

廃ブラウン管ガラスの評価と有効利用

稲野 浩行, 工藤 和彦, 橋本 祐二

Characterization and application of waste TV glass

Hiroyuki INANO, Kazuhiko KUDOU, Yuji HASHIMOTO

キーワード：家電リサイクル法, 有効利用, ブラウン管, CRT, ガラス

1. はじめに

平成13年4月より特定家庭用機器再商品化法（家電リサイクル法）と資源有効利用促進法が施行された。これにより、ブラウン管式テレビ受信機と業務用パソコンの回収および再資源化が義務付けられることになった。

テレビやパソコンモニターのうち、50%以上の重量を占めるのがブラウン管（Cathode Ray Tube: CRT）である。カラー用ブラウン管（図1）は映像の映る前面のパネル部分と背面のファンネル部分からなり、酸化鉛を多量に含む低融点のフリット（ハンダガラス）により接合されている。さらにファンネルには電子銃の入っているネック部分が溶着されている。以下パネル部分とファンネル部分に使用されているガラスを、それぞれ、パネル、ファンネル、と称す。パネルとファンネルには、いずれも、電子線が外にもれないように、重金属の酸化物を含有させ放射線の透過度を下げたガラスが使用されている。ファンネルやネックには酸化鉛が含まれており、埋め立て等の処理をした場合、鉛の溶出による環境への影響が問題となる¹⁾。

（財）家電製品協会の調べによると、初年度はテレビが全国で約300万台回収され、約4万5千トンのブラウン管ガラスが再商品化されている²⁾。国内にはブラウン管ガラスを製造する大手の会社が2社あり、平成12年の国内のブラウン管ガラスの生産量は約75万トンである。ブラウン管ガラスは組成が特殊なため、ブラウン管の原料として再資源化されている³⁾。

北海道内には、ブラウン管ガラスの製造工場がないため、回収、解体で発生した廃ガラス（カレット）は、最終的には本州のブラウン管ガラス製造工場へ送られ、ブラウン管の原

料として再資源化されている。しかし輸送費がかかることから、北海道内での有効利用が求められている。

本研究では、ブラウン管ガラスのパネルとファンネルについて、基本的な性質を把握するため、成分分析、熱膨張測定、吸光度測定を行った。また、ガラス工芸への応用を念頭に、吹きガラスによる試作試験を行った。さらにパネル部分については、粘土と混合した試料の焼成収縮挙動を調べ、道内のセラミックス産業への応用の可能性について検討した。



図1 ブラウン管

2. 実 験

2.1 試 料

本試験で用いたブラウン管のパネル、ファンネルはそれぞれ、回収処理工場より提供されたものである。製造年度やメーカーの違うものが混在しており、それぞれの割合等は不明である。処理工程では、パネル、ファンネルに分離した後、乾

事業名：一般試験研究

課題名：廃家電製品からのガラスの有効利用に関する研究

式により表面をクリーニングし、カーボン、アルミニウム等を除去してある。図2に使用したファンネルのカレットを示す。

成分分析、吸光度測定および熱膨張測定には、これらのガラスをそれぞれ耐火粘土製のつぼを使用し、シリコニット電気炉中、1300℃で溶融、急冷し、550℃で徐歪したものを所定の形状に加工して用いた。

セラミックス原料への適用検討には、パネルカレットを磁性ボールミルで乾式粉碎し、0.15mm以下に篩い分けしたものを使用した。粘土は北海道江別産の野幌粘土を乾燥、粉碎後、0.5mm以下に篩い分けしたものを使用した。



図2 ファンネルカレット

2.2 試験方法

2.2.1 成分分析

成分分析は、パネルおよびファンネルを溶融し、表面を120番の金剛砂で研磨したバルク試料を用い、全自動蛍光X線分析装置（リガク製 RIX3000）にて測定した。

比較試料として、文献値に近似したパネル組成のガラスを得るため、目的の組成になるように、酸化物、炭酸塩の試薬を秤量、混合し、上記2.1項と同様の手法で試料を作製した。

2.2.2 吸光度測定

測定は、紫外可視分光光度計（島津製作所製 UV-160）を使用し、空気を対照に行った。溶融試料を耐水ペーパーで研磨した後、研磨機により最終的に3μmのダイヤモンド砥粒で研磨した。

2.2.3 熱膨張測定

熱膨張測定装置（マックサイエンス製 Dilatometer5000）を用い、パネル、ファンネルの熱膨張特性を調べた。試料管ならびにプローブは石英ガラス製である。長さ約20mm、直径6mmの円柱状の試料で、測定条件は、荷重10g、昇温速度5℃/min、大気中で室温から屈伏点までの温度範囲とした。測定値は石英ガラスを対照試料として補正した。

2.2.4 吹きガラス試験

吹きガラス試験のガラスの溶融にはシリコニット電気炉を使用した。十分焼き締めた内径90mm、内側高さ95mmの耐火粘土製のつぼを使用し、最高温度1300℃で溶融した。その後、パネルについては1210℃、ファンネルについては1150℃に下げたところで、つぼを電気炉から取り出し、すばやくステンレスの吹き竿の先で巻き取り、一般的な吹きガラスの手順でコップの形に成形した。さらに徐冷炉で徐歪したあと室温までゆっくり冷やした。

2.2.5 セラミックス原料として基礎的性状の検討

粘土粉末100, 90, 80, 70, 60mass%に対し、パネルガラス粉末を0, 10, 20, 30, 40mass%混合し、全体に対し外割りで30mass%になるように蒸留水を加えて混練し棒状に成形した。24時間室温で乾燥し、その後24時間100℃のオーブンで乾燥した。乾燥後、棒の両端を切断、研磨し、長さ約15mm、直径5mmの円柱状の測定試料に仕上げた。焼成収縮曲線の測定には、熱機械的分析装置（セイコーインスツルメンツ(株)製 TMA/SS6300）を使用した。アルミナ製の試料管、プローブを使用し、測定後に試料管の伸びを補正した。昇温速度は5℃/min、荷重は10gとした。この場合、試料が溶融して試料管やプローブに溶着するのを防ぐために、4%程度の収縮までの測定とした。

3 結果と考察

3.1 パネル、ファンネルの成分、吸光度、および熱膨張特性

蛍光X線法による成分分析の結果を表1に示す。これはオーダー分析のため、半定量値である。マトリックス効果等を考慮した補正は行っていない。

パネルガラスは、重金属の酸化物であるBaO、SrO、ZrO₂を含み、板ガラスやびんガラスなどとは組成が大きく異なっている。ファンネルは、有害なPbOを多く含有して

表1 ブラウン管ガラスの分析値
(酸化物換算値, 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

いる。

パネルについては従来の文献値⁴⁾に比べ、SrO が約 2 倍の値として検出されたため、文献値に近い組成のガラスを溶融して作製し、目標値とオーダー分析値を比較した。その結果を表 2 に示す。試料 1 は、ZrO₂を 3%含有しており、試料 2 では、その全量を ZnO に置換した以外は試料 1 と同じである。

表 2 ガラス組成目標値と分析値(酸化物換算値, mass%) の比較

	試料1		試料2	
	目標値	分析値	目標値	分析値
Na ₂ O	8.0	5.8	8.0	7.3
Al ₂ O ₃	2.0	2.0	2.0	2.4
SiO ₂	61.0	59.1	61.0	70.4
K ₂ O	8.0	4.8	8.0	5.0
ZnO			3.0	1.8
SrO	10.0	20.9	10.0	9.3
ZrO ₂	3.0	3.8		
BaO	8.0	3.4	8.0	3.7

その結果、ZrO₂を含む試料 1 では、SrO が含有量の 2 倍の割合で検出された。また ZnO を含むガラスの場合、SrO の値は目標値からのずれは小さい。しかし、SiO₂は、目標値 61% に対し測定値は 70% であり、誤差が大きい。アルカリ金属および BaO に関しては両試料とも少なめの値になっている。このことから、パネルの蛍光 X 線分析の場合、ガラス中に共存する ZrO₂の影響で SrO の値が大きくなることがわかった。蛍光 X 線分析によってパネルのより正確な分析を行うには、組成の明らかな標準試料を作製し、分析値と比較することが必要である。

パネル、ファンネルの吸光度測定の結果を図 3 に示す。Lambert の法則により、測定した吸光度を試料の厚みで割り、1 cm あたりの吸光度とした。

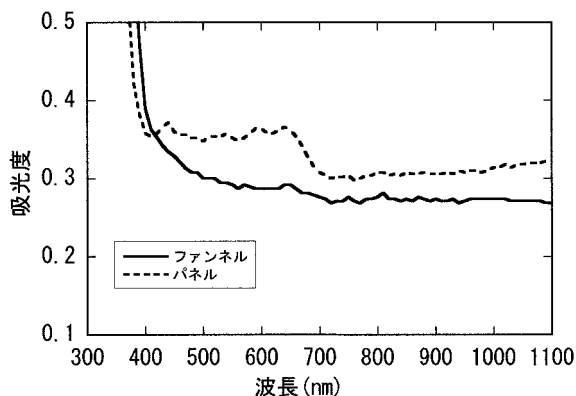


図 3 パネルとファンネルの吸光度

測定に用いた溶融試料は、パネルは青みがかった薄いグレー、ファンネルは薄い黄緑色であった。

パネルは 440, 560, 590, 640nm に小さなピークを示し、400~700nm にかけての吸収がみられる。パネルカレット自体は、無色透明に近いものと、青みがかったグレーに着色したものがある。パネルは画像のコントラストのために Co と Ni で着色されることがあるが⁵⁾、今回のパネル溶融試料の成分分析ではどちらも検出できなかった。

ファンネルは明確な吸収ピークはないが、パネルに比べ 400nm 付近での吸収が大きい。この吸収の原因としては、不純物としての Fe³⁺の影響が考えられる。

遷移金属イオンなどにより一度着色したガラスを無色にすることはできないため、本研究で用いたガラスについては透明性を活かすような製品への適用は難しいと考えられる。

パネル、ファンネルの熱膨張曲線を図 4 に示す。表 3 に 30℃ を基準とした 300, 400℃ までの平均線熱膨張係数 α 、およびガラス転移点 T_g、屈伏点 T_f を示す。

30℃ から t℃ までの α は、30℃ での試料の長さを L₃₀、t℃ での長さを L_t とし、以下の式により求めた

$$\alpha = (L_t - L_{30}) / L_{30}(t - 30)$$

ファンネルはパネルに比べ T_g が 20℃、T_f が 30℃ 低い。これは、ファンネルが酸化鉛を多く含んでいるためと考えられる。

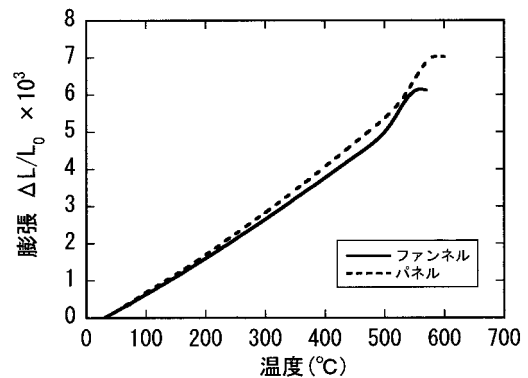


図 4 パネルとファンネルの熱膨張曲線

表 3 ブラウン管ガラスの平均線熱膨張係数、ガラス転位点、および屈伏点

	パネル	ファンネル
α (30~300℃)($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	105	98
α (30~400℃)($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	110	102
T _g (°C)	517	497
T _f (°C)	590	561

3.2 吹きガラス試作試験

パネル、ファンネルをそれぞれ溶融し、吹きガラスの手法

により、コップの試作試験を行った。結果、ともにコップを成形することができた。図5にファンネルから試作したコップ、使用したるつぼ、ファンネルカレット、流し出したガラスの写真を示す。



図5 左上：ファンネルより試作したコップ，
右上：るつぼ，左下：カレット，
右下：ファンネル溶融ガラス

試作において、パネルは冷めるとすぐ硬くなり作業性が劣った。ファンネルはパネルよりは作業温度域が広く、作業性にやや優れることがわかった。

吹きガラス用原料としての利用のためには、さらに製品からの溶出試験等が必要である。また、元々カレットに起因する着色があるので、工業原料としての利用には制約があると考えられた。

3.3 セラミックス原料としての基礎的性状の検討

粘土とパネル粉末を混合した試料の焼成収縮挙動を図6に示す。測定原料にパネル粉末を20mass%以上含有させると焼成開始温度が大きく低下した。40mass%含有させたものでは約150℃の低下がみられる。このため、粘土原料にパネル粉末を含有させることにより、製造現場においては大きな省エネルギー効果が期待できる。

本研究では、焼成特性のみの評価を行った。今後、実用化

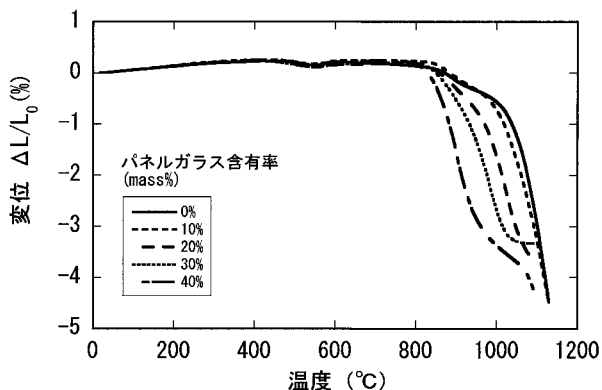


図6 粘土にパネルガラス粉末を混合した試料の焼成収縮曲線

のためには、焼成したセラミックスについて強度、吸水率、溶出等の評価を行う必要がある。

4.まとめ

テレビやパソコンモニターに使用されるブラウン管のパネルとファンネルのカレットについて、ガラスの評価を行い、パネルについては道内で有効利用するためにセラミックス原料としての基礎的性状の検討をした。

その結果、

- (1) 回収されたパネル、ファンネルの成分、熱膨張特性、吸光度および吹きガラス成形特性
- (2) パネル粉末をセラミックス原料に混合した場合の焼成収縮特性

が明らかになった。

今後は、ブラウン管ガラスの多用途有効利用や液晶ガラスの有効利用、ファンネルの無害化などが求められると考えられるので、これらの点について対応していきたい。

謝 辞

ブラウン管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)に深く感謝いたします。

引用文献

- 1) 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)
- 2) 財団法人家電製品協会 <http://www.aeha.or.jp/ehframe.htm>
- 3) 石田岩雄：ブラウン管ガラスのリサイクル，NEW GLASS，Vol.16 No.3，pp.20-26 (2001)
- 4) たとえば，日本硝子製品工業会編：ガラス組成データブック1991，pp.57-58，(1991) など
- 5) 山根正之他編：ガラス工学ハンドブック，朝倉書店，728pp.，(1999)