

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¹⁶。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¹⁷とした。

¹⁶ 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)

¹⁷ 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。

<試験方法>

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 (<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。
- ・ 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¹⁸⁾)。
- ・ 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、<100mm¹⁹⁾、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>

■未処理のファンネルガラスカレット

- ・ 対照試験として測定した未処理のガラスカレットについては、液固比 100 の一部サンプルを除いた全てのサンプルで鉛の溶出量が埋立判定基準の 0.3mg/L を超過した。
- ・ pH の変動による影響については、アルカリ性で溶出量が顕著に増加。酸性でも、液固比 100 の条件で溶出量が増加。
- ・ 長期安定性については、単位カレット重量当たりの鉛濃度を比較すると、概ね液固比 100 の方が液固比 10 よりも溶出量は高くなっており、酸性では約 8.3 倍~11.5 倍となったが、中性では約 1.2 倍~1.8 倍、アルカリ性では約 2.5 倍~3.5 倍程度であった。液固比 100 を溶出時間数百年程度と考えると、埋立初期の溶出量が高く、長期的には溶出量が低下していくことが示唆される。

■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、単位カレット重量当たりの鉛濃度を比較すると、一部を除いて液固比 100 の場合、液固比 10 よりも溶出量は低

¹⁸⁾ 酒井他、溶出試験の基本的考え方：廃棄物学会誌，Vol.7，No.5 pp.383-393，1996

¹⁹⁾ 家電リサイクルプラントにおける現状の処理サイズを基準に設定。溶出試験は、100mm に近いサイズの試料を選択して実施している。

くなった。液固比が高いことは溶出時間が長いことを示すため、本来であれば液固比が高い方が単位カレット重量当たりの鉛濃度は高くなることが想定される。これより一般リン酸化処理によって長期的には溶出量が抑制される可能性が示唆されるが、あくまでも液固比による加速試験結果であるため、引き続き検討が必要と考えられる。

■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 <100m 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、単位カレット重量当たりの鉛濃度を比較すると、概ね液固比 100の方が液固比 10よりも溶出量は高くなっており、酸性では約 5.6 倍～7.4 倍、中性では約 1.4 倍～3.5 倍、アルカリ性では約 1.1 倍～1.3 倍となり、未処理のガラスカレットと同様の傾向を示した。

表7 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※1 (単位：mg/L)	鉛※2 (単位：mg/g)
1. ファンネルガラス カレット	<100	酸性	10	1	7.7 (19.5℃)	2.0	0.020
				2	8.4 (19.4℃)	2.6	0.026
				3	7.7 (19.4℃)	2.4	0.024
			100	1	5.4 (19.4℃)	2.3	0.23
				2	5.6 (19.3℃)	2.4	0.24
				3	5.5 (19.5℃)	2.0	0.20
		中性	10	1	8.2 (19.1℃)	2.1	0.021
				2	8.6 (19.2℃)	1.9	0.019
				3	8.7 (19.3℃)	1.8	0.018
			100	1	7.0 (19.5℃)	0.29	0.029
				2	6.9 (19.4℃)	0.22	0.022
				3	6.8 (19.5℃)	0.32	0.032
		アルカリ 性	10	1	12.0 (19.4℃)	20	0.20
				2	12.0 (19.4℃)	17	0.17
				3	12.1 (19.4℃)	17	0.17
			100	1	12.1 (19.1℃)	5.5	0.55
				2	12.0 (19.3℃)	6.0	0.60
				3	12.0 (19.4℃)	4.2	0.42
1. 1 一般リン 酸化処理	<100	酸性	10	1	8.9 (19.3℃)	5.3	0.053
				2	9.1 (19.1℃)	4.9	0.049
				3	8.9 (18.8℃)	4.4	0.044
			100	1	6.6 (19.0℃)	0.50	0.050
				2	6.4 (18.9℃)	0.45	0.045
				3	6.4 (19.0℃)	0.46	0.046
		中性	10	1	9.3 (19.2℃)	6.9	0.069
				2	9.4 (19.1℃)	8.2	0.082
				3	9.4 (19.0℃)	8.2	0.082
			100	1	7.3 (19.0℃)	0.56	0.056
				2	7.3 (19.0℃)	0.57	0.057
				3	7.3 (19.1℃)	0.74	0.074
		アルカリ 性	10	1	12.1 (19.5℃)	20	0.20
				2	12.1 (19.3℃)	16	0.16
				3	12.1 (19.2℃)	19	0.19
			100	1	12.1 (19.2℃)	0.99	0.099
				2	12.1 (19.1℃)	0.65	0.0069
				3	12.1 (19.1℃)	0.99	0.0066
1. 2 スラグナ イト処理	<100	酸性	10	1	7.5 (19.2℃)	0.69	0.0069
				2	7.5 (19.1℃)	0.66	0.0066
				3	7.5 (19.1℃)	0.47	0.0047
			100	1	7.4 (19.1℃)	0.45	0.045
				2	7.5 (19.1℃)	0.37	0.037
				3	7.5 (19.2℃)	0.35	0.035
		中性	10	1	6.7(-)	<0.05	-
			10	1	7.6 (19.0℃)	1.6	0.016
				2	7.6 (19.1℃)	1.1	0.011
	3	7.6 (19.0℃)		2.2	0.022		
	100	1	7.9 (19.0℃)	0.32	0.032		
		2	7.8 (19.0℃)	0.39	0.039		
		3	8.0 (20.1℃)	0.30	0.030		
	20-50	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※1 (単位：mg/L)	鉛※2 (単位：mg/g)
スラグナ イト処理	<100	アルカリ 性	10	1	11.9 (19.5℃)	7.7	0.077
				2	11.9 (19.5℃)	6.6	0.066
				3	11.9 (19.7℃)	10	0.10
			100	1	12.0 (19.4℃)	0.86	0.086
				2	12.0 (19.5℃)	0.75	0.075
				3	12.0 (19.6℃)	1.1	0.11

※1：単位溶出液量当たりの鉛濃度

※2：単位カレット重量当たりの鉛濃度（「-」は検出下限値以下であったため、濃度を算定できず）

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碎処理が行われた未洗浄カレット²⁰ (<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。

²⁰ 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 8 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、単位カレット重量当たりの鉛濃度を比較すると、酸性では、液固比 100 の方が液固比 10 よりも高く、中性、アルカリ性では一部を除いて液固比 100 の方が液固比 10 よりも低くなった。前述のとおり、液固比が高いことは溶出時間が長いことを示すため、本来であれば液固比が高い方が単位カレット重量当たりの鉛濃度は高くなることが想定される。本試験は液固比による加速試験結果であるため、引き続き検討が必要と考えられる。

表9 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※1 (単位：mg/L)	鉛※2 (単位：mg/g)
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	0.0013
			2	8.7 (19.8℃)	2.0	0.020
			3	7.5 (19.7℃)	0.96	0.0096
		100	1	4.5 (19.6℃)	0.050	0.0050
			2	4.4 (19.5℃)	0.47	0.047
			3	4.5 (19.5℃)	1.0	0.10
	中性	10	1	8.7 (19.2℃)	1.1	0.011
			2	7.4 (19.3℃)	0.51	0.0051
			3	8.9 (19.4℃)	0.77	0.0077
		100	1	7.3 (19.3℃)	0.028	0.0028
			2	6.9 (19.3℃)	0.005 未満	—
			3	6.7 (19.4℃)	0.005	0.0005
	アルカリ 性	10	1	12.0 (19.5℃)	19	0.19
			2	12.0 (19.4℃)	15	0.15
			3	12.0 (19.5℃)	34	0.34
		100	1	12.1 (19.2℃)	2.4	0.24
			2	12.0 (19.3℃)	0.036	0.0036
			3	12.1 (19.0℃)	0.064	0.0064
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	0.020
			2	8.4 (19.4℃)	2.6	0.026
			3	7.7 (19.4℃)	2.4	0.024
		100	1	5.4 (19.4℃)	2.3	0.23
			2	5.6 (19.3℃)	2.4	0.24
			3	5.5 (19.5℃)	2.0	0.20
	中性	10	1	8.2 (19.1℃)	2.1	0.021
			2	8.6 (19.2℃)	1.9	0.019
			3	8.7 (19.3℃)	1.8	0.018
		100	1	7.0 (19.5℃)	0.29	0.029
			2	6.9 (19.4℃)	0.22	0.022
			3	6.8 (19.5℃)	0.32	0.032
	アルカリ 性	10	1	12.0 (19.4℃)	20	0.20
			2	12.0 (19.4℃)	17	0.17
			3	12.1 (19.4℃)	17	0.17
		100	1	12.1 (19.1℃)	5.5	0.55
			2	12.0 (19.3℃)	6.0	0.60
			3	12.0 (19.4℃)	4.2	0.42

※1：単位溶出液量当たりの鉛濃度

※2：単位カレット重量当たりの鉛濃度（「—」は検出下限値以下であったため、濃度を算定できず）

(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、再利用を念頭においた処理を行い、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。

5. まとめ

検討にあたっての基本的な考え方でも示したとおり、まずは「資源として有効利用する」という観点から、ブラウン管ガラスは可能な限りカレット化してブラウン管ガラスの原材料として水平リサイクルすることが望ましいと言える。

水平リサイクルを重視しつつも、それが困難な場合は、次に、水平リサイクル以外のリサイクルを検討する。ブラウン管ガラスのファンネルガラス中の鉛含有率は、酸化鉛ベースで21～24%であり、現状の鉛精錬原料よりも品位は劣るものの、十分に鉛原料として考えることができる。また、今後も鉛の海外需要は増加することが予想されており、日本国内で鉛が不足することも考えられる。このため、水平リサイクルが困難となった場合でも、最終処分ではなく、鉛製錬等によるリサイクルを優先すべきである。

なお、鉛精錬等の受入可能量が少ない場合は、ブラウン管ガラスの排出量が2011年前後をピークに漸減する見込みであることから、ブラウン管ガラスを保管して少量ずつリサイクルしていくことも検討すべきである。ただし、逆有償でのリサイクルについては、その費用が過大である場合には最終的に排出者の負担が増加する可能性がある点には留意が必要である。

以上のように、資源の有効利用という観点からリサイクルを優先することとするが、海外での水平リサイクルについても中長期的な動向には不透明な部分があり、ブラウン管ガラスの発生量がリサイクルの受入可能量を大幅に上回り、全てをリサイクルすることが困難となる場合、埋立処分等の最終処分を検討する必要がある。本検討会での溶出試験や既往試験結果を踏まえると、環境省告示13号試験では埋立判定基準以上の鉛の溶出量となることが確認されており、埋立処分を行う場合は、鉛の溶出量を抑える技術的措置の検討が必要となる。

具体的な措置としては、コンクリート固化、リン酸化処理、粉碎を抑えた粒度の粗い状態での埋立等により、溶出量を抑えることが技術的に可能となる。一方で、技術的措置を行った場合でも、埋立後の粉碎やpHの変動等により、鉛が溶出する懸念も指摘されていることから、埋立後の粉碎やpHの変動を抑える埋立方法についても併せて検討が必要である。また、処分場内の環境のモニタリング等の適正な最終処分場の維持管理を行うことが鉛の溶出抑制に効果的であると考えられる。既往研究による最終処分場における重金属の挙動に関する知見も踏まえ、鉛溶出を抑える適切な技術的措置と埋立方法を組み合わせることで、ブラウン管ガラスを適正に埋立処分することが可能であると考えられる。

また、自治体によるブラウン管ガラスの埋立処分の実態については、破損でリサイクルが困難である等の特段の事情が無い限り、製造業者等に適切に引き渡され、適正にリサイクル又は処理されるよう、国が自治体及び製造業者等に促すことが必要である。

以上の考察を踏まえ、今後、ブラウン管ガラスの水平リサイクルの動向やリサイクル技術の進展を引き続き注視しつつ、関係者の協力により可能な限りリ

サイクルを行っていくとともに、必要に応じて、埋立処分を行う場合の技術的措置を法的に位置づけることを検討していくべきである。

その他、検討会において委員から以下のような指摘がなされた。本検討会はブラウン管ガラスのリサイクル・処理技術の評価と埋立処分を行う場合の技術的措置のあり方についての検討を行ったものであるが、これらの指摘事項についても留意が必要である。

- ・ ブラウン管テレビの排出台数、ガラスカレットの排出台数及び水平リサイクル等の受入可能量を推定し、どの程度余剰量が発生する可能性があるのかを定量的に検証しておくべきではないか。
- ・ 昭和48年に制定された環境省告示13号に基づく溶出試験結果のみでなく、他の試験条件や試験方法による知見も踏まえ、埋立処分の是非を判定すべきである。
- ・ 埋立処分場における金属の挙動に関するデータ等の分析を行い、埋立処分の環境影響について長期安定性等も考慮の上で、評価を行うことが必要である。

参考資料

- 参考資料 1 委員名簿
- 参考資料 2 検討会の開催経緯
- 参考資料 3 義務外品・不法投棄物のブラウン管テレビの処理状況についての市町村調査結果
- 参考資料 4 ブラウン管ガラスカレットのリサイクル・処理技術の概要（一覧表）
- 参考資料 5 既存溶出試験結果
- 参考資料 6 検討会にて実施した溶出試験方法

ブラウン管ガラスカレットのリサイクル・処分に係る技術検討会 委員名簿

- 石井 進 電気硝子工業会 専務理事
- 上野 潔 科学技術振興機構 研究開発戦略センター 環境技術ユニット フェロー
- 大藪 雅晴 社団法人電子情報技術産業協会テレビリサイクル委員会 副委員長
- 加賀美 忠和 日本鉱業協会 鉛リサイクル検討委員会 委員長
- 酒井 伸一 京都大学 環境保全センター 教授
- 崎田 裕子 ジャーナリスト・環境カウンセラー
- 佐々木 五郎 社団法人全国都市清掃会議 専務理事
- 佐藤 宏 財団法人家電製品協会 家電リサイクル委員会 委員
- 白鳥 寿一 東北大学大学院 環境科学研究科 教授
- 滝上 英孝 国立環境研究所 循環型社会・廃棄物研究センター 物質管理研究室長
- 中村 崇 東北大学 多元物質科学研究所 教授
- 仁井 正夫 社団法人全国産業廃棄物連合会 専務理事
- 松藤 康司 福岡大学工学部社会デザイン工学科 教授
- 吉永 淳 東京大学大学院新領域創成科学研究科 環境システム学専攻 准教授

(五十音順、敬称略)

○：座長

検討会の開催経緯

- 第1回検討会：平成22年12月21日（火） 16：00～18：00
- （1） ブラウン管ガラスカレット検討会について
 - （2） ブラウン管ガラスカレットの状況報告（メーカーより）
 - （3） ブラウン管ガラスカレットのリサイクル・処理技術の現状と課題について
 - （4） 国内で埋立処分する場合の適切な技術的措置のあり方の検討について
- 第2回検討会：平成23年1月19日（水） 16：30～18：30
- （1） ブラウン管ガラスカレット検討会について
 - （2） ブラウン管ガラスカレットのリサイクル・処理技術の現状と課題について
 - （3） 国内で埋立処分する場合の適切な技術的措置のあり方の検討について
- 第3回検討会：平成23年3月10日（水） 13：00～15：00
- （1） 廃棄物中の重金属の挙動について（松藤委員ご講演）
 - （2） ブラウン管ガラスからの重金属類の溶出挙動について（赤井先生ご講演）
 - （3） ブラウン管ガラスカレットの溶出試験結果について
 - （4） 検討会とりまとめ（素案）について
- 第4回検討会：平成23年3月29日（火） 10：00～12：00
- （1） 検討会とりまとめ（案）について

義務外品・不法投棄物のブラウン管テレビの処理状況についての市町村調査

調査対象: 全国1,750市区町村

【義務外品*の処理状況】

Q. (義務外品の回収体制を構築している708自治体に対し)回収した義務外品はどのように処理されていますか

回収した義務外品の処理方法	回答数	ブラウン管ガラスの処理方法	回答数
1. 指定引取場所へ引き渡す	627		
2. 市区町村の処理施設で処分	10	1. そのまま埋立処分	1
		2. 粉砕処理を行った後、埋立処分	5
		3. 溶解炉等でスラグ化して再利用	1
		4. 溶解炉等でスラグ化した後、埋立処分	0
		5. 民間処理業者に処理委託	2
		6. ガラスリサイクル業者・輸出商社等に有償売却	1
		7. その他	0
3. 廃棄物処分業者に処理を委託	71	1. そのまま埋立処分	1
		2. 粉砕処理を行った後、埋立処分	3
		3. 溶解炉等でスラグ化して再利用	3
		4. 溶解炉等でスラグ化した後、埋立処分	0
		5. 民間処理業者に処理委託	11
		6. ガラスリサイクル業者・輸出商社等に有償売却	4
		7. 把握していない	49
		8. その他	0

※義務外品の回収体制としては、自治体以外の事業者(小売業者、廃棄物処理業者等)による回収も存在している。

【不法投棄物の処理状況】

Q. (不法投棄物を回収した1,499自治体に対し)回収した不法投棄物はどのように処理されていますか

回収した不法投棄物の処理方法	回答数	ブラウン管ガラスの処理方法	回答数
1. 指定引取場所へ引き渡す	943		
2. 市区町村の処理施設で処分	156	1. そのまま埋立処分	14
		2. 粉砕処理を行った後、埋立処分	84
		3. 溶解炉等でスラグ化して再利用	11
		4. 溶解炉等でスラグ化した後、埋立処分	2
		5. 民間処理業者に処理委託	18
		6. ガラスリサイクル業者・輸出商社等に有償売却	2
		7. その他	25
3. 廃棄物処分業者に処理を委託	400	1. そのまま埋立処分	4
		2. 粉砕処理を行った後、埋立処分	28
		3. 溶解炉等でスラグ化して再利用	7
		4. 溶解炉等でスラグ化した後、埋立処分	1
		5. 民間処理業者に処理委託	62
		6. ガラスリサイクル業者・輸出商社等に有償売却	13
		7. 把握していない	268
		8. その他	17

*義務外品…家電リサイクル法対象機器(特定家庭用機器)のうち、小売業者に引取義務が課せられないもの

ブラウン管ガラスカレットのリサイクル・処理技術の概要（一覧表）

分類	No.	リサイクル・処理方法	概要	実現可能性			【参考】 経済性			
				ファンネル ガラスに 施す前処理	分離した鉛のリサイ クル方法	鉛抽出後のガラスの 処理方法		可逆性 (※)	研究中	事業化 済み
精錬による 金属回収	1	鉛精錬	○鉛精錬 採掘された硫化鉛等の鉛石に 対し脱硫を行い酸化鉛を得て、 それを還元して金属鉛を得ると いう二段の工程を行う手法。 ブラウン管ガラスは鉛精錬の 原材料としても使用可能である ほか、溶鉛炉で用いる珪石の代 替品として受入可能である。	前処理は不要	<ul style="list-style-type: none"> 他の硫化鉛等ととも に金属鉛として 回収される。 鉛バッテリー等に 使用される。 	<ul style="list-style-type: none"> 投入されたガラス 分は鉛滓として利 用される。 	○		○	<ul style="list-style-type: none"> ファンネルガラスの酸化鉛濃度は 21 ～24%、酸化ケイ素濃度は 50～53% であり、鉛原料や珪石代替品として の利用可能性が考えられる。鉛原料 としての利用可能性としては、例え ば通常用いられる鉛原料の鉛品位 は 50～80%程度であり、これと比較 すると品位が低い。また、珪石の代 替品となる可能性もあるが、通常使 用されている珪石の品位は 80%程 度であり、同様に品位が低い。以上 より、鉛原料や珪石代替品としての 利用可能性はあるものの、品位差に 応じたプロセスやコスト等につい ての検討が不可欠である。
			○鉛精錬（銅精錬に付随） 国内のある製錬所は銅自溶炉 製錬と鉛電気炉製錬のプロセス を持ち、鉛精錬は主に銅精錬の 操業安定化を目的として行われ ている。 鉛精錬の原料としては主に煙 灰、亜鉛精錬残渣から得られる 硫酸鉛を用いて溶錬、電解によ り鉛地金、副産物としてビスマ ス、酸化アンチモンを製造する。	破碎、ガス化溶 融	<ul style="list-style-type: none"> 鉛地金として回収 される。 鉛バッテリー等に 使用される 	<ul style="list-style-type: none"> 主に前処理のガス 化溶融過程で生成 される溶融スラグ の成分となる。 	○		○	<ul style="list-style-type: none"> 銅・鉛精錬では特殊な窯を持つ国内 1ヶ所での受入可能性あり。ただ し、受入にあたっては事前試験が必 要となり、受入が可能となった場合 も少量のみの受入と想定される。 上述した特殊な窯を持つ製錬業者で は自社内で有償処理の可能性あり。 受入が可能と考えられる量は年間 600 t 程度。
	2	亜鉛・鉛同時精錬	焼却灰、脱塩処理後のばいじ ん（脱塩汚泥）、無機汚泥、燃え 殻、金属くずやガラスくず、鉛 さいを焼結鉛やコークスととも に溶鉛炉へ投入し、原料及び産 廃中の亜鉛は精留亜鉛と蒸留亜 鉛、鉛は粗鉛、カドミウムはカ ドミウムペンシルとして地金化 する手法。	前処理は不要	<ul style="list-style-type: none"> 電気鉛として回収 される。 鉛バッテリー、ケ ーブル被覆などに 使用される。 	<ul style="list-style-type: none"> 他の原料の有用成 分以外と一緒にス ラグ化され、セメ ント原料やケーソ ン中詰め材として 利用される。 	○		○	<ul style="list-style-type: none"> 亜鉛・鉛同時精錬においてはその処 理能力に鑑み、操業に影響を与えな い範囲で少量のブラウン管ガラス （主にファンネルガラス）を受け入 れている。2007 年度には 250t の受 入実績があった（国内 2 箇所）。 技術的には問題なく処理が可能。最 最終的にスラグとなるが、スラグフ ューミング炉で処理することにより、 スラグ中の鉛は 0.1%未満まで低下 するため、ファンネルガラス中の鉛 を回収することが可能。

分類	No.	リサイクル・ 処理方法	概要	ファンネル ガラスに 施す前処理			可逆性 (※)	実現可能性			【参考】 経済性
				分離した鉛のリサイ クル方法	鉛抽出後のガラスの 処理方法	研究中		事業化 済み	備考		
熱処理による 鉛分離手法	3	還元溶融 (比重分離)	鉛などを含有するものに、高 温(1,000℃以上)にて還元剤、 溶融助剤を加え溶融し、沈殿し た鉛を分離する手法。	粉砕し、粉末化	鉛として揮発およ び溶融ガラス中に 沈殿。	酸化鉛の除去率 (99.6%) (理論値) 鉛の除去率 96% (実 験値)	○	○		<ul style="list-style-type: none"> 粉砕、高温溶融につき高コストな処 理となる。 技術的な実現可能性は高いが、経済 性等を勘案するとハードルは高い。 	飛灰を溶融固化・薬剤処理 を経て埋立処理するコスト (焼却飛灰) 231,000 円/t (溶融飛灰) 120,000 円/t 上記に加え、少なくとも以 下が必要。 ・粉砕費用 (・ガラスの埋立処分費 用:管理型約 5,980~16,600 円/t) 注:最終処分費用(容積あ たり)は建設物価(2009年 10月)、ファンネルカレ ットの平均比重(3.01)は電 気硝子工業会による。以下、 同様。
	4	還元溶融 (揮発分離)	鉛ガラスを粉砕し、還元剤を 添加し、約 1,000℃の高温かつ 減圧下で酸化鉛を溶融・還元し、 鉛金属を生成させ、金属鉛を回 収する手法。	粉砕し、粉末化	金属鉛として揮発 回収。	鉛の除去率(98.6%) (実験値)	○	○		<ul style="list-style-type: none"> 粉砕、高温溶融につき高コストな処 理となる(還元溶融(比重分離)よ りは低温)。 処理時間が長いなどの技術的課題や 経済性等を勘案するとハードルは 高い。 	飛灰を溶融固化・薬剤処理 を経て埋立処理するコスト (焼却飛灰) 231,000 円/t (溶融飛灰) 120,000 円/t 上記に加え、少なくとも以 下が必要。 ・粉砕費用 (・ガラスの埋立処分費 用:管理型約 5,980~16,600 円/t)
	5	塩化揮発	鉛などを含有するものに、塩 化カルシウムなどの塩類を加え 加熱し、蒸気圧の高い塩化鉛と することで揮発分離する手法。	造粒化	塩化鉛として捕捉。	鉛の除去率(～ 99.9%)	○	○		<ul style="list-style-type: none"> 本法により製鉄発生ダスト及び産業 廃棄物の焙焼焼鉱から有価金属を 回収する実プロセスが光和精鉱と 東邦亜鉛で稼働中。 ただしブラウン管ガラスに適用する には高コスト(低コスト化の努力が 必要)。 	PCB、ダイオキシン類汚染 土壌の浄化に本法を適用し た場合の対策費用 (汚染土壌) 50,000 ～ 120,000 円/t 上記に加え、少なくとも以 下が必要。 ・排ガス処理費用 ・排水処理費用:数万円 /m ³ (・ガラスの埋立処分費 用:管理型約 5,980~16,600 円/t)
	6	溶融分相法	鉛ガラスにホウ酸を添加し、 溶融することによりほうけい酸 ガラスを調整する。これを 500 ～600℃程度で熱処理すること でボレート相とシリカ相とに分 相する。鉛はボレート相に集積 されるがボレート相の酸耐性は 弱いため、酸処理により多孔質 ガラスと鉛を含有したホウ素含 有廃水とに分離する手法。	破砕	ホウ素含有廃水か らの鉛の回収方法 は検討中(例:水 酸化物として析 出)。	鉛の除去率に関す る記述は見られな い(コバルト、鉄 の除去への適用事 例はある)。	○	○		<ul style="list-style-type: none"> 鉛がボレート相に移行することによ って高い除去率が期待される。 ホウ素の循環利用技術(排水処理) が必要。 	プロセス費用はまだ研究段 階により不明。 上記に加え、少なくとも以 下が必要。 ・破砕費用 ・ホウ素含有廃水の処理費 用:数万円/m ³ (概算) (・ガラスの埋立処分費 用:管理型約 5,980~16,600 円/t)

分類	No.	リサイクル・ 処理方法	概要	ファンネル ガラスに 施す前処理	分離した鉛のリサイ クル方法	鉛抽出後のガラスの 処理方法	可逆性 (※)	実現可能性			【参考】 経済性
								研究中	事業化 済み	備考	
湿式分離手法	7	アルコール浸出	酸化鉛を含有するガラス廃棄物を高温高压のアルコール（メタノール）で処理し、ガラス内の鉛成分を還元して表面に濃縮させ、冷却後酸洗浄もしくは錯化合物を含む溶液による洗浄により、鉛のみを溶解して分離する手法（アルコール浸出）。	粉碎	・処理後の廃ガラス表面には金属鉛が濃縮されており、これを酸や錯形成体を含む溶液で処理して鉛を分離。	・鉛の除去率に関する記述は見られない。	○	○		・粉碎、高温高压処理のため、高コストな処理となる。 ・技術的実証性（ガラス表面だけでなく内部の鉛除去の確認等）、経済性等含め、実現可能性は未知数。	プロセス費用はまだ研究段階により不明。 上記に加え、少なくとも以下が必要。 ・粉碎費用 ・ホウ素含有廃水の処理費用：数万円/m3（概算） （・ガラスの埋立処分費用：管理型約 5,980～16,600円/t）
	8	電解還元	酸化鉛を含有するガラス廃棄物を熔融塩中で電解還元させて、鉛を金属に還元してガラス廃棄物表面に鉛を濃縮させ、鉛のみを溶解（酸洗浄）して分離する手法。	破碎	・処理後の廃ガラス表面には金属鉛が濃縮されており、これを酸洗浄することで鉛を分離。	・鉛の除去率に関する記述は見られない。	○	○		・特許公開情報（特開 2008-200563）に情報が限定されており、鉛の除去率他未知数な部分が多い（アルコール浸出に近い手法と考えられる）。 ・処理温度が 650℃であり、高コストな処理となる。 ・技術的実証性（ガラス表面だけでなく内部の鉛除去の確認等）、経済性等含め、実現可能性は未知数。	プロセス費用はまだ研究段階により不明。 上記に加え、少なくとも以下が必要。 ・破碎費用 ・ホウ素含有廃水の処理費用：数万円/m3（概算） （・ガラスの埋立処分費用：管理型約 5,980～16,600円/t）
	9	酸抽出	硫酸、塩酸、硝酸などの酸性浸出溶液を用いてガラス中から鉛を分離する手法。 本法をブラウン管ガラスに適用した事例は見受けられない（熔融飛灰を対象に水抽出及び酸抽出を行い、鉛等の重金属類を分離回収している事例がある）。	粉碎し、粉末化	・抽出液の中に可溶性塩類として鉛化合物を回収。	・鉛の除去率に関する記述は見られない。	○		○	・熔融飛灰については光和精鉱株式会社が 2006 年 2 月に事業化済み。	汚染土壌に本法を適用（実証試験）した際の 処理費用 （汚染土壌）148,000 円/t 飛灰に本法を適用した場合の薬剤費（硫酸、チオ硫酸ソーダ、苛性ソーダ、高分子凝集剤等） （焼却飛灰）32,310 円/t （熔融飛灰）20,310 円/t 上記に加え、少なくとも以下が必要。 ・粉碎費用 ・抽出費用 ・抽出液の処理費用：数万円/m3 ・ガラスの埋立処分費用：管理型約 5,980～16,600 円/t
	10	非加熱分離・ 回収 （メカノケミカル法） 類似技術として ボールミル処理と 塩化揮発法を組合わせた手法も提案されている	キレート試薬である EDTA 存在下でボールミル処理を行うことにより、鉛ガラスから非加熱で鉛を分離・回収する手法。	粗く粉碎	・液中に溶出する形で鉛を分離。 ・鉛の利用に関しては液中からの（鉛としての）回収が必要。	・鉛の除去率 99%以上（実験値）	○	○		・粉碎のほか、ボールミル処理で相当のエネルギー・コストを要する。特に、経済性の観点からハードルが高い。	プロセス費用はまだ研究段階により不明。 上記に加え、少なくとも以下が必要。 ・破碎費用 ・ホウ素含有廃液からの回収費用：数万円/m3（概算） （・ガラスの埋立処分費用：管理型約 5,980～16,600円/t）

分類	No.	リサイクル・処理方法	概要	処理工程			可逆性 (※)	実現可能性			【参考】 経済性
				ファンネル ガラスに 施す前処理	分離した鉛のリサイ クル方法	鉛抽出後のガラスの 処理方法		研究中	事業化 済み	備考	
安定化手法	11	不溶化処理(無機)(※※)	鉛を難溶性の塩として固定化する手法。 ①リン酸系 リン酸系薬剤をファンネルガラスに添加し、ヒドロキシアパタイト及び難溶性のヒモルファイトを生成することで鉛の溶出制御を図る手法。 ②炭酸化処理 鉛イオンが二酸化炭素と反応して難溶性の炭酸塩を生成することで鉛の溶出制御を図る手法。(焼却飛灰の埋立処分の際に鉛等の重金属汚染を防ぐための手法)	粉碎し、粉末化			×	○ (炭酸化処理)	○ (リン酸系)	・粉碎に要するコスト・エネルギーについて要確認。 ・管理型埋立処分場に最終処分する場合、他の廃棄物からの影響(pHが変動するような場合等)で不溶化された鉛にどのような影響があるのか要確認。	溶融飛灰を処理する場合の重金属安定剤、処理水、pH調整剤の費用 (溶融飛灰)約33,760円/t 上記に加え、少なくとも以下が必要。 ・抽出液の処理費用：数万円/m ³ ・ガラスの埋立処分費用：管理型約5,980~16,600円/t
	12	不溶化処理(有機)(※※)	焼却飛灰中の重金属を、不溶性のキレート錯体として固定化する手法。ジチオカルバミン酸塩系及び二酸化硫黄発生を抑えたピペラジン系が主流である。	粉碎し、粉末化 (焼却飛灰と同等の条件を想定)			×		○ (焼却飛灰に限る)		
	13	コンクリート 固化(※※)	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つであり、一般的には、水硬性セメントと練り合わせて固形化する手法。 ただし、溶出試験により鉛等の有害物質が溶出しないことを確認する必要がある(ブラウン管ガラスへの国内適用事例は見受けられない)。	セメントと混練可能な大きさに破碎				×	○		・国内での同法適用によるリサイクルは未知数、最終処分については可能。 ・オランダでは本法により調整されたガラスをコンクリート用の骨材とし、製品化されたコンクリートはEU域内で利用されている。

(※)

現時点では、不溶化処理等をされたファンネルガラスから鉛を抽出する技術体系の整理はなされていないが、資源として再利用可能と推測される方法は可逆性のある技術として「○」、経済的・技術的観点から再利用が困難と推測される不可逆な技術として「×」とした。

(※※) 上表に挙げている価格は実際にファンネルガラスに適用したものではなく、参考値である。

既存溶出試験結果

	サンプル	鉛の溶出量 (mg/l)
(財) 家電製品協会 試験方法： JIS K0058-1	①破砕洗浄ガラス（通常処理）	0.086
	②機械破砕未洗浄ガラス	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 同上	0.240
経産省（産総研） 試験方法： 環告 13 号	①1.0 μ m ガラス繊維ろ紙（フリット混合試料）	2.5 \pm 0.2
	②同上（ファンネル試料）	0.83 \pm 0.04
	③0.3 μ m ガラス繊維ろ紙	0.20 \sim 0.31
	④その他（フィルター孔の素材・形状が異なる）	0.10 \sim 0.19
環境省 試験方法： 環告 13 号に準拠 (pH を変化)	条件① pH 5.8 \sim 6.3	
	パネルガラス	<0.02
	ファンネルガラス	6.24
	条件② pH 5.0 \sim 5.6	
	パネルガラス	<0.02
	ファンネルガラス	14.9
条件③ pH 4.5 \sim 5.0		
パネルガラス	<0.02	
ファンネルガラス	15.8	

※埋立判定基準（金属等を含む産業廃棄物の埋立処分に係る判定基準）：溶出試験における溶出が 0.3mg/l 以下

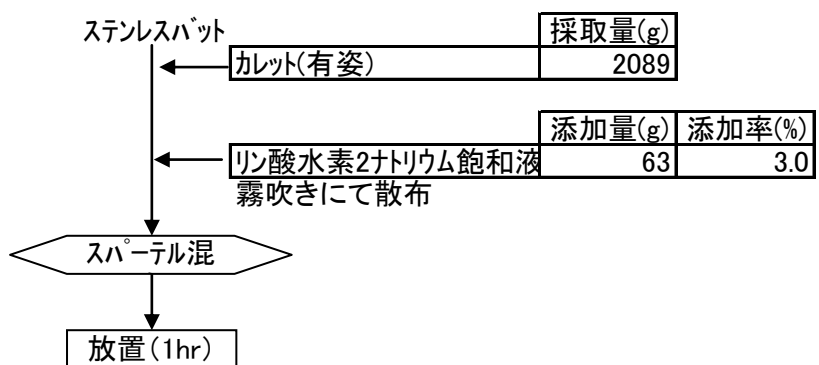
検討会にて実施した溶出試験方法

(分析仕様)

N o .	1. / 2. 1	1. 1	1. 2
試料	ファンネルガラスカレット	リン酸化処理を施したファンネルガラスカレット	
試料の状態	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ファンネルガラスカレット	1. の試料にリン酸化処理（一般的な処理（リン酸水素ナトリウムを添加））を施したカレット	1. の試料にスラグナイト（栗田工業薬剤）を添加したカレット
試料粒径	1. 0.5-5mm 2. 1 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 ・酸性：環境省告示 13 号試験の陸地埋立用に使用する HCl で調整 ・アルカリ性：海域埋立用に使用する NaOH で調整		
液固比 [L (ml) /S (g)]	①10、②100 ・液固比 10 の場合は 1L のポリ容器使用：試料 50g+RO 水 500ml ・液固比 100 の場合は 10L のポリ容器使用：試料 50g+RO 水 5,000ml (有姿試料は、粉碎を実施せずに小片を必要個数、数个程度分取)		
溶出時間 [h]	6		
振とう方法	平行振とう		
固液分離	1 μ m GFF ろ紙：ADVANTEC 製 ガラス繊維ろ紙 GA-100 φ 90mm		
分析項目	鉛 (Pb)、pH		
定量方法	ICP-MS		
定量限界値	0.005mg/L		
溶出回数	1 回		
サンプル数	N=3		
検体数	試験粒径×溶媒×液個比 ×溶出回数×サンプル数 =2×3×2×1×3 =36	試験粒径×溶媒×液個 比×溶出回数×サンプ ル数 =1×3×2×1×3 =18	試験粒径×溶媒×液個 比×溶出回数×サンプ ル数 =1×3×2×1×3 =18
検体数合計	72		

(リン酸化処理の工程及び条件)

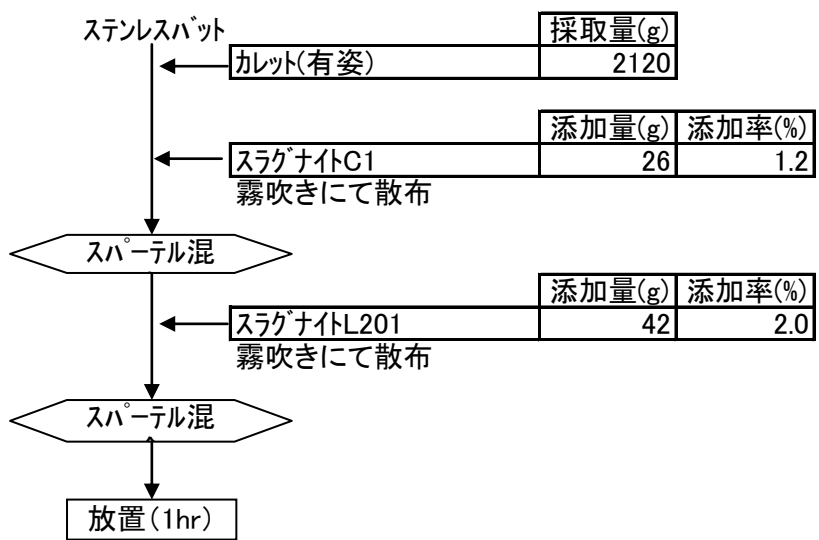
1. 1 一般リン酸化処理



リン酸水素2ナトリウム飽和液＝溶解度218g/L(12水塩、20°C)
 試薬109gを純水500mlに入れ、常温にて30分間振とう溶解させた

※ リン酸水素ナトリウム処理は1時間放置後も十分乾燥せず、余水として35g分離した。

1. 2 スラグナイト処理



1. 処理前カレット



2. 1 一般リン酸化処理後カレット

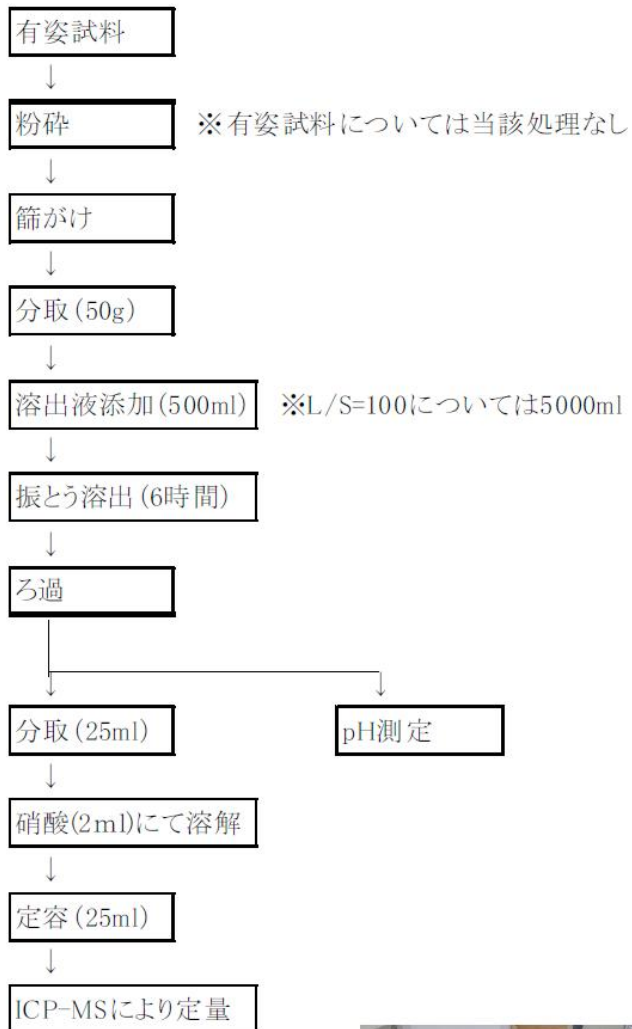


2. 2 スラグナイト処理後カレット



(分析フローチャート)

分析フローは以下の通り。



(粒径のイメージ)

以下のステンレス製篩を使用し分級を行った。



5mm 篩



0.5mm 篩

分級後の各粒度試料は以下の通り。



有姿

←分析に使用



5mm 以上



0.5~5mm

←分析に使用



0.5mm 未満

(分析条件)

pH 計 : 東亜ディーケーケー株式会社製 HM-60G

ICP-MS : アジレント・テクノロジー株式会社製 Agilent7500ce

測定元素			
対象元素	鉛 (Pb)	測定質量(m/z)	205
内標元素	ビスマス (Bi)	測定質量(m/z)	209
ICP条件			
RFパワー	1600 W		
RFマッチング	1.66V		
サンプリング位置	10 mm		
トーチ水平位置	0 mm		
トーチ垂直位置	0 mm		
キャリアガス	0.35 L/min		
メイクアップガス	0.6 L/min		
オプションガス	--- %		
ネブライザポンプ	0.1 rps		
サンプルポンプ	--- rps		
S/C 温度	2 degC		
MS条件			
イオンレンズ		Q-ホールパラメータ	
引出し電極 1	0 V	AMU ゲイン	127
引出し電極 2	90 V	AMU オフセット	127
オメガハイアス-ce	-16 V	マス軸ゲイン	0.9998
オメガレンズ-ce	2.4 V	マス軸オフセット	0
セル入射	-30 V	QPハイアス	-16 V
QPフォーカス	-8 V	オクタホールパラメータ	
セル出射	-30 V	OctP RF	90 V
リアクションセル		OctPハイアス	-18 V
リアクションモード	ON	検出器パラメータ	
H2ガス	5 mL/min	ディスクリミネータ	8 mV
Heガス	0 mL/min	アナログ HV	1780 V
オプションガス	--- %	パルス HV	1530 V