、発生したガスを炉外に排出するようにした。電気炉は300 K/hで昇温し、1473 Kで1時間保持した後、自然放冷した。なお、設置温度(1473 K)は、Pbガラスの還元で生じるスラグと金属相の沈降分離に関する既往の研究の結果¹⁴⁾に基づき決定している。

1時間の熔融ですべての反応が完全に熱力学平衡に達しているかどうかは不明であるが、実験条件統一のため、1473 Kでの保持時間を1時間とし、この条件での結果について議論した。

2・4 熔融後の試料の評価

室温まで冷却した後の試料は、X線CT装置(島津製作所製マイクロフォーカスX線CTシステムinspeXio SMX-225CT)により透過断層観察を行い、スラグと金属の分布の評価を行った。測定条件はX線管電圧120 kV、電流70 μA、ボクセルサイズ(最小立方体の1辺の長さ)0.075 mm/voxelである。

プリント基板添加量1.0および3.0 gの場合、試料(スラグと金属)は収縮が大きく、つぼからはずれたので、その質量を測定した。プリント基板添加量5.0, 6.0および7.0 gの場合、試料はつぼからはずれなかったため、つぼのままダイヤモンドカッターで切断し、断面を観察した。

観察後、スラグ部分を粉碎して塩化ビニールのリングに充填して加圧しペレット状にしたものを測定試料として蛍光X線分析法(XRF)により分析を行い、原子番号が11(Na)以上の元素について分析結果を酸化物mass%に換算した。

スラグ粉碎物の結晶相の同定はX線回折法(XRD)により行った。X線回折装置(リガク製Ultima IV)を用い、Cu Kα線、40 kV-30 mA、スキャン速度2°/min、ステップ0.01°、測定範囲10°-70°の条件で測定した。

プリント基板を3.0および7.0 g添加した熔融後の試料中に沈降し凝固した金属相は、ポリエステル樹脂に埋没させ垂直方向に

Fig.2 Ellingham diagram for elements contained in PCB and model glass.

切断し、断面を研磨した後、Cによりコーティングした。走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子製 JSM-6610LA) により加速電圧 20 kV で観察し、付属のエネルギー分散型 X 線分光分析装置 (EDS, 日本電子製 JED-2300) によって元素分析と面分析 (マッピング) を行った。

Pb の金属相への分配を調べるために、プリント基板を 3.0 g 添加して溶融した試料の金属相を硝酸と蒸留水の 1:1 の溶液に入れ加熱溶解し濾過した後 100 ml に定容した。これを主液とする。濾紙に残った残渣を王水に入れ加熱溶解し、濾過した後 100 ml に定容し残渣溶解液を得た。主液は 10,000 倍、残渣溶解液は 100 倍に希釈し、Pb の含有量を誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES, 島津製作所製 ICP-8100) で定量した。

2・5 排気管付着物の評価

溶融試験後の排気管の内側は変色していた。プリント基板を 3.0 g 添加して溶融した時に使用した排気管をハンマーで破砕し、その破片を分析試料とし、X 線光電子分光分析装置 (島津/Kratos 社製 AXIS-HSi) を用いて表面分析および化学状態分析を行った。X 線源はモノクロメーターで単色化した Al K α 線 (1486.7 eV) で、印加電圧 14 kV、電流 10 mA の条件で行った。測定中はチャージニュートライザーにより帯電中和を行った。束縛エネルギー値の帯電補正は試料表面に堆積した汚染炭化水素の C 1s 束縛エネルギーを 284.6 eV として行った。1100 ~ 0 eV のワイドスペクトルの測定では、パルスエネルギー 160 eV、ステップ幅 1 eV、それぞれの元素の内殻スペクトルの測定ではパルスエネルギー 40 eV、ステップ幅 0.1 eV とした。なお、分解能に関する指標を得るため、上記の測定条件で純銀板の Ag 3d の半値幅を調べたところ、0.76 eV であった。スムージングは Savitzky Golay 法により 15 点で行った。標準物質として用いた PbBr₂ は、Pb を HNO₃ 水溶液に溶解し KBr 水溶液を加え沈殿させて合成した。

3. 結果と考察

3・1 エリingham図による酸化還元反応の検討

プリント基板には、回路や部品として Au, Ag, Cu, Ni, Fe, Pb, Sn, Si, Ta, Al などが金属状態で含まれている。また、基板には樹脂の成分として C, H, O, 難燃剤の成分として Br, Sb が含まれている。Fig. 2 にプリント基板、模擬ガラスに含まれる元素の、1 mol の O₂ との反応における温度と標準自由エネルギー変化 ΔG° の関係 (Ellingham 図) を示す。作成に当たり、各熱力学データは、熱力学データベース MALT2 for Windows (著作権: MALT グループ) のものを使用した。Au は酸化物を作ら

ないため掲載していない。図中の線は、1 mol の O₂ と反応する金属と生成する酸化物の対で表示している。たとえば $2\text{Pb} + \text{O}_2 = 2\text{PbO}$ の平衡は Pb/PbO と表している。

本研究で取り扱う系では、ガラス中の SiO₂ と融剤である Na₂CO₃ が次式のように反応し、CO₂ が発生する。

ここで発生した CO₂ はプリント基板に含有されている樹脂の C, H と反応し CO に還元される。また、例えば 1473 K では、Ellingham 図で線が CO/CO₂ よりも下に位置する金属状態の Fe, Si, Al が存在する場合にも、(2) ~ (4) 式の還元反応により CO₂ から CO が生成する可能性がある。

以上の反応で CO が発生すると、ガラス中の PbO と次のように反応して Pb が生成する。

なお、エリingham図を見ると、Al/Al₂O₃, Si/SiO₂, Fe/FeO の線は、Pb/PbO の線よりも下に位置しているため、PbO はプリント基板に含まれる固体状の Al, Si, Fe によっても Pb に還元され得る。例えば、Si の場合、

以上のように、プリント基板には PbO に対して還元剤となる成分が種々含まれており、プリント基板は、還元溶融による鉛ガラスからの Pb 除去において、還元剤として有効に機能することが期待できる。

Cu/CuO, Ni/NiO, Sn/SnO₂ の線は CO の酸化 (CO/CO₂) の線より上にあるので、CO が発生する状態では酸化が防がれる。Fe/FeO および Zn/ZnO の線は CO の酸化の線よりも下にあるので、CO₂/CO 分圧比が高ければ酸化されるが、この比が十分に低くなれば還元されて金属で存在するようになる可能性もある。このことに関しては、実験結果と合わせて後に詳述する。

3・2 プリント基板の評価

プリント基板の分析の結果を Table 2 に示す。プリント基板はエポキシ樹脂、ガラス繊維、銅箔からなる基材と、そこに実装される半導体、抵抗、コンデンサなどの部品から構成されている。ガラス繊維は、一般的に SiO₂-Al₂O₃-CaO-B₂O₃ を主成分とする E ガラスが使われている³¹⁾。XRF で検出された元素のうち、Si と Al については、部品由来の元素状のものと、ガラス繊維由来の酸化物状態のものがある。Pb は検出されなかったため、無鉛ハンダが使用されたプリント基板であることがわかった。

N₂ 気流中で酸化を防ぎ測定した TG/DTA の結果を Fig. 3 に示す。Al の融点である 933 K 付近に吸熱ピークがみられ、その吸熱量は 3 回の測定の平均が 7.38 $\mu\text{Vs/mg}$ であった。純粋な Al を同条件で測定した場合の吸熱量は 330 $\mu\text{Vs/mg}$ であったので、プリント基板中の金属 Al の濃度は全体の 2 mass% 程度であると推定される。

3・3 溶融試料の X 線 CT による観察

Fig. 4 に、プリント基板を 3.0 g 添加して溶融した試料の X 線 CT 画像を一例として示す。X 線吸収係数が大きい部分ほど白く見える。試料下部に見られる白い楕円状の部分は沈降し凝固した金属であり、スラグと分離していた。プリント基板を 1.0 および 5.0 g 添加して溶融した試料も同様にスラグと沈降した金属の分離が見

Table 2 Elemental composition of the ground PCB.

Element	Composition /mass%
H *	1.1
C *	21
N *	2.1
O	22
Na	0.10
Mg	0.43
Al	7.7
Si	13
S	0.36
Ca	8.3
Ti	0.34
Cr	0.14
Fe	4.0
Ni	0.20
Cu	6.2
Zn	0.23
Br	9.4
Ag	0.073
Sn	1.5
Sb	0.69
Ba	0.99

*: analyzed by combustion analysis, while others analyzed by XRF.

Fig.3 Result of DTA for ground PCB in N₂ flow.

Fig.4 X-ray CT image of the product solidified after the melting treatment of model glass with 3.0 g PCB.

(a)

(b)

Fig.5 (a) X-ray CT image and (b) cross-sectional image of the product solidified after the melting treatment of model glass with 7.0 g PCB.

Fig.6 Relationship between the amounts of PCB added and metal content (oxide basis except Br) in residual slag determined by XRF analysis. (a) SiO₂, Na₂O, PbO, and Al₂O₃ (chemical components of model glass). (b) Fe₂O₃, CaO, Br, BaO and ZnO. (c) CuO, SnO₂ and NiO.

られた。Fig. 5 (a) にプリント基板を 7.0 g 添加して熔融した試料の X 線 CT 画像, Fig. 5 (b) に切断した写真を示す。試料下部には沈降した金属の塊に対応する白い大きな楕円部があるが、そのほかに試料上部に小さな白い斑点が多数見られた。これらは沈降しない金属の小塊が存在することを表している。

3・4 熔融試料スラグ相の XRF による評価

添加するプリント基板量を変えて熔融試験を行い, XRF でスラグ中の各元素の濃度を測定した。結果を Fig. 6 (a) ~ (c) に示す。Br は元素の濃度であるが、それ以外の元素は酸化物換算値を示した。

Fig. 6 (a) には、模擬ガラスを構成する酸化物の濃度変化を示している。プリント基板の添加量が増えると PbO は減少し、プリント基板を 7.0 g 添加した試料では PbO 濃度は 0.14 mass% まで低下した。主にこれは PbO が還元され Pb としてスラグ成分から除去されるためである。プリント基板の添加量が増えると、還元剤の量が増えるので、PbO の還元が促進され、スラグ中の PbO 濃度が減少した。スラグ成分から PbO が減少したため、相対的に他の成分、SiO₂, Na₂O, Al₂O₃ の濃度は増加した。特に SiO₂ と Al₂O₃ は、プリント基板中に含まれていることもあり、プリント基板添加量の増大に伴う増加の割合が Na₂O よりも大

Fig.7 Cross-sectional photo of metal formed in the product solidified after the melting treatment of model glass with 3.0 g PCB.

Fig.9 Result of EDS for the metal formed in the product solidified after the melting treatment of model glass with 3.0 g PCB.

Fig.8 Results of SEM-EDS analysis for the metal formed in the product solidified after the melting treatment of model glass with 3.0 g PCB.

きかった。

Fig. 6 (b) と (c) には、プリント基板に含まれる成分の濃度変化を示している。Fig. 6 (b) に示した CaO 、 BaO 、 Br は、プリント基板の添加量が増加すると、スラグ中の濃度が増加した。Fig. 2 の Ellingham 図を見ると、 Ba/BaO の線は $\text{Al/Al}_2\text{O}_3$ の線とほぼ同じ位置にあり、さらに Ca/CaO の線は $\text{Al/Al}_2\text{O}_3$ の線の下にあるため、プリント基板を添加しても還元されることなく、スラグ成分に酸化物として取り込まれ、濃度が増加したものと考えられる。プリント基板の XRF 測定値 (Table 2) の Ca の値を CaO に換算し、 $\text{CaO (mass\%)} / \text{Br (mass\%)}$ の比をとると 1.28 であるが、スラグ中では、1.46 から 1.48 の間である。すなわち、 CaO の増加に比べ Br の増加は少ない。このことは、 Br が揮発してスラグから除去されていることを示唆している。 ZnO の濃度はプリント基板添加量によらずほとんど変化しなかった。

Fe_2O_3 の濃度はプリント基板添加量が 5.0 g までは増加したが、6.0 g になると大きく減少した。後述するように、 Fe_2O_3 の濃度の減少は、プリント基板添加量が多い時には Fe が還元体として金属相に取り込まれるためである。

Fig. 6 (c) に示した CuO 、 SnO_2 、 NiO はいずれもプリント基板添加量が増えると、スラグ中の濃度が低下している。これらの金属の酸化還元平衡線は Ellingham 図で CO / CO_2 の線よりも上に位置しているので酸化されない。このため、これらの金属は、ガラスから生成した Pb とともに合金を作り、スラグ中から除去されるものと考えられる。

3・5 沈降した金属の評価

Fig. 7 にプリント基板を 3.0 g 添加して熔融した試料から沈降

し凝固した金属部を取り出して、樹脂に埋め込んで切断して撮影した断面写真を示す。金属は上部中心部にある濃い部分とその横及び下の銀色の 2 相に分離していた。Fig. 8 に 2 相界面付近の電子顕微鏡観察による SEM 像 (2 次電子像) と同視野での O, Si, Cu, Sn, Pb の元素マッピング結果、Fig. 9 に同視野での EDS による元素分析結果を示す。EDS ではコーティングの C の他に、Cu, Sn, Pb, Si とごく微量の Ni が検出された。

上部の相は、Cu と Sn の信号が強い強度で検出されているので、主としてこれらの元素の合金と考えられる。この合金相の中には、数 10 ~ 100 μm 程度の大きさで、Pb と Si も含む粒子が分散していた。下部の相は Pb と Si を含んでおり、その中に Cu の結晶とおぼしき相が分散していた。Pb と Si の相をさらに拡大して観察し分析したところ、Fig. 10 に示すように Pb の中に Si の粒子が分散していることがわかった。これら複数の相で構成される金属相は、模擬ガラスの還元で生じた熔融 Pb にプリント基板中の Cu, Sn, Si, Ni が取り込まれて融体として沈降した後、冷却過程で相分離して生じたものと考えられるが、現段階では推定であり、詳しいメカニズムの解明は今後の課題である。

このような熔融 Pb への各種元素の取り込みを想定すると、Fig. 6 (c) の結果を次のように説明することができる。Fig. 6 (c) の結果を見ると、プリント基板の添加量を増加させると、試料全体の Sn, Cu, Ni 含有量が増加するにも関わらず、スラグ中の SnO_2 、 CuO 、 NiO 濃度が低下している。これは、還元剤として機能するプリント基板添加量の増加に伴って、金属 Pb の生成量が増え、これに取り込まれてスラグ相から除去される Sn, Cu, Ni が増加したためと理解できる。なお、Pb 相中の Si は、プリント

Fig.10 Results of EDS elemental mapping for Pb rich area of the metal formed in the product solidified after the melting treatment of model glass with 3.0 g PCB.

Fig.11 Results of SEM-EDS analysis for the metal formed in the product solidified after the melting treatment of model glass with 7.0 g PCB.

基板中の元素状 Si で未酸化のものが Pb に分配されたものと考えられる。

なお、Fig. 6 (b) に示した結果を見ると、スラグ中の Fe_2O_3 濃度はプリント基板添加量の増加に伴って増加したが、プリント基板添加量を 5.0g から 7.0g に増加させると減少した。この結果を理解するため、プリント基板を 7.0 g 添加した試料の金属相を SEM で観察し、同視野を SEM-EDS で評価した。SEM 像 (2 次電子像) と同視野での EDS マッピング結果を Fig.11 に、同視野での EDS による元素分析結果を Fig.12 に示す。SEM-EDS 分析の結果、金属相には Cu, Sn, Pb, Si, Ni に加えて、Fe が検出された。金属相は、Cu と Sn を主成分とした連続相と、Pb を主成分とする連続相 (Si を微量成分として含む) に分かれており、Cu と Sn を主成分とする連続相の領域内には Fe を含む粒子や Pb を含む粒子が分散していた。この結果は、プリント基板を 7.0 g 添加した場合には、プリント基板中の Fe が還元状態 (金属状態) のまま、熔融 Pb に取り込まれ、スラグから除去されたことを示している。XRF によるスラグの分析結果 (Fig.6 (b)) を見ると、スラグ中の Fe 含有量 (図中では Fe_2O_3 と表記) は、プリント基板添加量が 5.0 g に満たない場合にはプリント基板添加量の増加に伴って増加したが、プリント基板が 5.0 g から 6.0 g に増えると減少した。プリ

ント基板の添加量が比較的小さい場合 (5.0 g 以下の場合)、プリント基板に由来する還元剤の量は少なく、鉛ガラス中の PbO が完全には還元できずに残存している。この場合、平衡論に基づいて考えると、系の酸素分圧はエリンガム図 (Fig.2) の Pb/PbO の平衡で決まる値 (1473 K で $p_{\text{O}_2}=10^{-6}$ atm 程度) よりも高く、Pb よりも酸化されやすい Fe (Fig.2 のエリンガム図参照) は、3・1 で述べたように反応式 (2) に従って酸化され、酸化物としてスラグ中に取り込まれて、スラグに残存する。この結果、プリント基板添加量の増加に伴ってスラグ中の Fe 含有量は増加することになる。プリント基板を 6.0 g 以上添加した場合、プリント基板由来の還元剤が増え、鉛ガラス中の PbO がほぼ全て還元されたので、酸素分圧が低下する。このため、Fe は酸化されずに金属状態で残存し、金属相に取り込まれて、スラグ中での含有量が低下したものと考えられる。

以上の金属相の分析結果からわかるように、プリント基板中の有価金属 (Cu, Sn, Ni) は、鉛ガラスの還元により生じた熔融 Pb に取り込まれて、スラグから沈降分離され、分離回収できる。

3・6 Pb 分配の検討

模擬ガラス中の Pb は酸化物としてスラグ中に分配されるものと、還元され Pb となり合金として他の金属と共に金属相に分配

Fig. 12 Result of EDS for the metal formed in the product solidified after the melting treatment of model glass with 7.0 g PCB.

Fig. 13 Result of XPS analysis (Survey photoelectron spectrum) for the solid material found on the inner wall surface of the exhaust gas tube after the melting treatment for Pb model glass with 3.0 g PCB (collecting point: 220 mm from a cover of the crucible).

Fig. 14 (a) Pb 4f_{7/2} and (b) Br 3d photoelectron spectra for the solid material found on the inner wall surface of the exhaust gas tube after the melting treatment for Pb model glass with 3.0 g PCB (collecting point: 220 mm from a cover of the crucible). Arrows indicate the peak positions of binding energies for standard substances measured by the authors.

されるものがあつたが、そのほかにも気相へ分配され系外に除去される可能性がある。ファンネルガラスの塩化処理では^{16, 17)}, Pbは低沸点のPbCl₂として固相または液相から気相に除去される。プリント基板にはClと同族元素のBrが含まれるため、沸点が1189 KのPbBr₂が生成し、揮発して除去されている可能性がある。ここではプリント基板を3.0 g添加した場合について、気相へのPbBr₂の分配を確認するとともに、スラグ相、金属相、気相へのPbの分配割合を検討した。

3・6・1 排気管付着物のXPS分析 プリント基板を3.0g添加して熔融した後の排気管内側の表面分析を行った。排気管はFig. 1のようにるつぼのふたの穴に接続している。るつぼのふたの上から130 mmは電気炉内であり、130～200 mmのところは断熱材中である。200 mm以上のところは電気炉外であり、排出されたガスが急激に冷やされる。

るつぼより220 mmの排気管内壁に白色の付着物が認められたので、これを採取してXPSにより分析した。Fig. 13に、ワイドスペクトルの測定結果を示す。汚染炭化水素に由来するCと、O、Pb、Brが検出された。

Fig. 14に、るつぼより220 mmの排気管内壁付着物の(a) Pb 4f_{7/2}と(b) Br 3dの光電子スペクトルを示す。なお、同図には、各化合物等の標準試料の実測から求めた束縛エネルギー値の位置を矢印で示している。Br 3dは、電子のスピン軌道相互作用によ

りエネルギー準位が分裂した3d_{5/2}と3d_{3/2}が隣接しているためピークが重なっており、図に矢印で示した束縛エネルギーの値は3d_{5/2}のものである。

Pb 4f_{7/2}の束縛エネルギーの値は、金属や酸化物とは異なり、PbBr₂やPbCO₃など一致した。また、Br 3d_{5/2}の束縛エネルギーの値は、PbBr₂と一致した。PbおよびBrの光電子スペクトルがPbBr₂のもの一致したため、るつぼより220 mmの内壁にはPbBr₂が付着していたものと推定できる。プリント基板には臭素系難燃剤が使用されており、加熱によってHBrが生成し金属と反応して臭化物が生成する^{32,33)}。これにより熔融中にPbBr₂が生成し、揮発してPbがスラグ相から除去されたものと考えられる。

3・6・2 Pbの金属相、スラグ相、気相への分配 プリント基板を3.0 g添加した時に得られたスラグの質量は21.95 g、沈降し凝固した金属は4.65 gであった。金属をHNO₃:H₂O = 1:1の溶液で溶かした主液100 mlの10,000倍希釈溶液および残渣溶解液100 mlの100倍希釈溶液について、ICPでPbの定量を行った。その結果、主液には3.97 g、残渣溶解液には0.08 g、合計すると金属には4.05 gのPbが含まれていることがわかった。

原料粉末のうち、Pbが含まれるのは模擬ガラスのみで、PbO濃度25.1 mass%の模擬ガラス20.0 gには、4.66 gのPbが含まれる。スラグの全質量は21.95 gで、PbO濃度は1.31 mass%であったから、スラグ中のPb質量は0.27 gとなる。原料粉末に含まれ

Table 3 Distribution of Pb into metal product, slag (glass residue), and gas phase during the melting treatment of model glass with 3.0 g PCB.

		Feed	Metal	Residue	Gas
Pb distribution	Mass / g	4.66	4.05	0.27	0.34
	Ratio %		87	6	7

ていた Pb のうち、加熱後に金属相、スラグ相に分配された残りが PbBr_2 として揮発したとすると、その分配は Table 3 のようになる。模擬ガラスに含まれていた Pb のうち 87% は金属相として分離され、6% はガラスに残るが、7% は PbBr_2 として揮発し除去されたものと評価できる。

既報⁷⁾では、ガラスに還元剤だけを加えて溶融し Pb を沈降させ分離したが、この場合には還元剤の C を増やしても、スラグの PbO 濃度は、0.8 mass% 程度までしか低下しなかった。しかし、還元剤とともに CaCl_2 を添加すると、Pb が PbCl_2 として気相に揮発・分配され、スラグ中の Pb 残留量が低下し、さらには、一度還元溶融した後のスラグに CaCl_2 を加え再溶融するとスラグ中の Pb 残留量が 0.03 mass% 以下まで低下した¹⁸⁾。これらの結果と、本研究のデータ（例えばプリント基板添加量 7.0 g の場合にはスラグ中の Pb 残留量が 0.14 mass%, Fig. 6 (a)）を合わせて考えると、プリント基板中の臭素による臭化揮発がスラグからの Pb の除去に寄与しているものと推察される。

4. ま と め

ブラウン管ファンネルガラスの還元溶融処理の過程で生じる溶融鉛をコレクターメタルとして、廃電子機器中のプリント基板に含まれる有価金属を回収する技術を開発することを目指して、模擬鉛ガラスとプリント基板を用いた基礎実験（実験室規模の溶融実験）を行った。C などの還元剤は加えずに、模擬鉛ガラスとプリント基板、減粘剤を混合して 1473 K で溶融し、金属の分配について検討した。その結果、以下のような知見を得た。

- (1) 他に還元剤を加えなくても、プリント基板に含まれる樹脂、Si, Al, Fe が還元剤として働き、ガラス中の PbO が Pb へ還元される。
- (2) プリント基板に含まれる Cu, Ni, Sn は、金属として Pb と一緒に回収される。
- (3) 半導体由来の Si の一部は酸化されずに金属相へ分配され、添加するプリント基板の量が多くなると Fe も酸化されずに金属相へ分配される。
- (4) プリント基板に含まれる Br により、溶融中に PbBr_2 が生成し、揮発することからスラグ中の Pb の除去が促進される。

謝辞 本研究は環境省の研究補助金である環境研究総合推進費(3K-123019)の助成を受けて実施したものである。プリント基板

の燃焼法による分析は北海道立総合研究機構工業試験場 佐々木雄真氏によるものである。記して感謝の意を表します。

References

- 1) 家電製品協会：家電リサイクル 年次報告書 平成 29 年度版（第 17 期），(2018), pp.22-32. [Kaden seihin kyokai: Kaden recycle nenjihoukokusho Heisei29nendoban (2018), pp.22-32.]
- 2) H. Inano, T. Tada, T. Okada and N. Hiroyoshi: Proc. Eco Design 2013, 7th Int. Symp. on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing, (Jeju, Korea, 2013), USB memory.
- 3) M. Yamashita, A. Wannagon, S. Matsumoto, T. Akai, H. Sugita, Y. Imoto, T. Komai and H. Sakanakura: J. Hazard. Mater., **184** (2010) 58-64.
- 4) H. Gao, Y. Yang, Q. Huang and Q. Wang: J. Mater. Cycles Waste Manag., **19** (2017), 241-246.
- 5) nuliferglass archive site: <http://www.nuliferglass.com/archive/> [Accessed: 22th-Mar-2019]
- 6) 林啓一，原田武，西脇道雄，田中史人：鉛と亜鉛，No.226 (2013), 6-12. [K. Hayashi, T. Harada, M. Nishiwaki and F. Tanaka: Lead & zinc, No.226 (2013), 6-12.]
- 7) H. Inano, Y. Hashimoto and K. Kudo: Reports of the Hokkaido Industrial Research Institute, **304** (2005), 71-77 [in Japanese].
- 8) H. Inano: Proc. Eco Design 2009, 6th Int. Symp. on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing, (Sapporo, Japan, 2009), Vol. CD.
- 9) M. Chen, F.-S. Zhang and J. Zhu: J. Hazard. Mater., **161** (2009), 1109-1113.
- 10) H. Inano: M. Matsumoto, Y. Umeda, K. Masui and S. Fukushige (eds.), *Design for innovative value towards a sustainable society*, (Springer, Netherlands, 2012), pp. 896-901.
- 11) T. Okada, H. Inano and N. Hiroyoshi: J. Soc. Info. Display, **20** (2012), 508-516.
- 12) M. Tada, N. Nakamura, N. Uchiyama, Y. Hiramoto and Y. Saito: Tokai Kai 2012-92406.
- 13) J. Lv, H. Yang, Z. Jin, Z. Ma and Y. Song: Waste Manage., **57** (2016), 198-206.
- 14) H. Inano, K. Tomita, T. Tada and N. Hiroyoshi: J. Ceram. Soc. Jpn., **126** (2018), 595-601.
- 15) 中本将嗣，山本高都：実験力学，10 (2010), 301-303. [M. Nakamoto and T. Yamamoto: Journal of JSEM, 301-303.]
- 16) G. Grause, N. Yamamoto, T. Kameda and T. Yoshioka: Int. J. Environ. Soc. Technol., **11** (2014), 959-966.
- 17) A. Erzat and F.-S. Zhang: J. Mater. Cycles Waste Manag., **16** (2014), 623-628.
- 18) H. Inano, T. Tada, T. Okada and N. Hiroyoshi: Ceram. Jpn., **47** (2012) 96-100 [In Japanese].
- 19) R. Sasai, H. Kubo, M. Kamiya and H. Itoh: Environ. Sci. Technol., **42** (2008), 4159-4164.
- 20) A. J. Saterlay, S. J. Wilkins and R. G. Compton: Green Chem., **3** (2001), 149-155.
- 21) H. Miyoshi, D. Chen and T. Akai: Chem. Lett., **33** (2004), 956-957.
- 22) H. Mongi, T. Igura, A. Kida, T. Fujimori: Proc. The 22nd Annual Conference of JSMCWM (2011), Vol. CD, pp. 173-174 [in Japanese].
- 23) H. Inano, K. Tomita, T. Tada and N. Hiroyoshi: In: M. Matsumoto, K. Masui, S. Fukushige and S. Kondoh (Eds.), *Sustainability Through Innovation in Product Life Cycle Design*, (Springer, Singapore, 2017), pp. 525-536.
- 24) H. Inano, K. Tomita, T. Tada and N. Hiroyoshi: Proc. Going Green EcoDesign 2017, (Tainan, Taiwan, 2017), USB memory.
- 25) H. Inano, K. Tomita, T. Tada and N. Hiroyoshi: Proc. MMIJ Fall Meeting (2014), Vol.1, No. 2, [C2-7] [in Japanese].
- 26) H.-L. Le, E. Yamase, H. Okumura and K.N. Ishihara: J. Mater. Cycles Waste Manag., **16** (2014), 298-305.
- 27) T. Yumoto and T. Shiratori: Journal of MMIJ, **125** (2009), 75-80.
- 28) X. Chi, M. Streicher-Porte, M. Y. L. Wang, M. A. Reuter: Waste Manage., **31** (2011), 731-742.
- 29) C. P. Baldé, V.Forti, V.Gray, R.Kuehr, P.Stegmann: The Global E-waste Monitor 2017 Quantities, Flows, and Resources, (United Nations University), pp.38-41. http://collections.unu.edu/eserv/UNU:6341/Global-E-waste_Monitor_2017__electronic_single_pages_.pdf [Accessed: 5th-Jun-2019]
- 30) 稲野浩行：平成 26 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，pp. 36-44, https://www.env.go.jp/policy/kenkyu/suishin/kadai/syuryo_report/h26/pdf/3K123019.pdf [Accessed: 6th-Jun-2019]
- 31) 山根正之他編：ガラス工学ハンドブック，(朝倉書店，東京，1999)，pp. 513-524. [M. Yamane et al.: Garasu kougaku handbook, (Asakura Publishing Co.,Ltd., Tokyo, 1999), pp. 513-524.]
- 32) E. Shibata, M. Grabda and T. Nakamura: J. Jpn. Soc. Waste Manag. Exp., **17** (2006), 361-371 [in Japanese].
- 33) O. Terakado, R. Ohhashi and M. Hirasawa: J. Anal. Appl. Pyrol., **103** (2013) 216-221.