《解説III》

ガラスの相分離を利用した無機系廃棄物のケミカルリサイクル

岡山大学大学院 環境学研究科 [1)]
岡山大学 環境管理センター[2)]
難波　徳郎 [1)]，崎田　真一 [2)]，紅野　安彦 [1)]
Tokuro NANBA[1)]，Shinichi SAKIDA[2)]，Yasuhiko BENINO[1)]

1. はじめに

当研究室では，ガラスの相分離現象を利用した無機系廃棄物のリサイクルプロセスの開発に取り組んでいる。開始当初は廃棄物中の着色元素の除去を主な目的としていたが，廃棄物に含まれるリンが一方のガラス相に取り込まれることを見出したため，最近ではリンのリサイクルを目指した研究も進めているところである。本稿では，リンのリサイクル研究を含め，廃棄物のリサイクルに関する当研究室の一連の研究成果を簡単に紹介する。

産業廃棄物の中で特に排出量が多いのは，鉱さい，汚泥，ばいじん，燃え殻，がれき類であり，SiO_2，CaO，Al_2O_3 など無機系の化学成分を多く含むものが多い。また，家庭ゴミなどの一般廃棄物についても，焼却後の灰や溶融スラグはやはり無機系の化学成分を多く含む。SiO_2，CaO，Al_2O_3 については，窓ガラスやガラスコップなどに広く利用されているソーダライムガラスと呼ばれるガラスの主成分であり，無機系廃棄物の多くは高温で溶融することによりガラス化させることができる。化学的にも安定であるため，無機系廃棄物の多くは砂や砂利の代替として路盤材やセメント原料などに再利用されている。汎用ガラスの組成に近いにもかかわらず，ガラス原料へのリサイクルはなされていない。これは Fe を初めとする遷移金属元素を含むため，着色しているためである。Fe など，着色原因となる元素を除去することができれば，無色透明にすることができ，ガラス原料などとして再利用することが可能になる。当研究グループでは，無機系廃棄物の化学組成に注目し，ガラスの相分離現象により着色成分を除去することで，無色透明なガラスが得られるのではないかと考えた。

ガラスの相分離は古くから知られた現象であり，工業的にも広く利用されてきた。相分離現象を示すガラス系としては，ホウ酸（B_2O_3）とケイ酸（SiO_2）を主成分とするホウケイ酸塩ガラスが有名である。ホウケイ酸塩ガラスは，熱処理によりホウ酸リッチなガラス（ボレート）相とケイ酸リッチなガラス（シリカ）相に分離することが知られている。さらに，ボレート相は酸に可溶なため，分相後のガラスを酸に浸漬することでシリカ相のみが固体として残る。ホウケイ酸塩ガラスの相分離現象は，フィルターや触媒の担体として用いられる多孔質ガラスや Vycor ガラスとして知られる SiO_2 代替ガラスの製造に古くから利用されており，技術的にも既に確立していると言える。しかし，ガラスの相分離を利用して廃棄物から特定の化合物を選択的に分離抽出し，ケミカルリサイクルしようとする試みはなされていなかった。

赤井 [1)] らは，相分離を利用した着色廃ガラスのリサイクルについて報告した。着色原因となる遷移金属元素を含むソーダライムガラスにホウ酸を添加しガラスを作製した後，相分離により遷移金属元素をボレート相に選択的に取り込ませる。最後に，

酸処理によりボレート相を溶出させると無色透明なガラスが得られる，というものである。当研究グループでは，高炉水砕スラグ[2)]や都市ごみ溶融スラグ[3)]について，同様の処理を施すことによって着色成分をほぼ完全に除去し，無色透明なガラスを得ることができることを報告した。この際，廃棄物に含まれるリンのうち約 70%程度がシリカ相に取り込まれていた。これより，ガラスの相分離現象はリンの回収プロセスとしても利用可能ではないかと考えた。

以下に，当研究室で行った廃棄物のケミカルリサイクルに関する研究と，その中で見出されたリンの挙動について紹介する。最後に，相分離にともなうリンの分配挙動を調べるために行っている基礎的研究についても簡単に紹介する。

2. 高炉水砕スラグと都市ごみ溶融スラグのリサイクル[2, 3)]

高炉水砕スラグは鉱さいの中でも最も多く排出されている。岡山県内の製鉄所から排出された高炉水砕スラグを用いて以下の実験を行った。また，都市ごみ溶融スラグについては，岡山市の焼却場から排出されたものを用いた。岡山市の焼却場では灰溶融法を用いた 2 段階の焼却処理を行っているため，最終的に排出される溶融スラグの他に，中間段階で焼却灰も排出される。以下の実験では，この焼却灰についても同様の処理を施した。

図 1 に処理プロセスの概略を示した。廃棄物に所定量の B_2O_3 を添加し，1500°C で 30 分間溶融した後，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 Tg より高温で行った。150 μm 以下に粉砕した分相ガラス粉体を塩酸に 48 時間浸漬し，ボレー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。組成分析は蛍光 X 線装置を用いて行った。なお，本実験で用いた蛍光 X 線装置では Na 以上の元素しか検出できない。このため，以下に示す組成分析結果は B_2O_3 以外の成分の相対的な割合であることに注意いただ

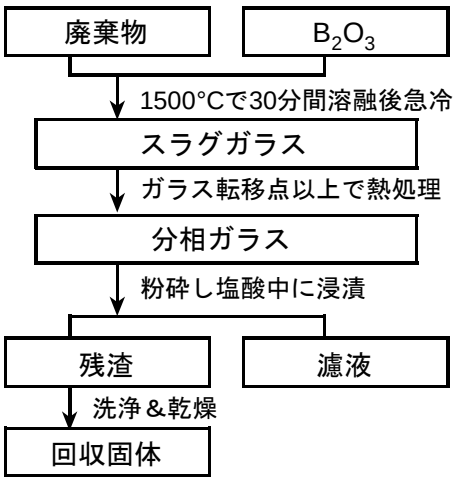


図 1 処理プロセスの概略

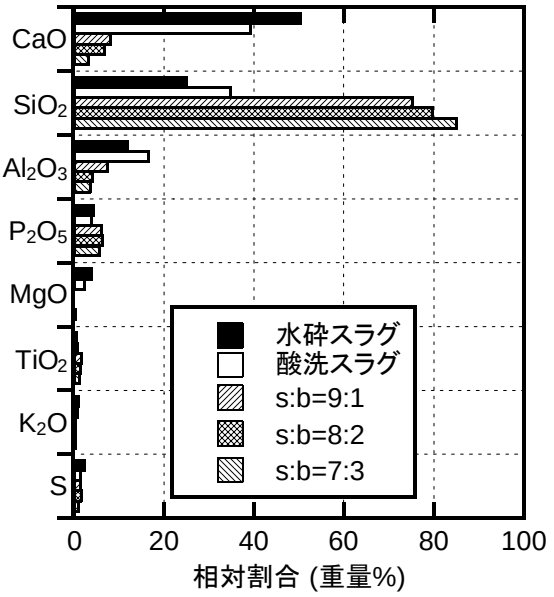


図 2　高炉水砕スラグとスラグガラスから回収した固化体の組成（s:b は酸洗処理後の高炉水砕スラグと B_2O_3 の重量比）

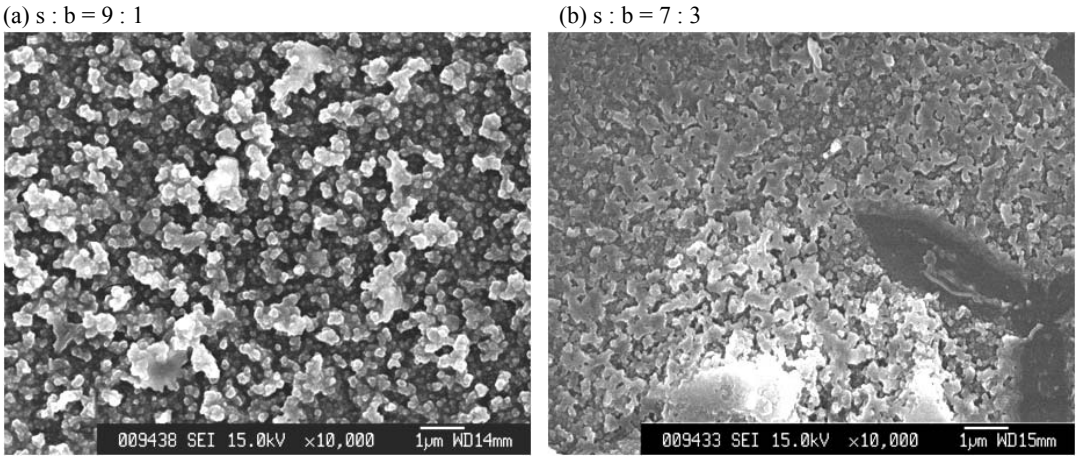


図 3　高炉水砕スラグに B_2O_3 を添加して作製したスラグガラスを熱処理後, 塩酸で短時間エッチングしたガラス表面の SEM 像（s : b は酸洗処理後の高炉水砕スラグと B_2O_3 の重量比

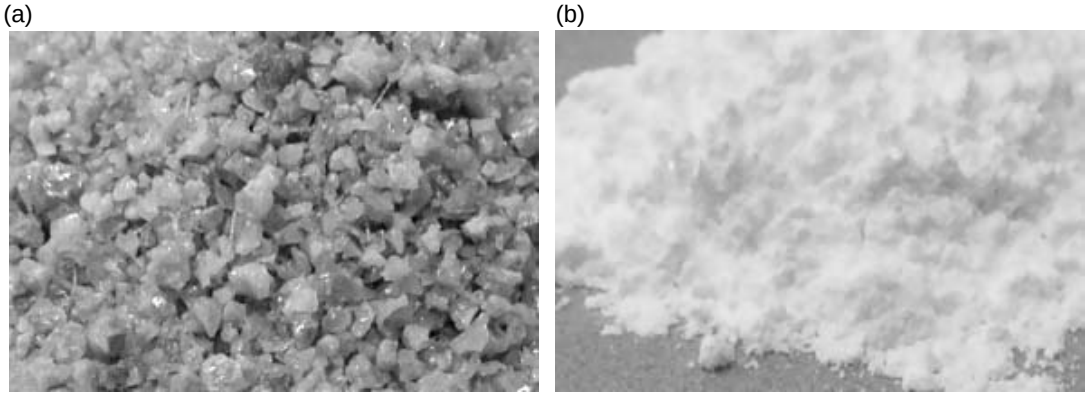


図 4　高炉水砕スラグ(a)と高炉水砕スラグに一連の処理を施すことにより最終的に回収された固体(b)の写真

きたい。

高炉水砕スラグに B_2O_3 を添加して作製したスラグガラスは酸処理段階で全てゲル状になり固まってしまった。図 2 に示すように，高炉水砕スラグには CaO が多量に含まれるため，相分離が起きていないと考えた。そこで，高炉水砕スラグを酸洗し，CaO 割合を減少させたスラグを用いて以降の実験を行った。

酸洗前処理を施した高炉水砕スラグに B_2O_3 を添加しガラス化させた試料では，酸処理の段階で容器の中に白色固体を確認することができ，ゲル状になることはなかった。回収された固体の組成分析結果（図 2）を見ると，SiO_2 の割合が飛躍的に高くなっていることが分かる。熱処理後のスラグガラスの SEM 観察結果（図 3）から，いずれの試料についても相分離が確認された。B_2O_3 添加量が少ない場合（図 3a），1 μm に満たない粒子が確認できる。また B_2O_3 添加量が多い場合（図 3b）は連続的な組織が見られた。これより，B_2O_3 の添加により相分離の機構が核生成－成長機構からスピノーダル分解へと

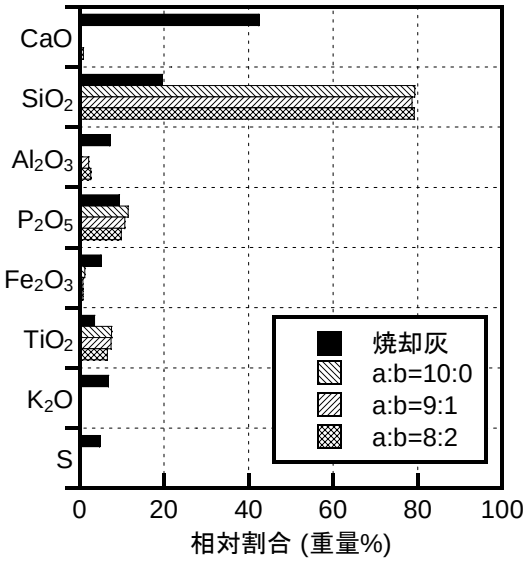


図 5　焼却灰とスラグガラスから回収した固化体の組成（a : b は焼却灰と B_2O_3 の重量比）

変化していることが示唆された。

図4に高炉水砕スラグと高炉水砕スラグに処理を施すことにより最終的に回収された固体の写真を示す。粉末の状態で酸処理を施しているため，回収された固体は白色に見えるが，拡散反射法により測定した光吸収スペクトルでは，可視光領域に吸収は認められなかった。

都市ごみの焼却灰に対して同様の処理を施した結果を図 5 および図 6 に，また都市ごみ溶融スラグについての結果を図 7 および図 8 に示した。図 5 および図 7 の組成分析結果から分かるように，回収固体中の SiO_2 成分の割合は高炉水砕スラグの場合と大差なく，80%程度であった。図 6 および図 8 から分かるように，焼却灰は灰色を，また溶融スラグは黒色を呈していたが，最終的に回収された固体はいずれも白色であり，光吸収スペクトルではやはり可視光領域に吸収はまったく認められなかった。

高炉水砕スラグでは酸洗前処理を施さなければスラグガラスを相分離させることができなかった。それに対して，都市ごみの焼却灰と溶融スラグでは，酸洗前処理を施すことなく固体を回収することができたことから，都市ごみ由来のスラグガラスは相分離したことが示唆される。実際には SEM 観察などにより相分離が直接確認できたわけではないが，現時点では SEM 観察では確認できない程度の小さなサイズの相分離が起きていると考えている。高炉水砕スラグと都市ごみの焼却灰，溶融スラグの組成を見比べてみると，P_2O_5 成分の割合が都市ごみ由来の廃棄物の方が高いことが分かる。P_2O_5 は相分離の促進効果を持つことが知られている。これより，P_2O_5 成分の割合が高い都市ごみ由来のスラグガラスでは，P_2O_5 によって相分離が促進されたと考えら

(a)　(b)

図 6 都市ごみ焼却灰(a)と都市ごみ焼却灰に一連の処理を施すことにより最終的に回収された固体(b)の写真

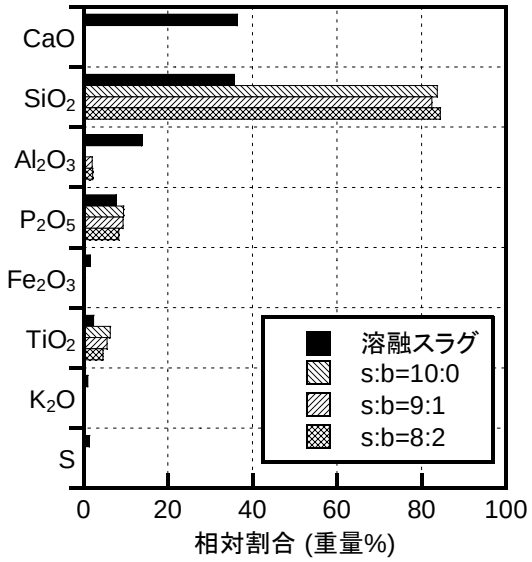


図 7 溶融スラグとスラグガラスから回収した固化体の組成（s : b は溶融スラグと B_2O_3 の重量比）

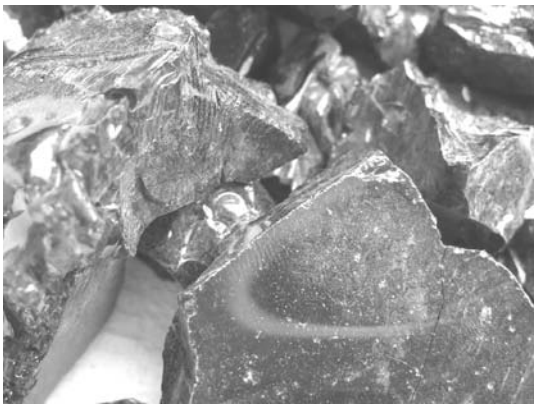
れる。特に，図 5 および図 7 に示したように，都市ごみの焼却灰と溶融スラグでは，B_2O_3 成分を添加しない場合についても SiO_2 成分の割合が高い固体を回収することができた。B_2O_3 無添加のスラグガラスについても相分離しているのであれば，P_2O_5 によって相分離が促進されたと考えることができる。

さらに図 5 および図 7 より，回収された固体中の P_2O_5 割合が処理を施す前の都市ごみの焼却灰や溶融スラグ中での割合よりも高くなっていることが分かる。大まかな見積りではあるが，都市ごみの焼却灰や溶融スラグ中に含まれていたリンの 60～70%程度がシリカ相に取り込まれていた。図 2 より，高炉水砕スラグにおいても同様の傾向が見られたことから，リンは相分離によりシリカ相に選択的に取り込まれるのではないかと考えた。もしリンがシリカ相に選択的に取り込まれる傾向があるのであれば，ガラスの相分離現象をリンの回収に利用することができるのではないかと考えた。

3. ガラスの相分離にともなうリンの分配挙動 [4)]

近年，米国や中国などリン鉱石の生産国は，自国の需要確保のため輸出を中止，制限する傾向にある。このため，リン資源を 100%輸入に頼っている我が国では，リンの安定確保が急務となっており，リンの回収リサイクルプロセスの開発研究が精力的に行われている。下水処理によって発生する汚泥中に含まれるリンの量は，我が国におけるリン鉱石の輸入量の 50%に匹敵すると試算されている。また，製鋼スラグ中に含まれるリンの量にいたっては，リン鉱石の輸入量の 80%にまで達すると言われている。下水処理汚泥や製鋼スラグ中のリンの回収リサイ

(a)



(b)

図 8　都市ごみ溶融スラグ(a)と都市ごみ溶融スラグに一連の処理を施すことにより最終的に回収された固体(b)の写真

クルプロセスが構築されることによって，国内におけるリン資源の循環型利用，国際価格に影響を受け方法としてガラスの相分離現象を利用することができれば，リンのリサイクル法として新しい選択肢となることが期待される。

当研究室では，鉄鋼スラグや下水処理汚泥中のリンの回収実験を進めているが，本稿では相分離にともなうリンの分配挙動について基礎的な知見を得ることを目的として行っている研究の成果を簡単に紹介する。廃棄物に含まれるリン以外の成分が相分離によって分配されるリンの割合に影響を及ぼす可能性もある。例えばホウケイ酸塩ガラスであれば，リンのシリカ相への分配を促進する成分もあれば，逆にボレート相への分配を促進する成分もあると考えられる。ここでは，相分離に伴うリンの分配挙動について，共存元素の影響について検討した結果を紹介する。

一般的に，Al_2O_3 の添加は相分離を抑制するが，P_2O_5 は相分離を促進するとされている。Al^{3+}はガラス中で AlO_4 四面体構造をとり SiO_4 四面体と同形置換してガラス網目の形成に参加する。これにより，SiO_2 相と Na^+を含む相との相溶性が増大する。一方，P^{5+}は PO_4 四面体としてガラス網目を形成するが，P^{5+}は 5 価のために電荷の不釣り合いを補償するために非架橋酸素を自己の周囲に引きつけようとするため，非架橋酸素の本来の電荷補償の働きを持つ Na^+も PO_4 多面体の周囲に集まり SiO_2 相との相溶性が減少する。先に紹介した都市ごみ溶融スラグのように P_2O_5 を含有する無機系廃棄物の多くは，同時に Al_2O_3 も含有している。P_2O_5 のように相分離を促進する性質を持つ成分と，Al_2O_3 のように相分離を抑制する性質を持つ成分が共存する場合，相分離の傾向やリンの分配挙動にどのような影響が及ぶか，非常に興味深い。ここでは，組成を単純化した 3 成分系ホウケイ酸ガラスに第 4 成分として P_2O_5 を，さらに第 5 成分として Al_2O_3 を添加したガラスを作製し，相分離後のリンの分配挙動について検討した。表 1 に示すように，ガラスは基本組成を $10Na_2O$･$40B_2O_3$･$50SiO_2$ (mol%)とし，SiO_2 成分の一部を P_2O_5 あるいは Al_2O_3 と共に置換する形でリンを添加した。

表 1　作製したガラスの組成（mol%）

No.	Na_2O	B_2O_3	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3
1	10	40	50	0	0
2	10	40	47	3	0
3	8	40	47	3	2
4	7	40	47	3	3
5	6	40	47	3	4

表 2　相分離後のガラス組成（mol%）

(a) シリカ相（mol%）

No.	Na_2O	B_2O_3	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3
2	0.0	4.2	95.7	0.1	--
3	2.1	0.4	93.1	1.1	3.3
5	2.6	0.6	87.9	3.5	5.5

(b) ボレート相（mol%）

No.	Na_2O	B_2O_3	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3
2	18.1	73.1	2.8	6.0	--
3	10.6	81.7	2.3	5.3	0.0
5	7.0	89.1	1.7	2.2	0.0

SEM 観察の結果，P_2O_5 や Al_2O_3 の有無にかかわらずスピノーダル分解機構による相分離が確認された。熱処理により，試料 No.5 では酸に可能な $AlPO_4$ 結晶が析出していたが，他の試料については結晶の析出は認められなかった。表 2 に ICP 分析により求めた相分離後のシリカ相とボレート相の組成を示す。ここで，ボレート相は熱水に浸漬後の溶液中の

元素組成から求めた。また，熱水に溶けなかった固体をフッ酸に浸漬し，完全に溶解させた溶液中の元素組成からシリカ相の組成を求めた。

表 2 に示したように，Al_2O_3 無添加の試料 No.2 ではリンは選択的にボレート相に分配されていた。Al_2O_3 添加試料 No.3 と No.5 ではリンはシリカ相にも分配されていた。シリカ相に分配されるリンの量は Al/Na 比が高い試料 No.5 で多くなっていた。Al についてはいずれの試料においてもすべてシリカ相に分配されていた。

図 9 に ^{31}P MAS NMR スペクトルを示した。図中の＊印は SSB（スピニングサイドバンド）を表している。試料 No.2 では，δ ≈ –14 ppm にピークが見られるが，この位置に現れるピークは PO_4 ユニットからなる一次元鎖中の Q^2_P 構造（Q^n_X：n は X に配位した架橋酸素数），ひとつの 4 配位ホウ素が隣接する Q^2_P 構造，4 配位ホウ素が隣接する Q^3_P 構造に帰属される [5,6]。試料 No.2 では，熱処理前後のスペクトルに変化は認められず，PO_4 からなる網目構造に変化がないことが示唆される。それに対して試料

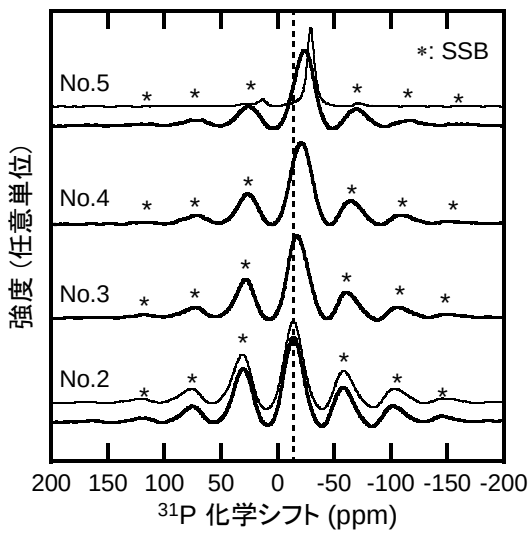


図 9 各試料の ^{31}P MAS NMR スペクトル
（細線：熱処理後）

No.5 では，熱処理によりピーク位置が δ ≈ –24 ppm から–29 ppm へとシフトしていることが分かり，大きな変化が認められる。δ ≈ –29 ppm のピークは $AlPO_4$ 結晶中の Q^4_P 構造に帰属される [7]。

熱処理前のガラスでは，図 9 に示すように，Al/Na 比の増加につれて高磁場側（右方向）へピークがシフトしていることが分かる。これは非架橋酸素や P=O 二重結合を含まない Q^4_P 構造の割合が増加していることを示唆する結果である。これより，Q^4_P 構造の生成は Al/Na 比の影響を受けており，Al_2O_3 量だけではなく Na_2O 量にも依存していると言える [8]。

表 2 に示したように，Al は相分離後のボレート相には含まれていなかった。^{27}Al MAS NMR を行ったところ，Al はガラス中で 4 配位の状態で存在していた。非架橋酸素を含まない AlO_4 構造(Q^4_{Al})や BO_4 構造(Q^4_B)は，非架橋酸素を含む PO_4 構造(Q^2_P)と同様に負の電荷を帯びている。このため，Na^+イオンが配位することで電気的中性が保たれる。Al を含まないガラスでリンが選択的にボレート相に分配されるのは，リンが Na^+の電荷補償を必要とする Q^2_P 構造として主に存在するためと考えられる。Q^4_{Al} 構造についても Q^2_P 構造と同様に Na^+の電荷補償を必要とするため，本来はボレート相に分配されるのが自然であると考えられる。現時点では，Al がボレート相に分配されない理由を説明することができないが，AlO_4 構造は BO_4 構造ではなく SiO_4 構造に置換しやすい傾向を有すると考えられる。

Al_2O_3 を添加することで，リンがシリカ相にも分配されるようになるが，シリカ相に分配されたリンは Q^4_P 構造中のリンであると考えられる。Q^4_P 構造は Na^+の電荷補償が必要ないため，ボレート相にも同時に分配されて構わないと考えられるが，Q^4_P 構造の生成が Al–O–P 結合の存在によって促進されるのであれば，Al と Q^4_P 構造中のリンが同じ分配挙動

を示すことに矛盾はないと考えられる。

以上のように，Al や Na といった共存元素がリンの分配挙動に影響を与えていることは明らかであり，Al/Na 比の増加にともないリンがシリカ相に分配される割合は高くなった。数値としては示さなかったが，シリカ相に分配される割合リンの割合は最大でも 50%程度にとどまっていた。上述の通り，都市ごみ溶融スラグの場合は 60～70%程度のリンがシリカ相に分配されていたので，都市ごみ溶融スラグには Al や Na などのアルカリの他にリンの分配挙動に影響を与える元素が存在すると考えられる。当研究室では，様々な元素の影響についても検討しており，リンの選択的な分配を促進させる働きを持つ元素の探索を行っているところである。

4. おわりに

ガラスの相分離にともなう元素の分配挙動について，本稿では電荷補償の観点から考察を行った。しかし，リンと他の元素の親和性やガラスの基本組成が変化することによる PO_4 構造の変化など，現時点でも説明できない数多くの問題点が残されている。特に相分離のメカニズムについてはいまだに素人の域を出るものではない。高炉水砕スラグと都市ごみ溶融スラグの分相挙動の違いは微量成分の影響を受けていることは間違いないと考えているが，P_2O_5 や Al_2O_3 の量だけで分相挙動が決まるはずはない。遷移金属元素についても，ボレート相に取り込まれると本文には書いたが，TiO_2 は SiO_2 相に取り込まれる割合が高く見える。リン以外の有価元素についても，相分離現象を利用することによって選択的に回収可能であると考えている。

現実問題としては，コストの問題など，リサイクルプロセスとして実用に供するためには克服すべき課題が多く残されている。相分離を促進させるために添加している B_2O_3 成分の循環再利用，廃ガラスの添加によるスラグガラス作製時の溶融温度の低下，酸やアルカリの循環再利用など，少しでも実現に近づくことができるよう，当研究室では継続して研究に取り組んでいる。

謝辞

本研究の一部は，平成 17 年八雲環境科学振興財団・環境研究助成，平成 18～19 年岡山県産業振興財団・循環資源有効利用推進研究委託事業，平成 18～19 年ウエスコ学術振興財団・学術研究費助成事業，平成 21 年環境省・循環型社会形成推進科学研究費補助金（K2132）により行われた。ここに謝意を表します。

参考文献

1) 赤井, *NEW GLASS*, 21, 15 (2006).
2) T. Nanba, S. Mikami, T. Imaoka, S. Sakida, Y. Miura, *J. Ceram. Soc. Japan*, 116(2), 220 (2008).
3) T. Nanba, Y. Kuroda, S. Sakida, Y. Benino, *J. Ceram. Soc. Japan*, 117(11), 1195 (2009).
4) Y. Ohtsuki, S. Sakida, Y. Benino, T. Nanba, *Proceedings in 3rd International Congress on Ceramics* (ICC3), Osaka, Japan, S8-P033 (2010).
5) S. Elbers, W. Strojek, L. Koudelka, H. Eckert, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 27, 65 (2005).
6) M. Zeyer-Dusterer, L. Montagne, G. Palavit, C. Jager, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 27, 50 (2005).
7) D. Müller, E. Jahn, G. Ladwlg, *Chem. Phys. Lett.*, 109, 332 (1984).
8) G.D. Cody, B. Mysen, G. Saghi-Szabo, J.A. Tossell, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 2395 (2001).