

ブラウン管ガラスのリサイクル

日本電気硝子株式会社 CRT 事業本部

石田 岩雄

Recycling of Glass from the End of Life TV sets

Iwao Ishida

CRT Group, Nippon Electric Glass Co., Ltd.

1. 家電リサイクル法

2001年4月より家電リサイクル法が施行される。この法律は自治体における処理が困難な家電製品の処理を全国に配置されたりサイクルプラントにおいて再資源化を行う事を求めたものである。TVセットにおいてはその総重量の50%以上はCRTガラスであり、年間の総排出台数は約900万台、ガラス量は10数万トンに達すると考えられる。CRTガラスはその成分構成から安易な埋め立て処分は禁止されており、製造元であるCRTガラスメーカーにおける素材としてのリサイクルが必須である。ガラス素材としてのクローズド型リサイクルは他のカスケード型（オープン）リサイクルに比して、より優位なりサイクル方法であり、法で定めるリサイクル目標率55%以上を達成し得る唯一の手段と考えるところである。

2. リサイクルの現状

日本におけるTVセットのリサイクル研究は1980年代に財団法人家電製品協会によって開始さ

〒529-0292 滋賀県伊香郡高月町高月1979番地
TEL 0749-85-2233
FAX 0749-85-4075
E-mail: iishida@neg.co.jp

れ、1998年に実証運転された茨城県那珂町の一処理プラントに到る一連の技術開発によりほぼ完成された。細部の設備については、現在も尚、工夫が重ねられている。

2001年度に約30のリサイクルプラントが稼働開始すると予想されるが、2月時点でその幾つかは既に操業され、年間数十万台規模ながら、リサイクルはすでにスタートしている。今後は年間数百万台規模へ拡大し、リサイクル量の急激な増加が見込まれ、また民生TVのみならず、パソコン用CRTモニターについても、同等の方法でリサイクルが進行するであろう。

以下にCRTガラスリサイクルについての、これまでの取り組みを紹介する。

3. CRTリサイクルの工程

CRTは図1の如く、様々な部材により構成されているため、ガラス製造工程へリサイクルするためには、基本的に、次の操作が必要である。

- ① 金属部品の除去
- ② コーティング物質の除去
- ③ ガラス素材の分別

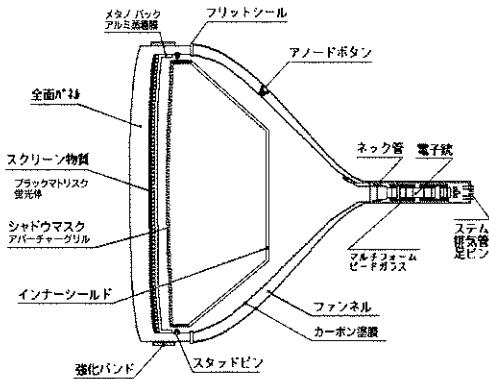


図1 ブラウン管の構造

ガラス溶解炉への金属類の混入は製品欠陥の増加、炉材の損傷、着色等のガラス特性変化を起し、厳禁されている。特に金属アルミ等の強還元性金属は影響が大きい。除去すべき金属として、強化バンド、シャドウマスク、インナーシールド、電子銃、スタッピン、アノードボタンが挙げられる。コーティング物質として、前面パネルにおいては外表面のARコート、スクリーンを形成するBMカーボン膜、蛍光膜およびメタルバックアルミ蒸着膜が、後部ファンネルにおいては、カーボンあるいは酸化鉄ダッグが挙げられる。

これらのコーティング物質の除去は必ずしも完全である必要はなく、ガラス溶解への影響度に依じて、限度を定めている。

CRT分解、ガラスのカレット化のための工程例を図2に示す。

工程図2中のPF分割は基本的に組成の異なるファンネルと前面パネルを切断する工程であり、鉛ガラスであるファンネルとパネルガラスを分離し、ガラス製造上の問題や酸化鉛が混入したパネルの電子ビームによる着色現象を抑え、画像劣化を防ぐために不可欠である。

4. CRTガラスのリサイクル

CRT分解工程を経てカレット化処理を完了

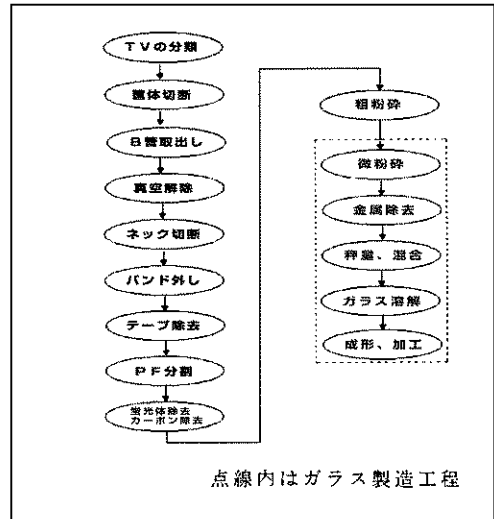


図2 TVリサイクル工程

したガラスをガラス製造工程へリサイクルする際、尚、次の問題点を解決しなければならない。

- ① 回収カレットの組成上のバラツキに起因するCRTガラス製品の脈理発生
- ② 回収カレットの透過率のバラツキに起因するCRTガラス製品の透過率変動

脈理は製品中の僅かな組成差を持つ筋が光学的屈折率の違いで肉眼的に感知されるもので、TVスクリーンの蛍光体ストライプとモワレ縞を起しギラあるいは面ギラと呼ばれる不良を発生させる。

この脈理はガラス原料の密度変動との関連が強く、原料組成変動、調合精度が厳密に管理され、ガラス製品の密度変動が常に監視されている。

使用済みTVより得られたカレットの密度は製造年代や、ガラスメーカー差により、CRTガラス製造に問題無いと考えられる密度変動の50倍程度のバラツキを持つカレットの混合物である。

グラフ1は集荷されたTVの製造年代を、グラフ2に得られたカレットの密度分布を示す。

回収されたTVの最古の製造年代は1970年代初頭であり、この30年間にX線遮蔽能力増強のためパネル組成、ひいてはガラス密度の変化があり、回収TVガラスの密度R値は0.05を越える。一方、CRTパネルガラスに求められる密度R値は0.001以下である。

瓶ガラスと同様、CRT前面パネルガラスも様々な透過率の製品が生産されている。瓶ガラスとの相違は使用される着色剤が(過去の一部例外を除いて)酸化ニッケル及び酸化コバルトに統一されており、基本的に濃淡の差のみであ

るため、比較的にリサイクルし易い点にある。

とは言え、CRTパネルの透過率および色調にはEIAJ規格が設定されており、許容値内に変動を収めことが要求される。

5. カレットリサイクルの方向性

通常のリサイクルは厳密な分別が基本である。使用済みTVのリサイクルにおいて、その初期工程において金属、プラスチック、ガラスの分離分割あるいは選別手段が適用される。しかしながら次にガラス製造年代、メーカー別区分、透過率区分を試みると難易度が極端に上がってしまう。リサイクルのコスト面を考慮すれば、このような細分化は避けたい所である。

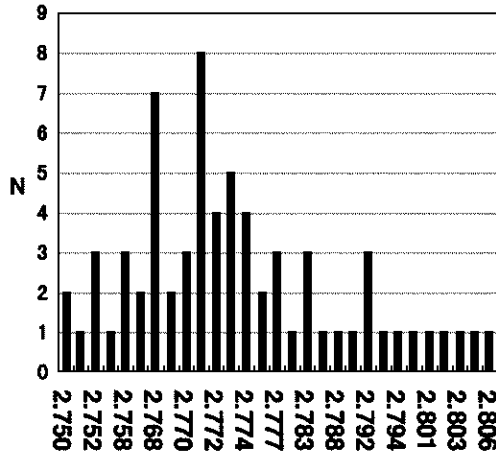
TVガラスカレットを区分する事無く、混合物としてリサイクルし得る次の様な根拠を挙げる事が出来る。

- ① 一般家庭よりランダムに回収されたTVは生産出荷時に比して混合、均質化されている可能性が大きい。
- ② カレット化処理された後、混合操作を意識的に行う事により、均質化が可能である。
- ③ カレット粉碎工程、原料との混合工程、および搬送工程での均質化が期待できる。
- ④ ガラス溶解炉そのものが熱分布に拠る自然対流又は強制対流により混合効果を持つ。

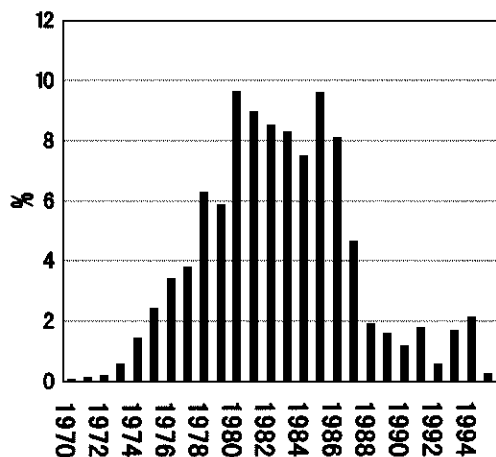
更に、基本的な前提として、CRT用ガラスが多成分系であり、或る限定された範囲ではあるが、BaOとSrOのような異種酸化物間の置換操作が可能であり、組成上の偏差を補正し得る事が挙げられる。表1に各種CRTガラスの組成例を示す。

この様な条件が効果的である場合には、得られたカレットの特性平均を使用して原料への補正を行う事により、使用済みTVガラスのような混合物のリサイクルが可能となる。

使用済みTVより得られた個々のガラスカレット密度は図2の如く0.05のバラツキを持つが、ロット間の平均値では0.015程度まで縮



グラフ1 使用済みTVカレットの製造年代分布



グラフ2 使用済みTVカレットの密度分布

表1 CRT 硝子組成例

	CTV		白黒	板硝子
	P	F		
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	60~63	54~59	68~71	72~75
CaO+MgO	0~6	2~7	0~1	5~6
BaO	6~11	0~2	9~13	0
SrO	5~11	0~2	0~2	0
PbO	0~3	21~25	2~4	0
ZrO ₂ +ZnO	0~4	Tr.	0~0.5	0
Na ₂ O+K ₂ O	15~17	13~15	14~15	13~15
その他	0.7~1.7	0~0.5	0~0.5	0.1~0.2
X線吸収係数	28~29	60~70	19~24	7
密度	2.7~2.8	約3.0	2.6~2.7	約2.5

小さされる。原料中へのカレット混合率を10%と仮定すれば要求される製品密度変動0.001に近い値となる。ロット管理や調合工程の改良により、より安全なりサイクルが可能である。

使用済みTVカレットを色調の薄いクリアーガラスと濃色ガラスに分別すると、いずれのロットもクリアー含有率はほぼ40%付近となる。この比率は10数年前のクリアー生産比率に一致しており、TVの製造年代により緩慢な変化をなし、今後しばらくはクリアー比が減少してくるものと推定される。緩慢な変化であるため、調査した含有率から着色剤補正を行う手段でカレット使用が可能と考える。

6. カレット品位について

CRTには種々な物質が塗布またはコーティングされている。そのほとんどはカーボン等の還元物質であり、酸化物であるガラス構造への影響、溶融雰囲気の変化あるいは発泡性等の悪影響を持つ。一方、コーティング物質の除去操作は副次的な廃棄物を伴い、またリサイクルコストの上昇も懸念される。

CRTガラスにおいては脱泡方法として酸化アンチモンを使用した酸素清澄が取られている。この際に、三価アンチモンを五価へ酸化するために使用される硝酸塩の余剰能力がコーティング物質の酸化剤として期待できる。

CRTのファンネル部に使用されるガラスは

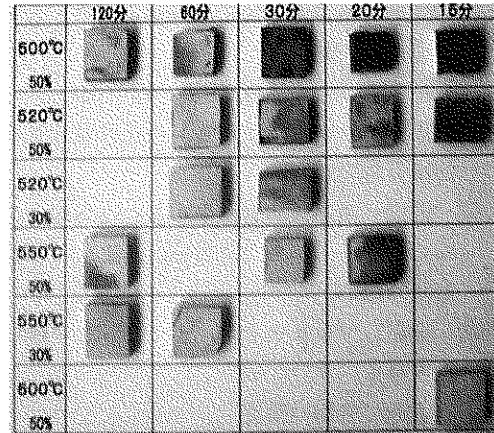


図3 硝酸ソーダによるカーボンダグ（黒色部）の酸化（灰色部）

酸化鉛を21~25%含有する鉛ガラスであり、還元剤により金属鉛を生成し易い。生成した金属鉛はガラス欠陥となるだけで無く、ガラス溶解炉の寿命を短縮する。

ラボ的な実験に抛れば、ファンネルに塗布されたカーボンによる金属鉛の生成がガラス原料中の極少量の硝酸塩により抑制される事が確認されている。硝酸塩の酸化作用は、図3の如く、ファンネルカーボンダグと硝酸ソーダを直接反応させて確認することも可能である。

ガラス溶解炉雰囲気中の酸素濃度は極端に低く、還元物質に対して、このような酸化剤の効果は大きい。

家電リサイクル技術の研究開発における成果の一つとして、CRTガラスカレットの品質基準（家電製品協会発行）が挙げられるが、その中でコーティング物質の完全除去を求めているのは、上記の理由に拠るものである。

品質基準中には次の様な項目が規定されている。

- ① アジア圏において製造されたCRTガラスである事。欧米において生産された著しく組成の異なるCRTガラスの混入禁止。
- ② パネルガラス中にファンネル、ネック等の鉛ガラス混入禁止。

- ③ ファンネルガラスに混入するパネルガラス混入量の制限。
- ④ モノクロ等, 異種 CRT の取り扱い。
- ⑤ 異なる透過率パネルの混合比の規定あるいは分別の実施。
- ⑥ 前面パネルに装着, 塗布または蒸着されたラミネート板, フィルム, AR コート等の取り扱い。
- ⑦ 金属, プラスチック, セラミックス類の混入禁止。
- ⑧ 表面付着物の限度
- ⑨ カレット粒度, 水分その他



写真1 PF 分割されたブラウン管

7. カレット化処理

7-1. PF 分割

前面パネルと後部ファンネルは全く異なる酸化物組成を持つため, 分離する必要がある。

分離方法としてつぎの方法が行われている。

- ① 粗砕の後, 選別
- ② HF デフリット
- ③ ダイヤモンドホイール切断
- ④ サーマルショックによる切断

①は既存のリサイクラーによる方法であるが, 選別精度は劣る, ②は従来, CRT の再生に採用されている方法であり, 熱硝酸によるフリットの溶解と熱水冷水によるサーマルショックを組み合わせた方法である。③はトライアルされているが実用化に到っていない。④はTV リサイクルのために開発された方法であり, ガラス表面の加傷部をヒーター線により加熱し, そのサーマルショックで分断する。④の方法が今後, 主流となるものと考えられる。

写真1は弊社において開発されたPF 分割機により分割されたブラウン管を示す。パネルガラスに鉛ガラスであるフリットやファンネル部を残さないために, パネル側をカットしている。

7-2. コーティングの除去

パネル内面の蛍光体, アルミ蒸着膜等のスクリーン物質やファンネル内外表面のカーボン

コーティング除去の方法として次の手段がとられている。

- ① HF 浸漬
- ② アルカリ煮沸
- ③ ミキシング
- ④ プラスティング

写真2はパネルの蛍光体除去方法を, 表2にファンネルの洗浄方法の概略内容を示す。

HF 浸漬やアルカリ煮沸法は既存カレットリサイクラーにより従来から行われてきた方法である。HF の洗浄効果は強いがアルカリ (苛性ソーダ) の洗浄能力はやや落ちる。

いずれの湿式洗浄もファンネルダッグの種類によっては洗浄能力が落ちる場合があり, 酸化鉄ダッグの完全除去は困難である。但し, ブラウン管に付着する有機物質, コーティング類はほぼ完全に除去される。デフリットによるCRT 再生工程はHF によるカーボンダッグ除去工程を付属する。このような湿式洗浄は廃液処理及びスラッジ処理が問題となる。

ミキシングおよびプラスティング法はCRT リサイクルにおいて後部ファンネルのダッグ洗浄のために開発された方法であり, パネル内面のスクリーン物質は真空吸引による除去法が工夫されている。今後このような乾式法による洗浄が広まるものと考えられる。

ミキシング法は破碎したガラス片を混合機で



写真2 スクリーン物質の除去作業

表2 種々な洗浄方法

	HF 洗浄	70℃ 煮沸	ミキシング 方式	ブラスト 方式
品位	良好	普通	良～普通	良好
処理	連続 or バッチ式	バッチ式	バッチ式 or 連続	連続
時間 分	短	普通 15~30	普通 15~30	短
設備	浸漬槽 水洗槽 廃酸処理	加熱槽 水洗槽	ミキ ー 篩分機	ブラスト機 サイクロン
副産物	スラッジ	スラッジ	ヒリ	廃ブラスト

攪拌し、ガラス同志の接触で表面ダッグを剥離する方法であり、種々なタイプの混合機が使用されている。この方法では、発生するガラス微粉の分離再利用処理設備が付随する。

ブラスト法は研磨ブラストを吹き付けてダッグを剥離する方法であり、ブラスト圧の工夫によりダッグ面のみの剥離が可能である。また、破碎されたガラスへのブラストも工夫されている。ブラスト材の選択が一つの問題点であり、残留した場合、ガラス溶解に不都合なものは好ましくない。

8. ガラス溶解窯におけるトライアル

使用済みTVより得られたガラスカレットの使用テストが弊社において行われた。小規模

の溶融設備で高カレットでの予備テストを行い、その結果、問題ありと指摘されたカレットの均質性および原料への分散性を高めるため、原料調合部門の、特に破碎工程の改良を行った後、実生産ラインの大規模ガラス溶解窯での使用テストが実施された。

テストは製品への急激な影響を避けるため、使用中の自社発生カレットの一部を徐々に置換する形式で行い、最高使用量は製品中の20%であった。この量は現在の廃TVガラス全量に相当する。図3はテスト期間中のガラス特性の変動状況を示す。

期間中において、密度変動は±0.0004に収まり、脈理による製品不良を発生させない限界とされる0.0010をクリアした。脈理そのものは若干の悪化があったが、良品レベル内であった。透過率については、テスト開始後、変動が発生し、着色剤補正アクションが必要であった。リサイクルカレットの透過率平均値算出に十分な注意が必要である事を示す。その他のガラス特性には異常なく、製造面にも悪影響を与えていない。このテストの結果は次の様に要約される。

- ① 使用済みTV発生量より推定される最大使用比率(20%)でのリサイクルが可能。
- ② 最高のガラス品位を求められる高精細ディスプレイ用CRTガラスもリサイクルカレットを使用して生産可能。
- ③ 前面パネルの組成あるいは透過率は分別することなく、混合物としてリサイクル可能。
- ④ 現在までに建設稼働されたりリサイクル実証プラントにおいて生産されるカレット品位は実用上、十分なレベルにある。
- ⑤ 使用済みTVカレットの密度変動および透過率変動を抑制するため、何等かのカレット均質化操作が必要。

表3 テスト期間中の特性変動と評価

項目	単位	偏差	評価
密度	g/cm ³	±0.0004	○
透過率 546nm	%	-0.4	▲
透過率 586nm	%	-0.5	▲
色調 x		±0.0002	○
色調 y		±0.0003	○
歪点	°C	0.1以内	○
徐冷点	°C	±0	○
軟化点	°C	0.1以内	○
粘性	poise	±2	○
封着歪	psi	+20~-70	○
X線吸収係数		±0.04	○
泡数		±0.02	○
脈理品位		+1~-1.5	▲
泡不良率	%	±3	○
異物不良率	%	±1	○
窯操業への影響			○
成形への影響			○
環境値への影響			○

9. 今後の課題と展開

具体的なリサイクルが進行するに伴い、カレットのデリバリーや品質管理上の問題、あるいは、既に問題提起され、対処された特殊材質

の分別問題等、現実的な問題にうまく対処して行く事が求められるであろう。

技術的な面においては、よりリサイクルしやすいTVへの転換、より環境負荷の少ないリサイクル方法の開発が求められるであろうし、また新規に登場しているフィルム装着、導電端子等への対応も必要になってくる。

ガラスメーカーサイドでは、カレット使用比率UPに伴う溶解技術の向上、リサイクルコストの低減に寄与すると考えられる低品位カレットの消化技術等が求められるであろう。

世界に先駆けたりサイクルであり、特に、使用済みTVより得られたCRTガラスのクローズドリサイクルは海外でも例を見ない。是非、完成させたいものである。

参考文献

- 1) 永田勝也, 上野潔, 寺崎政男, 岩田勇次「家電リサイクルング」工業調査会
- 2) 財団法人 家電製品協会「TVリサイクルのための設計ガイドライン」