

## 国内で埋立処分する場合の適切な技術的措置に係る検討について

### (1) 技術的措置として考えられるオプションの抽出

ブラウン管ガラスカレットを国内で埋立処分する場合の適切な技術的措置の検討を行った。具体的には、ブラウン管ガラスカレットからの鉛の溶出に関する既往試験結果の整理を行い、技術的措置として考えられるオプションを検討した。

#### (既往試験結果の整理)

ブラウン管ガラスカレットからの鉛の溶出試験について家電製品協会、経済産業省、環境省の試験結果を整理した。そのうち、産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に基づく試験（以下、「環境省告示 13 号試験」という。）を行ったものについては、参考として金属等を含む産業廃棄物の埋立処分に係る判定基準（0.3mg/L）（以下「埋立判定基準」という。）との比較を行った。試験結果は参考資料 5 に示すこととし、以下に概要を整理した。

#### ①家電製品協会による試験結果

財団法人家電製品協会では、JIS K0058-1「スラグ類の溶出試験方法－第一部：溶出量試験方法」に準ずる方法で溶出試験を行った。試験結果から、以下の事項がまとめられている。

- ・全ての条件で埋立判定基準を下回った。
- ・破砕状態により溶出量に差がある。ガラス片（パウダー除く）の大きさが細かいほど溶出量が大きい。
- ・パウダー混入量の多いものの方が鉛の溶出量が大きい。
- ・「粗砕試料による試験」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。ただし、ばらつきや偏差を考慮する必要がある。

#### ②産業技術総合研究所及び国立環境研究所による試験結果

環境省が独立行政法人産業技術総合研究所（代表）に委託して、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方法について検討したものである。この枠組みの中で、分担研究者である独立行政法人国立環境研究所が、CRT ガラス試料に対して、環境省告示 13 号試験の方法で試験を行った。試験結果から、微細粒子は 1.0  $\mu$  m ガラス繊維ろ紙を通過することが示唆され、拡散挙動を注目する必要があることが分かった。

#### ③環境省による試験結果

環境省の試験では、環境省告示 13 号試験の方法でパネルガラス、ファ

ンネルガラスからの溶出量の測定を行った。これによれば、パネルガラスについては、検出限界以下であったが、ファンネルガラスについては、埋立判定基準を大きく上回る結果となった。また、実験条件から、pHを低く設定するほど溶出量が増加することが分かった。

#### (技術的措置として考えられるオプション)

既往試験結果より、ブラウン管ガラスカレットのうち、鉛が含有されているファンネルガラスをそのまま埋立処分した場合、鉛の溶出量が埋立判定基準を上回る可能性が示唆された。また、埋立処分する際のサイズや pH 等の周辺環境によって溶出量が増加することが分かった。以上を踏まえ、埋立処分時の鉛の溶出に着目し、技術的措置として考えられるオプションとして、①前処理により溶出量を抑えて埋立処分、②埋立方法により溶出量を抑えて埋立処分、を検討した。

#### ①前処理により溶出量を抑えて埋立処分

ブラウン管ガラスに一定の前処理を行うことで、溶出量を抑えることを狙うオプション。前処理方法としては以下の手法が想定できる。

##### 1) コンクリート固化

水硬性セメントと練り合わせて固形化する手法が一般的であり、有害廃棄物の最終処分にあたって行われる代表的な無害化法の1つ。

##### 2) 薬剤による不溶化処理

不溶化剤の添加等の処理により、ブラウン管ガラスに含有される鉛を難溶性の塩や不溶性のキレート錯体として固定化し、不溶化する方法。

#### ②埋立方法により溶出量を抑えて埋立処分

ブラウン管ガラスを埋立処分する際の形状や方法を規定することで、溶出量を抑えることを狙うオプション。既往試験結果によれば、粒度が高い（粉末状に近い）ものほど溶出試験における溶出量が増加する傾向が見られることから、破碎・粉砕をある程度抑えた粗い状態で埋立することで溶出量を下げることが考えられるが、埋立処分時及び処分場内でのブラウン管ガラスの挙動（粉砕、微粒子化等）を考慮する必要がある。

## (2) 技術的措置として考えられるオプションの検証

上述の検討結果を踏まえ、技術的措置として考えられるオプションの検証を行った。具体的には、既往調査結果が存在するものは、同結果に基づく検証を行い、既往調査結果のみでは結果の解釈が難しい場合については、本検討会にて新たに溶出試験を実施し、結果の考察を行った。

### ①前処理により溶出量を抑えて埋立処分

#### 1) コンクリート固化

コンクリート固化については、国立環境研究所の既往調査結果に基づき検証を行うこととする。

国立環境研究所の試験では、環境省告示13号試験でファンネルガラス、パネルガラス及びファンネルガラスのコンクリート固化物の溶出量の測定を行った。これによれば、固化物が物理的に崩壊しなければ、ファンネルガラス単独と比較した場合、水との接触による鉛の溶解は1/100程度に少なくなることが期待されるとの結果が示されている。ただし、調査結果の考察として、遊離アルカリによる固化体の内部崩壊が起こった場合には長期にわたる固化体強度について保証が無いことや、固化体の亀裂から水が浸透した場合には鉛の溶出促進が想定されることが指摘されている。

表1 モルタル固化物の振とう溶出試験と攪拌溶出試験

ガラス試料の種類		試料粒径	溶媒	溶出方法	ろ紙	Pb
						mg/L
カレットモルタル粉砕物	洗浄済み	0.5-5mm	純水	振とう	GFF1.0	9.2
				攪拌	GFF1.0	5.2
	未洗浄	0.5-5mm	純水	振とう	GFF1.0	7.5
				攪拌	GFF1.0	4.4
カレットモルタル固化体	洗浄済み	50mmφ 100mmH	純水	繰り返し攪拌1回	GFF1.0	0.057
				繰り返し攪拌3回	GFF1.0	0.085
	未洗浄	50mmφ 100mmH	純水	繰り返し攪拌1回	GFF1.0	0.040
				繰り返し攪拌3回	GFF1.0	0.066

出典：国立環境研究所：ブラウン管ガラス溶出試験について

#### 2) 薬剤による不溶化処理

不溶化処理は、大きく、有機系と無機系の技術に分けることができる。

- ・有機系については、キレート剤そのものが人工合成した薬剤であり、自然界における微生物による分解が困難と考え、ヨーロッパでは将来の自然環境への影響問題を懸念して、その使用を規制している<sup>1</sup>。

<sup>1</sup> 株式会社環境開発、燃え殻の除熱処理工程における重金属類の不溶化処理方法、特開2010-46593(P2010-46593A)

また有機系であるジチオカルバミン酸塩系のキレート剤は、pH 変動の要因となりうる硫黄分を含んでおり、現時点で pH 変動につながる懸念を払拭できないため、今回、技術的措置として考えられるオプションの検証対象外とした。

- ・無機系については、リン酸化処理、炭酸化処理が想定できる。炭酸化処理は、鉛の不溶化が技術的には可能である。しかしながら、ラボベースでの検討段階であり、ブラウン管ガラスへの適用については、実プロセスでの処理可能性が現状では不透明であることから、今回、技術的措置として考えられるオプションの検証対象からは除外した。以上より、リン酸化処理を技術的措置として考えられるオプションとして検証を行うこととした。

リン酸化処理については、実プロセスでの処理可能性を念頭に、既に市販されている薬剤として、栗田工業株式会社のスラグナイトの不溶化効果の検証を行うこととした。検証は、同社が実施した既往調査結果と検討会事務局が実施した調査結果に基づき行った。検証の観点は以下のとおりである。

#### < 検証の観点 >

- ・様々な条件下におけるスラグナイト添加による不溶化効果
  - － 試料粒径による溶出量
  - － 酸性、中性、アルカリ性における溶出量（pH 依存性の確認）
  - － 長期安定性の確認
- ・一般的なリン酸化処理（リン酸水素ナトリウム添加）と栗田工業株式会社の不溶化剤（スラグナイト）の溶出量の差

#### < 試料 >

試料は、実プロセスでの処理可能性を念頭に、家電リサイクルプラントにて現状の破碎処理が行われた未洗浄カレット<sup>2</sup>とした。

#### < 試験方法 >

家電リサイクルプラントにて現状の破碎処理が行われた未洗浄カレット（<100mm）を使用し、①未処理のまま、②リン酸水素ナトリウムを添加、③スラグナイトを添加、の3つの試料において、以下の試験を実施した。

- ・ pH 依存性を確認するため、酸性、中性、アルカリ性の3条件で試験実施。

---

<sup>2</sup> 試料とするブラウン管ガラスは家電リサイクル法に基づく再商品化を実施している家電リサイクルプラントから提供を受けた。

- ・長期安定性を確認するため、液固比 (L/S) 10、100 の 2 条件で試験実施 (液固比 10 は環境省告示 13 号試験の条件、液固比 100 は溶出時間数百年程度の長期試験に相当する条件)。
- ・カレット粒径による不溶化剤の効果への影響を確認するため、スラグナイト添加の試験について、粒径 < 150mm、< 100mm、20-50mm、10-20mm、5-10mm、< 5mm の 6 種類のカレットで実施。溶出試験は、環境省告示 13 号の試験方法又は同方法に準じて実施した。

#### <試験結果>

##### ■一般リン酸化処理

- ・リン酸水素ナトリウムによる処理の結果、すべてのサンプルで埋立判定基準の 0.3mg/L を超過し、未処理のファンネルガラスカレットよりも溶出量は概ね高くなっている。
- ・pH の変動による影響については、酸性、アルカリ性で溶出量が増加し、特にアルカリ性では顕著。
- ・長期安定性については、液固比 100 の場合、液固比 10 よりも溶出量は低い。

##### ■スラグナイト処理

- ・スラグナイトによる処理の結果、全体的に鉛の溶出量が低減され、中性、液固比 10 の条件では、一部を除いて検出下限値以下 (< 0.05mg/L) が得られた。
- ・カレットの粒径の変化による影響については、粒径 50mm 以下のサンプルでは全て検出下限値以下 (< 0.05mg/L) となったが、粒径が < 100mm のサンプルでは 0.3mg/L を超過した。
- ・pH の変動による影響については、酸性では中性とほぼ同程度の溶出量に抑えられており、アルカリ性では溶出量が増加するものの、未処理のカレットよりも溶出量が低減されている。
- ・長期安定性については、液固比 100 の場合、液固比 10 よりも溶出量は低い。

表2 溶出試験結果（不溶化処理）

試料	試料粒径 (mm)	溶媒	液固比	サンプル NO	溶出液の水素イオン濃度 (溶出液温度℃)	鉛 (単位 : mg/L)		
1. ファンネルガラスカレット	< 100	酸性	10	1	7.7 (19.5℃)	2.0		
				2	8.4 (19.4℃)	2.6		
				3	7.7 (19.4℃)	2.4		
			100	1	5.4 (19.4℃)	2.3		
				2	5.6 (19.3℃)	2.4		
				3	5.5 (19.5℃)	2.0		
		中性	10	1	8.2 (19.1℃)	2.1		
				2	8.6 (19.2℃)	1.9		
				3	8.7 (19.3℃)	1.8		
			100	1	7.0 (19.5℃)	0.29		
				2	6.9 (19.4℃)	0.22		
				3	6.8 (19.5℃)	0.32		
		アルカリ性	10	1	12.0 (19.4℃)	20		
				2	12.0 (19.4℃)	17		
				3	12.1 (19.4℃)	17		
			100	1	12.1 (19.1℃)	5.5		
				2	12.0 (19.3℃)	6.0		
				3	12.0 (19.4℃)	4.2		
1. 1 一般リン酸化処理	< 100	酸性	10	1	8.9 (19.3℃)	5.3		
				2	9.1 (19.1℃)	4.9		
				3	8.9 (18.8℃)	4.4		
			100	1	6.6 (19.0℃)	0.50		
				2	6.4 (18.9℃)	0.45		
				3	6.4 (19.0℃)	0.46		
		中性	10	1	9.3 (19.2℃)	6.9		
				2	9.4 (19.1℃)	8.2		
				3	9.4 (19.0℃)	8.2		
			100	1	7.3 (19.0℃)	0.56		
				2	7.3 (19.0℃)	0.57		
				3	7.3 (19.1℃)	0.74		
		アルカリ性	10	1	12.1 (19.5℃)	20		
				2	12.1 (19.3℃)	16		
				3	12.1 (19.2℃)	19		
			100	1	12.1 (19.2℃)	0.99		
				2	12.1 (19.1℃)	0.65		
				3	12.1 (19.1℃)	0.99		
1. 2 スラグナイト処理	< 100	酸性	10	1	7.5 (19.2℃)	0.69		
				2	7.5 (19.1℃)	0.66		
				3	7.5 (19.1℃)	0.47		
			100	1	7.4 (19.1℃)	0.45		
				2	7.5 (19.1℃)	0.37		
				3	7.5 (19.2℃)	0.35		
	< 150	中性	10	1	6.7(-)	<0.05		
				10	1	7.6 (19.0℃)	1.6	
					2	7.6 (19.1℃)	1.1	
			3		7.6 (19.0℃)	2.2		
			100	1	7.9 (19.0℃)	0.32		
				2	7.8 (19.0℃)	0.39		
				3	8.0 (20.1℃)	0.30		
			< 100	中性	10	1	7.2(-)	<0.05
						1	7.2(-)	<0.05
						1	7.5(-)	<0.05
						1	7.3(-)	<0.05
			20-50	中性	10	1	7.2(-)	<0.05
10-20	1	7.2(-)	<0.05					
5-10	1	7.5(-)	<0.05					
< 5	1	7.3(-)	<0.05					

試料	試料粒径 (mm)	溶媒	液固比	サンプル NO	溶出液の水素イオン濃度 (溶出液温度℃)	鉛 (単位：mg/L)
スラグ ナ イト処理	<100	アルカリ性	10	1	11.9 (19.5℃)	7.7
				2	11.9 (19.5℃)	6.6
				3	11.9 (19.7℃)	10
			100	1	12.0 (19.4℃)	0.86
				2	12.0 (19.5℃)	0.75
				3	12.0 (19.6℃)	1.1

## ②埋立方法により溶出量を抑えて埋立処分

埋立方法により溶出量を抑える方法については、ブラウン管ガラスを埋立処分する際の形状や方法を規定することが考えられるが、既往試験結果を参考に、埋立処分の形状を規定する方法（ある程度大きな粒径で埋め立てる方法）の検証を行うこととした。現状の家電リサイクルプラントにおけるファンネルガラスカレットをそのまま埋め立てた場合の溶出量を確認することを目的に、本検討会にて新たに溶出試験を実施し、結果の考察を行った。

### <試験方法>

溶出試験の実施内容を次表に示す。試料は、家電リサイクルプラントにて現状の破砕処理が行われた未洗浄カレット<sup>3</sup> (<100mm) とし、カレット有姿 (<100mm) の場合、環境省告示 13 号試験の試験粒径 (0.5-5mm) まで粉碎した場合、の 2 パターンの試験を実施した。なお、pH 依存性を確認するため、pH を酸性、中性、アルカリ性の 3 条件、長期安定性を確認するため、液固比 (L/S) を 10 (環境省告示 13 号試験の試験条件)、100 (溶出時間数百年程度の長期試験に相当する条件) の 2 条件、それぞれの試料に対して実施した。

<sup>3</sup> 試料とするブラウン管ガラスは家電リサイクル法に基づく再商品化を実施している家電リサイクルプラントから提供を受けた。

表3 溶出試験の実施内容（埋立処分の形状）

No.	2. 1	1.（再掲）
試料	ファンネルガラスカレット	
試料の状態	家電 RP にて現状の破砕処理が行われた未洗浄カレット（＜100mm（ほぼ 100mm 程度））	
試料粒径	有姿（＜100mm（ほぼ 100mm 程度））	0.5-5mm
溶媒	①pH：4 程度、②pH：5.8～6.3、③pH：12 程度	
液固比 [L (ml) /S (g)]	①10、②100	
溶出時間 [h]	6	
振とう方法	平行振とう	
固液分離	1 μ m GFF	
分析項目	Pb	
溶出回数	1 回	
サンプル数	N=3	

< 試験結果 >

■ ファンネルガラスカレット有姿（＜100mm）

- ・液固比 10 の場合、酸性のひとつのサンプル以外のすべてのサンプルで 0.3mg/L を超過したが、環境省告示 13 号試験の試験粒径（0.5-5mm）のファンネルガラスカレットよりも溶出量は概ね低い（アルカリ性を除く）。
- ・pH の変動による影響については、酸性では中性と溶出量はほぼ同様もしくは微増であり、アルカリ性では溶出量が顕著に増加。
- ・長期安定性については、液固比 100 の場合、液固比 10 よりも溶出量は低い。



表4 溶出試験結果（埋立処分の形状）

試料	溶媒	液固比	サンプル NO	溶出液の水素イオン濃度 (溶出液温度℃)	鉛 (単位 : mg/L)
2. 1 ファンネルガラス カレット 有姿 <100mm	酸性	10	1	7.8 (19.7℃)	0.13
			2	8.7 (19.8℃)	2.0
			3	7.5 (19.7℃)	0.96
		100	1	4.5 (19.6℃)	0.050
			2	4.4 (19.5℃)	0.47
			3	4.5 (19.5℃)	1.0
	中性	10	1	8.7 (19.2℃)	1.1
			2	7.4 (19.3℃)	0.51
			3	8.9 (19.4℃)	0.77
		100	1	7.3 (19.3℃)	0.028
			2	6.9 (19.3℃)	0.005 未満
			3	6.7 (19.4℃)	0.005
	アルカリ性	10	1	12.0 (19.5℃)	19
			2	12.0 (19.4℃)	15
			3	12.0 (19.5℃)	34
		100	1	12.1 (19.2℃)	2.4
			2	12.0 (19.3℃)	0.036
			3	12.1 (19.0℃)	0.064
1. ファンネルガラス カレット 0.5-5mm (再掲)	酸性	10	1	7.7 (19.5℃)	2.0
			2	8.4 (19.4℃)	2.6
			3	7.7 (19.4℃)	2.4
		100	1	5.4 (19.4℃)	2.3
			2	5.6 (19.3℃)	2.4
			3	5.5 (19.5℃)	2.0
	中性	10	1	8.2 (19.1℃)	2.1
			2	8.6 (19.2℃)	1.9
			3	8.7 (19.3℃)	1.8
		100	1	7.0 (19.5℃)	0.29
			2	6.9 (19.4℃)	0.22
			3	6.8 (19.5℃)	0.32
	アルカリ性	10	1	12.0 (19.4℃)	20
			2	12.0 (19.4℃)	17
			3	12.1 (19.4℃)	17
		100	1	12.1 (19.1℃)	5.5
			2	12.0 (19.3℃)	6.0
			3	12.0 (19.4℃)	4.2

### (3) 国内で埋立処分する場合の適切な技術的措置に対する考え方

(前処理により溶出量を抑えて埋立処分)

#### ①コンクリート固化

コンクリート固化については、上述の国立環境研究所による試験結果を踏まえると次のとおり整理することができる。

- ・コンクリート固化による鉛の不溶化が技術的に可能。
- ・埋立時の固化体強度や亀裂等の問題が指摘されていることから、埋立処分後に崩壊しないような埋立方法の検討や埋立後の適正な管理が必要と考えられる。
- ・コンクリート固化を行った場合、資源として再利用することが難しい。

#### ②リン酸化処理（薬剤による不溶化処理）

リン酸化処理については、本検討会にて実施した溶出試験結果や既往試験結果を踏まえると次のとおり整理することができる。

- ・適切な不溶化剤を選択することで、リン酸化処理による鉛の不溶化が技術的に可能。ただし、リン酸化処理を行う試料の粒径が大きい場合、埋立処分後の微粒子化を想定した場合に鉛の溶出可能性があるため、ある程度小さな粒径（20～50mm 程度）まで破碎を行う等の前処理の検討が必要と考えられる。
- ・未処理の場合と比較すると、アルカリ性域において鉛の溶出を低減する可能性あり。
- ・未処理の場合にも同様に言えることであるが、リン酸化処理を行った場合でも埋立初期の溶出が大きく、長期的には溶出量は小さくなっていく。
- ・リン酸化処理を行った場合、資源として再利用することが難しい。

(埋立方法により溶出量を抑えて埋立処分)

埋立方法により溶出量を抑える方法について、本検討会にて実施した溶出試験結果や既往試験結果を踏まえると次のとおり整理することができる。

- ・粉碎を抑えて埋立処分することで、鉛の溶出量を低減することが可能と考えられる。ただし、埋立処分後に粉碎が進み粒度が高くなる場合や pH が変動する場合によって溶出量が変化することに注意が必要であり、粒度の変化や pH の変動を抑える埋立処分方法を検討することが必要と考えられる。
- ・なお、埋立後に適切な管理を行うことで、資源として再利用することが可能である。

以上