

ブラウン管ガラスカレット等の鉛含有量の分析及び溶出試験について

(1) 調査概要

① 調査内容

ブラウン管ガラスカレットの処理・リサイクル手法について、鉛の含有量分析及び鉛の溶出試験を行い、その環境影響について評価した。

② 調査方法

ブラウン管ガラスカレット及びブラウン管ガラスリサイクル製品について、ブラウン管ガラスの中間処理業者を中心に分析サンプルの調達を行った。分析サンプルとして、ブラウン管へ水平リサイクルされるガラスカレット（パネルガラス・ファンネルガラス）、ブラウン管以外へダウングレードリサイクルされるグラスウール、スラグ（埋戻し材・路盤材・セメント等の原料）をそれぞれ入手した。なお、ガラスカレットは、水平リサイクルされる前のリサイクル原料の状態であり、グラスウール、スラグはダウングレードリサイクルされた後の最終製品である。調達したブラウン管ガラスカレット及びダウングレードリサイクル製品の種類と調達先を表 3-3 に示す。各分析サンプルの概観を図 3-4 に示す。

表 3-3 ブラウン管ガラスカレット及びダウングレードリサイクル製品の種類と調達先

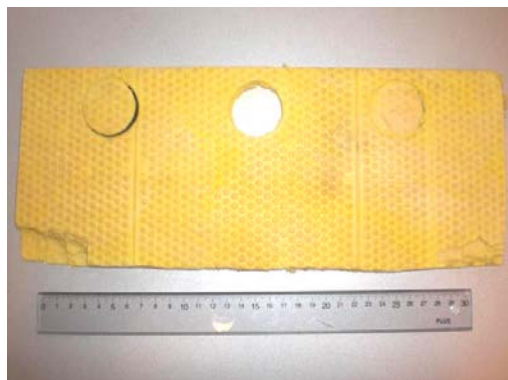
種類	リサイクル原料（ガラスカレット）		リサイクル製品	
	パネルガラス	ファンネルガラス	グラスウール	スラグ
調達先	ガラスリサイクル専門会社			非鉄精錬所



(a) パネルガラス



(b) ファンネルガラス



(c) グラスウール



(d) スラグ

図3-4 ブラウン管ガラスカレット及びダウングレードリサイクル製品の概観

③ 分析方法

環境影響を評価するために、鉛含有量の分析及び鉛の溶出試験を行った。鉛含有量の分析及び溶出試験は、社団法人茨城県公害防止協会に委託して行った。

1) 鉛の含有量分析方法

鉛含有量の分析については、下水汚泥分析方法(下水汚泥資源利用協議会、1996年)に基づき、表3-4に示す要領で分析を行った。図3-5に鉛の含有量分析フローを示す。

表 3-4 鉛の含有量分析の要領

概要	<ul style="list-style-type: none"> 鉛の測定では、試料中のカルシウムや鉄の濃度が高い場合には、これらによる干渉の影響を軽減するため希釈やキレート抽出をして測定する。
前処理	<ul style="list-style-type: none"> 下水汚泥分析方法 6.3(4)テフロンボンベ法、(5)塩酸・硝酸溶出法を行う。 キレート抽出する場合には、下水汚泥分析方法 6.3(2)の塩酸・硝酸分解法を用いる。
塩酸・硝酸分解法	<ul style="list-style-type: none"> 試料 2～5g(乾燥固形物換算)を正確にはかり取ってコニカルビーカーに移し、塩酸 10mL 及び硝酸 10mL を加えて時計皿で覆い、熱板上で緩やかに加熱分解し、激しい反応が終わった後、乾固近くまで分解を続ける。放冷後、再び塩酸 10mL 及び硝酸 10mL を加え、混合物が淡黄褐色となるまで 2～5 回有機物の分解を繰り返した後、放冷する。 次に塩酸(1+1)8.5mL を加えて数分間加熱溶出した後、放冷し、混合物を全量メスフラスコ 100mL に移して標線まで水を加える。この混合物の一部又は全量を乾燥濾紙 5 種 B で濾過して分解液とする。 なお、この前処理方法は、汚泥中(試料)のカドミウム、鉛、ニッケル及び銅を溶媒抽出して、原子吸光法や ICP 発光分光分析法で測定する場合に用いる。

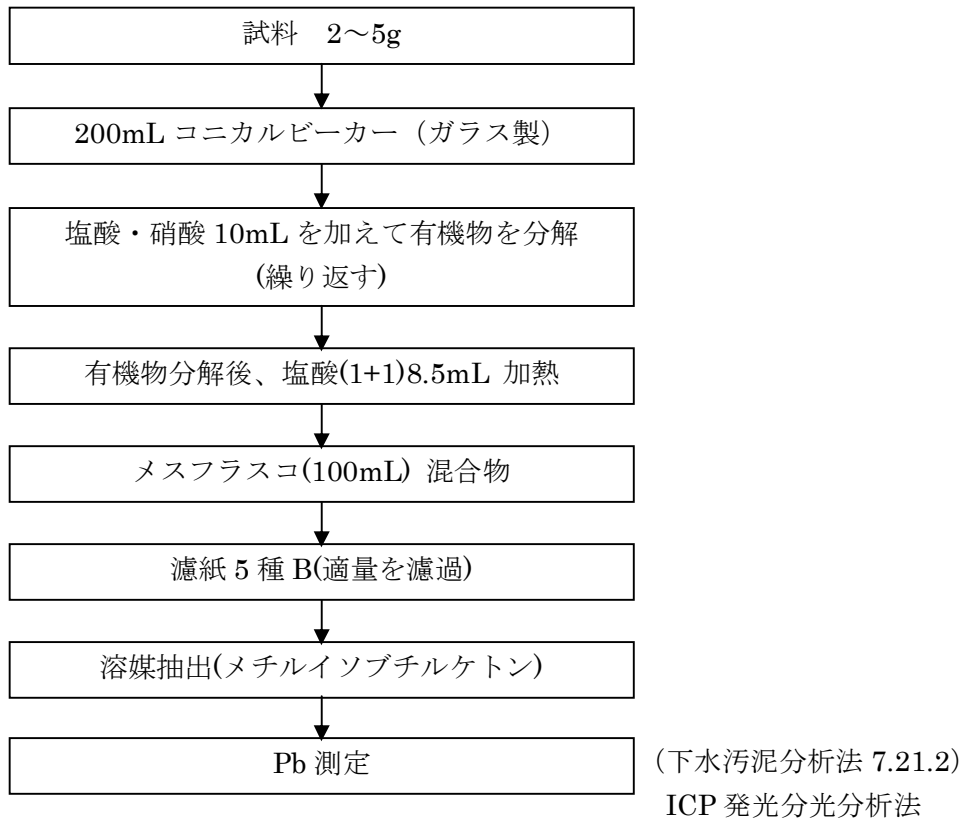


図 3-5 鉛の含有量分析フロー

2) 鉛の溶出試験方法

鉛の溶出試験については、産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法（昭和 48 年環境庁告示第 13 号）の基準に基づき、表 3-5 に示す要領で分析を行った。図 3-6 に鉛の溶出試験フローを示す。

表 3-5 鉛の溶出試験の要領

<p>試料</p>	<ul style="list-style-type: none"> 燃え殻、汚泥及びばいじん以外の産業廃棄物のうち、粒径 5mm 以下のものにあつては有姿のまま採取し、それ以外のものにあつては有姿のまま採取し、JISZ8001 に定める網ふるいを用いて粒径が 0.5mm 以上 5mm 以下となるようにしたものとする。
<p>試料液</p>	<ul style="list-style-type: none"> 埋立処分を行おうとする燃え殻、汚泥、鉱さい、ばいじん又はこれらの産業廃棄物を処分するために処理したものにあつては、試料（単位グラム）と溶媒（純粋に水酸化ナトリウム又は塩酸を加え、水素イオン濃度指数が 5.8 以上 6.3 以下になるようにしたもの）とを重量体積比 10%の割合で混合し、かつ、その混合液が 500mL 以上となるようにしたものとする。
<p>溶出</p>	<ul style="list-style-type: none"> 常温（おおむね摂氏 20 度）常圧（おおむね 1 気圧）で振とう機（あらかじめ振とう回数を毎分 200 回に、振とう幅を 4cm 以上 5cm 以下に調整したもの）を用いて、6 時間連続して振とうする。
<p>件液の作成</p>	<ul style="list-style-type: none"> 溶出の操作を行つて得られた試料液を孔径 1μm のガラスファイバーフィルターペーパー（GFP）を用いてろ過した後の溶液（ろ過が著しく困難な場合は、当該試料液を毎分約 3,000 回転で 20 分間遠心分離した後の上澄み液）から検定に必要な量を正確に計り取つて作成するものとする。

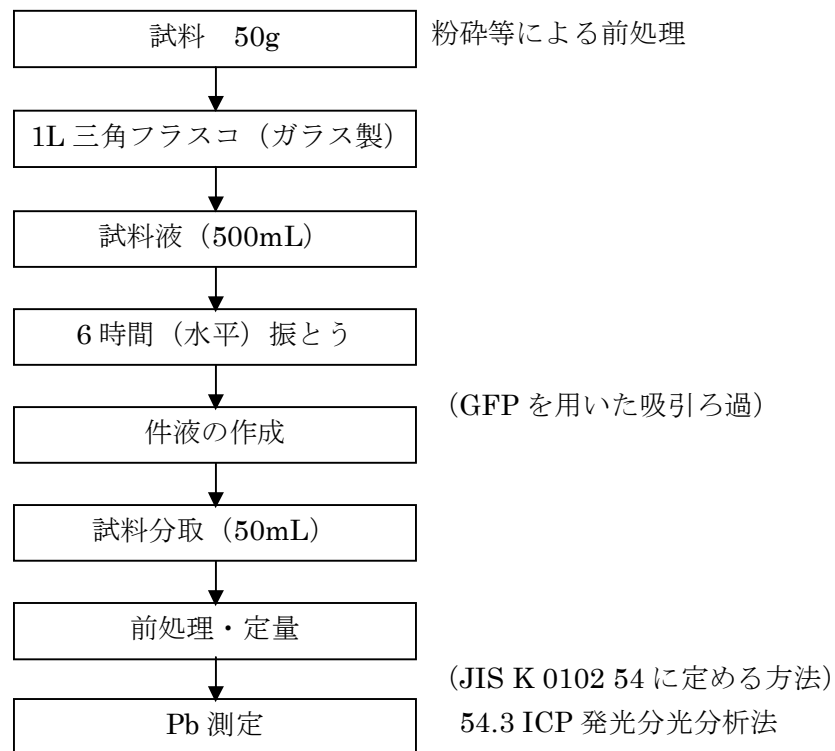


図 3-6 鉛の溶出試験フロー

また、鉛の溶出試験では、ブラウン管ガラスカレットを野ざらしにした場合の降雨による鉛溶出の可能性を確認するため、試料液の水素イオン濃度の条件を変えたものでも試験を行った。試料液の水素イオン濃度の条件は酸性雨 (pH5.6 以下) を想定し、通常行う水素イオン濃度の範囲に更に 2 条件を加え、合計 3 条件にて溶出試験を行った。表 3-6 に鉛溶出試験の試料液の水素イオン濃度を示す。参考として鉛に関する各種基準を以下に整理した。

表 3-6 鉛の溶出試験の試料液の水素イオン濃度

条件	条件① (通常行われている 溶出試験の条件)	条件②	条件③
水素イオン 濃度	pH5.8~6.3	pH5.0~5.6	pH4.5~5.0

<鉛に関する各種基準>

- ・ 廃棄物処理法 : 特別管理産業廃棄物 (鉛さい、特定施設を有する工場又は事業場において生じたばいじん、燃え殻、汚泥では溶出量が 0.3mg/L より大きいもの、鉛さい、廃酸・廃アルカリ、ばいじん、燃え殻、汚泥を処分したものが廃酸・廃アルカリの場合については含有量が 1mg/L より大きいもの)
- ・ バーゼル法 : 特定有害廃棄物等 (鉛又はその化合物を 0.1 重量パーセント以上含むもの、溶出が 0.01mg/L より大きいもの)
- ・ 水道法 : 水道水質基準値 0.01mg/L 以下 (鉛の量について)
- ・ 水質環境基準 : 0.01mg/L 以下
- ・ 地下水環境基準 : 0.01mg/L 以下
- ・ 水質汚濁防止法 : 有害物質、排水基準 0.1mg/L 以下
- ・ 土壤環境基準 : 溶出量 0.01mg/L 以下 (鉛として)
- ・ 土壤汚染対策法 : 指定区域の指定に係る基準、土壤溶出量基準 0.01mg/L 以下、土壤含有量基準 150mg/kg 以下 (鉛及びその化合物として)
- ・ 労働安全衛生法 : 管理濃度 0.05mg/m³

(2) 調査結果

① 鉛含有量分析結果

ブラウン管ガラスカレットおよびリサイクル製品の鉛含有量分析結果を表 3-7 に示す。ファンネルガラスは、他のサンプルと比較して多量の鉛が含まれていることが確認された。次いでスラグ、グラスウール、パネルガラスの順に鉛含有量が多い結果となった。

表 3-7 ブラウン管ガラスカレットおよびリサイクル製品の鉛含有量分析結果

試料名	リサイクル原料 (ガラスカレット)		リサイクル製品	
	パネルガラス	ファンネルガラス	グラスウール	スラグ
鉛含有量 [mg/kg]	14.2	7,220	74.3	366

② 鉛の溶出量試験結果

ブラウン管ガラスカレットおよびリサイクル製品の鉛の溶出試験結果を表3-8に示す。

表3-7の分析結果より、パネルガラス、グラスウール、スラグは鉛を含有していたが、溶出はほとんどないことが確認された。また、水素イオン濃度を低下させても数値が検出されないことから、鉛の溶出は、ほぼ無いものと考えられる。

一方、ファンネルガラスは他のサンプルと比較して溶出量が多く、水素イオン濃度を低く設定するほど溶出量が増える結果となった。

表3-8 ブラウン管ガラスカレットおよびリサイクル製品の鉛の溶出試験結果

試料	リサイクル原料（ガラスカレット）		リサイクル製品	
	パネルガラス [mg/L]	ファンネルガラス [mg/L]	グラスウール [mg/L]	スラグ [mg/L]
条件① pH5.8～6.3	<0.02	6.24	<0.02	<0.02
条件② pH5.0～5.6	<0.02	14.9	<0.02	<0.02
条件③ pH4.5～5.0	<0.02	15.8	<0.02	<0.02

※ 鉛の溶出試験では、検出の限界が0.02 [mg/L]であるため、<0.02 [mg/L]は検出不可能を示している。

③ 基準値との比較

鉛の溶出量については、廃棄物処理法施行令の規定に基づき、環境省令で産業廃棄物の埋立処分に係る判定基準が定められており、その値は0.3[mg/L]となっている。パネルガラス、グラスウール、スラグとも基準値以下になっていることが確認できた。

しかしファンネルガラスについては、溶出量が産業廃棄物の埋立処分に係る判定基準値よりも大幅に高いことが判明し、環境影響の面からそのまま埋立処分すべきでないと考えられる。

(3) 調査結果のまとめ

① ガラスカレットについて

ファンネルガラスについては、鉛の溶出量が埋立処分に係る判定基準値を大きく上回る結果となり、埋立処分を行う場合には配慮が必要と考えられる。しかし、今回は試験用材料として均質化するため、径2mm以下に細かく粉砕しており、ガラスカレットの状態であれば性状的に安定化されることから、溶出量数値は今回の試験結果よりは下がるのが想定される。

また、ファンネルガラスについては、水素イオン濃度を低く設定するほど、溶出量が増えることが確認された。この結果より、酸性の状態になると鉛が溶出しやすいことと

なり、酸性雨の発生が見込まれる地域等においては、別途管理面での検討が必要になる可能性もある。

② グラスウールについて

グラスウールは、断熱材として住環境で使用されることを鑑みると、有害物質に対してマーケットの受容性は相当厳しいことが想定される。断熱性等の機能面についてはJIS規格で基準値が設定されているものの、組成等の品質については基準が設けられていないことから推測すると、有害物質が存在しないことが前提になっていると考えられる。従って、グラスウールへのリサイクルは従来通り、パネルガラスのみとすることが望ましいと考えられる。

③ スラグについて

スラグに関しては現在のところ、JIS規格等でも品質基準値は設けられていないが、日本鉱業協会によると、販売時における安全性を証明するツールとして将来的に何らかの基準設定を検討中とのことであった。また非鉄スラグ中の鉛等不純物は、ケイ酸（ SiO_2 ）に取り込まれて安定化し、極めて外部に溶出しにくい状態になることから、溶出の可能性は限りなく低いと考えられる。なお、一般廃棄物の熔融スラグについては、先行してJIS規格で安全性に係る品質基準が設けられており、含有量が150[mg/kg]以下、溶出量が0.01[mg/L]となっている。

53 電子機器用ガラス廃棄時における有害元素の長期浸出評価

経済産業省

(委託先) 独立行政法人産業技術総合研究所

環境化学技術研究部門高機能ガラスグループ

赤井 智子

山下 勝

地圏資源環境研究部門地圏環境リスク研究グループ

駒井 武

川辺 能成

地圏環境評価研究グループ

杉田 創

井本 由香利

環境省

(委託先) 独立行政法人国立環境研究所

循環型社会・廃棄物研究センター物質管理研究室

肴倉 宏史

研究期間 平成20年度～22年度

平成20年度当初予算額 12,541千円

Assessment of long-term leaching of harmful elements from glasses in electronic equipment

(FY2008～2010)

Tomoko Akai and Masaru Yamashita

Advanced Glass Group, Research Institute for innovation in Sustainable Chemistry

Takeshi Komai and Yoshinari Kawabe

Geo-Environmental Risk Research Group, Institute for Geo-Resources and Environment

Hajime Sugita and Yukari Imoto

Geo-analysis Research Group, Institute for Geo-Resources and Environment

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Ministry of Economy, Trade and Industry

Hirofumi Sakanakura

Material and substance management section, Research Center for Material Cycles and Waste Management

National Institute for Environmental Studies

Ministry of the Environment

Waste cathode ray tube (CRT) glass, which contains hazardous material such as Pb, is a typical form of E-waste and is currently recycled to produce new CRT glass. However, since demand for CRTs is decreasing due to their replacement by flat-panel displays, used CRT glass will have to be managed differently in the near future. A potential solution is landfill to lay down a future Pb resource. Our research goal is to elucidate the chemical stability and the long-term impact of waste CRT glass when disposed of by landfill.

For this purpose, the amount of leaching from CRT glass was measured and the time- and pH-dependence were examined to estimate the longer term leaching behavior. The leaching mechanism was also investigated to ensure the validity of the estimate. In acid solution, the amount leached showed $t^{1/2}$ dependence, that is, diffusion-controlled dependence. In water or alkaline solution at pH 11, the amount leached showed less time dependence and observation using a static method indicated the deposition of many particles on the surface. The amount of Pb leached was less than that of other components. The deposited particles formed a protective layer which prevented the dissolution of the glass. The diffusion of toxic elements such as Pb in the field needs to be estimated. The effect of CRT glass pretreatments such as ultrasonic cleaning and particle size reduction on the results of leaching tests carried out under shaking conditions were examined, with alcohol chosen as the cleaning liquid. As leaching was found to increase under acidic conditions or under alkaline conditions of above pH 12, the amount of Pb dissolved from CRT glass is likely to increase in the presence of acid soil or cement. Sb dissolved into liquid phase more readily than other components of CRT glass, indicating the possibility that Sb in CRT glass may cause widespread pollution by spreading along a flowing waterway. The validity of the Japanese leaching test known as JLT-13 was also investigated by applying it to CRT panel, funnel and frit-mix glass. It was found that the kind of filter used and its pore size greatly affected the amount of Pb detected. This indicates the need to thoroughly investigate the hazard of microparticles in the environment as well as the risk from dissolved fractions.

1. 序

近年、E-WASTE（電子機器廃棄物）からの有害物質の環境中への拡散が大きな環境問題としてとりあげられている。ガラスの E-WASTE の代表例として、有害元素である鉛が大量に含まれているブラウン管 TV 用ガラスが挙げられる。現在は、ブラウン管ガラスはガラスカレット（ガラス原料）

として、タイ・中国などのブラウン管 TV の生産拠点をもつアジア諸国へガラス原料として輸出され再利用されている。しかし、全世界的に薄型 TV への切り替えが進みガラスカレットの使用量が減少している中で、日本国内で余剰の鉛ガラスカレットが生じ、国内処分を行う状況が生じる状況が生じつつある。そのため鉛を含むガラスの廃棄処分

方法を重点的に検討する必要がある。

大量に有害元素を含んだ化学的に安定なガラスをどのように扱うかについての考え方は定まっていない。そのため、大量に有害元素が含まれているという理由で廃棄時に鉛金属並みの過剰な扱いが要求されて必要以上にコストが増大する経済リスクがある一方で、不適切な条件で環境中に長期におかれることで、排出基準以上の有害元素が浸出する環境リスクもある。そのため、鉛のガラスからの浸出・拡散のリスク評価が必要である。

通常、固形廃棄物を対象とした浸出量の評価に使用される耐水性試験方法として環境庁告示13号試験、土壌溶出試験があるが、これらの試験は短期的に中性域の pH での浸出を評価するものであり、ガラスが長期的に様々な環境におかれた場合を想定していない。その他、ガラスからの浸出試験としてクリスタルガラスからなどの食器からの鉛浸出試験（米国 EPA）もあるが、これも短期的な使用条件によるものである。ガラスの長期耐水性の研究としては高レベル放射性ガラス固化体が水に触れた場合を想定したものが多く行われてきており、標準評価法（MCC法）もあるが、ガラス組成や想定条件が異なるため、これをそのまま適用することは問題がある。

本研究開発においては、一般廃棄物処理場、産業廃棄物処分場、再利用を想定した土壌環境、建材等の暴露環境中のいくつかの条件において、ガラスからの浸出加速模擬試験を行い、その基礎データから長期耐水性を評価する方法を開発する。また、その試験結果をもとに環境中への拡散モデルを構築し、一般環境中への拡散量を定量的に把握する。さらに、暴露・リスク評価手法により、有害元素を含むガラス、特にブラウン管等の鉛ガラスの適切な処分方法についての指針を設定する。このような研究開発を通じて、電子機器等に使用するガラス材料の規格化のための基礎データを提

供するとともに、廃棄・再利用におけるガラスからの有害元素の浸出特性の試験法および長期環境安全性の評価に必要な技術的な提言を行うことを目標とする。

2. 研究方法

2-1 長期暴露条件下でのガラスからの浸出量の評価

ブラウン管ガラスからの有害元素の長期暴露条件下での浸出量の予測に資することを目的とし、浸出量と時間とのデータを採取する。ガラスからの浸出は拡散律速が成り立つ場合と成り立たない場合があり、時間に対して拡散律速が成り立つ範囲を見極める。拡散律速の成り立つ範囲においては、その実験データをフィットして得られたパラメータを利用することで、実条件の pH、温度における拡散量を見積もる。浸出液の pH が高い条件での浸出など、ガラス構造が破壊されて拡散律速が成り立たなくなる場合は、2-2のデータから浸出のタイプを決定し、加速試験データが低温でどのような挙動をするか推定し、実環境での浸出の範囲を予測する。また水蒸気暴露によって水和層がガラス表面に生成した状況で加速浸出試験を行い、浸出タイプを決定する。これらの結果を解析し、10年後、20年後に空气中に暴露された後、水にふれたケースの浸出量を推測する。

本年度はブラウン管用ガラスとして、ファンネルガラス（PbO 24mass%）の水への浸出の pH 依存性及び時間依存性を評価した。評価法として、原子力分野での放射性廃棄物ガラス耐水性評価に用いられている MCC-1 試験に準拠した試験を行った。はじめに試料表面処理の妥当性を評価するために、実環境下で想定される破断面と試験用の研磨面との差異を、研磨法の違いによる溶出挙動の差及び破断面と研磨面の光電子分光法による深さ方向元素分布の分析によって調べた。3000 番研

磨剤を用いた研磨面では元素分布に差が無く溶出量も安定しており、以後の試験に全面研磨した試料を用いた。浸出試験は pH3、7、11 の試験液を用い 90℃で 1～13 週間行った。

2-2 ガラスからの有害元素の浸出メカニズムの把握

2-1 で行う試験後のガラス表面の表面腐食層の観察を行い、浸出、腐食のメカニズムを解明する。ガラスからの腐食のメカニズムとしては崩壊していくタイプ、浸出するタイプ、表面沈着層により浸出が抑制されるタイプなど代表的な分類が Hench らによってされており、そのどのメカニズムが支配的かを検討する。それによって、有害元素の浸出メカニズムの推定を確度の高いものとする。また、ガラスの基礎特性、表面構造および腐食等と環境条件の定量的な関係について速度論的な取り扱いを含めた解析を行い、浸出量の評価を行う。

本年度は浸出試験後の表面観察として SEM(走査電子顕微鏡)観察、顕微ラマン分光、元素分析等を行った。これらと 2-1 の結果を合わせて浸出メカニズムを推定した。

2-3 土壌環境における浸出特性および拡散特性の評価

わが国の代表的な土壌を使用して、ガラス試料を含む廃棄物・再利用物からの浸出および拡散について実験的な検討を行う。2-1 で実施した長期浸出評価の結果に基づいて、実環境条件に近い土壌および埋め立て処分環境を設定し、振とう器および恒温槽を用いて各種のガラス試料からの浸出特性および土壌構成物との相互作用を調べる。また、産業技術総合研究所で独自に開発した地圏環境評価システムを活用して、土壌への吸着、間隙水への浸出、粉じんの排出、植物への移行等の

環境挙動を解析し、拡散特性およびリスク低減の方策を検討する。

本年度は、(a) 溶出試験を行なう際の前処理洗浄時のガラス溶出の有無、(b) 前処理洗浄による試料粒子に付着した微粉除去の影響、(c) 前処理洗浄液の種類の違いによる溶出量の差異について、ファンネルガラスを粉碎した試料を用いて調べ、この結果を元に前処理を行ったファンネルガラス粉末について振とう試験を行った。pH を変えた数種の試験液を用い、振とう後の試験液中の各元素濃度を ICP-MS、ICP-AES、イオンクロマトグラフィで分析した。

2-4 廃棄物としての長期環境安全性の評価

電子機器等に起因する有害元素の浸出に関して、長期環境安全性を評価するための試験法について検討する。2-1 および 2-3 の浸出特性の試験結果に基づいて、廃棄および再利用のプロセスにおける電子機器からの有害元素の浸出特性に関する試験法および長期環境安全性の評価に必要な解析を実施し、試験法および試験条件等の規格化に向けた技術的な提案を行うことを目的とする。

本年度は産業廃棄物の管理型処分場への受け入れ可否を判定するために行われる「昭和 48 年環境庁告示第 13 号溶出試験」(環告 13 号) を CRT ガラス試料に適用した。その際、環境中での挙動は有害物質の形態(溶存態か、粒子態か)に大きく依存することから、孔径や孔の形状の異なる 4 種類のろ紙を用いて試験液中の各元素濃度を比較した。

3. 研究結果および考察

3-1 長期暴露条件下でのガラスからの浸出量の評価

図 1、2 に示すように pH3 の酸性では浸出による重量減少及び各元素の浸出量は時間の平方根に

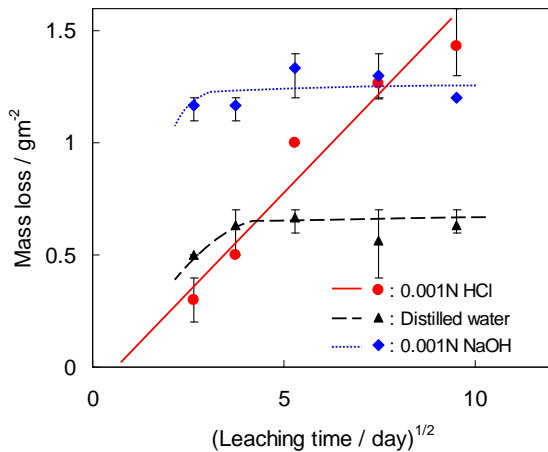


図1 酸性、中性、アルカリ性の浸出試験での重量減少量の時間依存性

依存しており、拡散律速であることが示唆された。Pb、Ca は他の元素よりも高い浸出率であった。pH11 のアルカリ性では 1 週間の浸出試験で pH3 での試験 8 週間に相当する重量減少を示したが、2 週間目以降重量減少量はあまり増加せず、浸出が抑制されていることが明らかになった。浸出元素として図3に示すように Ca、Si は浸出率が高いが Pb はやや低く、Mg はほとんど溶出しなかった。pH7 の中性条件でも pH11 の場合と浸出挙動は類似しており、重量減少量は pH11 の場合の半分以下であったが浸出試験初期に大きく減少した後は重量減少速度が大きく低下した。これらの結果から、pH の違いによって浸出挙動が異なり、中性及

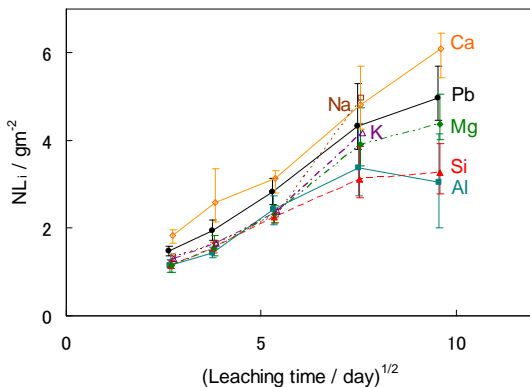


図2 酸性溶液中での各元素の規格化浸出率の時間依存性

びアルカリ性では長期予測のために浸出メカニズムをより詳細に検討する必要があることが明らかになった。

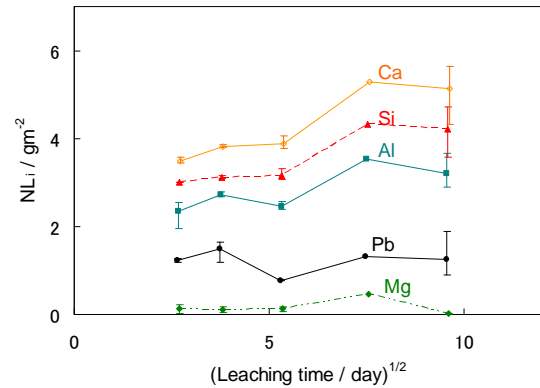


図3 アルカリ性溶液中での各元素の規格化浸出率の時間依存性

3-2 ガラスからの有害元素の浸出メカニズムの把握

90°CpH3 での浸出試験では、SEM では図4 a のように表面がそのまま溶解していく様子が観察され顕微ラマン分光法でシリカ骨格の変化が少ないことが示され、上記時間依存性と併せると、ガラス表面でのイオン交換反応に続いて律速であるイオンの拡散が起こった後に変質した表面が溶解していくというモデルが考えられた。一方 pH7、11 では浸出試験後の表面に図4 b のように付着物がみられ、顕微ラマン分光法によって付着物が結晶性であることが示された。また pH11 では浸出時

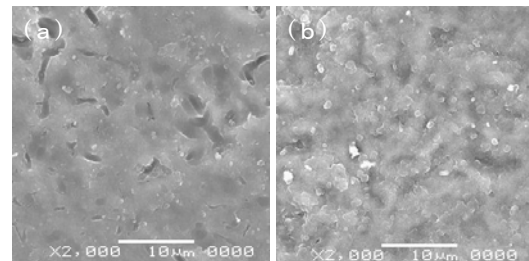


図4 a : pH3 酸性溶液 91 日浸出試験後の表面、b : pH11 アルカリ性溶液 56 日浸出試験後の表面の SEM 画像

間とともに表面シリカ骨格が切断されていることが示され、上記時間依存性と併せて考えると、Si-O結合の切断及びガラス成分の浸出が起こった後に表面に不溶性化合物が析出し、これが保護層となって溶出速度が大きく低下するというモデルが考えられ、保護層の安定性が長期予測を行う上で重要であることが明らかになった。

3-3 土壤環境における浸出特性および拡散特性の評価

CRT ガラスの前処理洗浄（洗浄液はイオン交換水）時に回収した洗浄液中の溶存成分を分析した結果、粒径の大きさに関わらず CRT ガラスから洗浄液への溶出が確認された。粒径 125 μm 以下の鉛ガラス試料からの溶出量は、Pb、Al、Mg、Ca、Sr については、1~2mm での溶出量の 3.4~4.0 倍高く、Si、Sb については、さらに高い溶出量比（7.1~31.6 倍）となった。この結果から、土壤環境下において CRT ガラスが雨水・地下水等に接触した場合、有害物質である Sb が他の成分と比較して溶出しやすく、水の移動に沿って汚染範囲を広げる可能性が高いと考えられる。特に、粒径が小さいほど総表面積が大きくなるので、溶出速度が高くなることに留意する必要がある。また、続く溶出試験の結果から、粒径及び洗浄方法の差異に関わらず、Pb 溶出量は pH13 > pH1 > pH6 の順であることを明らかにした。つまり、酸性土壌あるいは埋立資材であるセメント存在下では、CRT ガラスからの Pb 溶出量が増加することが予想される。また、イオン交換水を用いた前処理洗浄では CRT ガラスから洗浄液への溶出が確認されたことから、溶出試験のための洗浄液としては水よりもアルコールが望ましいと考えられるが、粉碎程度を粒径 1mm 以上に止めた場合は、いずれの洗浄液を使用しても溶出試験結果に大きな差異はないことが明らかになった。特に、CRT ガラス粉碎処理時の粉

砕機からの混入物および微粉の生成を抑制させるためにも、粉碎程度は粒径 1mm 以上に止めることが望ましいと思われる。また、Pb 溶出量のレンジは、pH1~pH13 の範囲で固液比が 1 g : 50 ml の場合、数十 ppm を想定すれば十分であることもわかった。

3-4 廃棄物としての長期環境安全性の評価

図 5 に示すように、検液中の Pb 濃度は、環告 13 号に規定される 1.0 μm ガラス繊維ろ紙（1.0 GF）の場合がもっとも高濃度で、フリット混合試料（Frit-mix）およびファンネル試料（Funne）でそれぞれ 2.5±0.2 および 0.83±0.04 mg/L（平均±標準偏差、検体数 3）であった。これよりも孔径の小さい 0.3 μm ガラス繊維ろ紙やフィルター孔の形状・素材が異なる他のろ紙は、それぞれ 0.20~0.31 mg/L および 0.10~0.19 mg/L であった。図 6 に示すように、SEM 観察等により微細粒子のろ紙通過が示唆されたことから、長期評価に際しては微細粒子挙動に注目する必要があることが明らかとなった。

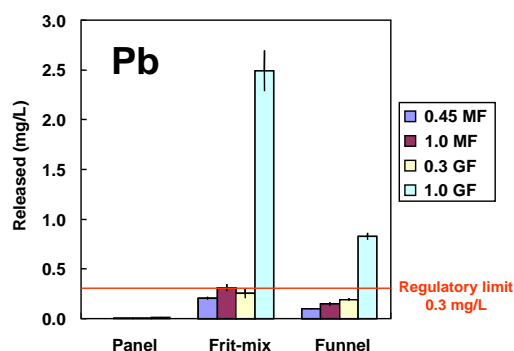


図 5 環告 13 号溶出試験試験結果

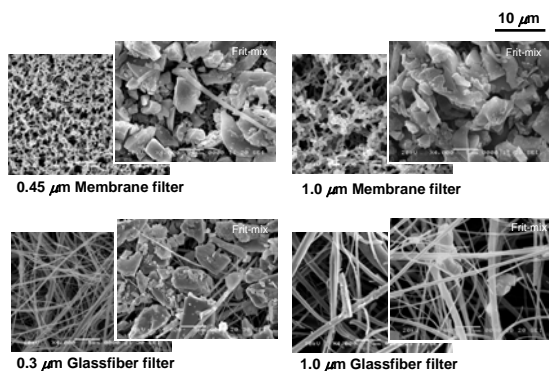


図 6 4 種類のろ紙とろ紙上の試料の SEM 画像

4. まとめ

CRT ファンネルガラスの浸出挙動として、酸性条件下では浸出量は時間の平方根に比例し、イオン交換及び拡散が支配的であるモデルを得た。中性及びアルカリ性条件下では浸出初期に溶出が起こった後に表面に保護層が生成し浸出速度が低下するモデルを得た。このため浸出量はガラス表面状態に大きく依存する。したがって規定されている廃棄物溶出試験を行った際には、浸出がどの段階であるか把握することが長期浸出性を評価する上で重要となる。

振とう試験に用いる試料としては、前処理洗浄液として水、アルコールの差異はあまりないこと、粒径 1mm 以上のものを用いるのが望ましいことが明らかになった。種々の pH で振とう試験を行った結果、Pb 溶出量は pH13 > pH1 > pH6 の順であることが明らかになった。

環境庁告示 13 号の試験では、規定されている 1.0 μm ガラス繊維ろ紙では微細粒子のろ紙通過が示唆され、微細粒子の拡散挙動を注目する必要があることが明らかになった。この点を明らかにすることで、実際のリスクを考慮したより適切な試験条件の設定につながるものと期待される。

5. 研究発表

1) Hirofumi Sakanakura, Masaru Yamashita,

Tomoko Akai, Hajime Sugita, Yukari Imoto, Takeshi Komai, The Fifth NIES Workshop on E-waste, Kyoto, 2008.11.

2) 井本由香利、杉田 創、山下勝、肴倉宏史、駒井 武、赤井智子, 資源素材学会平成 21 年春季大会, 習志野, 2009.3

3) 山下 勝、Anucha Wannagon、赤井智子、杉田 創、井本由香利、駒井 武、肴倉宏史, 日本セラミックス協会 2009 年年会, 野田, 2009.3

2009年9月22日

財団法人 家電製品協会
精製CRTガラスワーキング

CRT ガラスカレットの溶出試験分析結果報告の件

表題の件、ファンネルガラスカレットの分析評価が確認できましたので、下記の通り、報告いたします。

- 記 -

各再商品化工場のCRTガラスの破碎洗浄の工程に適合させたもので、作業の手間を削減と、回収実態に合わせた溶出状況を把握する。

1. 評価サンプル

破碎洗浄ガラス(通常処理):現状の処理状態

- 破碎機で破碎後、ドラムシェーカにて洗浄済 (約1H)



細かいパウダー上の微粉が多く存在。

機械破碎未洗浄ガラス : 破碎機にて破碎のみ実施

- 現有設備で洗浄機の敷居を撤去した場合に最も近い状態。



手で破碎したものに比べて小片が多く存在。

手割りガラス : 作業者がハンマーなどを用い手で破砕
 - 破砕片は大きくなるが、工程変更などから安全上の問題もあり。



1mm以上2mm未満 : 溶出試験の6I項に準拠



2. 試験方法

JIS K 0058-1 スラグ類の溶出試験方法 - 第1部: 溶出量試験方法に準ず

1項 ~ について、利用有姿試験を実施した。(攪拌)

1項 については、粗砕試料による試験も、あわせて行った。(振とう)

<参考> JIS K 0058-1 と環境省告示 13号の差異

	試料サイズ	溶出方法	時間	溶媒	PH
環境省告示 13号	0.5mm ~ 5mm	振とう	6時間	10倍量	5.8 ~ 6.3
JIS K0058-1	2mm 以下	攪拌 & 振とう	6時間	10倍量	5.8 ~ 6.3

尚、JIS K 0058-1 の粗砕試料による方式は、振とう: 幅4 ~ 5cm で 200 回/分の水平振とうと同仕様。試料の量も 13号の 20 ~ 100gr に対して、50gr 以上とほぼ合致。

3. 溶出結果

番号	サンプルの状況	鉛の溶出量(mg/l)
1	破碎洗浄ガラス(通常処理)	0.086
2	機械破碎未洗浄ガラス	0.019
3	手割りガラス	0.021
4 - 1	1mm 以上 2mm 未満のガラス片	0.110
4 - 2	1mm 以上 2mm 未満のガラス片	0.240

注) 1. 番号1, 2, 3, ひょうご環境創造協会の第75096号、の報告に基づき、番号4 - 2は第75315号、番号4 - 1は第75499号の報告に基づく。

2. 4 - 1は「利用有姿試験」による溶出量であり、4 - 2は、「粗碎試料による試験」による溶出結果である。

4. 結果に対する考察

今回の溶出試験では、全ての条件で、特別管理廃棄物の鉛の基準数値を下回っている。(基準以下)

破碎の処理状態により、溶出量に差がある。特に、ガラス片(パウダーを除く)の大きさが細かいものの方が、溶出量が大きいと考えられる。(サンプル)
パウダーの混入量の多いもののほうが、鉛の溶出量が大きい。(サンプル)
「粗碎試料による試験」による溶出量は、「利用有姿試験」による溶出量に対して、約 2.2 倍程度増加する。但し、バラツキや偏差などについては、N 増し評価を実施し、評価する必要がある。

- 以上 -