

ガラスの相分離を利用した都市ゴミ溶融スラグの マテリアルリサイクル

今岡卓也* 崎田真一** 難波徳郎* 三浦嘉也*

Material Recycling of Municipal Waste Slags by Using Phase Separation of Glass

Takuya IMAOKA*, Shinichi SAKIDA**, Tokuro NANBA* and Yoshinari MIURA*

A novel recycling process of municipal waste slags obtaining Fe-free colorless materials was developed by using a phase separation of borosilicate glass. B_2O_3 was added to a simulated waste slag to promote the phase separation. The slag glasses were heat-treated above glass transition temperatures, from which phase separation was successfully induced. The phase-separated slag glasses were still colored in black due to Fe ions, and after soaking in acid, they were successfully bleached, obtaining colorless solids. According to compositional analyses, no Fe ions were confirmed in the remaining insolubles, indicating that Fe ions were preferentially incorporated into the borate-rich phases soluble in acid. The main constituent of the colorless solids was SiO_2 , and the end products obtained in the present process were expected as an alternative of pure silica glass.

Key words: slag, recycling, colorless glass, phase separation

1 緒言

日本では、都市ゴミなど一般廃棄物は主に焼却処理により処分されてきた。しかし、ダイオキシンなどの内分泌攪乱物質が排ガスや飛灰などとともに焼却炉から排出されることが分かり、社会問題ともなった。その解決策として、ゴミを高温で溶融処理する処理法が導入された。この方法では、ダイオキシンは高温で分解され、ゴミは最終的にガラス状の溶融スラグとして排出される。溶融スラグは、アスファルト舗装材やコンクリート製品、インターロッキングブロックなど、骨材として再利用することができる。現在、排出される溶融スラグの約 2/3 は再利用されているが、1/3 は最終処分場に送られ埋立処理されている。溶融スラグの排出量は年々増加傾向にあるため、いずれは再び最終処分場不足の問題が持ち上がることになる。そこで、骨材以外の新たな再利用方法の開発が急務となっている。

溶融スラグの成分は、主に SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 であり、最大で 10% 程度含まれる Fe_2O_3 により、溶融スラグは黒色を呈する。もし Fe_2O_3 をスラグから除去することができ

ば、無色透明なガラスを得ることができ、ガラス原料として再利用可能である。ビール瓶など瓶ガラスのリサイクルは進んでおり、カレットの利用率も高いが、板ガラスのリサイクルは実は進んでおらず、工場内で発生したカレットしか利用されていないのが現状である。組成変動の少ないガラス固化体が溶融スラグから得られるのであれば、板ガラスの原料としての再利用は大いに期待できる。そこで本研究では、溶融スラグから Fe 成分を除去し無色透明なガラス固化体を得ることを目的とした。ここで、Fe 成分の除去にガラスの相分離現象を利用することとした。

アルカリ含有ボロシリケートガラス(B_2O_3 、 SiO_2 含有ガラス)は、熱処理により、 SiO_2 成分に富むシリカリッチ相とアルカリ含有 B_2O_3 成分に富むボレートリッチ相に相分離することが知られている(Charles & Wagstaff, 1968; Haller et al., 1970)。Fe 成分は塩基性の環境を好むので、分相ガラス中ではボレートリッチ相に選択的に取り込まれると考えられる。ボレートリッチ相はシリカリッチ相に比べて比較的酸に溶けやすいので、Fe 成分を含む分相ガラスを酸処理することにより、Fe 成分を含まない無色透明なシリカガラスが得られるのではないかと考えた。ここで、溶融スラグは B_2O_3 成分を含まないので、分相させるためには B_2O_3

* 岡山大学環境理工学部環境物質工学科

** 岡山大学保健環境センター

を溶融スラグに添加する必要がある。本研究では、Fe 成分を含有する模擬スラグを作製し、それに B_2O_3 を添加しスラグガラスを作製した。さらに、スラグガラスを分相させるため熱処理を行い、酸処理を施した。以上の処理により、Fe 成分を含むボレトリッチ相を溶融スラグから除去し、無色透明なガラス固化体が得られるか検討した。

2 実験方法

実験の流れを Fig.1 に示した。まず最初に、Fe 含有模擬スラグを作製した。出発組成は $SiO_2 : CaO : Al_2O_3 : Fe_2O_3 : Na_2O = 43 : 25 : 17 : 8 : 7$ (mass%) とし、試薬から作製した。目的組成になるように秤量混合し、Pt りつぽに入れ、 $1000^\circ C$ で 30 分間仮焼し、その後 $1600^\circ C$ で 30 分間溶融した。これをプレス急冷し溶融スラグを得た。粉碎した溶融スラグに B_2O_3 を添加し、再び $1600^\circ C$ で 30 分間溶融した。これを急冷することにより B_2O_3 含有スラグガラスを得た。分相のための熱処理は、DTA (示差熱分析) 測定により決定したガラス転移点 T_g より高温で行った。分相熱処理後の試料表面および断面を SEM (走査型電子顕微鏡) にて観察し、分相を確認した。その後、分相ガラスを塩酸に浸漬し、ボレトリッチ相を溶出させた。残存した固形物を濾過により回収し、水洗後乾燥機にて乾燥させ、最終生成物を得た。得られた固形物の組成分析は、XRF (蛍光 X 線分析) により行った。また、透明性の評価を拡散反射測定より得た光吸収スペクトルにより行った。

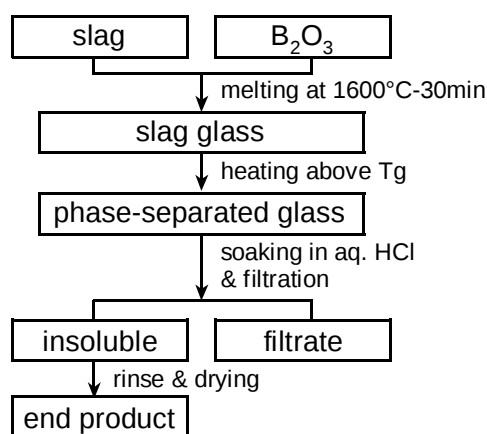


Fig.1 Schematic flow of the slag recycling process developed in the present study.

3 結果と考察

3.1 分相熱処理後のスラグガラスの SEM 観察結果

B_2O_3 含有スラグガラスを種々の条件で処理した後の SEM 像を Figs.2~4 に示す。Fig.2 には B_2O_3 含有量が 30mol% の試料の SEM 像を示した。ここで Figs.2a ~ 2c に示したよ

うに、スラグガラス中に液滴状の分相組織が確認でき、熱処理時間の延長とともに液滴のサイズが大きくなっていることが分かる。これより、核生成 - 成長機構により分相が起こっていることが分かる。熱処理温度依存性を調べた結果を Figs.2d ~ 2f に示した。液滴のサイズは $0.3 \sim 0.5 \mu m$ 程度であり、熱処理温度が異なる場合もサイズに大きな違いは認められなかった。熱処理温度の低い試料(Fig.2a)では、 $1 \mu m$ 程度の大きな液滴も確認できる。これより、低温での熱処理では、熱処理時間を更に延ばすことにより、より大きな液滴へ成長させることも可能と考えられる。

Figs.3a ~ 3c には B_2O_3 含有量が 20mol% の試料の SEM 像を示した。 $600^\circ C$ の熱処理ではスラグガラス中に液滴が確認できるが、熱処理時間が長くなっても、液滴の成長は認められなかった。Fig.3d にはガラス転移点直下で熱処理した試料の SEM 像を示してあるが、異なる分相状態が確認できる。微細な液滴が凝集し、まるで長い葉っぱのような状態になっている。このような分相状態は、拡散律速凝集にもとづくスピノーダル分解機構によるものとされている(Doremus, 1973; Mazurin & Porai-Koshits, 1984)。

Figs.4a ~ 4b に示すように、スピノーダル分解機構による分相は B_2O_3 を 10mol% 含有したスラグガラスにも認められた。

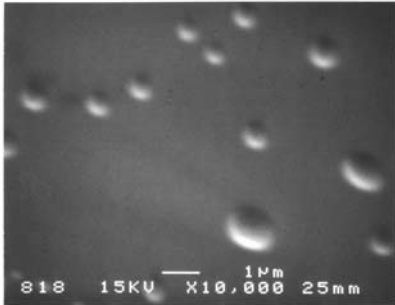
一般的に、ガラス転移点近傍での粘度は融体よりも高く、よりエネルギー的に安定な位置への原子の移動は起こりにくく、また長時間を要することが知られている。これはガラスの分相現象についても同様で、ガラスの分相も多くの原子移動を伴う。それゆえ、ガラス転移点近傍での分相速度は低く、実際 B_2O_3 を 30mol% 含有したスラグガラスにおいても、ガラス転移点より $10^\circ C$ 高い温度における熱処理では分相を確認することができなかった。 B_2O_3 含有量が 30 および 20 mol% のスラグガラスでは、分相による液滴の生成が認められたが、ガラス転移点の低い B_2O_3 含有量が 30mol% のスラグガラスの方が液滴の成長速度は速かった。

核生成 - 成長機構による分相では、2 相の境界における濃度勾配が一定であり、等温状態では各相の組成は一定である。 B_2O_3 含有量の低いスラグガラスでは、2 相境界の濃度勾配を一定に保つのが困難なため、濃度変化を伴うスピノーダル分解の方が有利になると考えられる。

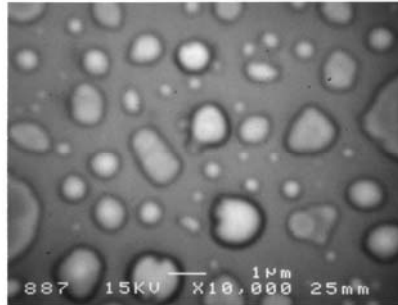
3.2 回収固化体の特性評価

Fig.5 にスラグガラスの組成分析結果を示した。XRF 分析では、ホウ素を検出できないため図には含まれていない。Fig.5a に示したように、分相熱処理前のスラグガラスには無視できない量の Fe が確認できるが、Fig.5b に示した酸処理後の不溶性固体中では Fe は確認されなかった。

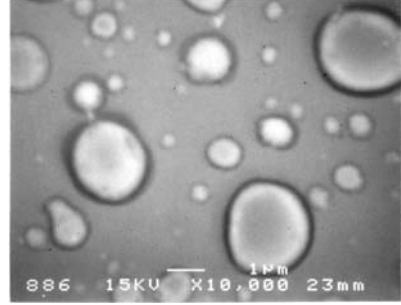
(a) 600 °C–2 hr, surface



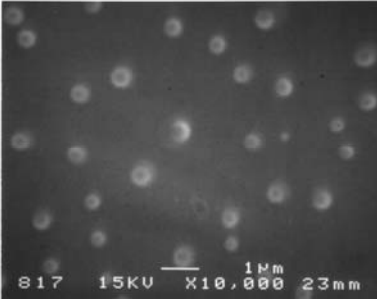
(b) 600 °C–3 hr, surface



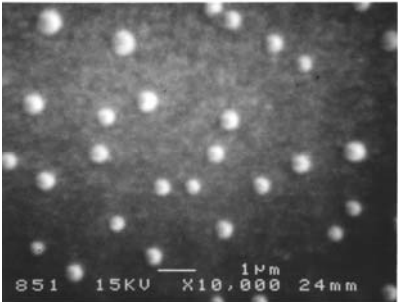
(c) 600 °C–8 hr, surface



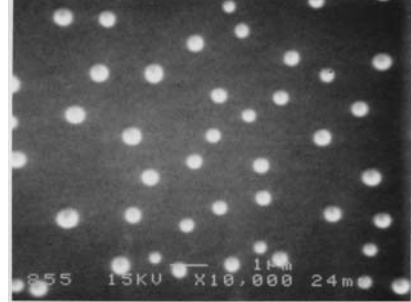
(d) 620 °C–2 hr, surface



(e) 680 °C–2 hr, surface



(f) 680 °C–2 hr, cross section



(g) 700 °C–2 hr, surface

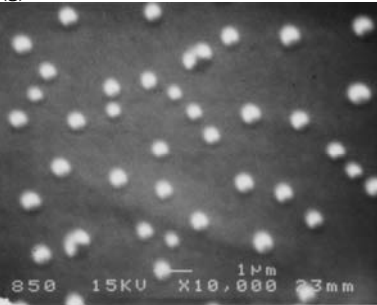
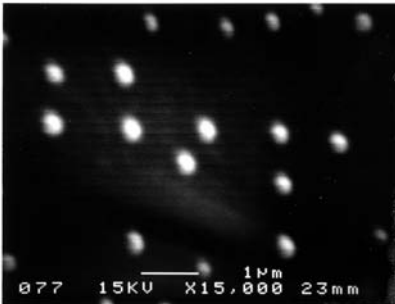
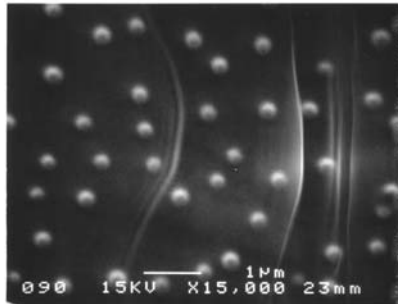


Fig.2 SEM photographs of the slag glasses containing 30 mol% B₂O₃ ($T_g = 570$ °C) after the various heat treatments.

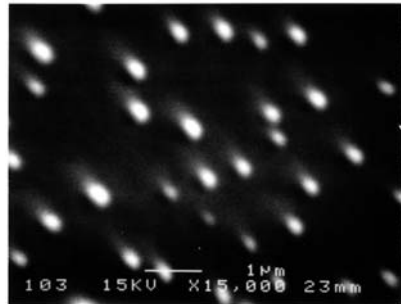
(a) 600 °C–3 hr, surface



(b) 600 °C–8 hr, surface



(c) 600 °C–10 hr, surface



(d) 580 °C–2 hr, surface

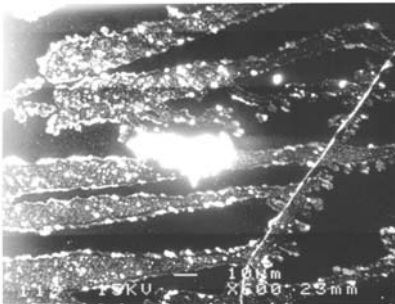


Fig.3 SEM photographs of the slag glasses containing 20 mol% B₂O₃ ($T_g = 585$ °C) after the various heat treatments.

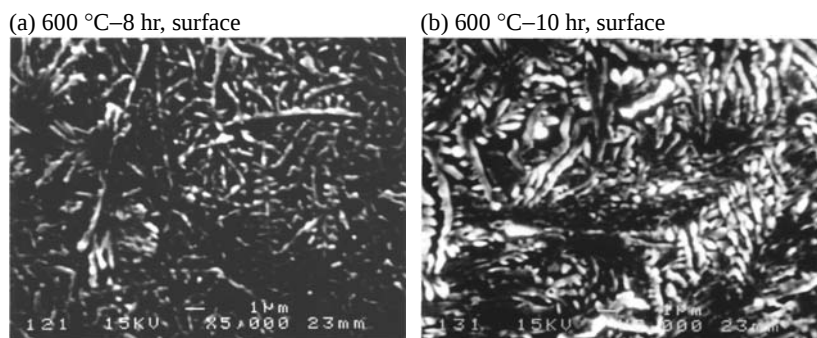


Fig.4 SEM photographs of the slag glasses containing 10 mol% B_2O_3 ($T_g = 600\text{ }^{\circ}C$) after the various heat treatments.

Figs.5a, 5b を比較すると, Na, Ca, Al についても存在量が大きく減少しており, B_2O_3 添加量によらず, 不溶性固体はいずれも純度の高い SiO_2 ガラスであると言える。

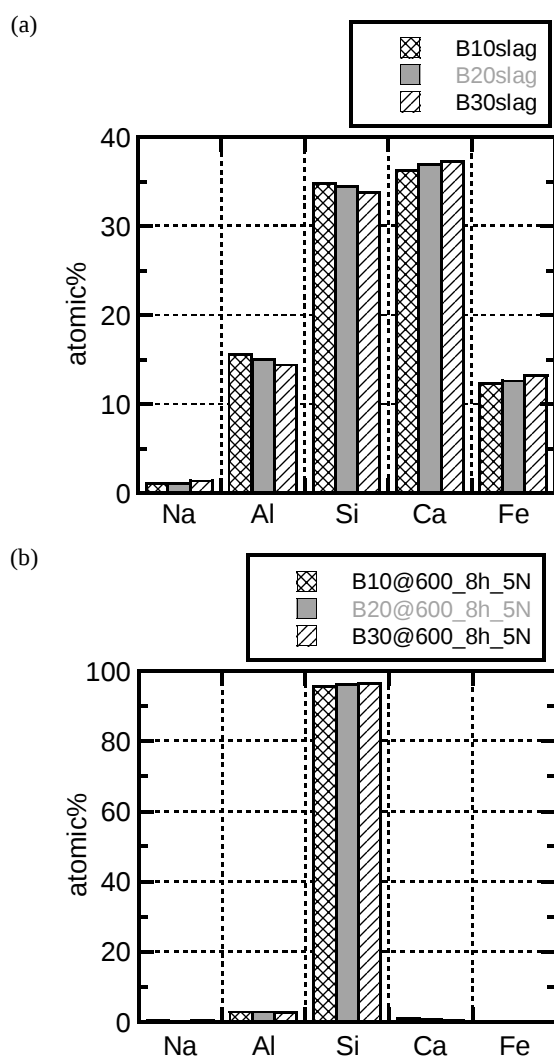


Fig.5 Analytical composition of (a) the slag glasses containing B_2O_3 before phase separation and (b) the insoluble end products after the heat treatment at $600\text{ }^{\circ}C$ -8 hr and the subsequent acid treatment.

酸処理は, ボレートリッチ相の溶出を少しでも早めるために, 塊状ではなく粉碎した粉末を用いて行った。したがって, 通常の透過法ではなく拡散反射測定により得たスペクトルを吸収スペクトルに変換した。Fig.6a に示したよう

に, 分相前のスラグガラスでは光学吸収端は $2 \sim 3\text{ eV}$ に位置しており, B_2O_3 含有量の増加とともに高エネルギー側にシフトした。酸処理後の不溶性固体については, $0.5 \sim 6.0\text{ eV}$ の範囲内では何の吸収も認められず, この範囲外の光吸収についても, 分相前の試料と比較すると一桁以上低い吸収強度であった。熱処理時間の増加とともに, 4 eV 以上の領域の光吸収が減少しており, 残存するシリカ相からの不純物が排出されていることを示唆する結果と言える。

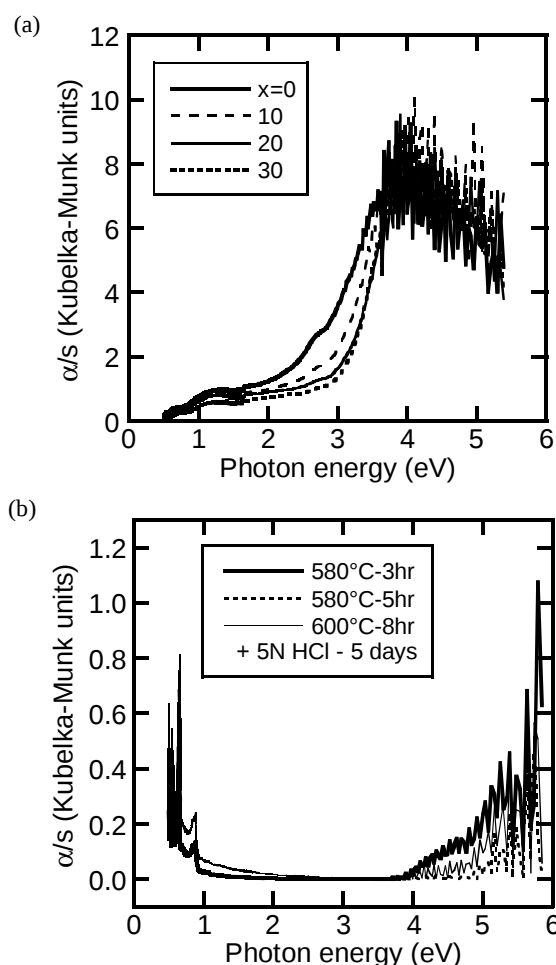
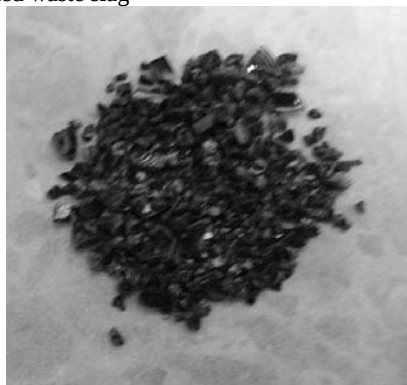


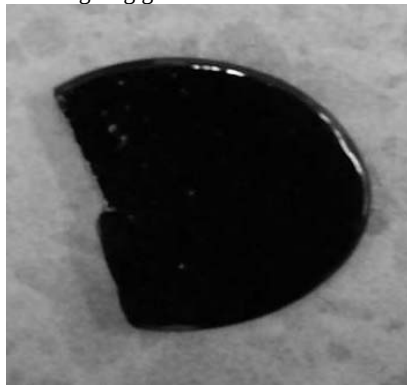
Fig.6 Optical absorption spectra of (a) the slag glasses containing $x\text{ mol\% } B_2O_3$ before phase separation and (b) the insoluble end products obtained from the slag glass containing 20 mol% B_2O_3 after the heat treatment and the subsequent acid treatment.

各試料の色の变化を Fig.7 に示した。Fig.6a の光吸収スペクトルでは可視光線の領域の 3 eV 以下の光吸収が低く見えるが、実際の試料は Figs.7a,b より明らかなように、ほぼ完全に黒色と言えるものである。しかし、酸処理後の Fe を含まない不溶性固体では 6 eV 以下の領域においても顕著な光吸収は認められず、Fig.7c に示したように白色であった。誤解のないように申し添えておくが、白色に着色しているのではなく、粉末状になっているため、実際は無色透明であるが光散乱により白く見えているのである。SiO₂ 成分の割合が高いガラス固化体については、SiO₂ 代替ガラスとしての再利用も期待できる。

(a) simulated waste slag



(b) B₂O₃-containing slag glass



(c) insoluble end product



Fig.7 Photographs of the typical specimens prepared in the present study.

酸処理の塩酸濃度については、10N (規定濃度)、5N、2.5N について実験を行った。5N と 2.5N では溶出速度に大きな差は認められなかったが、10N では逆に溶出は遅くなった。10N ではシリカリッチ相の溶解再析出により、細孔の閉塞が起こったことなどが考えられるが、明確な結論は得られていない。また、環境負荷の観点からすると、塩酸ではなく酢酸のような弱酸が利用できることが望ましい。B₂O₃ の回収再利用とともに、今後の課題としたい。

4 結論

都市ゴミ溶融スラグの新規リサイクルプロセスの開発を試みた。溶融スラグに B₂O₃ を添加して作製したガラスに対して、ガラス転移点以上の温度において熱処理を施すことによりスラグガラスを分相させることができることを見出した。さらに、分相後のスラグガラスを酸処理することにより、スラグガラスから Fe と Ca をほぼ完全に除去することが可能であり、純度の高い SiO₂ ガラスを得ることに成功した。こうして得たガラス固化体は、可視域に光吸収を示さず、無色透明であった。本研究により開発した処理方法を用いることにより、都市ゴミ溶融スラグをガラスの原料や SiO₂ ガラスの代替ガラスとして再利用可能であることが明らかとなった。実用化については、いくつかクリアすべき課題も残されているものの、骨材以外への再利用方法は現時点では提案されておらず、本研究で得られた成果は溶融スラグのリサイクルにおける新たな可能性を拓くものであると言える。

謝辞：本研究は財団法人八雲環境科学振興財団の助成により実施された。ここに謝意を表します。

参考文献

- Charles, R.J., Wagstaff, F.E.(1968): Metastable Immiscibility in the B₂O₃-SiO₂ System, J. Am. Ceram. Soc., 51, pp.16-20.
- Doremus, R.H. (1973): Glass Science, Wiley, p.44.
- Haller, W., Blackburn, D.H., Wagstaff, F. E., Charles, R. J. (1970): Metastable Immiscibility Surface in the System Na₂O-B₂O₃-SiO₂, J. Am. Ceram. Soc., 53, pp.34-39.
- Mazurin, O.V., Porai-Koshits, E.A.(1984): Phase Separation in Glass, Morth-Holland, p.163.