

ガラスの相分離を利用した有用元素の回収

Recovery of Valuable Elements by Using Phase Separation of Glass
Key-words : Phase separation, Glass, Inorganic waste, Chemical recycling

難波 徳郎・崎田 真一・
紅野 安彦

Tokuro NANBA, Shinichi SAKIDA and Yasuhiko BENINO
(Okayama University)

1. はじめに

鉄鋼スラグや都市ゴミの高温溶融スラグは、 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 などの成分を多く含み、性状が石や砂に似ていることから、砂利や砂の代替として路盤材やセメント原料などとして再利用されている。しかし、需要には限りがあるため、最終処分されるスラグの量も少なくなく、新たな用途の開拓が求められている。無機系廃棄物の多くは、もともとガラス質であったり、ガラスに近い化学組成を有していることから、ガラス原料などへのリサイクルが期待される。しかし、鉄をはじめとする遷移金属元素により無機系廃棄物は着色しており、そのままでは無色透明なガラスを作製することができない。着色原因である遷移金属元素を除去することができれば、廃棄物は無色透明なガラス原料として再利用できると考えた。遷移金属元素を除去する方法として、ガラスの相分離が有効ではないかと考えた。

当研究室では以前、希土類元素を用いた蛍光体の開

発を行っていた。その中で、希土類元素をドープしたホウケイ酸塩ガラスを熱処理することにより蛍光強度が増加することを見いだした¹⁾。ホウケイ酸塩ガラスは、熱処理によりボレートリッチなガラス相とシリカリッチなガラス相に相分離することが知られている。熱処理による蛍光強度の増加は、希土類元素がボレートリッチ相に選択的に取り込まれ、希土類元素周辺のガラス構造が変化したためであることを明らかにした^{1), 2)}。希土類元素と遷移金属元素の相分離にともなう分配挙動が同じであれば、分相により遷移金属元素はボレートリッチ相に取り込まれると考えられる。ボレートリッチ相は酸に比較的溶けやすいのに対して、シリカリッチ相は酸に不溶である。このため、分相させたガラスを酸に浸漬すれば、遷移金属元素はボレートリッチ相とともに酸に溶出し、無色透明なシリカリッチ相を回収することができ、これをガラス原料などとしてリサイクルすることができると考えた。

着色廃ガラスについては、既に赤井³⁾により相分離を用いたリサイクルプロセスが提案されている。ガラスの相分離自体は古くから知られた現象であり、工業的にも多孔質ガラスやバイコールガラスの作製に広く用いられている。当研究室では、ガラスの相分離を無機系廃棄物に含まれる遷移金属元素などの着色成分の抽出にも適用できると考えた。高炉水砕スラグ⁴⁾や都市ゴミ溶融スラグ⁵⁾を用いて実験を行ったところ、 SiO_2 含有量の高い無色透明なガラス固化体を得ることができた。また、リンやチタンがシリカリッチ相に選択的に取り込まれることを見だし、ガラスの相分離をシリカ以外の有価元素の抽出法として利用できると考えた。図1に、当研究室で考えているガラスの相分離を用いた有価元素の回収プロセスの概要を示す。本稿では、当研究室が行ってきたプロセス開発と問題点の克服に向けた取り組みについて紹介する。

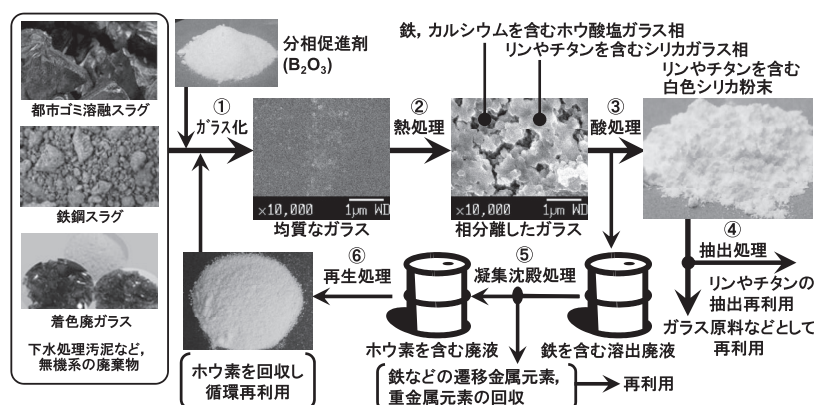


図1 ガラスの相分離を用いた無機系廃棄物のリサイクルプロセスの概略

2. 無機系廃棄物中の着色元素の除去

図1に示した処理プロセスの流れに従い、鉄鋼スラグの一種である高炉水砕スラグに B_2O_3 を添加してスラグガラスを作製したが、酸処理の段階で全てゲル状になり固まってしまった。図2に示した組成分析結果を見ると、高炉水砕スラグはCaOを多量に含むため、 B_2O_3 を添加しても分相しなかったと判断した。そこで、高炉水砕スラグを酸に浸漬し、CaO割合を減少させたスラグを用いて同様の処理を行ったところ、ゲル化することなく固相と液相に分離することができた。一方、都市ゴミ溶融スラグでは、前処理の必要なく酸に不溶な固体を回収することができた。

回収された固体の組成分析結果（図2）を見ると、

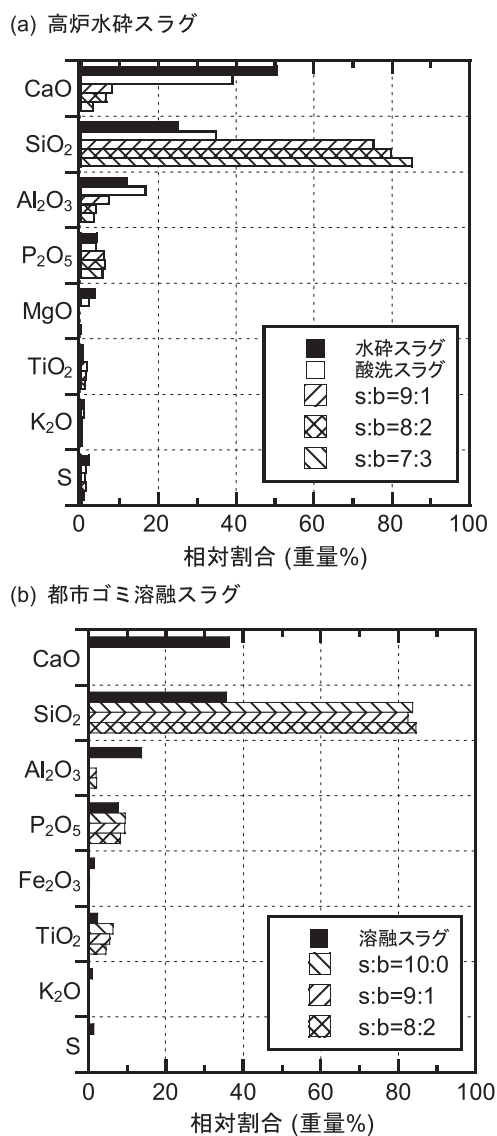


図2 スラグとスラグガラスから回収した固化体の組成^{4),5)}
(a) 高炉水砕スラグと(b) 都市ゴミ溶融スラグ (s : b はスラグと B_2O_3 の重量比)

SiO_2 の割合が約80%と非常に高いことがわかる。図2に示した組成は蛍光X線分析により求めたが、使用した装置ではNa以降の元素しか検出することができないため、ガラス化と分相促進の目的で添加した B_2O_3 成分は結果に含まれていない。 CaO や K_2O 、 Al_2O_3 の含有量が大きく減少しており、 B_2O_3 リッチ相に取り込まれていることがわかる。高炉水砕スラグには Fe_2O_3 の含有量がもともと低いため、図2にはプロットされていないが、都市ゴミ溶融スラグの結果を見ると、やはり B_2O_3 リッチ相に取り込まれていると言える。図3には拡散反射測定より求めた光吸収スペクトルを示す。高炉水砕スラグの着色は、微量のFeおよびSによると考えられ、 B_2O_3 添加により可視域の吸収は低くなっている。これに対して、都市ゴミ溶融スラグは可視光域全体に強い吸収を示しているが、最終的に回収された固体では可視光域に吸収は認められない。図2および図3の結果から、相分離と酸処理により着色原因となる元素を選択的に除去し、無色透明な SiO_2 成分に富むガラス固化体を回収できたと言える。

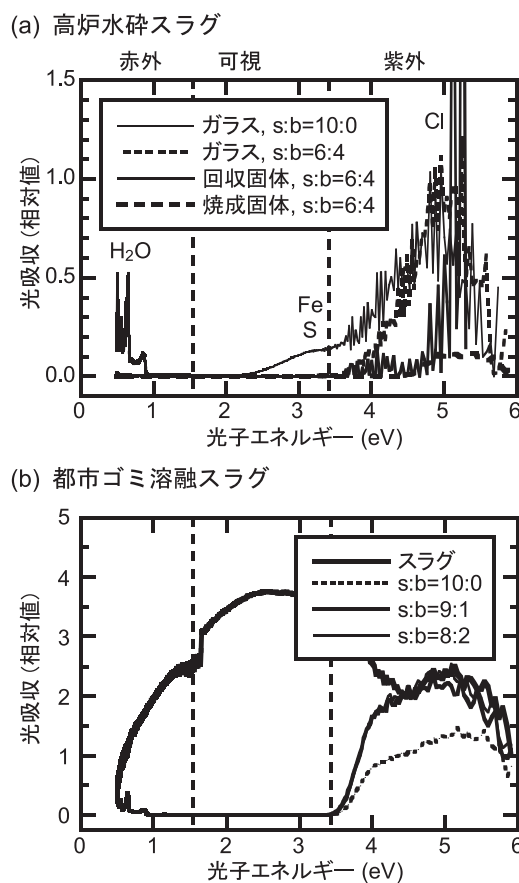


図3 スラグとスラグガラス、回収した固化体の光吸収スペクトル^{4),5)}
(a) 高炉水砕スラグと(b) 都市ゴミ溶融スラグ (s : b はスラグと B_2O_3 の重量比)

3. リサイクルプロセスの問題点と対策

図1に示したプロセスでは、ガラス化の際に高温で溶融を行ったり、分相促進剤としてホウ酸を廃棄物に添加したり、酸やアルカリを用いたりといった、コストや環境負荷の面で不利なプロセスを含んでいる。当研究室では、こういった問題点を克服するための取り組みも行っている。

廃棄物をガラス化させるために1500℃以上の高温で溶融しているが、溶融温度を低下させるために廃ガラスの添加が有効ではないかと考えた。リサイクルされていない着色廃ガラスを高炉水砕スラグに添加することで、溶融温度を1200℃程度に低下させることができた⁶⁾。また、廃ガラスを添加したスラグガラスを酸に浸漬し、回収した不溶固体中のSiO₂成分の割合は95mass%を超えていた。添加した廃ガラスはソーダ石灰ガラスを基本組成とするため、SiO₂成分の含有量は75mass%程度である。SiO₂含有量が30mass%弱の高炉水砕スラグに廃ガラスを添加すれば、スラグガラス中のSiO₂割合は30mass%より高くなり、酸に不溶な固体中のSiO₂含有量が高くなるのは予測された結果とはいえ、95mass%を超えるSiO₂含有量は予測を大きく超えるものであった。廃ガラスを添加して作製したスラグガラスのSEM観察を行ったが、分相を示唆する微細組織は見られなかった。ICP発光分析により、酸に溶出したSi濃度の時間変化を調べたところ、酸に浸漬後1時間はSi濃度が上昇したが、その後減少に転じることがわかった。硫黄を除く、他の元素については1時間以降の濃度はほぼ一定であった。これより、廃ガラスを添加して作製したスラグガラスでは、溶解再析出により純度の高いSiO₂が生成していることが示唆された。

ガラス化と相分離を促進するためにB₂O₃を添加しているが、B₂O₃を循環再利用することができればコストを抑制することができる。そこで、ホウ素の回収を考えたが、酸に溶出したホウ素を他の元素とは別に直接回収することは困難である。したがって、共存元素を順に除去し、最後にホウ素を回収するプロセス(図4)を考えた⁷⁾。酸処理後の廃液(1次廃液と呼ぶ)には、Bの他にCa, Al, Fe, Naなどの元素が含まれる。まずpH調整により、Al, Feを凝集沈殿させ、B, Ca, Naを含む2次廃液を得る。ホウ素は溶液中では陰イオンB(OH)₄⁻の状態で存在していると考えられる。したがって、陽イオン交換樹脂を用いてCa, Naを除去することで、Bを含む3次廃液を得ることができる。最後に3次廃液を蒸発乾固などの再生処理

により、B₂O₃を固体で回収する(4次固体)。廃棄物として都市ゴミ溶融スラグと着色廃ガラスを用いた場合の結果を図5に示す。ここでは、B₂O₃として添加したホウ素に対して、各廃液中に残存するホウ素の割合を示した。処理が進むにつれて残存率は低下しているが、固液分離にともなうロスが原因である。都市ゴミ溶融スラグと着色廃ガラスでは、1次廃液の段階で残存率に大きな差があるが、以降の処理における残存率の低下に大きな差は認められない。都市ゴミ溶融スラグと着色廃ガラスではCaOやAl₂O₃成分の含有量に差があるが、これらの成分は分相を抑制する効果を有すると言われており⁸⁾、分相後の組成や微細組織がホウ素の残存率に影響を与えていると考えられる。4次固体は95mass%がH₃BO₃であり、純度の高いホウ素化合物を回収することができた。現状では、乾燥固化の段階で10%程度のロスがあり⁷⁾、さらに残存率を高める取り組みを継続している。

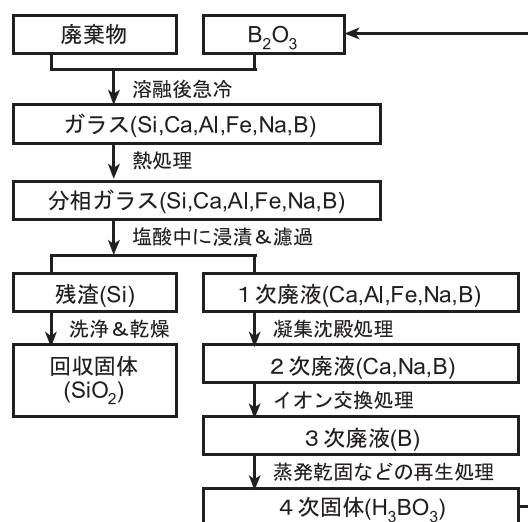


図4 ホウ素の循環再利用プロセスの概略図⁷⁾

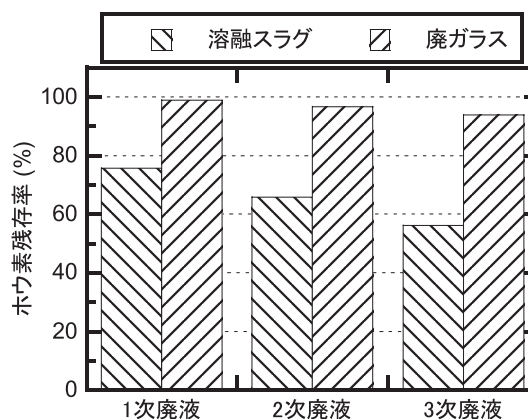


図5 都市ゴミ溶融スラグと着色廃ガラスに添加したホウ素の各廃液中への残存率⁷⁾

4. リンのリサイクルプロセスの開発

図2で廃棄物と回収固体の組成を見比べると、 SiO_2 の大幅な増加と CaO の大幅な減少が印象的であるが、その他の成分についても増加しているものと減少しているものがあることに気づく。多くの成分が減少しているが、 P_2O_5 と TiO_2 については SiO_2 と同様に増加しており、分相により SiO_2 相にとりこまれる割合が高いことが示唆される。そこで、都市ゴミ熔融スラグについて、添加したホウ素も含めた構成元素が SiO_2 相に分配される割合をICP発光分析を用いて調べた結果を図6に示す⁹⁾。Siの他に、PとTiが選択的に SiO_2 相に分配されていることがわかる。Feが20%程度でやや高めに感じるが、それ以外の元素についてはほぼ完全に SiO_2 相から除去されていると言える。

図6から、分相にともなう元素の分配挙動には大きな差があることがわかり、分配挙動の差を利用して選択的な元素の分離、回収が可能になると考えた。リンやチタンについては選択的に SiO_2 相に取り込まれることから、リンやチタンの回収プロセスとしての展開が期待される。そこで、鉄鋼スラグの中で比較的リンの含有量が高い脱リンスラグを用いてリンの回収実験を行った¹⁰⁾。脱リンスラグは Fe_2O_3 の含有量が25mass%と非常に高く、 SiO_2 や B_2O_3 を添加しなければガラス化させることはできなかった。図7にスラグガラスのSEM写真を示すが、熱処理を施さなくても相分離を示唆する微細組織が観察された。X線回折においても小角散乱が見られたことから、Feの含有量が高いガラス相と低いガラス相に分離していることが示唆された。これより、スラグガラスは熔融段階で液々相分離していると考えられる。スラグガラスを酸

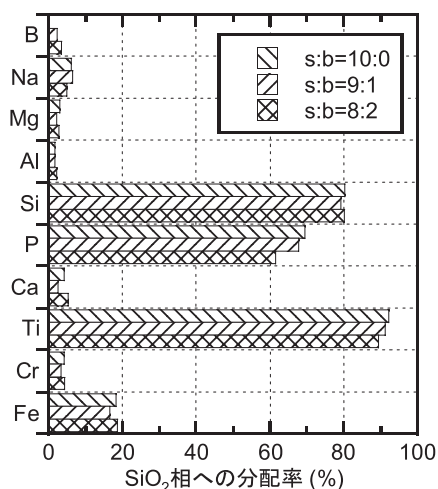
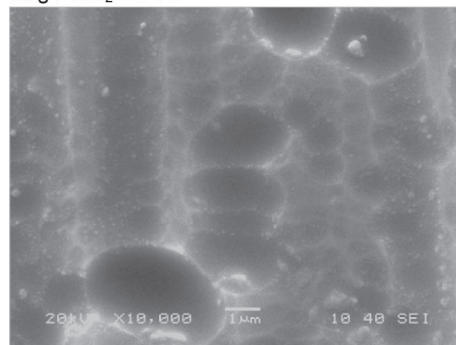


図6 都市ゴミ熔融スラグガラス中の各元素の相分離による SiO_2 相への分配率⁹⁾ (s:bはスラグと B_2O_3 の重量比)

に浸漬したところ、 B_2O_3 を添加したガラスはすべて溶解したのに対して、 SiO_2 のみを添加したガラスではリンを含む固体を回収することができた。リンの残存率は70%程度であったが、他の元素も残存しており、引き続きリンの残存率を高める処理条件の探索を行っている。

ガラスの組成が異なれば、分相後のガラス組成も異なり、元素の分配挙動も変化することが予想される。赤井³⁾は、ソーダ石灰ガラスの相分離にともなう元素の分配挙動がホウ酸添加量により変化することを報告している。元素の分配挙動は、ガラスの主成分だけではなく、微量成分の影響も受けると考えられる。そこで、試薬から調製したナトリウムホウケイ酸ガラスを用いて、リンの分配挙動に対する Al_2O_3 と TiO_2 成分の影響を調べた^{11), 12)}。 Al_2O_3 や TiO_2 を添加しなかった場合、リンは SiO_2 相には分配されなかった。図8に示すように、 Al_2O_3 や TiO_2 の添加により、 SiO_2 相にリンが分配されるようになり、添加量の増加とともに分配率が高くなった。しかし、この時、 Al_2O_3 と TiO_2 ともに SiO_2 相にほぼ完全に分配されていた。図6に示したように、都市ゴミ熔融スラグではリンとチタンが SiO_2 相に分配されたが、アルミニウムは SiO_2 相には分配されていなかった。このように、元素の分配は共存元素により強く影響されると言える。

slag : SiO_2 = 7 : 3



slag : SiO_2 : B_2O_3 = 1 : 1 : 1

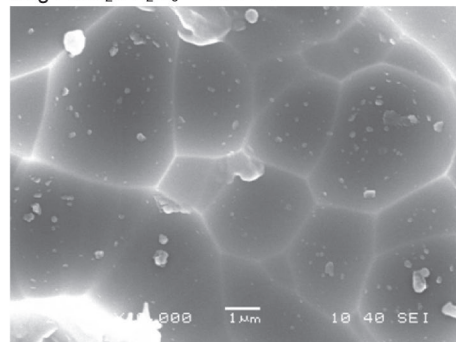


図7 脱リンスラグに SiO_2 、 B_2O_3 を添加したガラスのSEM写真¹⁰⁾ (数字は重量比)

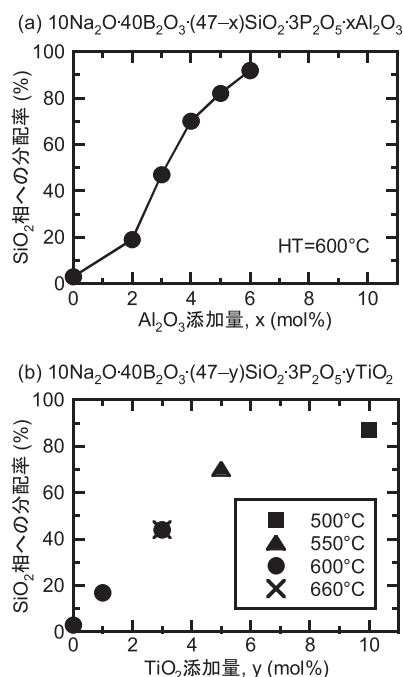


図8 ホウケイ酸塩ガラス中のリンのSiO₂相への分配率^{11), 12)}

引き続き、元素の分配挙動の制御を目指して研究を行っている。

5. おわりに

廃棄物から有価元素を抽出し再利用するプロセスが1日も早く実用化されることを期待しているが、現状ではさまざまな克服すべき課題が残されている。資源の乏しい我が国にとって、有価元素のリサイクルプロセスの構築は必要不可欠であると考え、品質面で問題はなくとも、廃棄物から作った材料というだけで敬遠してしまう国民性が最後の壁になっているようにも思われる³⁾。我々ができることは、コストや環境負荷の低減と付加価値を高める取り組みを継続することと考える。付加価値の点では、赤井らの蛍光ガラスとしての再利用³⁾が代表例と言えよう。都市ゴミの場合、溶融スラグにホウ酸を添加するのではなく、高温溶融の段階でホウ酸を添加しガラス化させることも可能である。ホウ酸添加により溶融スラグの塩基度を下げることができるため、クロムを含まない耐火物を炉材に用いることもできる。クロムの無害化処理は、ゴミ焼却場を管理する地方自治体の大きな財政負担になると考えられている。ホウ酸添加による溶融処理は、コストと環境負荷の両面で大きなメリットをもたらすと考える。本稿で最後に紹介したリンの回収は化学肥料への再利用を期待しているが、アルミニウムは植物の発育を阻害するため、リンとアルミニウムは分離する必要がある。上述の通り、単純組成のホウケイ酸塩ガラ

スではリンとアルミを分離することができなかったが、ガラス化した都市ゴミ溶融スラグではリンとアルミを分離することができた。基礎的な知見を積み重ねることで、元素の選択的な抽出の実現を目指したい。

文 献

- 1) Z. Yao, Y. Ding, T. Nanba and Y. Miura, *Mat. Sci. Res. Int.*, **4**, 141-147 (1998).
- 2) Z. Yao, Y. Ding, T. Nanba and Y. Miura, *Mat. Sci. Res. Int.*, **4**, 239-243 (1998).
- 3) 赤井, *NEW GLASS*, **21**, 15-21 (2006).
- 4) T. Nanba, S. Mikami, T. Imaoka, S. Sakida and Y. Miura, *J. Ceram. Soc. Japan*, **116**, 220-223 (2008).
- 5) T. Nanba, Y. Kuroda, S. Sakida and Y. Benino, *J. Ceram. Soc. Japan*, **117**, 1195-1198 (2009).
- 6) 福永, 崎田, 紅野, 難波, 日本セラミックス協会第48回セラミックス基礎科学討論会, 2A11 (2011).
- 7) Y. Hata, S. Sakida, Y. Benino and T. Nanba, Extended Abstracts in the 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics (2011) pp.356-357.
- 8) 矢澤, *NEW GLASS*, **18**, 44-48 (2003).
- 9) K. Ohmura, S. Sakida, Y. Benino and T. Nanba, Extended Abstracts in the 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics (2011) pp.358-359.
- 10) H. Kawanishi, S. Sakida, Y. Benino and T. Nanba, Extended Abstracts in the 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics (2011) pp.213-214.
- 11) Y. Ohtsuki, S. Sakida, Y. Benino and T. Nanba, Proceedings of the 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), S8-P033 (2010) (<http://iopscience.iop.org/1757-899X/18/11/112022>).
- 12) Y. Ohtsuki, S. Sakida, Y. Benino and T. Nanba, Extended Abstracts in the 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics (2011) pp.196-197.

筆者紹介



難波 徳郎 (なんば とくろう)

1989年東京大学大学院工学研究科博士課程修了。同年東京大学生産技術研究所助手。1990年岡山大学工学部助手。講師、助教授を経て2006年より同大学院環境学研究科教授。工学博士。専門は無機材料科学。

[連絡先] 〒700-8530 岡山市北区津島中3-1-1 岡山大学大学院環境学研究科

E-mail: tokuro_n@cc.okayama-u.ac.jp



崎田 真一 (さきだ しんいち)

1999年京都大学大学院工学研究科博士課程修了。神戸大学、岡山大学VBL研究院、岡山大学保健環境センター助手。助教を経て2008年より同大学院環境管理センター助教。工学博士。専門は無機材料科学。



紅野 安彦 (べいの やすひこ)

1996年京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了(工業化学専攻)。同年長岡技術科学大学助手。2007年岡山大学大学院環境学研究科准教授。博士(工学)。研究分野: ガラスおよび結晶化ガラス材料の機能と構造。