



図1 取外したCRT



図2 分割したファンネル

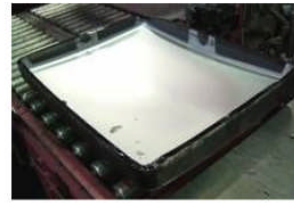


図3 分割したパネル



図4 塗布蛍光体の除去



図5 乾式硝子精製



図6 乾式精製済みファンネル硝子



図7 乾式精製済みパネル硝子



図8 品質確認用試料



図9 出荷前精製CRT硝子



図10 精製CRT硝子の入荷



図11 精製CRT硝子取出し



図12 熔融窯への搬送

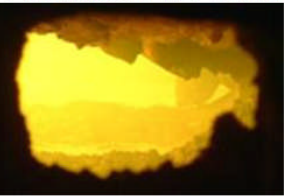


図13 硝子溶融

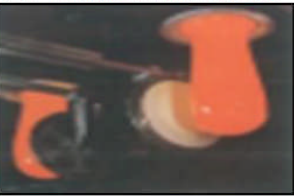


図14 熔融成型



図15 成型パネル硝子



図16 成型ファンネル硝子



図17 CRT硝子管製品



図18 CRT製品

図8 精製ブラウン管ガラスの再商品化工程例及び製造工程例

出典：産業構造審議会環境部会廃棄物・リサイクル小委員会電気・電子機器リサイクルワーキンググループ中央環境審議会廃棄物・リサイクル部会家電リサイクル制度評価検討小委員会合同会合（第8回）資料4

(2) 水平リサイクル以外のリサイクル技術

水平リサイクル以外のリサイクル技術として、ファンネルガラスに適用可能となる技術、パネルガラスのみに適用可能となる技術に分類して整理した。

《ファンネルガラスに適用可能となる技術》

ファンネルガラスに適用可能となる技術としては以下の技術を挙げる事ができる。

- ・精錬による金属回収（鉛精錬、亜鉛・鉛同時精錬）
- ・熱処理による鉛分離手法（還元溶融、塩化揮発、溶融分相法）
- ・湿式分離手法（アルコール浸出、電解還元、酸抽出、非加熱分離・回収）

①精錬による金属回収（国内処理）

精錬による金属回収としては鉛精錬、亜鉛・鉛同時精錬、銅・亜鉛精錬といった精錬技術が挙げられる。これらは精錬工程にブラウン管ガラスを前処理なし、もしくは破碎後に投入し、ガラス分と鉛を分離することが可能である。ガラス分は鉍滓（スラグ）としての利用が期待され、一方、鉛は金属鉛として回収し、鉛バッテリーなどへの利用が期待される。

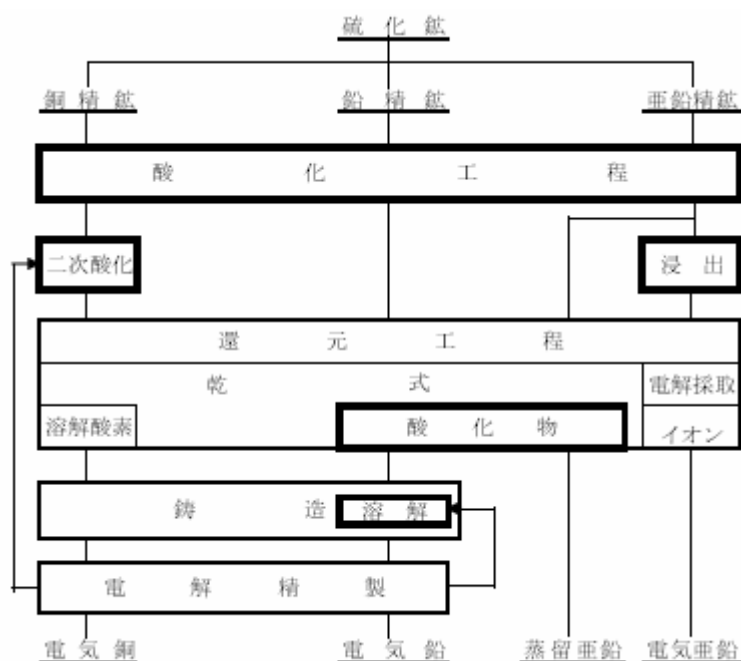


図9 非鉄精錬プロセスの総括的フロー

出典：平成 15 年度「非鉄金属製錬の有する現状リサイクル技術情報整理及び循環型社会の更なる構築に向けた活用策等の検討」報告書（要約版）（日本鉍業協会）

1) 鉛精錬

(状況)

ある製錬事業者では、処理能力を2009年10月より3,000～5,000 tに増強している。また、その他の製錬事業者では、ブラウン管ガラスの処理能力を3,600 tに増やすべく、設備増強を行った例も見られる。

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、珪石代替品としての使用は可能であるが、原料の成分比と比較すると処理量には限界がある。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、受入可能量、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。

(受入可能量)

受入可能量は年間6,000～7,000 t程度受入可能と見込まれる。関係者からのヒアリングを総合すると、今後10,000～12,000 tの受け入れが可能であると考えられる。設備投資や技術開発の結果によっては、更なる受入可能量の増加があり得る。

【参考情報】

ファンネルガラス・パネルガラスの洗浄時に生じるビリガラスは、非鉄精錬（鉛精錬）に年間3,000 t程度受入られている。

国内1カ所ではあるが、銅精錬の操業安定化を目的に銅自溶炉製錬と鉛電気炉製錬のプロセスを有する精錬所がある（銅・鉛精錬）。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（年間600 t程度）の受入になると考えられる。

2) 亜鉛・鉛同時精錬

(状況)

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。

技術的には問題なく処理が可能である。最終的にスラグとなるが、スラグフューニング炉で処理することにより、ファンネルガラス中の鉛を回収することが可能であり、スラグ中の鉛は0.1%未満まで低下する。

(受入可能量)

2007年度は年間250 tを受け入れており、最大で年間1,000 t程度受入可能と考えられる。

②熱処理による鉛分離手法（国内処理）

熱処理による鉛分離手法としては、還元溶融（比重分離）、還元溶融（揮発分離）、塩化揮発、溶融分相法といった技術が挙げられる。いずれも破碎・粉砕又は造粒化といった前処理を要する。

還元溶融については実験値・理論値での鉛除去率は高く、鉛の回収・再利用、ガラスの有効利用の可能性が考えられる。ただし、粉砕を要し、かつ高温処理であること、さらにはガラスの埋立処分費用が発生する可能性が考えられ、高コストな処理となることから経済的な実現可能性が低い。

塩化揮発法では鉛を揮発・除去した後のガラスは管理型又は遮断型埋立処分場での最終処分か、又は溶出試験の結果次第では路盤材等として再利用の基準を満たす可能性が期待される。国内では、製鉄発生ダスト及び産業廃棄物の焙焼鉱から有価金属を回収する実プロセスが国内 2 ヶ所の製錬所で稼働中であり、ブラウン管ガラスに適用できる程度の低コストな処理が実現すれば適用可能性も考えられる。

溶融分相法は鉛がポレート相に移行することにより高い除去率が期待されるものの、技術的にまだ研究・実証段階にあり、早期の技術確立が望まれる。

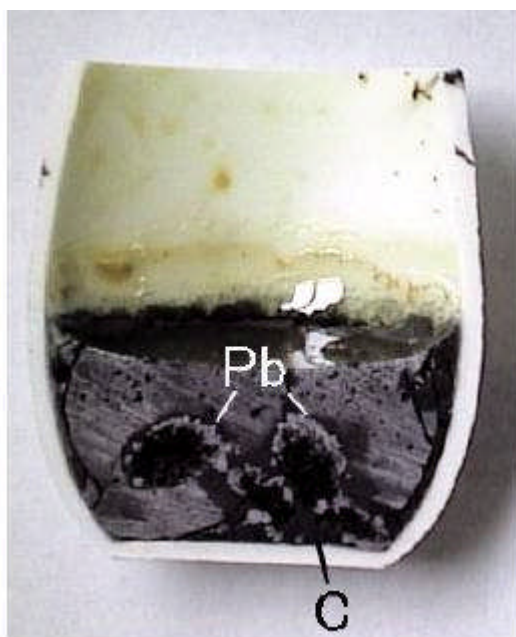


図 10 ファンネルガラス粉末溶融後のガラス断面（一例）

出典：還元溶融による廃ブラウン管ガラスからの鉛分離
（北海道立工業試験場報告 No.304）

なお、還元溶融については、電気炉を用いた実証試験が実施されている。実証試験結果によると、ファンネルガラスからの鉛の回収は技術的に可能（回収率 99.6%（理論値））とのことである。

ただしコスト等も勘案すると、ファンネルガラスから鉛を回収するプロ

セスは（技術的には可能であっても）、現状ではその実現性は低い。

③湿式分離手法（国内処理）

湿式分離手法としては、アルコール浸出、電解還元、酸抽出、非加熱分離・回収（メカノケミカル法）といった技術が挙げられる。

アルコール浸出は鉛ガラスを高温高压のアルコールで処理し、ガラス内の鉛成分を還元して分離する技術であるが、鉛の除去率が不明（表面だけでなくガラス内部の鉛の除去も含む）であるなど技術的実証性が不確かである。また、粉碎を要し、かつ高温高压処理であるため、高コストな処理となるため、実現可能性は未知数である。

電解還元は鉛ガラスを熔融塩中で電解還元させ、鉛を金属に還元して鉛を濃縮分離する技術であるが、アルコール浸出と同様、技術的実証性ならびに経済性の両面から実現可能性は現時点で不明である。

酸抽出は酸性抽出溶液を用いて鉛ガラスから鉛を分離する方法であるが、前処理として鉛ガラスを微粉碎する必要があるほか、ガラス粒子中の鉛は抽出することが困難であることから技術的実証性を確認する必要がある。ただし、熔融飛灰については光和精鉱株式会社が 2006 年 2 月に事業化済みである。

非加熱分離・回収（メカノケミカル法）は、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・回収する技術である。前処理として粗粉碎する必要があるほか、ボールミル処理でかなりのエネルギーならびにコストを要すると想定される。技術的にも研究段階にあり、現時点では適用可能性を評価する段階にはない。

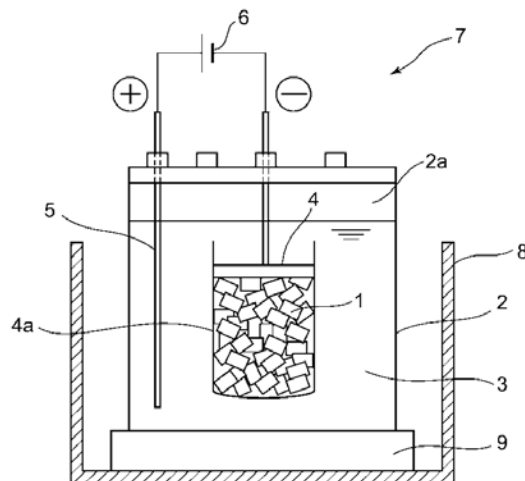


図 1 1 電解還元のイメージ

出典：公開特許公報（川辺晃寛 他：特開 2008-200563）

《パネルガラスのみに適用可能となる技術》

以下に示す、パネルガラスのみに適用可能となる技術について情報を整理した。

- ・ グラスウール
- ・ その他

① グラスウール（国内処理）

（状況）

グラスウールの 2009 年の生産量は約 17 万 t である（経済産業省生産動態統計より（166,957 t））。そのうちリサイクル原料の利用実績は 85%以上で、ほぼ飽和状態といえる。なお、リサイクル原料のほとんどがビン類由来であると考えられる（関連業界団体へのヒアリングより）。

（受入可能量）

受入可能量は年間 20,000～24,000 t 程度である。

② その他（国内処理）

セラミックス、路盤材・建材、セメント等について研究開発中である。タイル・陶器（受入可能量 1,000 t）、発泡ガラス（受入可能量 2,000 t）、ブロック・レンガ（受入可能量 1,000 t）の用途があるが、有価性はなく受入れのキャパシティも小さい。

（3） 処分を行う際の処理技術

① 最終処分場における重金属の挙動等について

処分を行う際の処理技術の整理を行うにあたり、最終処分場における金属の挙動等について既存研究等を参考に情報を整理した。具体的には、焼却灰を対象とした松藤他¹³、ブラウン管ガラスを対象とした杉田他¹⁴、E-waste を対象とした Li 他¹⁵、の報告を以下に整理した。

¹³ 松藤他、焼却灰の埋立処分に伴う微量重金属の挙動に関する実験的研究(1986)

¹⁴ 杉田他、ブラウン管ガラスからの元素溶出挙動に及ぼす溶液 pH 及び土壌の影響

¹⁵ "Leaching of heavy metals from E-waste in simulated landfill columns", Yadong Lia, Jay B. Richardson, R. Mark Bricka, Xiaojun Niu, Hongbin Yangd, Lin Li and Arturo Jimenez

(松藤他の研究について)

- 焼却灰埋立に伴う重金属の場外への流出率は全含有量の 1%以下であり、きわめて小さかった。
- 重金属の経時的な流出パターンは、埋立初期 (3-6 ヶ月) が多く、全体の流出量の 60%以上がこの期間に流出する
- 流出パターンは自然降雨強度や、雨水質等の影響が考えられる。
- 重金属の流出特性としては、埋立初期に SS 由来の重金属があり、その後は溶解性状態で流出する重金属が多くなる。
- 熱灼減量が高いと、溶解性で流出する重金属が多くなる。
- スケール中の主成分は CaCO_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等であるが、スケール中には高濃度の重金属が含有されている。
- スケール形成時に浸出液中にイオン状態で存在する微量の重金属が共沈現象により捕集・吸着されるため、スケール中の重金属濃度が高くなることが予想される。
- スケールは、pH の影響により再溶解し重金属が流出する可能性がある。

(杉田他の研究について)

- ブラウン管ガラスに初期 pH を 3-12 に調整した溶液を加えてバッチ式浸透試験を行い、溶出成分の経時変化 (1-4 週間) を調査した。結果として、全ての実験についても溶出液中の Pb, Sb, Si, Sr 濃度は時間の経過に伴い増加した。なお、4 週間の試験期間では完全には平衡に達しなかった。
- また、全ての実験で溶出液中の Pb 濃度は環境基準値 (0.01mg/L) を大きく超過した。溶出液中の Pb 濃度は、pH10 付近で最も低く、pH がその値よりも低くなるほど、又は高くなるほど増加する傾向が認められた。

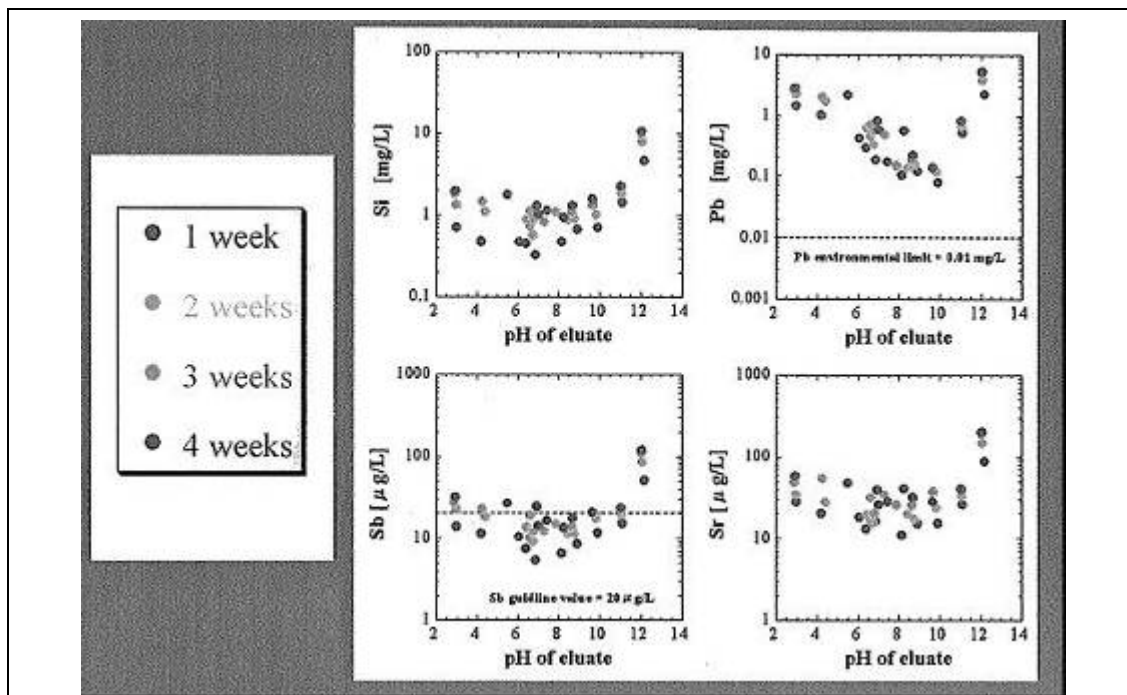


図 1.2 溶出液の pH に対する溶出液中の Si, Pb, Sb, Sr 濃度

○ブラウン管ガラスを土壌と混合し、pH 調整した溶媒を加えてバッチ式浸透試験を行い、1 週間後の溶出液を分析した。結果として、ブラウン管ガラス単独の場合、Pb 溶出量はガラス-水比の増加に伴い増加した。Pb 溶出量は、初期 pH12 で最も高く、初期 pH10 で最も低くなった。また、ガラス-水比が増加するにしたがって、初期 pH4 と 6 での Pb 溶出量の間にはほとんど差異は見られなくなった。ブラウン管ガラスが山砂又は川砂と共存している場合、溶出液中には Pb は検出されたが、ブラウン管ガラス単独の場合と比較すると、Pb 溶出量は顕著に低下した。全体的に初期 pH が高くなるほど Pb 溶出量は低下する傾向が見られた。ブラウン管ガラスが黒ボク土又は黄褐色森林土と共存している場合、本実験条件の範囲では、溶出液中に Pb は検出されなかった。ブラウン管ガラスが鹿沼土と共存している場合、初期 pH12 では検出され、Pb 濃度の値自体は低いですが、ガラス-水比が高いほど Pb 溶出量は増加した。

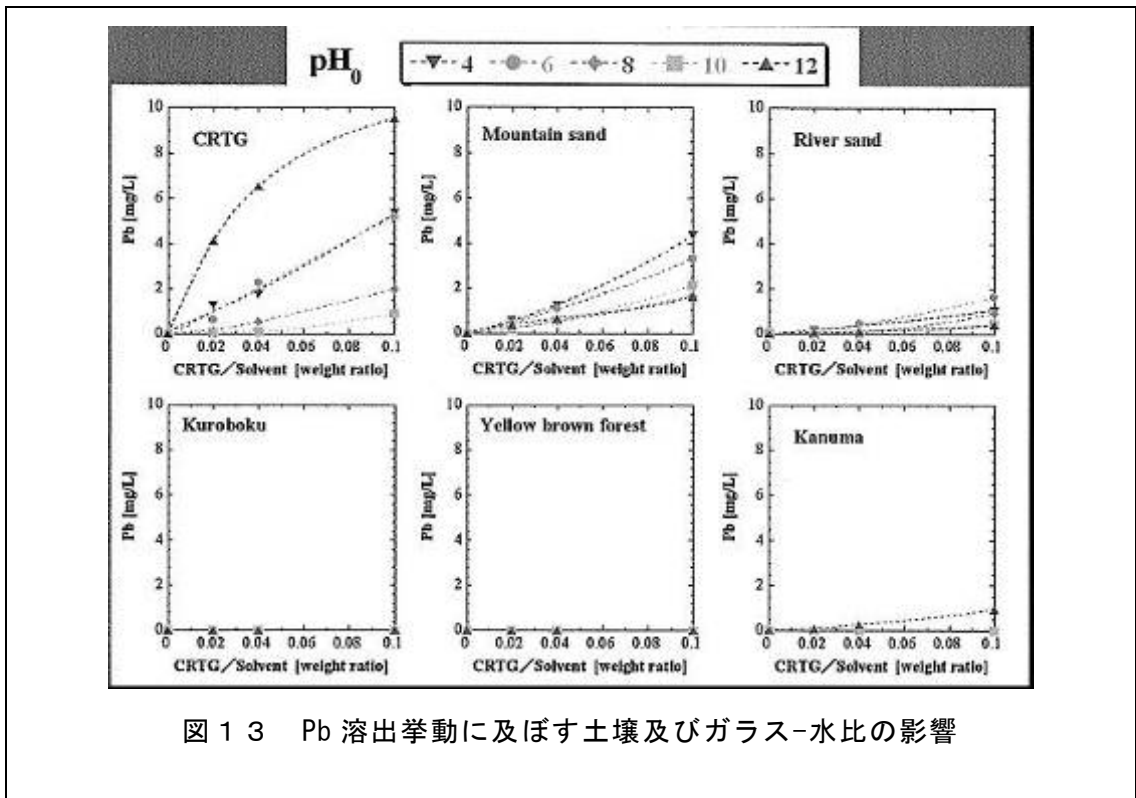


図 13 Pb 溶出挙動に及ぼす土壌及びガラス-水比の影響

(Li 他の研究について)

- 埋立模擬カラムを用いて廃棄されたパソコンや CRT テレビモニターからの毒性物質の溶出を調べた。5種類のカラム (MSW を充填したコントロールカラム、CRT が入った 2 カラム、PC 構成部品 (基板、ハードディスクドライブ、各種メディアドライブ、電源ユニット) が入った 2 カラム) が実験に使われた。
- 浸出水が 2 年間にわたってモニタリングされた。鉛と他の重金属類は浸出水から検出されなかった。E-waste の下の埋立物を採取し、分析を実施したところ、相当量の鉛が検出された。このことから、鉛は E-waste から溶出しうるが、E-waste 周りの埋立物に吸着されていると考えられる。鉛は浸出水から検出されなかったが、長期間の移動により浸出水中に溶出する可能性も考えられる。

以上の結果より、ブラウン管ガラスを埋立処分する際には、ガラスからの鉛の溶出を低減する技術的措置の検討が必要であると同時に、pH の変動により鉛の溶出量が変化することが示唆される。このため、次項にて鉛溶出の安定化を図るための前処理技術に関する情報を整理した。