

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
とりまとめ

平成 23 年 3 月

目 次

1. 本検討の背景と趣旨	1
(1) 背景・趣旨	1
(2) 検討にあたっての基本的な考え方	3
2. ブラウン管ガラスカレットを取り巻くリサイクル・処分の現状	4
(1) ブラウン管ガラスカレットのリサイクルの現状	4
(2) 市町村によるブラウン管テレビの処理の現状	8
(3) 海外におけるブラウン管の処理の現状	8
3. ブラウン管ガラスカレットのリサイクル・処理技術の評価	10
(1) 水平リサイクル	10
(2) 水平リサイクル以外のリサイクル技術	12
(3) 処分を行う際の処理技術	16
4. 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あり方	22
(1) 技術的措置として考えられるオプションの抽出	22
(2) 技術的措置として考えられるオプションの検証	24
(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	32
5. まとめ	33
参考資料	35

1. 本検討の背景と趣旨

(1) 背景・趣旨

(これまでの議論の経緯)

テレビの地上アナログ放送が、平成 23 年 7 月 24 日に終了する影響から、同年前後にブラウン管テレビが大量排出されることが指摘されている。ブラウン管ガラスは鉛を高濃度に含有するため、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されており、現在、メーカールートを中心に有償輸出され、海外でブラウン管からブラウン管への水平リサイクルが行われている。

家電リサイクル制度の施行状況の評価・検討に関する報告書¹では、ブラウン管ガラスカレットについて、「国際的にブラウン管テレビから液晶テレビ・プラズマテレビへの転換が加速化している状況の中、その需要が減少傾向にあり、他のガラス用途への転用も技術的に課題が大きい。したがって、引き続きメーカーのブラウン管ガラスカレットの再商品化に向けた販路開拓努力等を継続しつつ、その再商品化の在り方について将来的に検討していく必要がある。」とされている。

また、特定家庭用機器の品目追加・再商品化等基準に関する報告書²では、「ブラウン管ガラスの再商品化が困難となるような将来的な事態を想定し、処理のための試験や取扱方法等の個別対策のみではなく、業界をまたぎ関係者一同の関与の下で、対策を進めることが適当である。また、ブラウン管ガラスカレットの需給予測、各種リサイクル技術等を幅広く検討した上で、状況に応じて柔軟に対応できるブラウン管ガラスカレットのリサイクル等に関するロードマップを検討することが適当と考えられる。」とされている。

これらを受け、平成 21 年 12 月 7 日の第 18 回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（以下、合同会合という。）において、「検討の進め方」として次の内容を提示している。

¹ 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：家電リサイクル制度の施行状況の評価・検討に関する報告書、（平成 20 年 2 月）

² 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家電リサイクル制度における品目追加等検討会中央環境審議会廃棄物・リサイクル部会特定家庭用機器の再商品化・適正処理に関する専門委員会合同会合：特定家庭用機器の品目追加・再商品化等基準に関する報告書、（平成 20 年 9 月）

- 1) 海外での水平リサイクルの今後の推移や、水平リサイクル以外のブラウン管のリサイクル・処理の現状と今後の見通しを調査・整理する。これを踏まえ、資源の有効活用という観点からリサイクルを優先しつつも、有償及び逆有償でのリサイクルを行っても余剰量が発生する場合は埋立処分も視野に入れ、これらの手法に係る技術的課題の検討を行う。
- 2) 上記検討を進めていくため、学識者、業界関係者等の参画を得て、京都大学の酒井伸一教授を座長とする検討会を速やかに設置し、検討を開始する。

(ブラウン管ガラスカレットを取り巻く状況の変化)

第18回合同会合時点では、リーマンショックなどの影響によるガラスカレットの海外需要の減少とブラウン管テレビの排出量の増加予測が重なり、ガラスカレットのリサイクルが困難になる事態が想定されたため、先述の検討を開始する旨報告した。

しかしながら、その後、徐々に海外需要は回復し、当面は、日本のブラウン管ガラスカレットの処理をまかなうことができる状況で推移しているとの報告が製造業者等からあり、ガラスカレットの処理方法として最も望ましい水平リサイクルが当面は順調に行われる見込みであることから、急ぎ検討会を開催して、対応方針をまとめる状況ではないとの意見もあった。

したがって、製造業者等による輸出の今後の推移を注意深く見守っていくとともに、家電リサイクル法の適用範囲外であるため合同会合当時には把握していなかった、製造業者等以外の廃棄物処理業者によって処理されているブラウン管ガラスのリサイクル状況の調査を行い、今後の進め方を検討することとした。

(本検討の趣旨)

このような状況の中、今般環境省が行った調査によると、一部の自治体においては、小売業者に引取義務の課せられない廃家電（義務外品）³や不法投棄された廃家電の一部が埋め立てられていることがわかった。また、メーカールートの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る。

特定家庭用機器のブラウン管ガラス（以下、単に「ブラウン管ガラス」という）については、廃棄物処理法の処理基準に原材料として再生する方法のみ規定されており、埋立処分等の処理については規定されていない。このため、ブラウン管ガラスを取り巻く諸般の事情に鑑みて、ブラウン管ガラスを埋立処分する場合の適切な技術的措置のあり方を主眼とした技術的な検討を行った。

³ 家電リサイクル法対象機器のうち、同法における小売業者の引取義務（販売時の同種製品の引取り、自らが過去に販売した製品の引取り）の対象とならないもの

具体的には以下の事項について検討を行った。

- ・ブラウン管ガラスカレットを取り巻くリサイクル・処分の状況と課題
- ・ブラウン管ガラスカレットのリサイクル・処理技術の評価
- ・国内で埋立処分する場合の適切な技術的措置のあり方

(2) 検討にあたっての基本的な考え方

検討にあたり、ブラウン管ガラスカレットのリサイクル・処理に関する基本的な考え方を以下のとおり整理した。以降の検討は、以下に示す基本的な考え方に十分留意して実施する。

- ・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カレットのリサイクルを優先する。
- ・リサイクルにおいては、「水平リサイクルを重視」しつつ、「それ以外のリサイクル手法」に関しても、検討する。
- ・ファンネルガラス及びパネルガラスの両方に適用可能となるリサイクル手法については、処理の困難性を鑑み、ファンネルガラスに優先的に適用する。
- ・有償及び逆有償でのリサイクルを行っても余剰量が発生する場合は、最終処分を視野に入れ、適切な技術的措置のあり方の検討を行う。

2. ブラウン管ガラスカレットを取り巻くリサイクル・処分の現状

(1) ブラウン管ガラスカレットのリサイクルの現状

(ブラウン管ガラスの再商品化実績)

家電リサイクル法に基づくブラウン管テレビ、ブラウン管ガラスの再商品化実施状況を図1及び図2に示す。平成13年度の家電リサイクル法の施行以降、ブラウン管テレビの再商品化処理台数・再商品化率及びブラウン管ガラスの再商品化量は堅調に推移している。なお、エコポイント制度や地上デジタル化を控えたテレビの買い替え需要の増加により、平成20～21年度にかけてブラウン管テレビの再商品化台数及びブラウン管ガラスの再商品化量が著しく増加している。

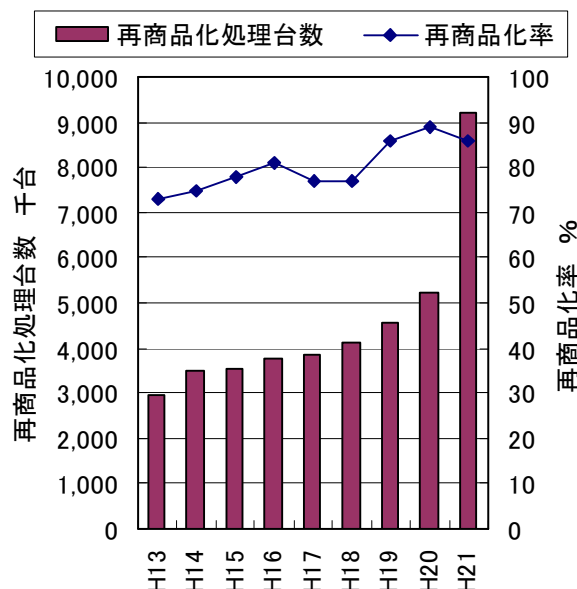


図1 ブラウン管テレビの再商品化処理台数・再商品化率

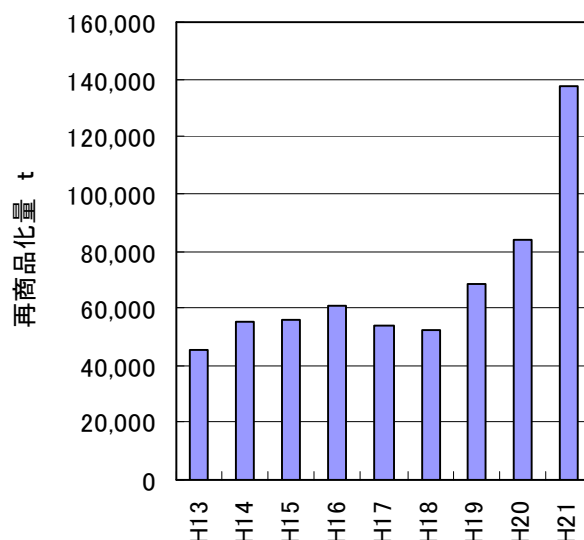


図2 ブラウン管ガラスの再商品化量

出典：(財)家電製品協会『家電4品目のリサイクル実施状況』平成13～21年度)

(2011年地上アナログ放送終了に伴うテレビの排出台数予測)

前述のとおり、2011年地上アナログ放送終了に伴い、ブラウン管テレビの大量排出が予想されている。ブラウン管ガラスカレットのリサイクル・処理技術の検討を行うにあたり、まずは、ブラウン管ガラスカレットの排出量を可能な限りの確に予測することが求められる。以下、テレビの需要予測、2011年前後のアナログテレビの排出可能性について既存の情報を整理した。

①テレビの需要動向

(社)電子情報技術産業協会によるテレビの需要動向調査の結果を図3に示す。2010年は、2011年のアナログ放送終了及びエコポイント制度に

より、デジタルテレビの出荷台数が大幅に増加すると推定されている。

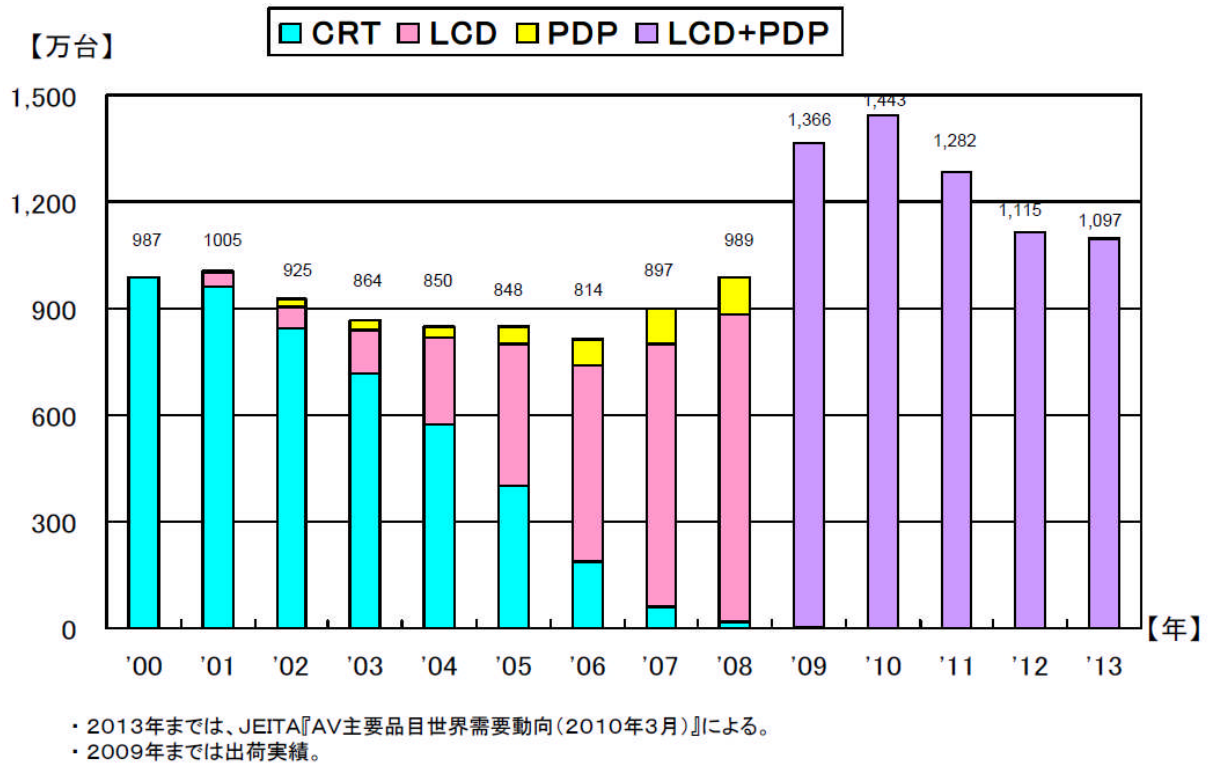


図3 テレビの需要動向調査の結果

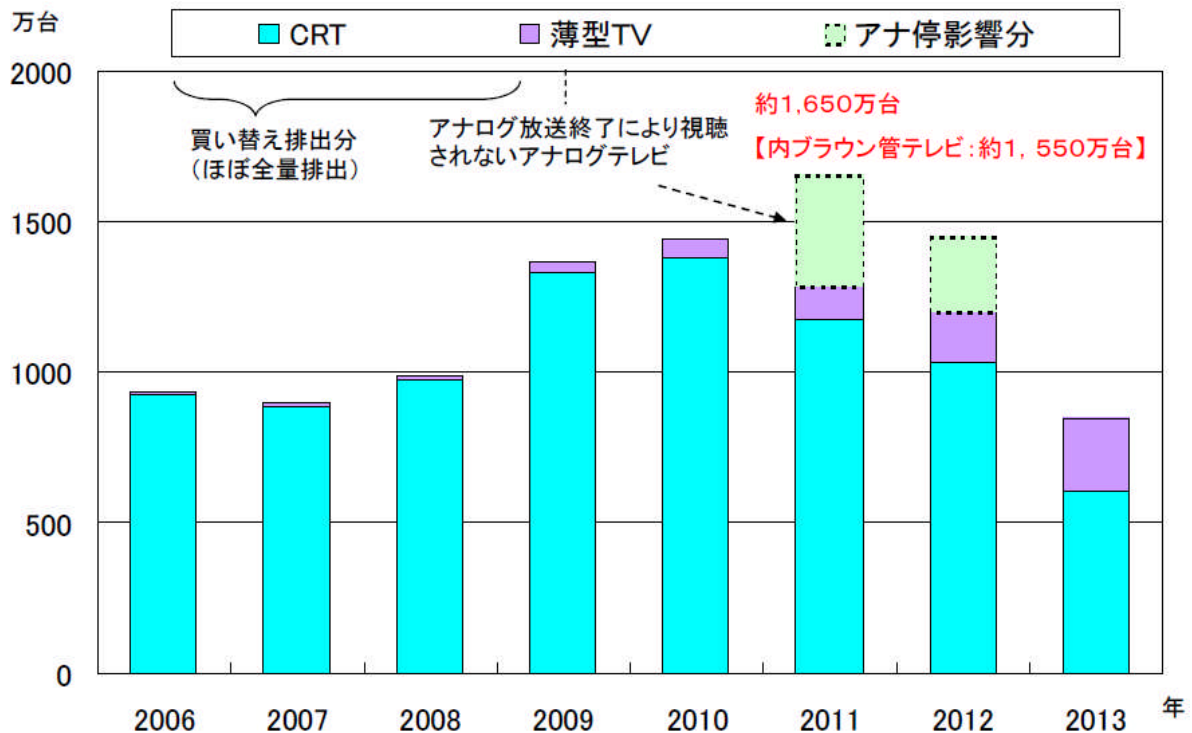
出典：(社)電子情報技術産業協会：2011年地上アナログ方法終了に伴うテレビの排出台数予測(2010年5月24日)

②2011年前後のアナログテレビの排出可能性

(社)電子情報技術産業協会による2011年前後のアナログテレビの排出可能性予測を図4に示す。買い替えに伴う排出に加えて、アナログ放送の終了により視聴されないアナログテレビは、一部は家庭に蓄積され、2011年、2012年にかけて排出されると仮定する。視聴されないアナログテレビの排出可能性分が2011年に約6割、2012年に約4割排出されると仮定すると、2011年には約1,550万台のブラウン管テレビの排出可能性があると考えられている。これは、ブラウン管ガラスカレットの重量に換算すると、約23万トン(パネルガラス約15万トン、ファンネルガラス約8万トン)にあたりと推定される⁴⁵。ただし、後述するように、エコポイント制度による買い換え促進によりブラウン管テレビの排出が前倒しされていることに留意が必要である。

⁴ ブラウン管テレビ再商品化処理台数とブラウン管ガラス再商品化量の実績からブラウン管テレビ1台当たりのガラスカレット重量を約15kgと推定し、算出。

⁵ 重量比でパネルガラス：ファンネルガラス=2：1と一般的にされていることから算出
中央環境審議会廃棄物・リサイクル部会 特定家庭用機器の再商品化・適正処理に関する専門委員会(第2回)、ブラウン管ガラスカレットの取扱について
<http://www.env.go.jp/council/03haiki/y0319-02/mat04-1.pdf>



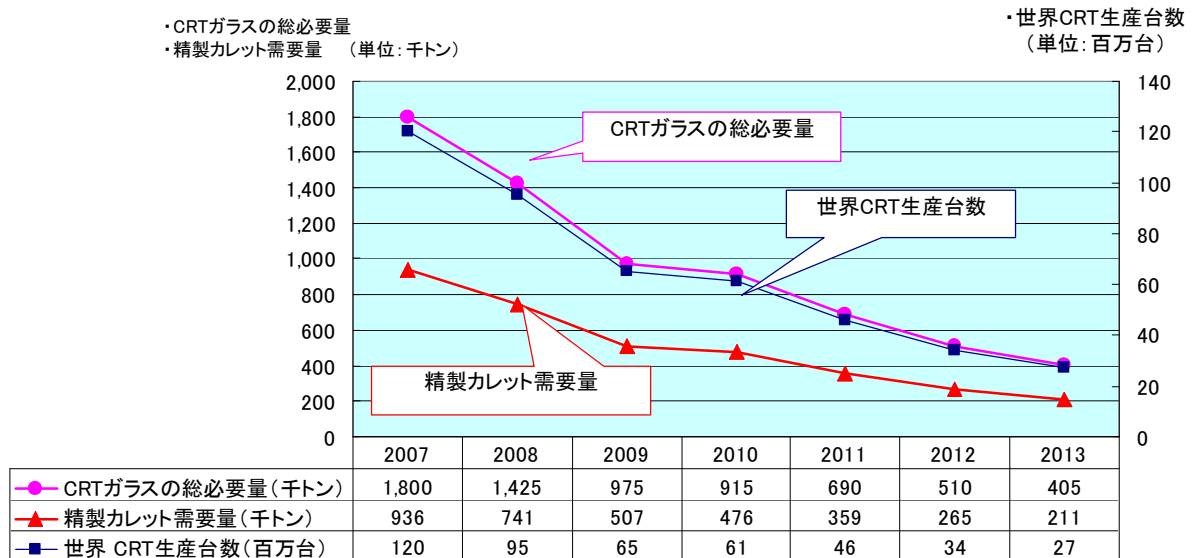
・アナログテレビの排出可能性分(616万台)が2011年から2012年にかけて、排出されると仮定する。
 2011年には約6割の370万台が排出され、2012年に残りの246万台が排出されると仮定した。
 この追加に排出されるテレビはブラウン管テレビと仮定した。

図4 2011年前後のアナログテレビの排出可能性

出典：(社)電子情報技術産業協会：2011年地上アナログ方法終了に伴うテレビの排出台数予測(2010年5月24日)

(精製ブラウン管ガラスカレットの直近の状況)

(財)家電製品協会による世界におけるブラウン管テレビの生産台数と精製カレットの需要予測を図5に示す。2010年の世界のブラウン管テレビの生産台数は6,100万台の見込み(2009年比の94%)であり、精製カレットの需要量は48万トンである。また、2011年以降は世界のブラウン管テレビの生産台数及び精製カレットの需要量ともに1年間当たり約30%の減少を見込んでいる。



世界CRT生産台数データ: CRTガラスメーカー提供データを基に家製協が推定

図5 世界におけるブラウン管テレビの生産台数と精製カレットの需要量予測
出典: 第1回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 資料3

(社)電子情報技術産業協会の予測によると、国内精製カレットの生産量はエコポイント制度及び地上デジタル化の効果により2010年にピークを迎える見込みであり、2011年7月以降ブラウン管テレビの引取台数は激減する。一方、日本製の精製カレットの品質は海外から高く評価されており、輸出货量及び国内需要量は昨年想定よりも減少幅が小さく、現状の想定のまま推移すると、精製カレットの需給バランスは2011年で逆転する見込みである(図6)。

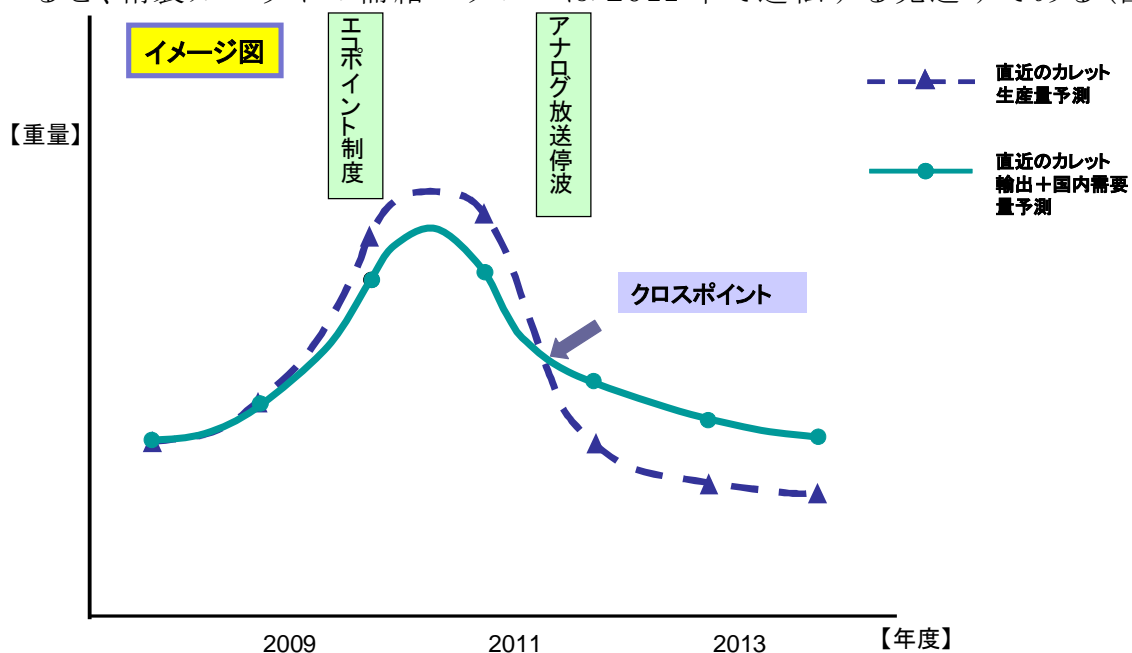


図6 国内精製ブラウン管ガラスカレット需給予測
出典: 第1回ブラウン管ガラスカレットのリサイクル・処分に係る技術検討会 資料3

(2) 市町村によるブラウン管テレビの処理の現状

環境省が市町村に対して行ったアンケート調査によると、義務外品の回収体制を構築している 708 自治体のうち、一部の自治体（10 自治体、約 1.4%）が回収した義務外品をそのまま埋立処分又は粉碎処理を行った後に埋立処分していると回答した。

また、同調査より、不法投棄物を回収した 1,499 自治体のうち、一部の自治体（133 自治体、約 8.9%）が回収した不法投棄物をそのまま埋立処分又は粉碎処理若しくは溶融化炉等でスラグ化を行った後埋立処分していると回答した⁶。

(3) 海外におけるブラウン管の処理の現状

EU では、2002 年にブラウン管⁷は有害廃棄物(Hazardous waste)と分類されている⁸。有害廃棄物の受け入れ基準(leaching limit value のみ抜粋)は表 1 のとおりである⁹。

2007 年 7 月からは、EU 各国が生産者等に対してブラウン管をリサイクルすることを義務付けることが WEEE 指令によって定められている¹⁰。

以下、Nnoroma 他¹¹による調査結果をもとに、ブラウン管の処理の現状を整理した。

ドイツでは、複数の企業によりリサイクルが実施されている。ベルギーでは、非鉄精錬・加工・リサイクル回収を行う専門業者が精錬を実施している。オランダでは、大手電機メーカーが所有する設備を利用してブラウン管の水平リサイクルが進められている。一方、ブラウン管テレビのみに限らず、家電全体を対象とした Kieren 等¹²の調査によると、EU での実態として、

⁶ 特定家庭用機器再商品化法の運用に伴う留意事項について（平成 13 年 3 月 22 日付通知）においては、「不法投棄等により破損・腐食の程度が著しく、有用な資源の回収が見込めないと判断されるものについては、市町村等が従前の処理を行うことも可能である」としている。

⁷ 原文では「waste glass in small particles and glass powder containing heavy metals (for example from cathode ray tubes)」と記載。

⁸ Consolidated European Waste Catalogue,
<http://www.environment-agency.gov.uk/static/documents/GEHO1105BJVS-e-e.pdf>

⁹ European Council, establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC(2003/33/EC),
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:011:0027:0049:EN:PDF>

¹⁰ Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE) - Joint declaration of the European Parliament, the Council and the Commission relating to Article 9 Official Journal L 037 , 13/02/2003 P. 0024 – 0039

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32002L0096:en:HTML>

¹¹ I.C. Nnoroma, O. Osibanjo, M.O.C. Ogwuegbu: Global disposal strategies for waste cathode ray tubes, (2011), Resources, Conservation and Recycling 55 (2011) 275-290

¹² "Redesigning the Camel The European WEEE Directive", Kieren Mayers, Richard Peagam, Chris France, Lauren Basson, and Roland Clift, journal of Industrial Ecology www.wileyonlinelibrary.com/journal/jie

Producer Responsibility Organization (PRO) による回収・リサイクルの仕組みが十分に機能しているとはいえ、家電製品全般の 40%がアフリカ・アジアへ輸出されていることも報告されている。

また、米国では、2000 年に、カリフォルニア州で有害物質管理局(DTSC)が電子機器に適した処分ルートを検討するために実施した調査結果に基づき、ブラウン管の埋立処分が禁止された。その後、メイン州、フロリダ州、ミネソタ州もブラウン管の埋立処分を禁止している。ただし、米国全体では排出されるブラウン管の約 78%が埋立処分されているのが現状である。

表 1 EU の有害廃棄物埋立の基準 (leaching limit values のみ)

Components	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C ₀ (percolation test)
	mg/kg dry substance	mg/kg dry substance	mg/l
As	6	25	3
Ba	100	300	60
Cd	3	5	1.7
Cr total	25	70	15
Cu	50	100	60
Hg	0.5	2	0.3
Mo	20	30	10
Ni	20	40	12
Pb	25	50	15
Sb	2	5	1
Se	4	7	3
Zn	90	200	60
Chloride	17,000	25,000	15,000
Fluoride	200	500	120
Sulphate	25,000	50,000	17,000
DOC(*)	480	1000	320
TDS(**)	70,000	100,000	—

(*)If the waste does not meet these values for DOC at its own pH, it may alternatively be tested at L/S = 10 l/kg and a pH of 7.5-8.0. The waste may be considered as complying with the acceptance criteria for DOC, if the result of this determination does not exceed 1 000 mg/kg. (A draft method based on prEN 14429 is available.)

(**) The values for TDS can be used alternatively to the values for sulphate and chloride.

3. ブラウン管ガラスカレットのリサイクル・処理技術の評価

ブラウン管ガラスカレットのリサイクル・処理技術として、(1) 水平リサイクル、(2) 水平リサイクル以外のリサイクル技術、(3) 処分を行う際の処理技術、を挙げ、基礎的情報を整理した。

(1) 水平リサイクル

家電リサイクルプラントにて再商品化されたブラウン管ガラスカレットのうち大半が、海外にてブラウン管として水平リサイクルされている。図7及び図8に精製ブラウン管ガラスの再商品化工程図、再商品化工程例及び製造工程例を示す。家電リサイクルプラント(再商品化施設)にて、P/F分割後、精製されたブラウン管ガラス原料はブラウン管ガラス製造者にてブラウン管としてリサイクルされている。

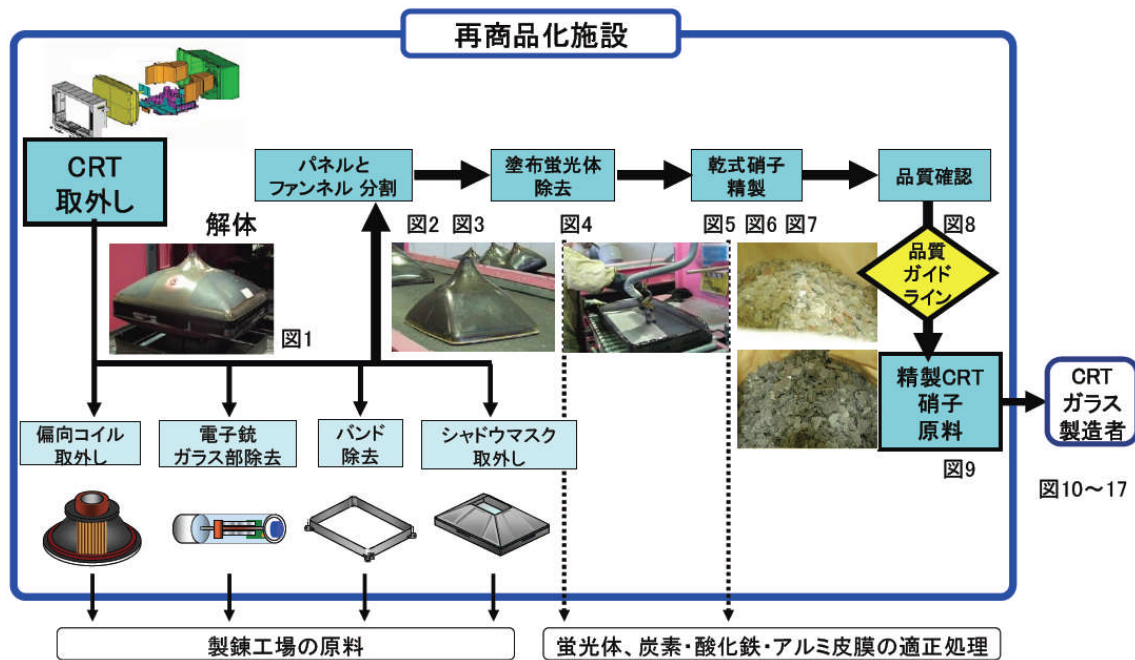


図7 精製ブラウン管ガラスの再商品化工程図

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



図1 取外したCRT



図2 分割したファンネル

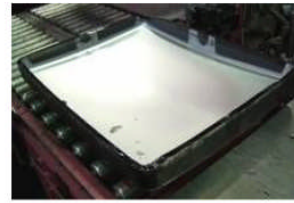


図3 分割したパネル



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

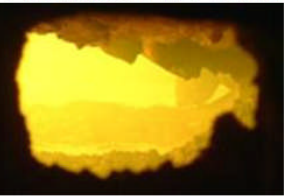


図13 硝子溶融



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。

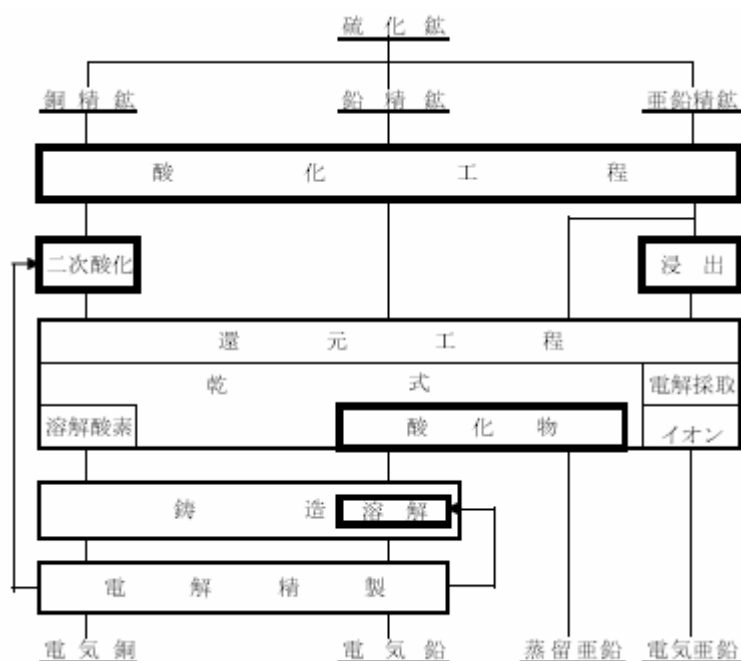


図9 非鉄精錬プロセスの総括的フロー

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。

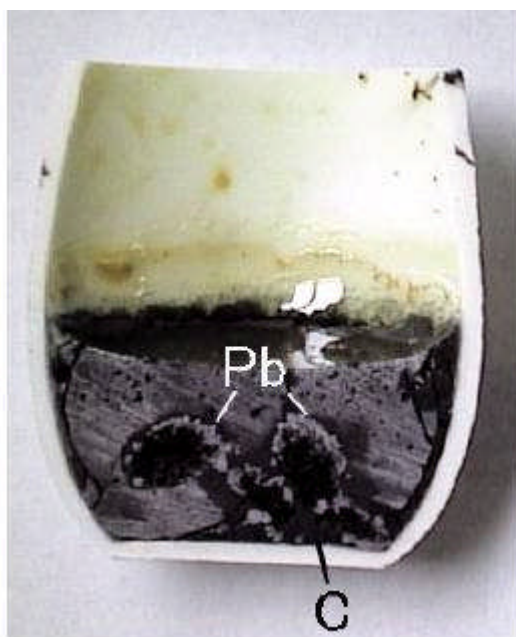


図 10 ファンネルガラス粉末溶融後のガラス断面（一例）

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。

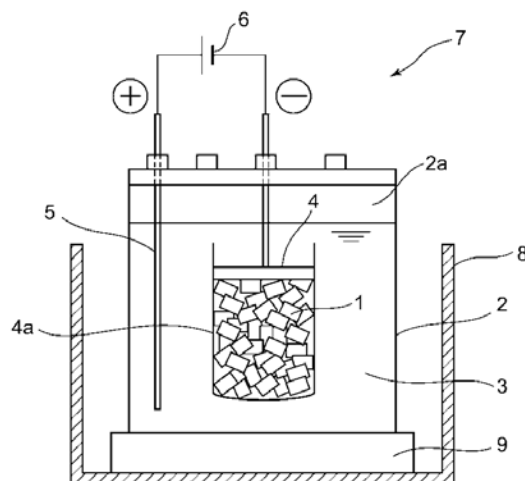


図 1 1 電解還元のイメージ

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。

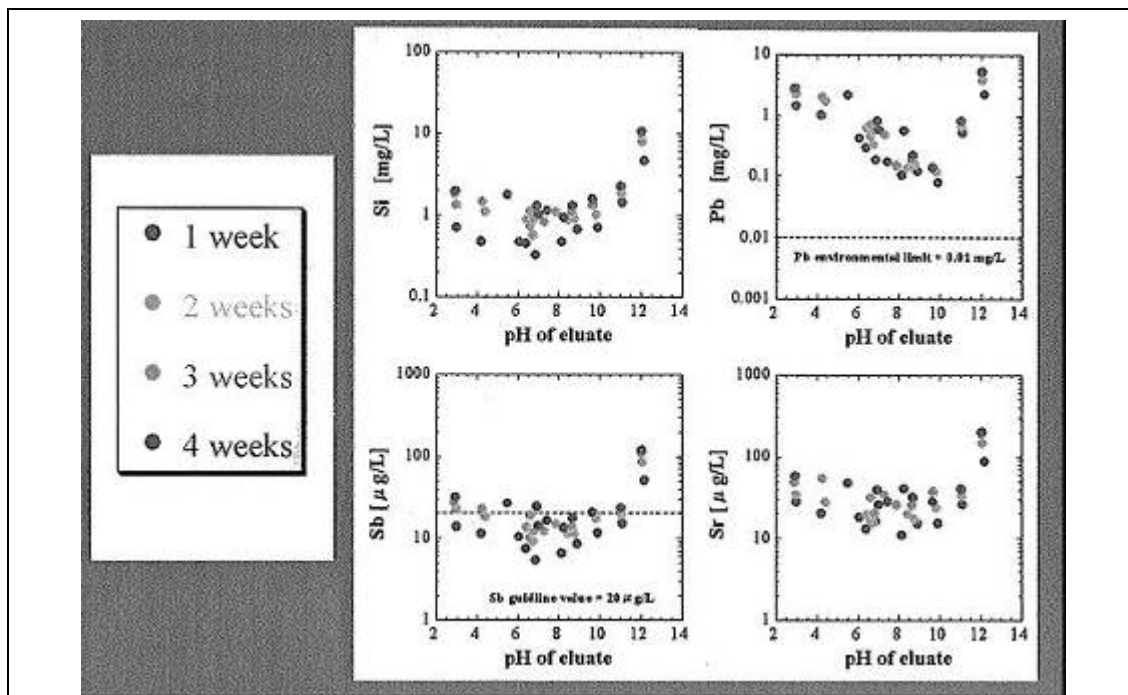


図 1.2 溶出液の pH に対する溶出液中の Si, Pb, Sb, Sr 濃度

○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、ガラス-水比が高いほど Pb 溶出量は増加した。

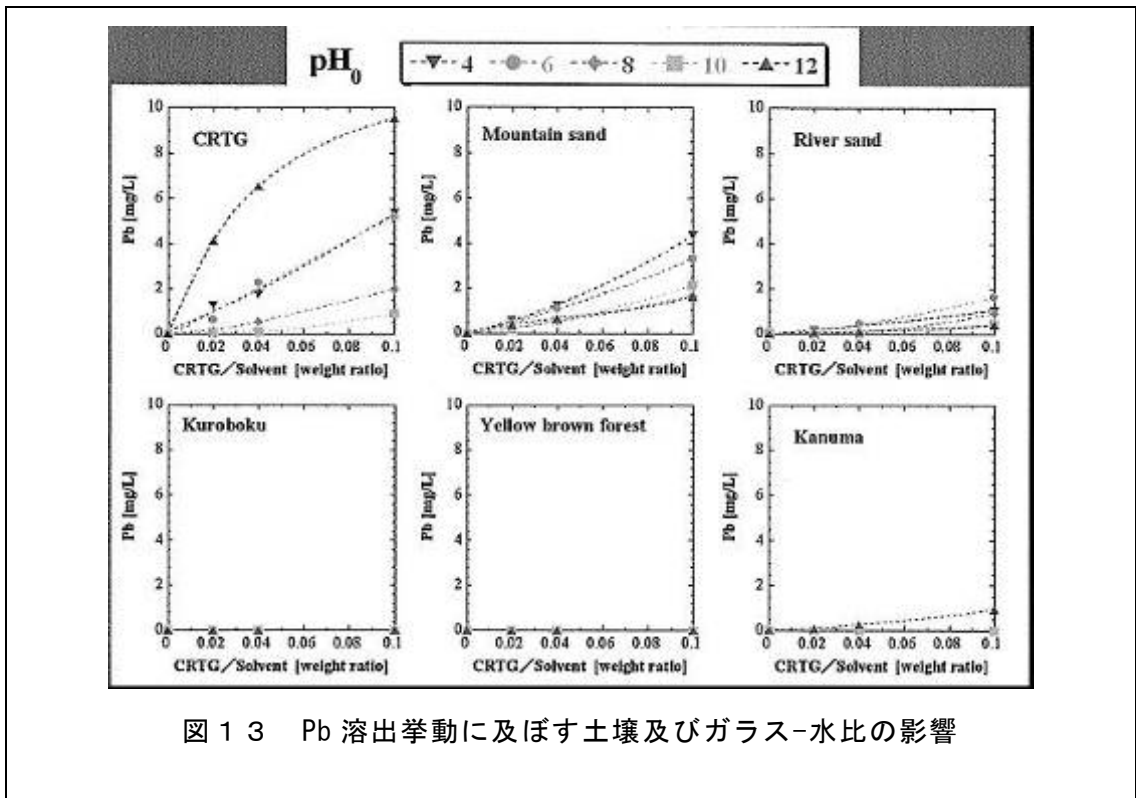


図 13 Pb 溶出挙動に及ぼす土壌及びガラス-水比の影響

(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可能性があ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。

②鉛溶出の安定化を図るための前処理技術

鉛溶出の安定化を図るための処理方法としては、不溶化処理とコンクリート固化といった処理技術が挙げられる。

1) 不溶化処理

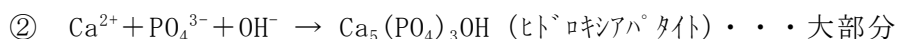
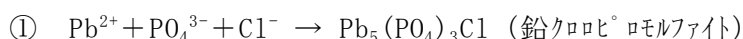
不溶化処理には、大きく分けて無機系と有機系の技術がある。無機系は、鉛を難溶性の塩として固定化する手法、有機系は、鉛を不溶性のキレート錯体として固定化する手法である。以下にそれぞれの概要を整理した。

1) - 1 不溶化処理（無機系）

（リン酸系）

リン酸系処理の一例として、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ピロ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がある。

リン酸を添加すると



ヒドロキシアパタイトは鉛を固定化する性質を有し、最終的に鉛はリン酸と結合して最も安定な化合物となり不溶化する。



図 1 4 リン酸系薬剤を用いた鉛の不溶化過程

(Eighmy T.T. et al., Characterization and phosphate stabilization of dusts from the vitrification of MSW combustion residues, Waste Management, 18 を参考に作成)

（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に際して鉛等の重金属汚染を防ぐための手法）

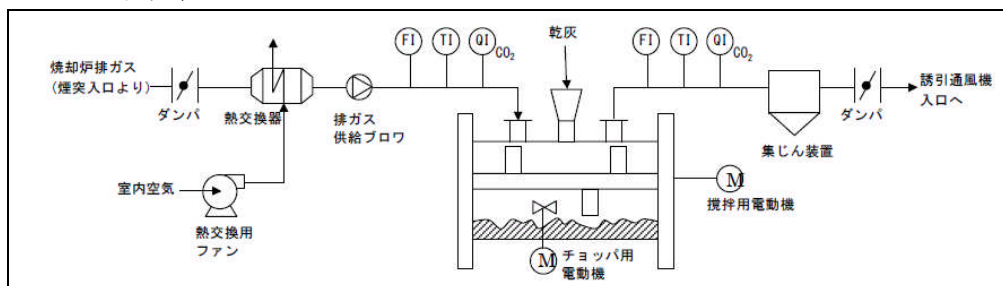


図 1 5 炭酸化処理による鉛の不溶化過程

出典：島岡隆行、「持続型環境技術による廃棄物の循環資源化－廃棄物焼却灰リサイクルの考え方と研究の取り組み－」

1) - 2 不溶化処理 (有機系)

有機系については、鉛を不溶性のキレート錯体として固定化する手法である。もともとは焼却飛灰中の鉛等の重金属を不溶化するための技術であり、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。

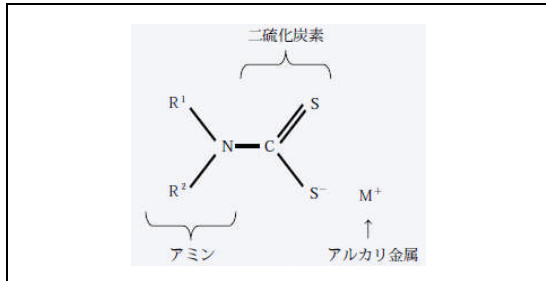


図 1 6 ジチオカルバミン酸塩の構造

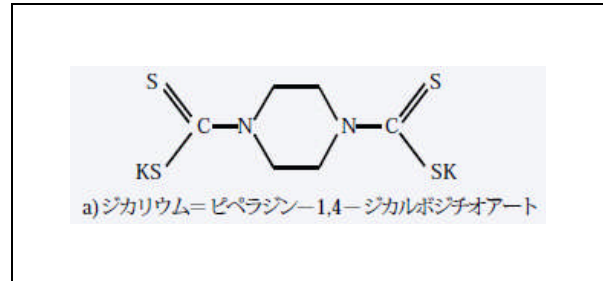


図 1 7 ピペラジン系薬剤の例
東ソー (株) 重金属処理剤 TS-275

出典：鈴木紳正、「ジチオカルバミン酸系重金属処理剤の特性」

無機系・有機系ともに、鉛不溶化のための前処理として粉末状態になる程度の粉砕が必要と考えられるため、そのためのコスト・エネルギーが懸念される。また、処理物を管理型最終処分場に埋立処分する場合、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確認が必要である。したがって、技術面・経済面で課題がある。

2) コンクリート固化

コンクリート固化は破砕した鉛ガラスを水硬性セメントと練り合わせ、鉛ガラスを固化した上で最終処分するという方法である。国立環境研究所の試験結果 (詳細は、参考資料 1 を参照) によると、「カレット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」という結果が示されている。

ただし考察として、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。

4. 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あり方

(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 μm 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（試験方法の詳細は参考資料6を参照）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2 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溶出量を比較すると、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。

¹⁸ van der Sloot, H. A., Piepers, O., Kok, A.: A standard leaching test for combustion residues, Studiegroep Ontwikkeling Standard Uitloogtesten Verbrandingsresiduen, BEOP-31 (1984)

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。

- ・長期安定性については、単位カレット重量当たりの鉛溶出量を比較すると、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溶出量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（ $<0.05\text{mg/L}$ ）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（ $<0.05\text{mg/L}$ ）となったが、粒径が $<100\text{m}$ 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溶出量を比較すると、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	
		<150 <100	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溶出量（「-」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 にて現状の破碎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溶出量を比較すると、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溶出量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。
- ・同一条件のサンプル間での鉛溶出量のばらつきが大きいのが、これは試験に使用したカレット試料の不均一性によるものと考えられ、カレットの形状、表面積の違いにより溶出量が変動すると考えられることに留意が必要である。

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溶出量（「—」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、ガラスカレットの形状、表面積により溶出量が変動する可能性があること及び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、ブラウン管ガラスが廃棄物となったものを保管する場合、廃棄物処理法の基準が適用されることに留意が必要である。

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。

なお、ブラウン管ガラスの逆有償でのリサイクル又は処理を行う場合、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。

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。

- ・ 関係者間の情報共有を密にし、ブラウン管テレビの排出台数、ガラスカレットの排出重量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、埋立処分のあり方を総合的に判断すべきである。
- ・ 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	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	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
				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圧のアルコール（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、高温高圧処理のため、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。	熔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 (熔融飛灰)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

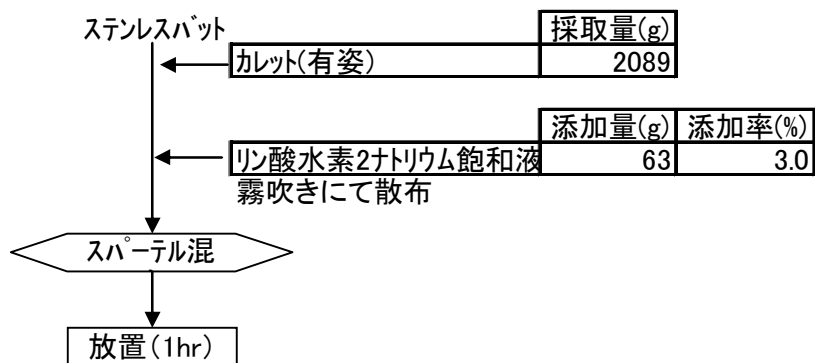
検討会にて実施した溶出試験方法

(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)

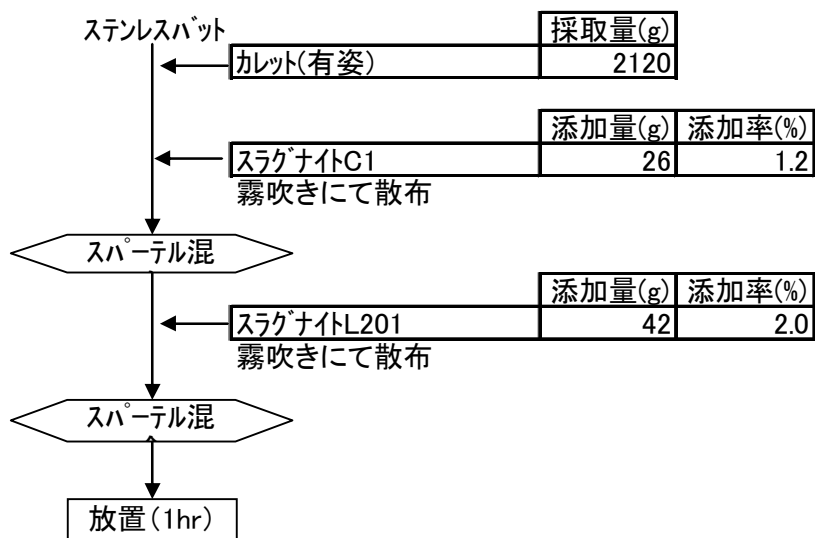
1. 1 一般リン酸化処理



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

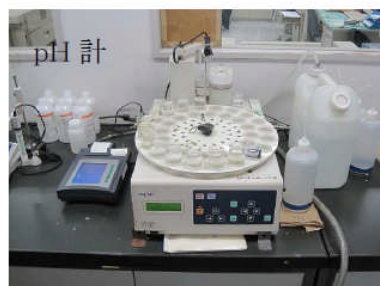
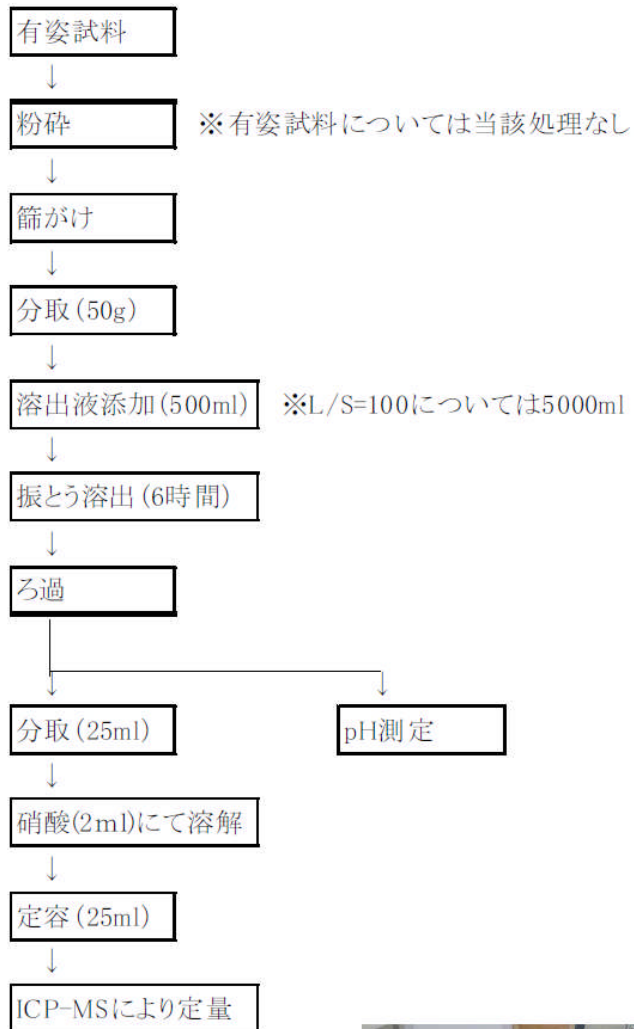


2. 2 スラグナイト処理後カレット



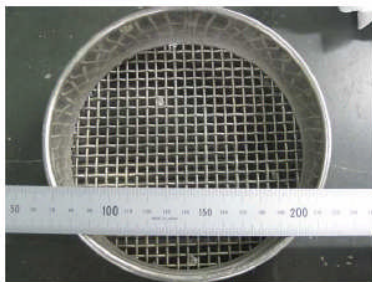
(分析フローチャート)

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。

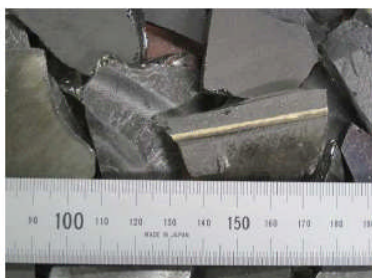


5mm 篩



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	--- %
ネプライザポンプ	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