

# 鉛ガラスに係る環境規制と対応

(株)日立製作所 日立研究所

萩原 覚

## Environmental Prescriptions and Countermeasures for Lead-Containing Glasses

Satoru Ogihara

Hitachi, Ltd. Hitachi Research Lab.

### 1. 鉛に係る環境規制

鉛による中毒は紀元前から知られており、大部分が慢性中毒である。鉛中毒は造血酵素障害、赤血球中に変性血球の増加、ヘモグロビン価減少、脳中枢を犯して痴呆症を生ずるといわれる<sup>1)</sup>。鉛は通常的环境にも広く存在しており(地球外殻内濃度: 15 mg/kg)、人体中にも存在し常に摂取、排泄されている(人体中平均 80 mg/70 kg)。摂取量が多量で、体内に蓄積された時に中毒になる。このため職業病を防止する労働安全衛生面からの規制と共に、環境規制も実施されてきた。表1に法律からみた鉛に係る主な環境規制値を示す<sup>2),3)</sup>。

水質汚濁防止法は事業場などから公共用水域に排出される水および地下浸透水を規制するもので、鉛化合物(鉛を含む鉛ガラスも該当)を扱う事業所に関係する。大気汚染防止法は煤煙並びに粉塵の排出規制および自動車排出ガスの許容限界を定めることにより大気汚染物質の対策をするもので、ガラスメーカーおよびガラスを加熱処理するブラウン管メーカーなどの事業場が

関係する。廃棄物の処理及び清掃に関する法律は廃棄物の排出を抑制し、適正処分を図ることを目的とするもので、一般のガラス屑は遮水設備不要の安定型埋立処分場に処理できるが、自動車、電気機械器具の破砕物および有害物を含む廃棄物は管理型埋立処分場への処分が必要である。また、家電品の中でテレビ、冷蔵庫、洗濯機、エアコンの4品目は2001年よりメーカーはリサイクルが義務づけられる<sup>4)</sup>。鉛ガラスを含むブラウン管もその対象物である。

### 2. 鉛含有ガラスの用途

鉛を含有するガラス(鉛ガラス)は表2に示すように家電製品に多く使用されている。テレビおよびパソコンなどのCathode Ray Tubes (CRT)に於いては、ファンネル用、ネック用ガラスは発生するX線を吸収するために鉛を含有しており、またシールガラスは低温で封止するために鉛ガラスが使用されている。大型表示装置として期待されているPlasma Display Panels (PDP)では基板ガラスは鉛を含まないが、図1の隔壁およびシール部のガラスは低温で焼成する必要性からパネルメーカーの多くは鉛ガラスペーストを採用している。特

Table 1 Environmental Prescriptions for Lead in Japan

法 律	具 体 的 項 目	Pb 規 制 値	
水質汚濁防止法 (昭和45年法律138) (昭和45年施行令政令188)	地下水の水質浄化に係る基準	0.01mg/l 以下	
	有害物質を含む水の排出基準	0.1mg/l 以下	
	土壌の汚染に係る環境基準	0.01mg/l 以下	
大気汚染防止法 (昭和43年法律97) (昭和43年施行令政令329)	ガラス又はガラス製品の製造の用に供する焼成炉及び溶融炉の排出規制	20mg/Nm <sup>3</sup> 以下	
	鉛の精練の用に供するばい焼炉、乾炉	10mg/Nm <sup>3</sup> 以下	
	溶解炉及び乾燥炉の排出規制		
	鉛の精練の用に供する焼結炉及び溶融炉の排出規制	30mg/Nm <sup>3</sup> 以下	
廃棄物の処理 及び清掃に 関する法律 (昭和45年法律137) (昭和45年施行令政令300)	ガラス屑	安定型産業廃棄物	
	シュレッダーダスト	特別管理産業廃棄物	
	有害産業廃棄物の 判定基準	煤塵、燃酸、鹹さし	0.3mg/l
		汚泥	0.3mg/l
廃油、廃酸、廃アルカリ以外のもの		0.3mg/l 以上	
廃酸、廃アルカリ中の含有量	1mg/l 以上		
下水道法 (昭和33年法律79)	有害物質を含む水の排出基準	0.1mg/l 以下	
労働安全衛生法 (昭和47年法律97) (労働安全衛生施行令)	作業環境管理の良否を判断する際の管理区分(管理濃度)	0.1mg/m <sup>3</sup>	
	許容濃度(1日8時間、週40時間労働)	0.1mg/m <sup>3</sup>	

Table 2 Industrial Uses PbO-Containing Glasses

用 途	ガラス組成 (wt%)		特 徴 (鉛ガラスが使用される理由)
	PbO量	他の主成分	
CRT 用	ファンネル	22-23 SiO <sub>2</sub> 52-55, K <sub>2</sub> O 8	X線吸収能力
	ネック	33-35 SiO <sub>2</sub> 47-48, K <sub>2</sub> O 10	高絶縁性
	シール	75-78 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 9, ZnO 11	低温軟化、接着性、熱膨張率
PDP 用	隔壁	55-65 PbO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> 系	絶縁性、低温軟化
	シール	75-78 PbO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系	低温軟化、接着性、熱膨張率
照明用	白熱電球ステム	25-30 SiO <sub>2</sub> 50-63	低温軟化、封止性
	蛍光灯ステム	25-30 SiO <sub>2</sub> 50-63	接着性
	電球型蛍光灯	25-30 SiO <sub>2</sub> 50-63	加工性、絶縁性
電子回路用	グレース用ガラス	15-22 SiO <sub>2</sub> 40	絶縁性
	厚膜無極回路	62.4 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 11, SiO <sub>2</sub> 14	接着性
	厚膜有機バコート	58 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12, SiO <sub>2</sub> 18	熱膨張率
クリスタルガラス	24 K <sub>2</sub> O 15, SiO <sub>2</sub> 55	透明性、高屈折率、比重が大	

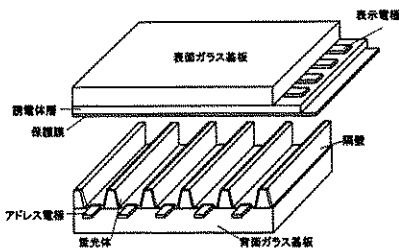


Fig. 1 Typical Structures of PDP

に、隔壁を形成する際にサンドブラストまたはエッチングを採用する場合には残さの処理が必要である。照明用はステムの部分のハーメチックシールに使用されており、金属との封止性と絶縁性で鉛ガラスが選ばれている。電球型蛍光灯は加工性が良いことから、電子用回路は低温

軟化性、絶縁性、接着性から、また高級ガラス容器として知られているクリスタルガラスは透明性、高屈折率、比重が大きいことから夫々鉛ガラスが選択されている。以上のように鉛ガラスは低温軟化性、接着性、加工性、光学的特性、X線吸収性などの特徴を生かして広範に使用されている。

これらのガラスは使用状態では溶解、溶出が無いので有害ではなく、廃棄された際に粉碎されて表面積が大きくなり、しかも、酸あるいはアルカリ性の溶液と接触する場合に溶解または溶出量が大きくなり、はじめて有害性が問題になる。

3. 鉛規制に対する対応

3.1 無鉛ガラスの開発状況

環境に対する意識が高くなるに従い、鉛を含まない無鉛ガラスに代替しようとする要求とそれに対応するガラスの開発が進められている。表3は最近の特許公開公報などに報告されている代替用無鉛ガラスの例である。低温軟化性の観点から、SnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系、ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系およびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系などがあり、CRTなどの封着用、電子回路の絶縁用などの用途が示されている。CRTのファンネル用ガラスについてはX線の吸収性の点で代替ガラスは見出されていない。PDPは将来の本格生産を目指して低コスト化と共に無鉛化が課題であり、各パネルメーカーは新材料およびプロセス開発を進めている。蛍光ランプなどのステム用ガラスはRO-R<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系ガラスなどをガラスメーカーが提供し、ランプメーカーは検討を開始した。

このように無鉛ガラスに対する意識は高まりつつあり、ガラスの開発と共にユーザーメーカ

も製品化の検討を進めている。しかし、プロセス条件、接着性や強度など製品の信頼性の点で満足出来ず、未だ鉛ガラスの代替品として採用された例は少ない。ガラスメーカーおよびユーザーメーカーの今後の開発が待たれる。

3.2 廃棄物処理の現状

(1) CRTのリサイクル試行

使用済み家電製品主要4品目(テレビ、冷蔵庫庫、洗濯機、ルームエアコン)を省力的・安全な工程で効率的にマテリアルリサイクルするシステムの開発が(財)家電製品協会で行われている。平成10年4月に茨城県那珂郡那珂町に「実証プラント」が完成し、1年間かけて実証実験が進められている<sup>5)</sup>。

テレビは基板、ブラウン管、キャビネットに分離され、それぞれ有価物、スラッジなどの再資源化検討物に分離される。CRTは図2の工程により処理され、パネルガラスカレット、ファンネルガラスカレットとして分離回収され、品質保証されてガラスメーカーに引き取られリサイクルされる。実証プラントが成功し、回収されたカレットが再利用されればCRT用鉛ガラ

Table 3 Examples of Lead Free Glasses

ガラス組成	用途	出 展
SnO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 系	CRTのパネルとファンネル、PDP、VFDの封着用 ( $\alpha=6.5-8.5\text{ppm/K}$ )	特開平9-175833 旭硝子(株)
SnO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 系	CRT、PDP、VFD封着用 ( $\alpha=8.9-10.3\text{ppm/K}$ 、焼成温度=410-490°C)	特開平9-227154 旭硝子(株)
ZnO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 系	CRT、PDP、VFD封着用 ( $\alpha=8.0-11.0\text{ppm/K}$ 、軟化点=390-470°C)	特開平9-188544 旭硝子(株)
不明 (品番NP-7700)	PDP隔壁用ガラスペースト	New Ceramics(1997)No.9,p52 ノリタケ機材(株)
RzO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> 系	PDP 隔壁用 ( $\alpha=7.5\text{ppm/K}$ 、焼成温度=580°C)	技術資料 山村硝子(株)
RzO-SrO-BaO- SiO <sub>2</sub> 系	陰極線管用 ( $\alpha=9.7-10\text{ppm/K}$ )	特開平9-277140 Corning inc.
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> 系	放電ランプのステム用	特開平9-325031 オスラム・シムルバニアInc.
RO-RzO-SiO <sub>2</sub> 系	白熱電球、蛍光灯のステム用 ( $\alpha=9.25\text{ppm/K}$ )	特開平9-206737 Philips Electronics Inc.
RO-RzO-SiO <sub>2</sub> 系	白熱電球、蛍光灯のステム用 ( $\alpha=9.45\text{ppm/K}$ )	カタログ情報 旭硝子(株)
RzO-WO <sub>3</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 系	装飾、電子材料の封着、被覆 ( $\alpha=5.0-9.5\text{ppm/K}$ )	特開平9-208259 旭硝子(株)
ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> 系	電子回路用厚膜ペーストのバインダ	特開平9-67533 E.I.du Pont Inc.
RO-BzO <sub>3</sub> -BzO <sub>3</sub> 系	電子回路の絶縁用 ( $\alpha=8.0-11.8\text{ppm/K}$ 、焼成温度=430-580°C)	特開平9-268026 日本電気硝子(株)
RO-BzO <sub>3</sub> -BzO <sub>3</sub> 系	電子回路の封着、封着、被覆用 ( $\alpha=9.0-11.8\text{ppm/K}$ 、焼成温度=480-650°C)	特開平9-278483 日本電気硝子(株)
VzO <sub>5</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 系	低融点封着用 ( $\alpha=7.1-8.5\text{ppm/K}$ 、焼成温度=400-600°C)	特開平10-101365 (株) 日立製作所

$\alpha$ : 熱膨張率

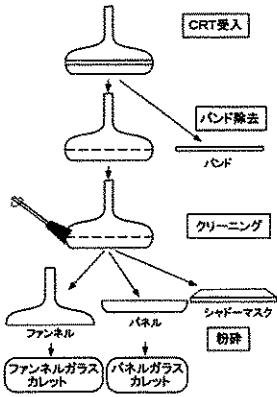


Fig. 2 Treatment Process for Recycling of CRT

スの環境問題は大きく前進する。ガラスメーカーにおいて、ファンネルおよびパネルガラス溶解炉への回収カレットの投入量の増加によるリサイクル率の拡大および新たな用途の開発が課題である。

#### (2) その他の製品

PDP用、照明用および電子回路用ガラスは接着・接合されている他の物質との分離が困難で、リサイクルするために品質保証されたカレットにすることは現状では不可能に近い。食品または飲物の高級容器として使用するクリスタルガラスは食品衛生法に基づく食品・添加物などの規格基準（昭和34年厚生省公示第370号）の試験に合格しており、実用上リスクがないとされている<sup>6)</sup>。固化物の溶出量の評価は勿論必要であるが、固化して溶出量が抑制されたガラスの有害性は極めて小さくなる。回収されたダストまたはカレットは固化処理し、特別管理産業廃棄物として遮断型埋立処分場への処分あるいは新たな用途開発が必要である。

## 4. おわりに

環境問題は人類が生活・活動すれば必ず生ずるものであり、避けて通れない。また、現在の科学技術の進歩・発展を支えるためには有害元素を一切使用しない、という選択にはならないはずである。主として日本における規制と現状の対応を記述したが、ヨーロッパ、アメリカに於いてもほぼ同じ動向であり、ワールドワイドで考えねばならない課題である。次世代への継続性と社会の要請に答えるためには、「家電製品4品目」のようなリサイクルが一つの答えであろう。テレビを例にとれば、リサイクルを有効なシステムにするにはセットメーカーの努力ばかりでなく、ブラウン管メーカー、ガラスメーカーの協力がなくては成り立たないし、使用する消費者のリサイクルに対する自覚と協力も必要不可欠である。次世代へ良い環境を引き継ぐためには有害元素の使用を出来る限り少なくする努力は必要であるが、何よりも循環型社会を作りあげることこそ大切である。

## 参考文献

- 1) 堀口 博：化学物質の安全性・危険性，p. 175 三共出版（1978）。
- 2) 環境六法など。
- 3) 堀口俊一：環境中の鉛と生体影響，*労働科学研究所出版部*（1997）。
- 4) 福本，大塚：使用済み家電品リサイクルシステム，*New Ceramics* p. 67, 1, (1997)。
- 5) 財団法人家電協会パンフレット：「家電リサイクル実証プラント」（1998）。
- 6) 平成5年度ニューガラス産業対策調査研究報告書，p. 46（1994年3月）。