

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	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	
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鉱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ふ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600t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				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	
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。	粉碎し、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)	○	○		・粉碎、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。 ・粉碎費用 (・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)	鉛ガラスを粉碎し、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。	粉碎し、粉末化	・金属鉛として揮発 回収。	・鉛の除去率(98.6%) (実験値)	○	○		・粉碎、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。 ・粉碎費用 (・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%)	○		○	・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。	破碎	・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)。	○	○		・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。 ・破碎費用 ・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	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	
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）。	粉砕	・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。	○	○		・粉砕、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）
	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。	破砕	・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）
	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）。	粉砕し、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。	汚染土壤に本法を適用（実証試験）した際の 処理費用 （汚染土壤）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。 ・粉砕費用 ・抽出費用 ・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
	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。	粗く粉砕	・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）	○	○		・粉砕のほか、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。 ・破砕費用 ・ホウ素含有廃液からの回収費用：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	
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ドロキシアパタ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

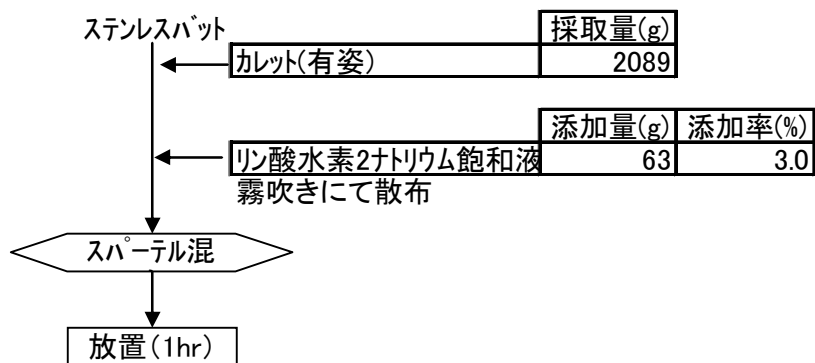
検討会にて実施した溶出試験方法

(分析仕様)

No.	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 μm GFF ろ紙：ADVANTEC 製 ガラス繊維ろ紙 GA-100 φ90mm		
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)

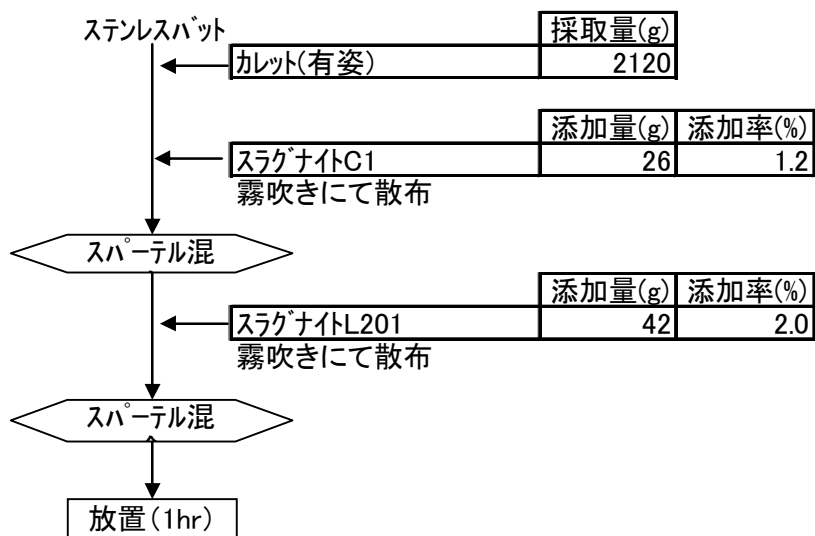
1. 1 一般リン酸化処理



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

