

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（案）

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想定していなかった、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。

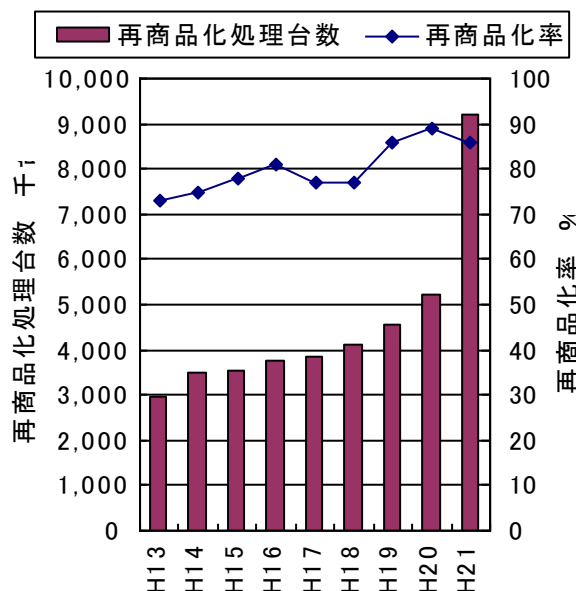


図1 ブラウン管テレビの再商品化処理台数・再商品化率

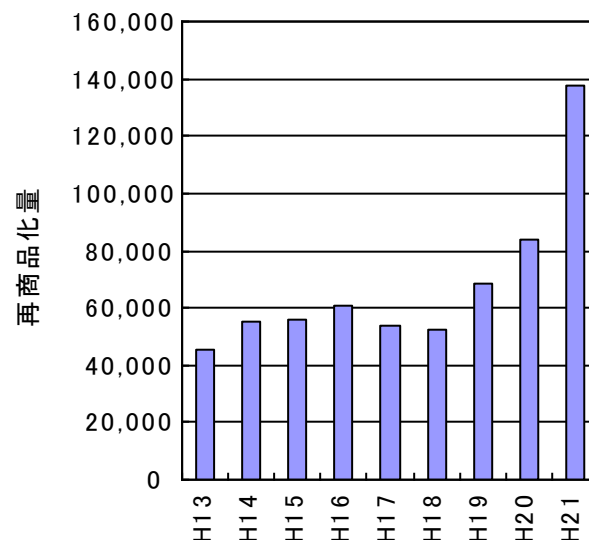


図2 ブラウン管ガラスの再商品化量

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)

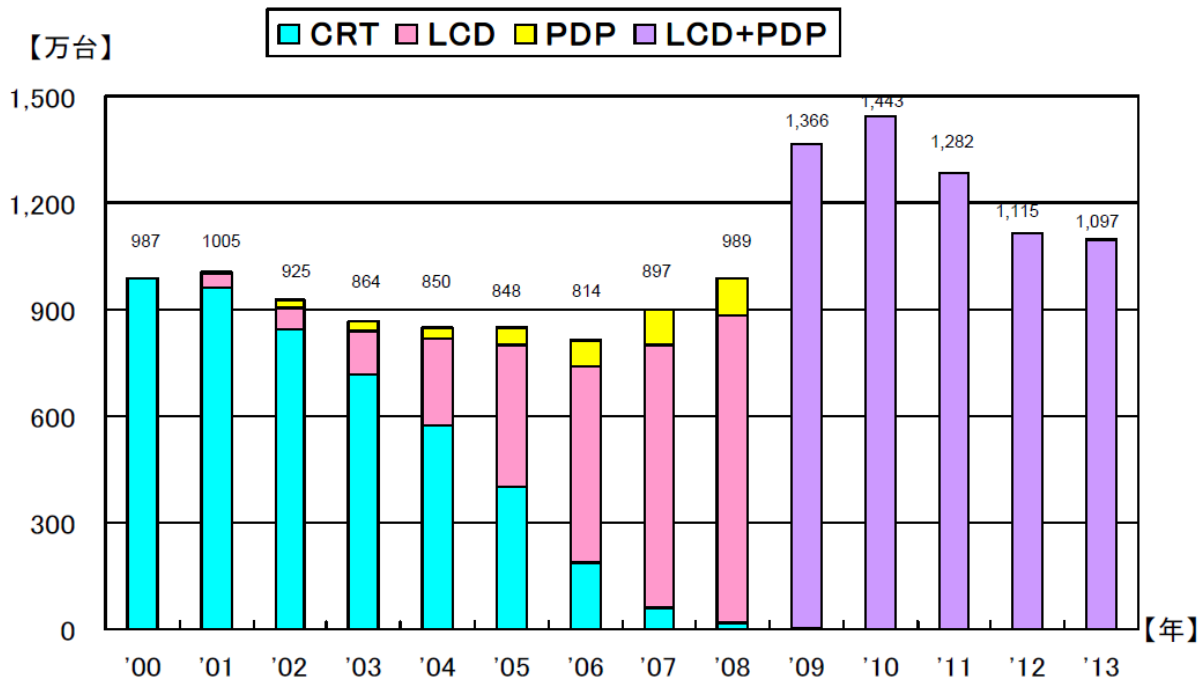
(2011年地上アナログ放送終了に伴うテレビの排出台数予測)

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。



・2013年までは、JEITA『AV主要品目世界需要動向(2010年3月)』による。
 ・2009年までは出荷実績。

図3 テレビの需要動向調査の結果

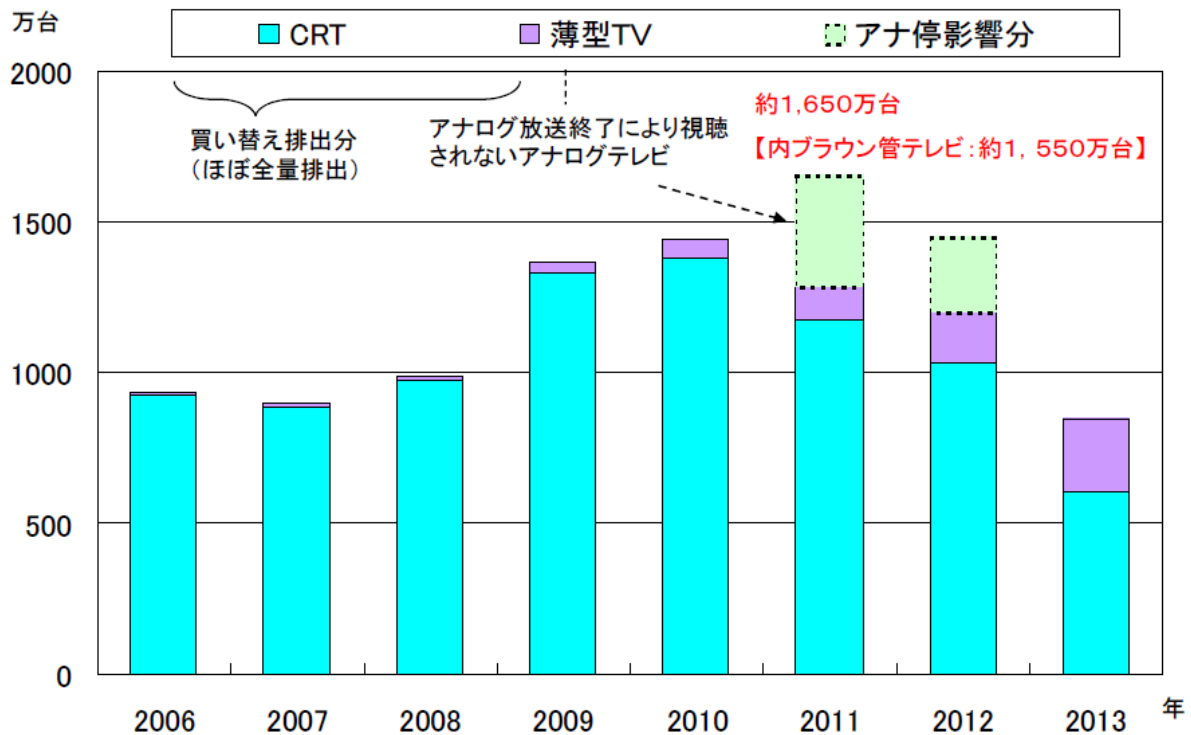
出典：(社)電子情報技術産業協会：2011年地上アナログ方法終了に伴うテレビの排出台数予測(2010年5月24日)

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いう推測されている。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>



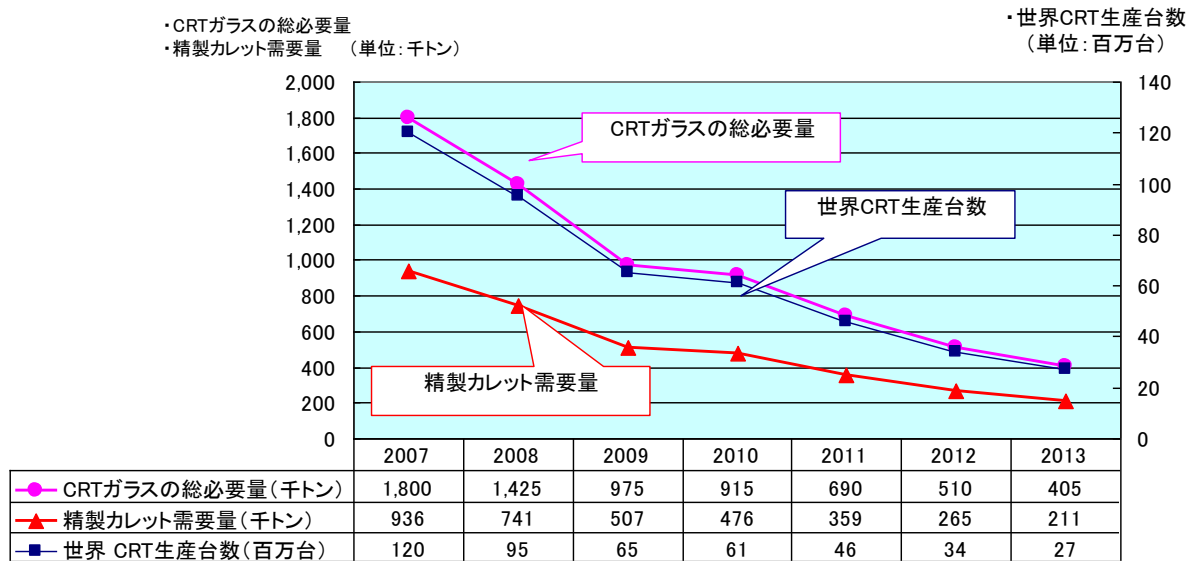
・アナログテレビの排出可能性分(616万台)が2011年から2012年にかけて、排出されると仮定する。
 2011年には約6割の370万台が排出され、2012年に残りの246万台が排出されると仮定した。
 この 追加に排出されるテレビはブラウン管テレビと仮定した。

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)。

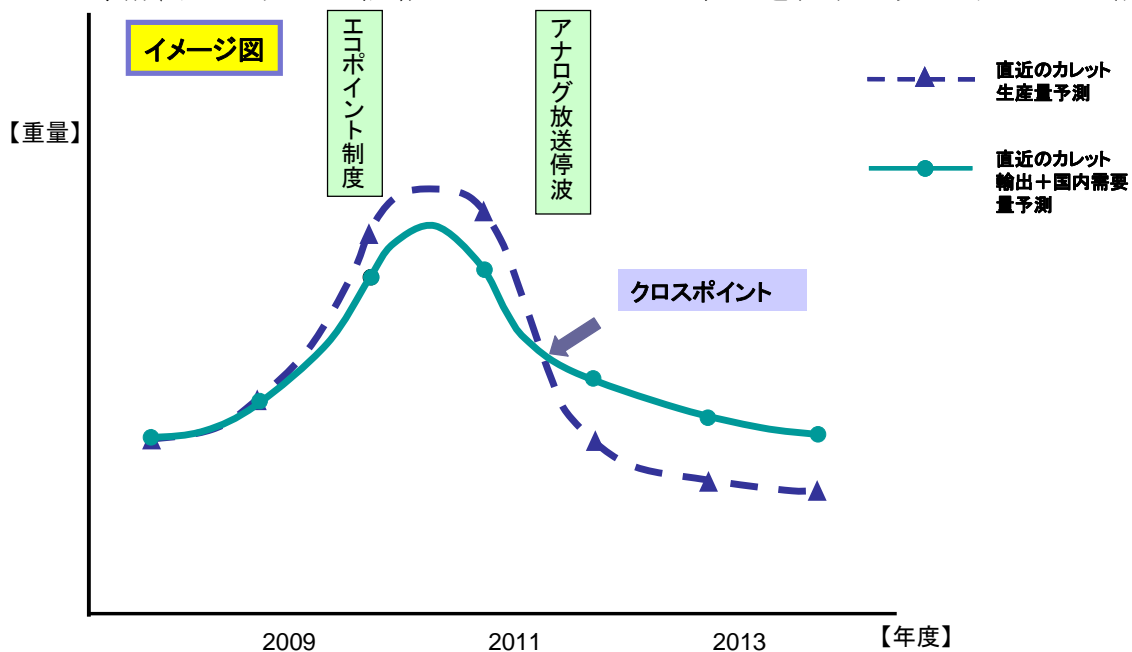


図6 国内精製ブラウン管ガラスカレット需給予測
出典: 第1回ブラウン管ガラスカレットのリサイクル・処分に係る技術検討会 資料3

(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

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。

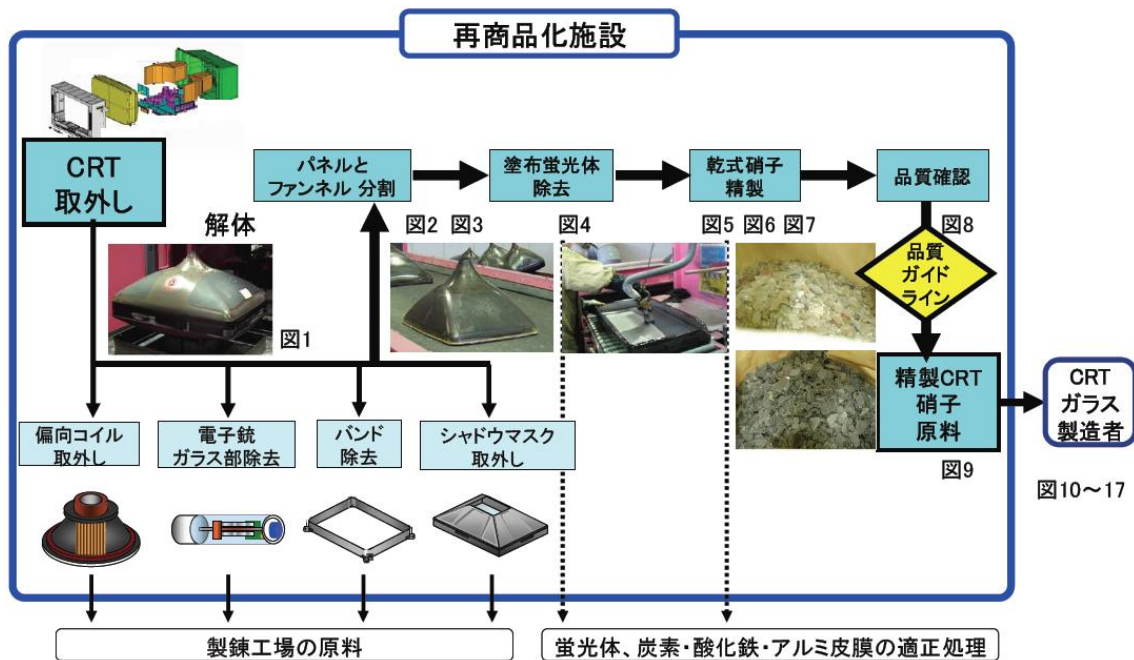


図7 精製ブラウン管ガラスの再商品化工程図

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

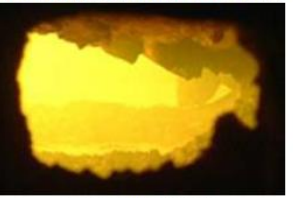


図13 硝子溶融



図14 熔融成型



図15 成型パネル硝子

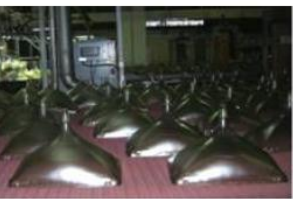


図16 成型ファンネル硝子

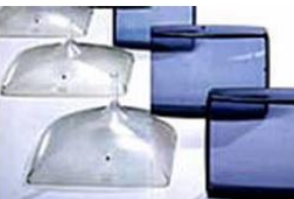


図17 CRT硝子管製品



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。

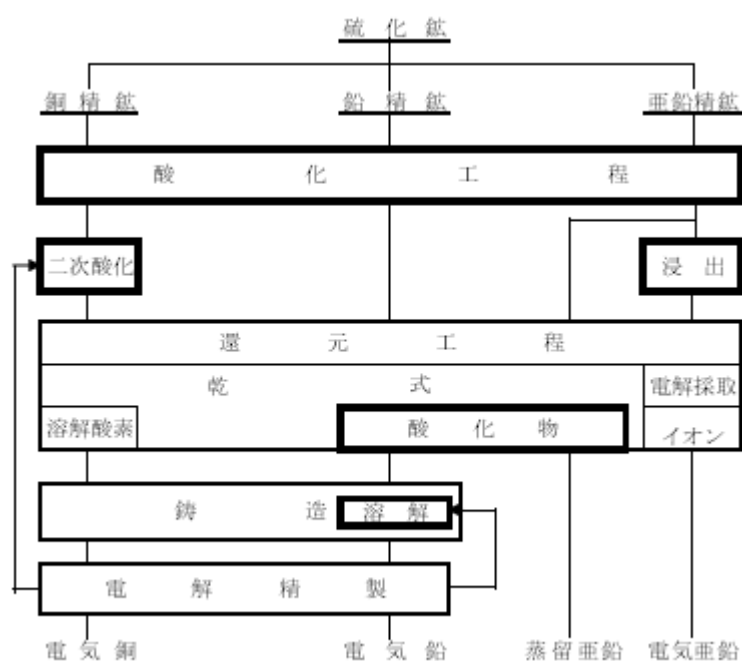


図9 非鉄精錬プロセスの総括的フロー

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、スラグフューミ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。

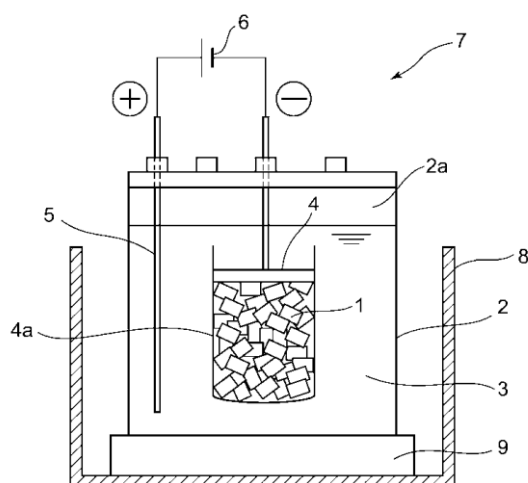


図 1 1 電解還元のイメージ

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。

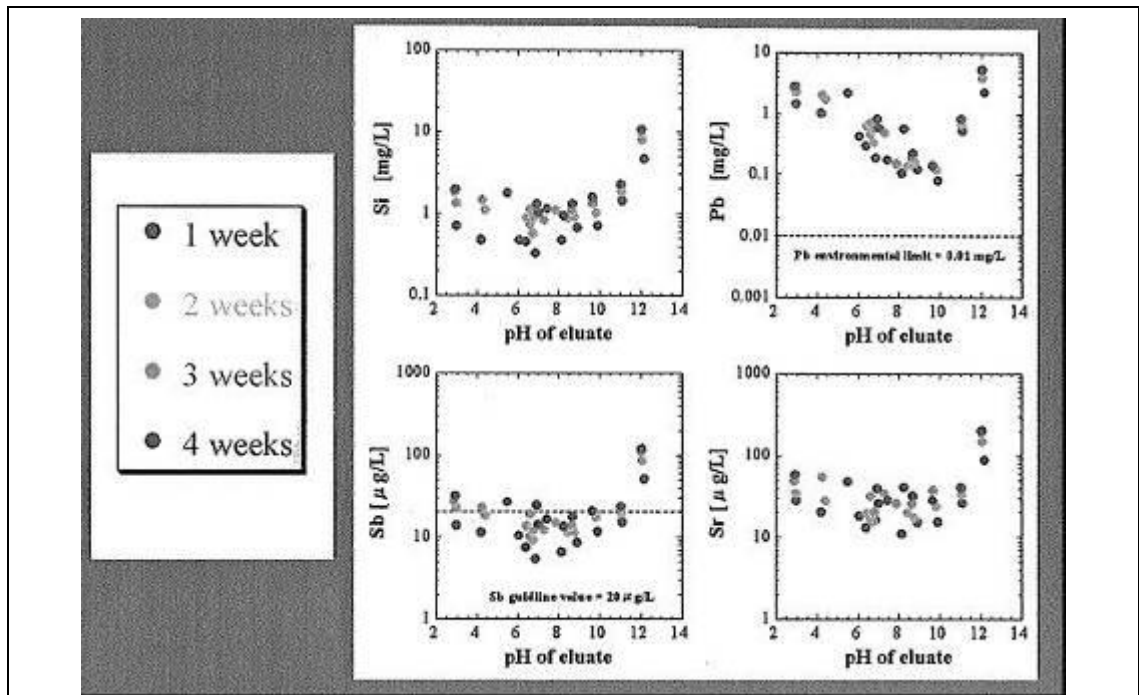


図 1 2 溶出液の pH に対する溶出液中の Si, Pb, Sb, Sr 濃度

○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。

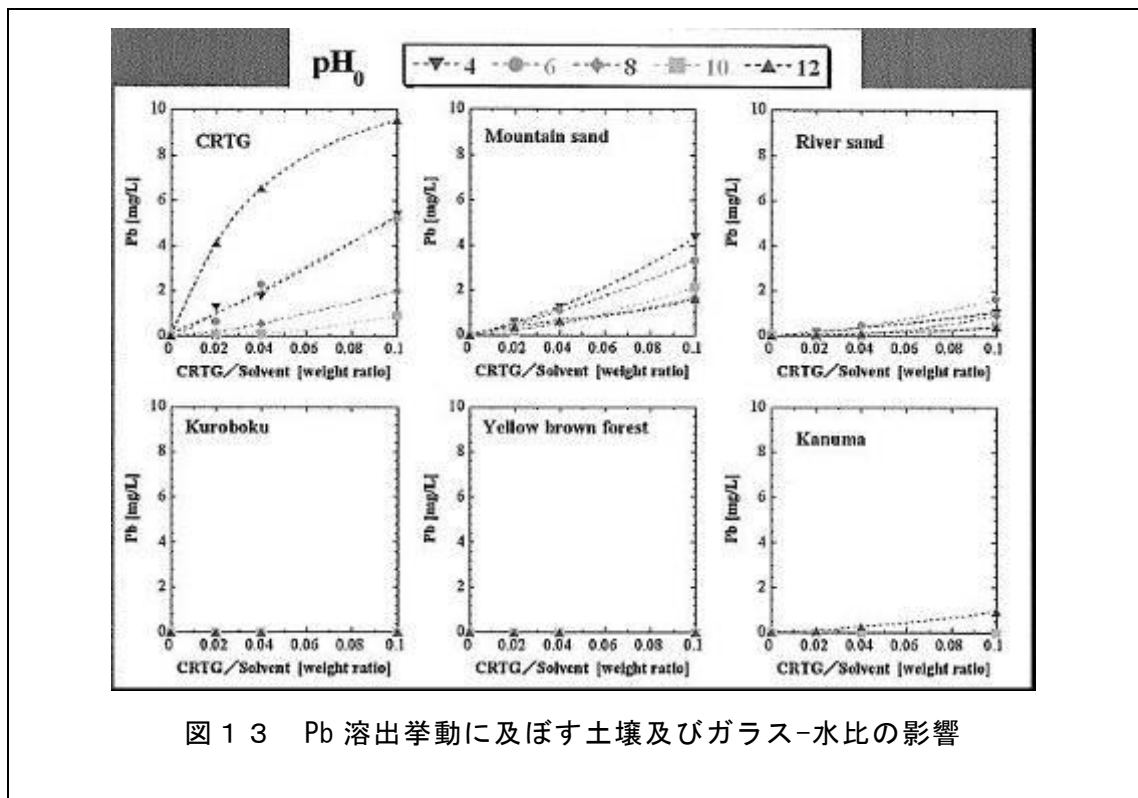


図 13 Pb 溶出挙動に及ぼす土壌及びガラス-水比の影響

(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に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

① $Pb^{2+} + PO_4^{3-} + Cl^- \rightarrow Pb_5(PO_4)_3Cl$ (鉛クロロピロモルファイト)

② $Ca^{2+} + PO_4^{3-} + OH^- \rightarrow Ca_5(PO_4)_3OH$ (ヒドロキシアパタイト)・・・大部分

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。

$Ca_5(PO_4)_3OH + Pb^{2+} \rightarrow Pb_5(PO_4)_3OH$ (鉛ピロモルファイト) + Ca^{2+}

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)

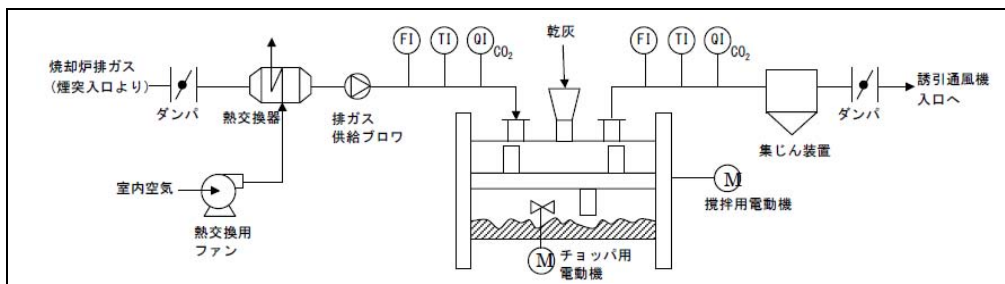


図 1 5 炭酸化処理による鉛の不溶化過程

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。

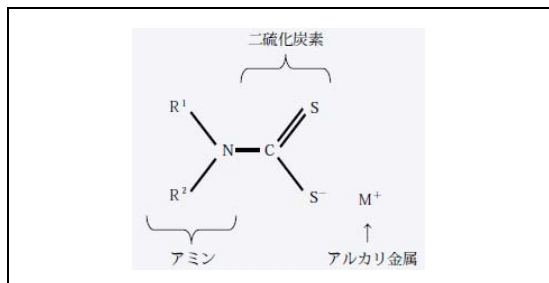


図 1 6 ジチオカルバミン酸塩の構造

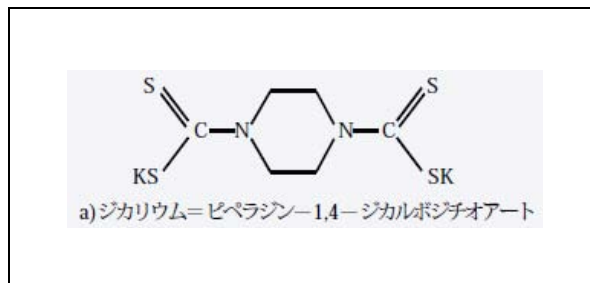


図 1 7 ピペラジン系薬剤の例
東ソー (株) 重金属処理剤 TS-275

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 μ 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（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