



Title	廃電気製品から発生するガラスの評価と有効利用
Author(s)	稲野, 浩行; 工藤, 和彦; 橋本, 祐二 他
Description	第11回衛生工学シンポジウム (平成15年11月6日 (木) -11月7日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 一般セッション . 4 廃棄物・汚染修復 . 4-2
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 11, 175-178
Issue Date	2003-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7074
Type	departmental bulletin paper
File Information	11-4-2_p175-178.pdf



4-2

廃電気製品から発生するガラスの評価と有効利用

○稲野浩行、工藤和彦、橋本祐二、野村隆文、赤澤敏之（北海道立工業試験場）

1. はじめに

北海道内には、家電、OA 機器、蛍光ランプを解体処理する工場が数ヶ所ある。北海道立工業試験場では、それら工場から発生するガラスの有効利用や適正処理のためにガラスの評価を行い、それに基づいた検討を行っている。

本発表では、電気製品のガラス特有の問題点について検討した上で、蛍光ランプとブラウン管について、当試験場での取り組み事例を紹介する。

2. 廃電気製品から発生するガラス

表 1 電気製品と含まれるガラスの例

2.1. 電気製品とガラス

表 1 にガラス部品を含む電気製品の例を示す。現在、法的に回収の対象となっているものとして、テレビ、パソコンモニター、コピー機がある。それ以外にも、照明器具、ビデオカメラ、電子レンジなどがある。

製品	ガラス部品	ガラスの種類
テレビ、パソコン	ブラウン管	(パネル)Ba,Sr 含有 非鉛ガラス (ファンネル) 鉛ガラス
照明	電球 蛍光ランプ	ソーダ石灰ガラス
コピー機	板ガラス、鏡	ソーダ石灰ガラス
	レンズ	各種光学ガラス

2.2. 処理における問題点

ガラスは溶融すれば再生できる素材であるが、電気製品に含まれるガラスは、びんガラスや板ガラスなど大量に生産されるガラスとは事情が異なっている。組成が多様であり、鉛など有害物質を含む場合もあり、生産量も比較的少ない。また、金属などとの接合やコーティングのため、処理が難しい場合がある。

北海道内には、電気製品用ガラスを生産している工場はなく、しかも国内の工場の海外移転や製品自体の変化もあり、ガラス素材としての再生はますます困難になってきている。

3. 事例 1 蛍光ランプのガラス管

表 2 蛍光ランプガラスの蛍光 X 線によるオーダー分析値（酸化物換算値）

3.1. ガラスの評価

蛍光ランプのガラス管部分について、蛍光 X 線法による成分分析、熱膨張測定、示差熱分析、オージェ電子分光法(AES)による表面分析および Ar イオンエッチングを併用した深さ方向分析等を行った^{1,2)}。例として表 2 に蛍光 X 線によるオーダー分析の結果、および図 1 にラピッド型蛍光ランプ内面の表面分析結果を示す。その結果、ガラス自体はソーダ石灰ガラスであること、熱膨張挙動はメーカーによる違いが少ないこと、管の内側に SnO₂ の透明導電膜が数 10~100nm 程度コーティングされていることなどが明らかになった。

成分	組成(mass%)
SiO ₂	70.4
Na ₂ O	16.8
K ₂ O	1.3
CaO	5.8
MgO	2.8
Al ₂ O ₃	1.8
その他	0.9

3.2. 装飾タイルの開発

これらの性質を利用し、装飾タイルを開発した¹⁾。蛍光灯ガラスのカレット（くずガラス）を耐火物の型に充填し 850°C 付近で焼成すると、ガラスは一体化する。室温まで冷却しても各メーカーで使用しているガラスの熱膨張挙動の差が小さいので割れることはない。さらに表面と内部に SnO₂ 導電膜由来の模様が現れる。この技術を道内の企業に技術移転し、現在、千歳、札幌、美深、留辺蘂の公共施設等計 5 カ所にこのタイルを用いたレリーフが設置されている^{2,3)}。

開発した装飾タイルは、2001 年にリサイクル品の国際コンペである 5th International Design Resource Awards で佳作に選出され、アメリカや日本で展示された⁴⁾。

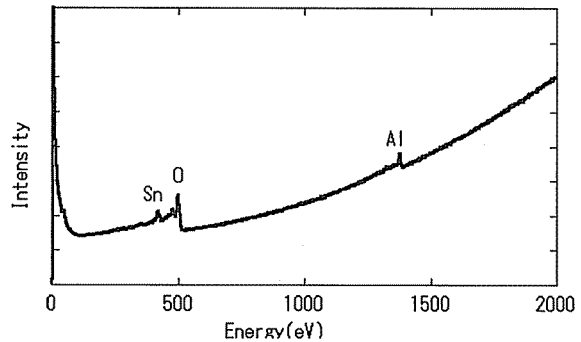


図 1 ラピッド型蛍光灯ガラス内面の AES による表面分析

4. 事例 2 ブラウン管ガラス

4.1. ガラスの評価

ブラウン管(Cathode Ray Tube : CRT)は、図 2 のように、前面のパネル(P)と、後面のファンネル(F)、ネックから構成されており、P と F は低融点の高鉛ガラスであるフリットで溶着されている。P と F の蛍光 X 線によるオーダー分析の結果を表 3 に示す⁵⁾。マトリックス効果を考慮した補正は行っていない。パネルは PbO を含んでいないものの、一般的なソーダ石灰ガラスと比べると、BaO、SrO を含み、特殊なものとなっている。ファンネルは PbO を含む鉛ガラスである。BaO、SrO、PbO は X 線吸収特性を高めるために加えられている。

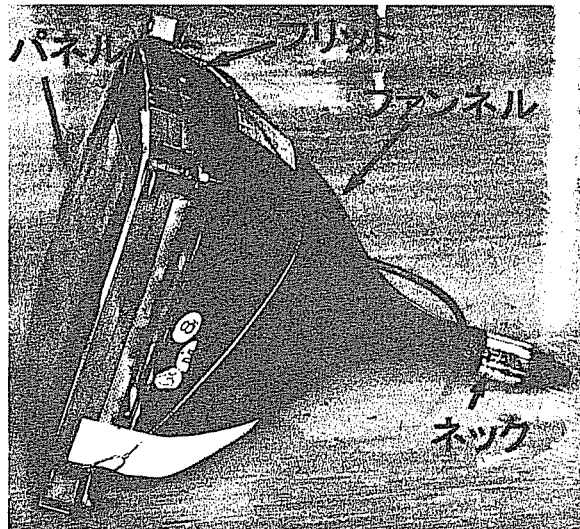


図 2 テレビから取り出したブラウン管

今後国内でのブラウン管生産が減少していくため、ブラウン管への再生以外の検討も必要である。パネルは鉛を含まないため、他の窯業製品の原料としての検討が行われている⁶⁾。当試験場でも、レンガ等への応用を試みた⁵⁾。パネル粉末を粘土と混合すると、焼成温度を下げるができる。ファンネルとネックには鉛ガラスが使用されている。そのため、テレビ等を埋め立てした場合ブラウン管からの鉛の溶出が問題となる⁷⁾。

表 3 ブラウン管ガラスの蛍光 X 線によるオーダー分析値（酸化物換算値）

成分	組成(mass%)	
	パネル	ファンネル
Na ₂ O	5.1	6.0
MgO		2.2
Al ₂ O ₃	2.3	4.4
SiO ₂	61.5	61.0
K ₂ O	5.3	5.5
CaO	1.4	3.9
SrO	18.3	0.4
ZrO ₂	2.9	
Sb ₂ O ₃	0.6	
BaO	1.5	0.3
PbO		15.8

4.2. 鉛の分離

4.2.1. 試験方法

鉱石中の金銀の乾式試金法を参考にしてファンネルから鉛の分離を試みた。テレビ解体処理工場から提供されたファンネル粉末に還元剤として小麦粉を加え、さらに添加剤（炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、ガラス硼砂、等）を加え、混合したものを試料とした。電気炉で加熱したアルミナ95%のるつぼに試料を少しずつ投入し、蓋を被せ電気炉で加熱した。試料を全量投入し、所定の温度で1時間保持した後、室温まで自然放冷した。放冷後、るつぼごとダイヤモンドカッターで切断して、鉛分離の様子を観察した。さらにガラス部分を粉砕し、蛍光X線法でオーダー分析を行い、PbO含有率を調べた。

4.2.2. 結果と考察

本発表では、添加剤として炭酸ナトリウムを加えたものを中心に報告する。表4に結果の一部を示す。もともとのF(ファンネル)粉末、および、F粉末に還元剤、添加剤（炭酸ナトリウム）を加え1230℃で1時間加熱した試料のガラス部分についての蛍光X線によるオーダー分析の結果である。炭酸ナトリウムを加えるとガラス中に Na_2O が残り、ガラス中のPbO濃度が下がるため、PbOと、量の変わらない SiO_2 との比も示した。試料1は、F粉末と還元剤のみのものである。るつぼの断面写真を図3(A)に示す。全体が不透明濃灰色になっており、中央には未反応のカーボンの塊が見られる。そのまわりに金属光沢を持つ鉛が析出しているのがわかる。この場合、ガラス中のPbO濃度は8.2%に減少した。未反応のカーボンが残っているため、還元剤を増やしてもこの加熱条件では、これ以上還元が進行しないと思われる。試料2と3では、F粉末と還元剤の割合を固定し、添加剤として加えた炭酸ナトリウム量を変えた。試験2では、ガラス中にPbOがまだ4.7%残っており、るつぼの底にPbの沈殿が見られるが、全体に不透明濃灰色であった。試料3では、PbOは0.8%で、PbO/ SiO_2 の比も、F粉末の1/20である。るつぼの底に多量のPbの沈殿が見られ、ガラス部分は透明の黄緑色であった。ガラス中の鉛が十分分離されたといえる。

ガラス中のPbOは、ガラスに含まれる酸化物の中では極めて還元されやすく、有機物等と高温で加熱すると、金属の鉛に還元される。例えば有

表4 ファンネル粉末と、還元試験試料の蛍光X線オーダー分析値（酸化物換算値）

		F粉末	試料1	試料2	試料3
混合比	F粉末		100	100	100
	小麦粉		10	15	15
	Na_2CO_3			23	55.5
分析値 (%)	Na_2O	4.6	6.4	17.7	29.4
	SiO_2	55.6	63.8	57.5	51.5
	PbO	20.6	8.2	4.7	0.8
	PbO/ SiO_2	0.38	0.13	0.08	0.02

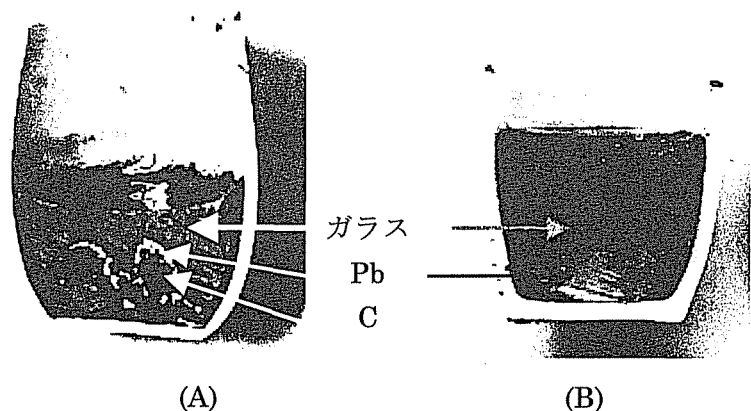
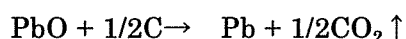


図3 溶融後のるつぼ断面 (A) F粉末と還元剤のみ (B) Na成分を加えたもの

機物中の C との反応は



ここで生成した Pb は、比重差により沈殿するはずであるが、ガラス自体粘性が高く、ガラス成分から PbO が抜けたことにより、ガラスの粘性がさらに上がってしまうために、ガラス中に分散して生成した Pb が凝集、沈殿することも妨げられてしまう。鉛を効率的に分離するためには、粘度を下げなければならない。そのため本試験では、炭酸ナトリウムを加えて熔融し、ガラス中のアルカリ金属酸化物含有率を高め、粘性を下げた。これにより、炭酸ナトリウムを加えない試料 1 に比べ、試料 2, 3 のように効率的に Pb を分離することができた。Na 成分を加えた熔融後のつぼの断面を図 3 (B) に示す。また、これにより、ガラスの塩基度が上昇し、PbO の還元が促進されるという効果もある⁸⁾。

残ったガラスは、Na₂O 割合が高く、化学的耐久性が低いため、そのままでは有効利用することができない。また、1200℃以上の高温が必要であり、大量に炭酸ナトリウムを使用するため、コストがかかることなど、解決すべき課題もある。

5. まとめ

電気製品のガラスには、処理、再利用などの上で、少量他品種、複合化、有害物質含有などの問題点がある。工業試験場では、電気製品ガラスの有効利用や処理のために以下について取り組んできた。

- 各種電気製品ガラスの、成分分析、表面分析、熱分析などによる総合的な評価
- 蛍光灯ガラスの特性を活かした装飾タイルの開発
- ブラウン管ファンネルの還元熔融による鉛の分離

今後は、効率的な鉛の分離について研究を進める予定である。

6. 謝辞

この研究にあたり、ガラスカレットを提供して頂いた (株) 鈴木商会、ソニー (株)、日本資源技術 (株)、野村興産 (株)、北海道エコリサイクルシステムズ (株) に深く感謝いたします。

7. 文献

- 1) 稲野浩行他：廃蛍光灯ガラスのリサイクルによる装飾品の開発、北海道立工業試験場報告、No.296, pp.27-32 (1997)
- 2) 稲野浩行他：廃蛍光灯ガラスの性質と装飾品への応用、第 11 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.492-494 (2000)
- 3) 稲野浩行：C&G 廃棄物学会誌市民編集, No 3, pp.20-21 (1999)
- 4) 稲野浩行：カレットの錬金術, New Glass, Vol.16 No.2, pp. 33-37 (2001)
- 5) 稲野浩行他：廃ブラウン管ガラスの評価と有効利用、北海道立工業試験場報告、No.301, pp.171-174 (2002)
- 6) 北海道環境生活部環境室廃棄物対策課：ブラウン管を利用した再商品化 (ガラスウール) 研究開発事業、循環型地域形成技術開発事業報告書、北海道 (2000)
- 7) 関戸知雄他：家電製品中に含まれる鉛量の推定に関する調査研究、第 9 回廃棄物学会研究発表講演論文集, pp.510-512, (1998)
- 8) 横川敏雄：高温融体の化学、アグネ技術センター, pp.96-98, (1998)