平成23年度

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書

鉄鋼スラグからのリン回収 新規リサイクルプロセスの開発 (K2132, K22052, K2371)

平成24年3月

- 岡山大学 難波徳郎
- 岡山大学 紅野安彦
- 岡山大学 崎田真一

- 補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業(平成21年度~平成23年度)
- 所 管 環境省
- 国庫補助金 50,634,000円
- 研究課題名 鉄鋼スラグからのリン回収新規リサイクルプロセスの開発
- 研究期間 平成 21 年 4 月 23 日 ~ 平成 24 年 3 月 31 日
- 代表研究者名 難波徳郎(岡山大学)
- 研究分担者名 紅野安彦(岡山大学)
 - 崎田真一(岡山大学)

【目次】

| 1. 研究目的 | 4 |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 研究の背景と目的 | 4 |
| 1.2. これまでの研究成果 | 7 |
| 1.3 参考文献 | 9 |
| 2. 研究方法 | 10 |
| 2.1 実験 I:回収固体の組成に対する処理条件の影響評価 | 10 |
| 2.1.1 B ₂ O ₃ 添加によりガラス化させた脱リンスラグを用いた実験 | 10 |
| 2.1.2 SiO ₂ 添加, B ₂ O ₃ と共添加によりガラス化させた脱リンスラグを用いた実験 | 11 |
| 2.2 実験Ⅱ:リンの分配挙動に関する共存元素の影響評価 | 12 |
| 3. 研究結果 | 14 |
| 3.1 実験 I:回収固体の組成に対する処理条件の影響評価 | 14 |
| 3.1.1 脱リンスラグに B ₂ O ₃ を添加した結果 | 14 |
| 3.1.2 脱リンスラグに SiO ₂ を添加した結果 | 17 |
| 3.2 実験Ⅱ:リンの分配挙動に関する共存元素の影響評価 | 46 |
| 3.2.1 XRD 測定結果 | 46 |
| 3.2.2 SEM 観察結果 | 48 |
| 3.2.3 NMR 測定結果 | 51 |
| 3.2.4 IR 測定結果 | 63 |
| 3.2.5 組成分析結果 | 65 |
| 3.3 参考文献 | 69 |
| 4. 考察 | |
| 4.1 実験 I:回収固体の組成に対する処理条件の影響評価 | |
| 4.2 実験Ⅱ:リンの分配挙動に関する共存元素の影響評価 | 72 |
| 4.3 参考文献 | |
| 5. 結論 | |
| 5.1 実験 I: リンの選択的回収を可能とする処理条件 | |
| 5.2 実験Ⅱ:リンの分配挙動に関する共存元素の影響評価 | 74 |
| 6. 研究発表 | |
| 6.1 論文発表 | |
| 6.2 学会発表 | |
| 6.3 その他 | |
| 知的所有権の取得状況 | |
| 8. 参考資料 | |
| 8.1 論文発表 | |
| 【8.1 参考資料 1】難波, 崎田, 紅野, PHOSPHORUS LETTER, 70 (2011) 27 | |
| 【8.1 参考資料 2】Y. Ohtsuki, et al., Proc in ICC3, S8-P033, (2010) | 85 |
| 【8.1 参考資料 3】T. Nanba, J. Ceram. Soc. Japan, 119, 720 (2011) | 89 |
| 【8.1 参考資料 4】難波, 崎田, 紅野, セラミックス, 47, 105 (2012) | 96 |
| | |

| 【8.1 参考資料 5】Y. Ohtsuki, et al., Ceramic Transactions, (印刷中) | 101 |
|----------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 8.2 学会発表予稿 | 106 |
| 【8.2 参考資料1】2009年度セラミックス総合研究会,2009年10月,熱海 | 106 |
| 【8.2 参考資料 2】日本セラミックス協会・ヤングセラミストミーティング in 中四国, 2009 年 12 J | 月,香川. |
| | |
| 【8.2 参考資料 3】日本セラミックス協会・ヤングセラミストミーティング in 中四国, 2009 年 12) | 月,香川. 109 |
| 【82 参考資料 4】日本ヤラミックス協会・ヤラミックス基礎科学討論会 2010 年1 月 沖液 | 遥 111 |
| 【8.2 参考資料 5】3rd International Congress on Ceramics (ICC3) S8-P033 Osaka 2 | 2010年11 |
| 月 | 112 |
| 【8.2 参考資料 6】日本セラミックス協会中国四国支部・ヤングセラミストミーティングin 中四国. | K6. 2010 |
| 年11月,松山. | |
| 【8.2 参考資料 7】日本セラミックス協会中国四国支部・ヤングセラミストミーティング in 中四国 | , K21, |
| 2010年11月,松山 | |
| 【8.2 参考資料 8】日本セラミックス協会・ガラスおよびフォトニクス材料討論会, PS2a08, 2 | 2010年12 |
| 月,東京 | |
| 【8.2 参考資料 9】日本セラミックス協会・セラミックス基礎科学討論会, 1C17, 2011年1月 | ,岡山. |
| | |
| 【8.2 参考資料 10】日本セラミックス協会・年会, 2D05, 2011 年 3 月, 浜松 | 119 |
| 【8.2 参考資料 11】 Pacrim9, Queensland, Australia, 2011 年 7 月 | 120 |
| 【8.2 参考資料 12】日本セラミックス協会秋季シンポジウム,2011 年9月,北海道 | 121 |
| 【8.2 参考資料 13】招待講演:日本セラミックス協会秋季シンポジウム,2011年9月,北ネ | 毎道… 122 |
| 【8.2 参考資料 14】 The 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, GO-C | -6, 2011 |
| 年 11 月, Okayama | 123 |
| 【8.2 参考資料 15】 The 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, | GO-O-15, |
| 2011 年 11 月, Okayama | 125 |
| 【8.2 参考資料 16】The 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, GO-P | -2, 2011 |
| 年 11 月, Okayama | 127 |
| 【8.2 参考資料 17】日本セラミックス協会基礎科学討論会,1P35,2012年1月,東京 | 129 |
| 【8.2 参考資料 18】日本セラミックス協会基礎科学討論会,1P38,2012年1月,東京 | |
| 【8.2 参考資料 19】受賞講演:日本セラミックス協会年会, 2K09A, 2012 年 3 月, 京都 | 5 131 |
| | |

1. 研究目的

1.1 研究の背景と目的

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したり制限 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。鉄 鋼製造プロセス,特に脱リン過程で発生するスラグ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80%に匹敵すると試算されている(図 1.1)。鉄鋼スラグ中のリンの回 収リサイ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ない新しいリン供給体制の確立,グローバルな環境保全に貢献すること などが期待される。また,リサイクルリン資源の重要な用途と考えられるリン肥料としての 利用を考えた場合,鉄鋼スラグ中に含まれる有害な重金属だけでなく,アルミニウム等の植 物生育に影響を与える元素の分離除去技術を低コストで実現することが不可欠である。そこ で我々は,スラグ中に含まれる汎用ガラス成分に着目し,多孔質ガラス等の製造で一般的な 相分離過程を適用し、リン成分を効率的に回収することを考えた。



図 1.1 我が国におけるリン資源とリサイクルの現状 (出典:金属資源情報センター)

ガラスの分相現象自体は、古くから知られており、様々な分野で既に利用されてきた。分 相現象を示すガラス系としては、ホウ酸(B₂O₃)とケイ酸(SiO₂)を主成分とするホウケイ酸塩ガ ラスが有名である(図 1.2)。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)相とケイ酸リッチはガラス(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分相現象は、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 SiO₂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、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 する際に、ガラスの相分離を利用しようとする試みはこれまでなされていなかった。



図 1.2 ガラスの相分離の例:バイコールガラス

当研究グループにおけるこれまでの研究で、鉄鋼スラグや都市ゴミスラグに分相促進剤を 添加してガラスを形成させ、ガラスの相分離現象と相分離後のガラス相の酸に対する溶解度 差を利用して、有害かつ着色の原因となる遷移金属イオンを効率的に除去すると同時に、高 純度シリカ成分の選択的抽出を実現している(図1.3)。

当研究グループが開発したスラグガラスの相分離プロセスでは、リンがシリカリッチ相に 選択的に取り込まれるのに対して、アルカリ金属やアルカリ土類金属およびほとんどの遷移 金属に加えてアルミニウムはボレートリッチ相に効率よく取り込まれることが確認されてい る[1.1,1.2]。有害成分を含まないリサイクルリン資源は、用途の制限を受けにくいため、工業 用のリン資源としての価値も見出され、輸入リン鉱石の代替としての利用が期待できる。

鉄鋼製造プロセスから発生する鉄鋼スラグ(図 1.4)には,SiO₂,CaO,Al₂O₃等の汎用ガラスにも含まれている成分が含まれている。我々は、スラグ中に含まれる成分に着目し、ガラス産業で多孔質ガラス等の製造に用いられる相分離過程をスラグ中の有価成分であるリンのリサイクルに適用することを考えた。我々がこれまでに行った研究では、各種無機系廃棄物に分相促進剤であるホウ酸(B₂O₃)を添加してガラスを形成し、相分離後のガラス相の酸に対する溶解度差を利用することで、有害で着色の原因となる遷移金属イオンを完全に除去し、同時に再利用可能なSiO₂成分を効率的に抽出することに成功している。この際、リンはSiO₂を主成分とするガラス相に取り込まれることが明らかとなっている。

以上の背景により、本研究ではガラスの相分離過程を利用することにより、鉄鋼スラグ中 のリンの分離回収・再資源化プロセスを開発する。本研究では、鉄鋼スラグの中で、特に脱 リンスラグ中に存在するリン成分に着目し、ガラスの相分離過程におけるリンの挙動を解明 し、リン回収・再資源化プロセスの開発を目指す。





SiO₂=25%, CaO=50%, Al₂O₃=12%, Fe₂O₃<1%, S=2%, P₂O₅=4% SiO₂>75%, Al₂O₃=3% P₂O₅=6%

図 1.3 ガラスの相分離を利用した廃棄物のリサイクル法の適用例[1.1, 1.2]



図 1.4 鉄鋼スラグの種類と再利用の現状(出典:鉄鋼スラグ協会)

1.2. これまでの研究成果

当研究室で取り組んでいる廃棄物のリサイクルプロセスの概略を図 1.4 に示す。ホウ酸 (B₂O₃)とシリカ(SiO₂)を主成分とするホウケイ酸ガラスは,熱処理により B₂O₃含有率の高いガ ラス (ボレート)相と SiO₂含有率の高いガラス (シリカ)相に分離することが知られている。 相分離が起こる際, Na や Ca などのアルカリやアルカリ土類元素はもちろん, Fe などの遷移 金属元素も高塩基性環境を好むため,ボレートリッチ相に選択的に取り込まれる。ボレート リッチ相は酸に可溶なため,酸に浸漬するとシリカリッチ相のみが固体として残る。当研究 室で開発した処理プロセスでは,まず廃棄物に分相促進剤として B₂O₃を添加し,高温で溶融 後,急冷し均質なガラスを作製する。その後,低温で熱処理することによりガラスを分相さ せ,これを酸に浸漬することによりボレートリッチ相を溶出させ、シリカリッチ相を回収す ることができる。



図 1.4 鉄鋼スラグなどの無機系廃棄物のケミカルリサイクルプロセス

図1.5に、高炉水砕スラグと都市ごみの溶融スラグを用いて行った実験結果[1.1,1.2]を示す。 各スラグに含まれる P₂O₅成分の割合に着目すると、回収された固体中の P₂O₅割合が処理を施 す前のスラグ中での割合よりも高くなっていることが分かる。また、図 1.6 に示すように、 都市ごみの溶融スラグ中に含まれていたリンの 70~80%程度が回収固体、つまり酸に不溶な シリカ(SiO₂)リッチ相に含まれていることが分かった。これより、スラグ中のリンは相分 離の際、シリカリッチ相に選択的に取り込まれると言える。リンを含む鉄鋼スラグ、例えば リンスラグに対して分相処理を施した場合、脱リンスラグの主成分である Ca, Fe はボレート リッチ相に、また P はシリカリッチ相に取り込まれるのではないかと考えた。ここで、リン 肥料としての有効利用を考えた場合、P と Al が共存することは避けなければならない。しか し、図 1.5 より明らかなように、回収固体中の Al₂O₃成分の割合はスラグ中の割合に比べて大 きく減少しており、P と Al の共存を避けることは可能と考えられる。以上の結果から、相分 離を利用した廃棄物の処理プロセスはリン肥料の製造に適していると言える。



図 1.5 高炉水砕スラグ(a)および都市ごみ溶融スラグ(b)から回収した固化体の組成 [1.1, 1.2] (s:bはスラグと B₂O₃の重量比)



図 1.6 都市ごみ溶融スラグから作製したスラグガラス中の 各構成成分の SiO₂ リッチ相(回収固化体)への分配割合[1.3] (s:b はスラグと B₂O₃の重量比)

1.3 参考文献

- 1.1) T. Nanba, S. Mikami, T. Imaoka, S. Sakida, Y. Miura, Chemical recycling of inorganic wastes by using phase separation of glass, J. Ceram. Soc. Japan, 116(2) (2008) 220-223.
- 1.2) T. Nanba, Y. Kuroda, S. Sakida, Y. Benino, Chemical recycling of municipal waste slag by using phase separation, J. Ceram. Soc. Japan, 117(11) (2009) 1195-1198.
- 1.3) 難波,崎田,紅野,セラミックス,47 (2012) 105-109.

2. 研究方法

上述の通り、ホウ酸(B₂O₃)とシリカ(SiO₂)を主成分とするホウケイ酸ガラスは、熱処理によ り B₂O₃含有率の高いガラス(ボレート)相と SiO₂含有率の高いガラス(シリカ)相に分離す ることが知られている。相分離が起こる際、Na や Ca などのアルカリやアルカリ土類元素は もちろん、Fe などの遷移金属元素も B₂O₃相に選択的に取り込まれる。B₂O₃相は酸に可溶な ため、酸に浸漬すると SiO₂相のみが固体として残る。当研究室で開発した処理プロセス(図 1.4)では、まず廃棄物に分相促進剤として B₂O₃を添加し、高温で溶融後、急冷し均質なガラ スを作製する。その後、低温で熱処理することによりガラスを分相させ、これを酸に浸漬す ることにより B₂O₃相を溶出させ、SiO₂を回収する。当研究室の過去の研究では、廃棄物中の リンは相分離の際、SiO₂相に選択的に取り込まれることが分かっている。これより、脱リン スラグに対して分相処理を施した場合、脱リンスラグの主成分である Ca、Fe は B₂O₃相に、 また P は SiO₂相に取り込まれると考えた。

そこで、従来の高炉水砕スラグや都市ごみ溶融スラグの場合と同様に、脱リンスラグに B_2O_3 を添加してガラス化させた後、熱処理により分相させ、更に酸処理により酸に可溶な B_2O_3 リ ッチ相を溶出させることで、SiO₂ リッチ相に取り込まれるであろうリンを回収することとし た(実験 I)。しかし、高炉水砕スラグと都市ごみ溶融スラグの化学組成は比較的近いのに対 して、脱リンスラグは特に Fe₂O₃ 成分の割合が非常に高いため、従来の処理プロセスではリ ンの選択的な分離回収を行うことができない可能性がある。そこで、分相に伴うリンの分配 挙動に関する基礎的知見を収集することとした(実験 II)。

2.1 実験 I:回収固体の組成に対する処理条件の影響評価

2.1.1 B₂O₃添加によりガラス化させた脱リンスラグを用いた実験

溶融温度を 1200℃~1500℃,ホウ酸添加量 0~50 mass%の範囲で変化させて,脱リンスラ グとホウ酸の混合溶融物がガラス化する条件を探索した。X 線回折(XRD)測定を行い,析 出結晶の有無によりガラス化を判断した。

【スラグガラスの作製手順】

- 脱リンスラグを鉄乳鉢により、250 µm 以下に粉砕した。
 鉄成分の混入があるが、その組成に影響は少ないと考えられる。また、磁石による除 去を検討したが、脱リンスラグ中の鉄も一緒に処理され、定量的な実験ができないこ とから断念した。
- 2) 脱リンスラグとホウ酸を合計で10g バッチとなるように秤量した。条件は後述。
- 3)磁性アルミナ乳鉢中で混合した。
- 4)混合した試料を白金坩堝に入れ、先に温めておいたアルミナ蓋をした後、電気炉内で 30分溶融した。
- 5) ステンレス板上でプレス急冷し、スラグガラスを作製した。
- 6) 充分に冷めるのを待ってから、サンプル袋に入れて保存した。

【スラグガラスの分相熱処理】

作製したスラグガラスをメノウ乳鉢で粉砕し、示差熱分析(DTA)測定によりガラス転移 点(T_g)と結晶化開始温度(T_x)を求めた。バルク状のスラグガラスを用いて、T_g~T_xの温 度範囲で所定の時間,熱処理を行い分相させる。また,結晶析出も一種の相分離と考え,T_x 以上の温度で同様に熱処理を行い,結晶を析出させた。

【スラグガラスの酸処理】

- 1)熱処理後の試料を,バルク状態,またはメノウ乳鉢で150 μm 以下に粉砕したパウダー 状態として粒経を揃えた。
- 2) 粒経を揃えたスラグガラス試料を 2.5 N の塩酸で酸処理した。
- 3)酸処理後,吸引ろ過を行った。
- 4)吸引濾過中は蒸留水で残留試料を洗浄しつつ、濾過した。
- 5) 濾過後得られた不溶固体を 50℃ で 24 時間乾燥機にて乾燥させた。

【試料名の表記】

試料名は,脱リンスラグ(s),B₂O₃(b)の重量比に応じて,例えば脱リンスラグ:ホウ酸=7: 3の試料を s70b30 のように表記することとした。また前処理を行った脱リンスラグを用いた 場合は,前処理脱リンスラグ(s')とし,同様に前処理脱リンスラグ:ホウ酸=7:3の試料を s'70b30 と表記する。

2.1.2 SiO₂添加, B₂O₃と共添加によりガラス化させた脱リンスラグを用いた実験

脱リンスラグに B₂O₃を添加し、白金坩堝で溶融すると、脱リンスラグ中に Fe が多く含ま れていることから、白金と合金を作り坩堝を傷めやすかった。そこで以降の実験では、白金 坩堝からアルミナ坩堝に変更し、スラグガラスを作製した。溶融条件については、脱リンス ラグに SiO₂を添加することで融点の上昇が予測されるため、高温かつ長時間(1500℃,1h) の溶融条件でガラスを作製した。

【試料作製手順】

- 脱リンスラグをスタンプミルで 250 µm 以下になるよう篩をかけながら細かく粉砕し, 90℃, 24h 乾燥を行う。
- バッチ量 10g で脱リンスラグに SiO₂, B₂O₃を添加して,アルミナ乳鉢中で混合する。 混合割合は重量比で slag: SiO₂ = 100:0,90:10,80:20,70:30,60:40, slag: SiO₂: B₂O₃ = 1:1:1,2:1:1,2:2:1 とした。 試料名の表記:例として slag: SiO₂ = 60:40の場合 s60si40, slag: SiO₂: B₂O₃ = 1: 1:1の場合 s1si1b1 と記す。
- 混合した粉末を SSA-S アルミナ坩堝に移し、750℃、30 min で仮焼きを行う。これは、 坩堝の急激な温度変化によるクラックを防ぐため。
- 4) 仮焼き後,1500℃で1h溶融する。
- 5) 溶融後、ステンレス板上に融液を流しだし、プレス急冷してサンプルを得る。
- +分に冷めるのを待ってから、プレス板を取り、スラグガラスの完成。試料はサンプ ル袋に入れてデシケータ内で保管。

【熱処理】

- 1) 得られたスラグガラスをメノウ乳鉢中で十分に細かく粉砕し、パウダーで1000℃まで 室温から10 K/min の昇温速度で TG-DTA 測定。
- 2) TG-DTA の結果からガラス転移温度 Tg および結晶化開始温度 Tx を決定し、Tg と Tx の間の温度を熱処理温度とし、各温度で 16 h 熱処理を行った。

【酸処理·塩基処理】

- 1) 溶液処理(主に酸処理)はサンプルをメノウ乳鉢中で十分に細かくした後に、1gを正確に電子天秤で秤量し、サンプル瓶に移す。
- 2) 各種溶液を所定の濃度に調製後, 25 ml をホールピペットで計りとり, サンプル瓶の中 に入れ, ドラフトの中で 24 h 浸漬させる。
- 3) 24h 後, 蒸留水をかけながら吸引ろ過を行い, 固体は乾燥機中で 90℃-24h の条件で乾燥させ, 液体はメスフラスコで 100 ml になるよう調製後, サンプル瓶に移した。

【組成分析】

・蛍光X線(XRF)分析

Rigaku 社製波長分散型蛍光 X 線分析装置 ZSX-Primus II により行った。ガラス作製後の試料 は表面を平滑にするために研磨してバルク状で,溶液処理後の固体試料はセルロース(試料 の約 10%) と混合してペレット状(直径:13 mm)に成形して測定した。

| | Ti, Fe | Si | P, Al | Na | В |
|-----------------|------------------|---------|---------|--------------|---------|
| kV, mA | 50, 60 (30, 100) | 30, 100 | 30, 100 | 30, 100 | 30, 100 |
| step (deg) | 0.020 | 0.050 | 0.050 | 0.050 | 0.100 |
| speed (deg/min) | 3 (1) | 7.5 (3) | 7.5 (1) | 2 (1) | 2(1) |
| | | | | â 1 . | - |

表 2.1 XRF 測定条件

共通条件:雰囲気=真空,測定径=10 mm,サンプルスピン=する ※()内は定量分析の条件

ICP 発光分析

Thermo Fisher Scientific 社製 ICP 発光分光分析装置 iCAP6300 Duo により行った。ガラスの 組成分析については,試料 30 mg を 5%に薄めたフッ酸溶液に溶解させて 1 N HNO₃溶液にて 250 ml まで希釈し定量分析を行った。酸処理および熱水処理後に得られる溶液については, 各元素の濃度が 10 ppm 以下になるように純水で希釈して定量分析を行った。ブランク試料は, 溶媒となる酸(または純水)を測定試料と同濃度に薄めて用いた。標準試料としては各種原 子吸光分析用各標準液 (1000 ppm)を希釈して用いた。

2.2 実験 I: リンの分配挙動に関する共存元素の影響評価

基礎組成ガラスに副成分を添加することにより、分相傾向を制御することは材料設計の観 点から重要である。一般的に、Al₂O₃の添加は分相傾向を抑制するが、P₂O₅は分相傾向を促進 するとされている。Al³⁺はガラス中で AlO₄四面体構造をとり SiO₄四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、SiO₂相と Na⁺を含む相との相溶性が増大する。一方、 P⁵⁺は PO₄四面体としてガラス網目を形成するが、P⁵⁺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。このため、非架橋酸素の本来の 電荷補償の働きを持つNa⁺も PO₄多面体の周囲に集まり SiO₂相との相溶性が減少する。一方、 脱リンスラグを始めとする P₂O₅を含有する無機系廃棄物の多くは、同時に Al₂O₃も含有して いる。P₂O₅のように分相を促進する性質を持つ成分と、Al₂O₃のように分相を抑制する性質を 持つ成分が共存する場合、分相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。

相分離に伴う微量成分の分配挙動は、主要成分により決定される両相ガラスの塩基度と溶 解度、親和性により支配されるが、多成分ガラスにおいては未知の部分が多い。そこで実験 II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 、Ti O_2 を添加したガラスを作製し、分相後のリンの分配挙動について検討し た。基本組成を $10Na_2O$ ・ $40B_2O_3$ ・ $50SiO_2$ (mol%)とし、Si O_2 成分の一部を P_2O_5 あるいは Al_2O_3 、 Ti O_2 と共に置換する形でリンを添加し、分相に伴うリンの分配挙動を調べた。作製した試料 のうち、代表的な組成を表 2.2 にまとめた。

【ガラス作製】

出発原料は SiO₂, B₂O₃, Na₂CO₃, Na₃PO₄·12H₂O, NH₄H₂PO₄, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃ として, バッチ量 15gになるように原料化合物を所定のモル比で秤量・混合し,大気中で白金坩堝を 用いて 1400°C で 30 分間溶融した後,プレス急冷しガラスを作製した。なお,試薬 Na₃PO₄ はあらかじめ 10°C/min で 250°C まで昇温後,3時間保持して脱水したものを使用した。

【熱処理】

得られたガラスをガラス転移温度 Tg 以上の温度 (550~650°C) で 16~72 h 熱処理を施し, その後自然放冷した。以下,図表中の HT は熱処理を表し,HT に続く数字は熱処理温度と熱 処理時間を意味している。例えば,HT[550_16]は 550°C で 16 h 熱処理を行った試料を表す。

【酸処理および熱水処理】

バルク体のガラスを1N-HNO3または純水 20 ml に浸し,ホットプレートで 90℃ で加熱し て 24 h 浸漬した。その後吸引ろ過,不溶固体を乾燥させ固体試料を得た。以下,図表中の AT および WT はそれぞれ酸処理と熱水処理を意味している。なお,Al₂O₃を添加したサンプルに ついては,熱処理により析出することが予想された AlPO₄ 結晶が酸に可溶であるため,分相 ガラスを酸ではなく熱した純水中に浸漬し,B₂O₃-rich 相を溶出させた。

| カノヘ転移点 Ig わよい結晶化開始価度 IX | | | | | | | | |
|-------------------------|-------------------|----------|------------------|----------|--------------------------------|------------------|-------|-------|
| | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | T_g | T_x |
| АОТО | 10 | 40 | 47 | 3 | - | - | 439 | |
| A3T0 | 10 | 40 | 44 | 3 | 3 | - | | |
| А5Т0 | 10 | 40 | 42 | 3 | 5 | - | | |
| A0T1 | 10 | 40 | 46 | 3 | - | 1 | 426 | |
| А0ТЗ | 10 | 40 | 44 | 3 | - | 3 | 420 | - |
| А0Т5 | 10 | 40 | 42 | 3 | - | 5 | 412 | 663 |
| A0T10 | 10 | 40 | 37 | 3 | | 10 | 412 | 549 |
| A3T1 | 10 | 40 | 43 | 3 | 3 | 1 | 443 | - |
| A3T3 | 10 | 40 | 41 | 3 | 3 | 3 | 434 | - |
| A5T1 | 10 | 40 | 41 | 3 | 5 | 1 | 426 | - |
| А5ТЗ | 10 | 40 | 39 | 3 | 5 | 3 | 440 | - |

表 2.2 作製した代表的な試料の出発組成(mol%)と

3. 研究結果

3.1 実験 I:回収固体の組成に対する処理条件の影響評価

3.1.1 脱リンスラグに B₂O₃ を添加した結果

・XRD 測定結果

作製したスラグガラスの XRD パターンから,ガラス化及び結晶化を評価した。図 3.1 に各 溶融温度での XRD パターンを示す。1200~1500℃ではいずれもホウ酸を 10 mass%添加する ことでガラス化することがわかる。





・スラグガラスの分相熱処理と酸処理の結果

DTA 測定により求めたガラス転移点 (T_g) と結晶化開始温度 (T_x) を表 3.1 に示した。最 大 3 本の結晶化ピークが観測されたが,表には最も低温側の結晶化ピークの T_xを示した。こ れより,溶融急冷段階で結晶化していないスラグ含有量が 90 mass%以下のスラグガラスの T_g はいずれも 650℃以下であり,また T_xは 650℃以上であることが分かる。このため,650℃で 熱処理をまずは行うこととした。650℃で 16 時間熱処理を施したスラグガラスの XRD 測定結 果を図 3.2 に示した。これより, s90b10 スラグガラスは熱処理により,結晶化していること が分かる。図には示していないが,s85b15 スラグガラスは 650° Cの熱処理後も結晶化してお らずガラス状態を保っていた。そこで,s85b15 スラグガラスを 650° Cで 16 時間熱処理した試 料をバルクのまま酸処理を施した。スラグガラス 1gを 2.5Nの塩酸 30 ml に 24 時間浸漬後, 不溶固体 (0.154 g)を濾過により回収し,蛍光 X線(XRF)測定により組成分析を行った。 一連の処理による試料の組成変化を図 3.3 に示した。酸処理により,SiO₂成分の割合が相対 的に増加しており,それ以外の成分については P₂O₅ も含めて減少していた。脱リンスラグに 含まれていたリンの約 8%しか回収されていなかった。

次に s80b20 スラグガラスを用いて,温度を変化させて熱処理を施し,その後酸処理を行った。熱処理温度が 600 および 630℃では,試料がすべて塩酸に溶解し,固体を回収することができなかった。また,650℃の熱処理では,少量の固体を回収することができたが,回収量が少なく,組成分析を行うことができなかった。

| | 8 | |
|--------|----------------|----------------|
| 試料名 | T _g | T _x |
| s100 | 700℃付近 | 897°C |
| s95b5 | 640℃付近 | 807°C |
| s90b10 | 606°C | 654°C |
| s85b15 | 590°C | 671°C |
| s80b20 | 578°C | 672°C |
| s70b30 | 580°C | 670°C |
| s60b40 | 578°C | 710°C |

表 3.1 DTA 測定より求めたスラグガラス(1400[°]C-30min 溶融)の ガラス転移点(T_s)と結晶化開始温度(T_x)



図 3.2 スラグガラス(1400℃-30 min)の熱処理前後の XRD 測定結果 熱処理:650℃-16 h



図 3.3 分相実験による試料の組成変化 slag = 脱リンスラグ, s85b15 = スラグガラス (1400℃-30 min), HT650 = 熱処理後 (650℃-16 h), AT2.5N = 酸処理後 (2.5N HCl-24 h)

スラグガラスは鉄を多量に含んでいるため、黒色に着色している。これにより、可視光線 を透過しないため、光吸収スペクトルによる分相確認を行うことができない。そこで、走査 型電子顕微鏡(SEM)により、分相の確認を試みた。しかし、分相を示唆する微細構造を確 認することはできなかった。試料が分相していないか、分相していたとしても組織のサイズ が小さいため、SEMの倍率では分相組織を確認することができないと考えられる。

3.1.2 脱リンスラグに SiO₂ を添加した結果

・DTA 測定結果

表 3.2 に,作製したスラグガラスの組成と図 3.4~図 3.6 に示した熱分析測定結果より求めたガラス転移点 Tg,結晶化開始温度 Tx,結晶化ピーク温度 Tp を示した。

| 試料名 | 混合割合(重量%) | | | Tg1 | Tg2 | Tx | Тр |
|---------|-----------|------------------|----------|------|------|-------|-------|
| | slag | SiO ₂ | B_2O_3 | (°C) | (°C) | (°C) | (°C) |
| s100 | 100 | 0 | 0 | 830 | | (900) | (940) |
| s90si10 | 90 | 10 | 0 | 740 | | 921 | 965 |
| s80si20 | 80 | 20 | 0 | 721 | | 884 | 918 |
| s70si30 | 70 | 30 | 0 | 656 | | 910 | 953 |
| s60si40 | 60 | 40 | 0 | 624 | | 907 | 922 |
| s2si1b1 | 50 | 25 | 25 | 586 | 697 | | |
| s2si2b1 | 40 | 40 | 20 | 589 | 685 | | |
| s1si1b1 | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 578 | 677 | | |

表 3.2 作製したスラグガラスの組成と DTA 測定結果

脱リンスラグのみの試料 s100(図 3.4)では,測定範囲内(~1000℃)に明瞭な結晶化ピークは観測されず,DTA曲線(青色)で 830℃付近にガラス転移点と思われるベースラインの低下が見られた。



脱リンスラグ 90%, SiO₂10%の重量比で作製した試料 s90si10 の DTA 曲線(図 3.5a)では, 740℃付近にガラス転移点と思われるベースラインの低下が認められ, SiO₂成分の重量割合の 増加と共に,ガラス転移点の低温側へのシフトが観測された。さらに,SiO₂成分を添加した スラグガラスに共通して,850℃付近にわずかではあるがベースラインの低下が見られる(図 3.5a~d)。850℃付近のベースラインの低下がガラス転移によるものならば,スラグガラスは 2つのガラス転移点を持つことになり,溶融時に2つのガラス相に分相する液々相分離が起 こっていることが示唆される。





脱リンスラグに SiO₂と B₂O₃を同時に添加したスラグガラスでは,600℃と700℃以下の二 箇所に明瞭なベースラインの低下が認められる(図 3.6)。しかし,SiO₂のみを添加した場合 と比較して,1000℃以下の温度域では結晶化による発熱ピークは観測されなかった。これよ り,SiO₂と B₂O₃の共添加により,融液の液々相分離が促進されたと考えられる。

図 3.4~3.6 に示したすべての試料に共通して、400℃以上の温度域でわずかではあるが重量 増加が観測された。これはスラグガラス中の鉄が酸化され、スラグガラスに酸素が取り込ま れたためと考えられる。これより、スラグガラス中には金属あるいは 2 価の状態で存在する 鉄が含まれることが示唆される。



図 3.6 TG-DTA 測定結果(脱リンスラグに SiO₂ と B₂O₃ を添加して作製した試料)



SEM 観察結果

図 3.7~3.9 に SEM 観察結果を示す。SEM 観察では通常, HF 水溶液に短時間試料を浸漬し, 酸に可溶な成分をある程度エッチング除去する。この HF エッチング処理を行わない試料(図 3.8b-1, 3.9c-1)では,平滑で凹凸のない表面が観測されるだけであるが, HF エッチングによ り表面の凹凸や粒子が観察されるようになる。図 3.7~3.9 で, HF エッチングについて特に記 していない写真については HF エッチングを行った試料の観察結果である。

図 3.7~3.9 では、細胞のようなくぼみや微細な粒子が確認できる。脱リンスラグのみを溶融急冷した試料(図 3.7)に見られる角ばった粒子は結晶であると考えられる。EDSにより元素分布を調べたが、不均一な元素分布は認められなかった。また、HF エッチングの有無による組成の違いも認められなかった。細胞のように見えるくぼみは、熱分析および後述する XRD 測定結果から分相したガラス相であると考えられる。図 3.8b-2 に示した SiO₂を 40%添加して作製した試料に見られる細かな粒子は、結晶ではなく HF 水溶液により溶出した SiO₂ 成分が再析出したものであると考えられる。 (a) 1000 倍

(b) 5000 倍



図 3.7 SEM 観察結果(s100, 脱リンスラグのみを溶融急冷した試料)

(a) s70Si30



(b-2) s60Si40 HF エッチングあり

(b-1) s60Si40 HF エッチングなし



(b-3) s60Si40 750°C 熱処理後



図 3.8 SEM 観察結果(脱リンスラグに SiO₂を添加して作製した試料)

(a) s2Si1B1

(b-1) s2Si2B1







(c-1) s1Si1B1 HF エッチングなし





図 3.9 SEM 観察結果(脱リンスラグに SiO₂ と B₂O₃ を添加して作製した試料)

・XRD 測定結果

図 3.10 に溶融急冷後(熱処理なし)の各試料の XRD 測定結果を示す。SiO₂を添加したサンプルはs100~s70si30 でスピネル系の結晶が析出していることが分かった。しかし,回折ピークは複雑で,1種類の結晶だけでは帰属できなかった。SiO₂のみを添加した試料では,s60si40だけが結晶の析出が認められず,完全にガラス化していた。SiO₂と B₂O₃を共添加した試料では,結晶は析出しておらず,非晶質であった。

全ての試料において、20<20°の低角度域において、回折強度の上昇が認められ、いわゆる

小角散乱が確認できる。小角散乱は, 試料中の不均一な電子分布を反映したもので, 分相に よって Fe を多く含む電子密度の高い相と Fe が少ししか含まれない電子密度の低い相に分離 していることが示唆される。DTA, SEM 観察においても, 分相を示唆する結果が得られてい ることから, いずれの試料も液々相分離により溶融段階で分相していると考えられる。



図 3.10 脱リンスラグに SiO₂, B₂O₃を添加して作製した試料の XRD 測定結果

・各種溶液への浸漬による試料の重量変化

表 3.3 に 1 g のサンプルを塩酸,蒸留水,水酸化ナトリウム水溶液 25 ml に 24 h 浸漬後,固 液分離により回収した固体の乾燥後の重量を示す。ここで、 B_2O_3 を添加した試料, s2si2b1, s2si1b1, s1si1b1 の塩酸処理では,試料はすべて酸に溶解し,固体を回収することはできなかった。

| | HCl aq | | | | Water | NaOH aq. | |
|---------|--------|-------|-------|-------|-------|----------|-------|
| | 5.0 N | 2.5 N | 1.0 N | 0.5 N | water | 1.0 N | 5.0 N |
| s100 | 0.389 | 0.326 | 0.381 | 0.565 | 0.904 | 0.922 | 0.904 |
| s90si10 | 0.235 | 0.126 | 0.320 | 0.526 | 0.907 | 0.922 | 0.853 |
| s80si20 | 0.239 | 0.130 | 0.222 | 0.496 | 0.923 | 0.925 | 0.905 |
| s70si30 | 0.416 | 0.305 | 0.310 | 0.439 | 0.918 | 0.914 | 0.895 |
| s60si40 | 0.542 | 0.444 | 0.593 | 0.333 | 0.913 | 0.945 | 0.776 |

表 3.3 熱処理なしのサンプル1gを各種溶液に浸漬後,回収した固体の重量(g)

塩酸処理では、蒸留水、水酸化ナトリウム水溶液での処理と比べ、大幅な重量減少が認められる。またその際に、塩酸濃度と重量変化の傾向に規則性は見られなかった。特に、s90si10と s80si20の 2.5 N HCl 処理が最も大きく減少した。また、高い濃度の塩酸処理では、SiO₂添加量が高いものほど吸引ろ過に長時間を要した。これは、シリカの溶解再析出により、SiO2成分がゲル化したためと考えられる。

水酸化ナトリウム水溶液処理では、わずかではあるが5Nのほうが1Nよりも多く溶出していることが分かる。

・各種溶液に浸漬した試料の XRD 測定結果

次に溶液処理後の回収固体の XRD 測定結果を図 3.11~図 3.13 に示す。

溶融急冷を行った直後の試料では s60si40 以外は結晶が析出していたが, SiO₂ 添加量が高い 試料ほど,塩酸に浸漬後回収した固体では結晶性のピーク強度が弱くなり,中にはピークが 消滅したものもあった。一方で s100 に関しては,溶融直後の試料と比較して大きな変化は見 られず,シャープな結晶性のピークが確認できる。塩酸処理と比べ,1.0 N 以下の塩酸処理や, 蒸留水,水酸化ナトリウム水溶液処理の場合,溶融直後の試料と比べて XRD パターンに大き な変化は認められなかった。



図 3.11 熱処理なしの試料を塩酸に浸漬後,回収した固体の XRD パターン (1.0 N, 0.5 N 塩酸処理の結果は次頁)



図 3.11(続き)

(熱処理なしの試料を塩酸に浸漬後,回収した固体の XRD パターン)



図 3.12 熱処理なしの試料を蒸留水に浸漬後,回収した固体の XRD パターン



図 3.13 熱処理なしの試料を NaOH 水溶液に浸漬後,回収した固体の XRD パターン (5.0 N NaOH 水溶液の結果は次頁)



図 3.13 (続き)

(熱処理なしの試料を NaOH 水溶液に浸漬後,回収した固体の XRD パターン)

・試料中の各元素の各種溶液への溶出率

図 3.14 に,脱リンスラグに SiO₂を添加して作製した試料中に含まれる,各元素の塩酸への 溶出率を示す。図より、リンを他の元素と分離して、単独で回収することができる条件を見 つけることはできなかった。しかし、植物の生育阻害元素である Al を P と分離することがで きる処理条件を見出すことができた。1.0 N の塩酸処理(図 3.14c)では、s90Si10 試料で 90% の Al が塩酸に溶出しているのに対して、50%ではあるが P は固体中に残存していた。同様の 傾向が 5.0 N 塩酸処理(図 3.14a)の s90si10, s80si20, s70si30の各試料に見られる。一方で、 同じ 5.0 N 塩酸処理(図 3.14a)であるにもかかわらず、s60si40 試料では溶出挙動がまったく 異なっており、Al の溶出率が 5%と大きく低下している。図 3.14 には示していないが、作製 した各試料を熱処理することにより Al の酸への溶出率が低下した。SiO₂無添加の s100 試料 では、Al の溶出率が 10%であるのに対して、P の溶出率は 80%であり、リンの回収率の目標 をほぼクリアすることができた。現時点では、窒素含有量の正確な評価ができていないもの の、肥料公定規格を満たす処理条件を見出すことができたと言える。



図 3.14 脱リンスラグに SiO₂を添加して作製した各試料に含まれる元素の塩酸への溶出率 (1.0 N, 0.5 N 塩酸の結果は次頁)



図 3.14 (続き) (脱リンスラグに SiO₂を添加して作製した各試料に含まれる元素の塩酸への溶出率)

蒸留水に浸漬した場合,上述の通り,試料の溶出は非常にわずかであった。図 3.15 に示すように,Alは全く溶出しなかった。s100 と s60si40 では,他の試料に比べ P の溶出率が高くなっているが,それでも 1%未満と微量であった。



図 3.15 脱リンスラグに SiO2 を添加して作製した各試料に含まれる元素の蒸留水への溶出率

水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した場合は、蒸留水への浸漬と比較すると溶出率は高くなっていたが、塩酸と比較すると溶出率は非常に低いと言える。図 3.16 に示すように、1.0 N 水酸化ナトリウム水溶液では、s80si20 で P の溶出率が他の試料に比べて高くなっていたが、5.0 N 水酸化ナトリウム水溶液では、s80si20 で P の溶出率が高くなるということはなく、SiO₂ 添加量の増加と共に P の溶出率が低下していた。



・各種溶液に浸漬後、回収した固体の組成分析結果

以下に,溶液処理前後のXRF 測定結果を示す。不溶固体は重量が少なく,ガラスビードが 作製できないため,分析精度の低い定性分析のデータであることを断っておく。



図 3.17 各種溶液に浸漬後,回収した固体の組成分析結果(試料 s100)



図 3.17 各種溶液に浸漬後,回収した固体の組成分析結果(試料 s90si10)



図 3.17 各種溶液に浸漬後,回収した固体の組成分析結果(試料 s80si20)


図 3.17 各種溶液に浸漬後,回収した固体の組成分析結果(試料 s70si30)



図 3.17 各種溶液に浸漬後,回収した固体の組成分析結果(試料 s60si40)

s100 の塩酸処理では、Fe₂O₃ と MnO の割合が増加し 5.0 N の場合を除いて SiO₂, Al₂O₃割合 が減少していた。塩酸以外の処理では微量成分は減少し、Fe₂O₃が増加していた。どの溶液で

も P₂O₅が減少していることがわかる。

s90si10の 5.0 N 塩酸処理では、着色原因の Fe₂O₃の他に CaO、Al₂O₃が大幅に減少し、SiO₂が大幅に上昇していた。また、回収された不溶固体がほぼ白色であった。塩酸濃度が高いほどこのような傾向が見られた。しかし、P₂O₅もほとんどが溶出してしまっていた。塩酸以外の処理では s100 の場合と同様の傾向が見られた。しかし、5.0 N 水酸化ナトリウム水溶液処理では、CaO が大幅に減少していた。

s80si20では、どの溶液処理の場合も s90si10の場合と似た傾向であったが、5.0N水酸化ナトリウム水溶液処理で見られた CaOの大幅な重量減少は見られなかった。

s70si30 の塩酸処理に関しても s80si20 と似た傾向であった。塩酸以外の処理では、CaO は 処理後のほうが割合が増加しており、s100~s80si20 と異なる傾向となった。

S60si40 の塩酸処理では、s80si20 と似た傾向であったが、5.0 N では SiO₂ 割合が 90 mass% 未満で、不溶固体は若干灰色がかっていた。塩酸以外の処理では、Fe₂O₃成分が処理前と比べ 増加しておらず、処理後の Al₂O₃が上昇していた。また、5.0 N 水酸化ナトリウム水溶液処理 では、SiO₂ と P₂O₅が増加しており、他のサンプルと異なる傾向を示した。

・各種溶液に浸漬後、回収した固体の着色状態

下図に 5.0 N 塩酸処理後,回収した不溶固体の写真を示す。SiO2含有量が高い試料は白色 を呈することがわかる。

(a) s100



(b) s90si10



(d) s70si30





(e) s60si40



図 3.18 5.0 N 塩酸処理後,回収した不溶固体の写真

・熱処理により一部結晶化させた試料の評価

結晶の種類が異なると、水溶液への溶解挙動が異なると考えられる。これまでの実験では、 溶融急冷後の試料を用いてきたが、試料を再度加熱し、部分的に結晶化させることで、結晶 相あるいはガラス相を選択的に溶出させることを試みた。

図 3.19 に 950℃-16 h の条件で熱処理した試料の XRD 測定結果を示す。溶融急冷後の試料 と比べ,回折ピークの本数が増えており,新たな結晶相の析出が確認できる。また,溶融急 冷後は非晶質であった s60si40 についても,熱処理を 950℃で行うことにより,結晶の析出が 認められる。



図 3.19 950℃-16hの条件で熱処理した試料の XRD パターン

以下にこれらの試料を溶液処理した後の結果を示していく。表 3.4 に溶液処理後の不溶固 体の重量を示す。

| | 12.12 | | |
|----|-------|----------|----------|
| | | 5.0N HCl | 1.0N HCl |
| S | 100 | 0.594 | 0.806 |
| s9 | 0si10 | 0.424 | 0.730 |
| s8 | 0si20 | 0.359 | 0.538 |
| s7 | 0si30 | 0.516 | 0.772 |
| s6 | 0si40 | 0.498 | 0.349 |
| | | | |

表 3.4 950℃で熱処理を行った試料1gを 各種溶液に浸漬後,回収した固体の重量(g)

次に熱処理を行った試料を塩酸に浸漬後,回収した不溶固体の XRD 測定結果を示す。図 3.20 に示したの不溶固体の XRD 測定結果から,塩酸処理の前後であまり変化はないように思 えるが,s60si40 では 20 = 22~25°と 32°付近のピークが消滅しており,この結晶は酸に溶出し やすいことが示唆される。



塩酸に浸漬後,回収した固体の XRD パターン

次に熱処理を行った試料に含まれる各元素の塩酸への溶出率を示す。5.0 N と 1.0 N 塩酸処 理共に s100 について Al と P の溶出率に差が生じた。特に,1.0 N 塩酸処理では大きな差が認 められた。



各元素の塩酸への溶出率

下図に溶液処理前後の XRF 測定結果を示す。



図 3.22 950°C-16hの条件で熱処理した試料を 塩酸に浸漬後,回収した固体の組成分析結果



塩酸に浸漬後、回収した固体の組成分析結果



図 3.22(続き) 950℃-16hの条件で熱処理した試料を 塩酸に浸漬後,回収した固体の組成分析結果

SiO₂を添加した試料, s90si10~s60si40 については,溶融急冷後の試料の場合,塩酸処理後はSiO₂割合が大幅に増加し, Fe₂O₃とAl₂O₃が減少する傾向にあった。しかし,熱処理により一部結晶化させた試料では,その変化の大きさが小さくなっていることがわかった。また,s60si40では固体に残存する P_2O_5 の割合が非常に低くなっていた。

3.2 実験 I:リンの分配挙動に関する共存元素の影響評価

3.2.1 XRD 測定結果

以下に熱処理前後の各試料の XRD 測定結果を示す。図 3.23 に示すように、 P_2O_5 のみを添加したベースガラス (A0T0) については熱処理後でもガラス状態を保っていた。図 3.24 に示すように、 P_2O_5 と Al_2O_3 を共添加した試料についても、熱処理による結晶化は観察されなかった。



上述の Na₂O 含有量が 10 mol%の試料では,熱処理による結晶化は認められなかったが,図 3.25 に示すように Na₂O 含有量が低い試料では熱処理により AlPO₄ 結晶が析出した。AlPO₄ 結晶が析出した試料を酸あるいは熱水に浸漬したところ,熱水に浸漬した場合は AlPO₄ 結晶 が残存していたのに対して,酸に浸漬後は結晶による回折ピークが消失していた(図 3.25 右)。 これより, AlPO₄ 結晶は酸に可溶であることがわかる。



図 3.25 P₂O₅と Al₂O₃添加試料で Na₂O 量の異なる試料 Na6 の XRD パターン Na6: 6Na₂O・40B₂O₃・47SiO₂・3P₂O₅・4Al₂O₃ 左: 熱処理前後の試料,右: 溶液処理後の不溶固体

 Al_2O_3 は無添加で、 P_2O_5 と TiO₂を共添加した試料 A0T_yでは TiO₂添加量が 5 mol%から、熱処理により TiO₂ (アナターゼ型) 結晶が析出した。



図 3.26 P₂O₅と TiO₂を添加した試料の XRD パターン



図 3.26(続き) P₂O₅と TiO₂を添加した試料の XRD パターン

3.2.2 SEM 観察結果

以下に熱処理後 5% HF にてエッチングした試料の SEM 観察結果を示す。図 3.27 に示すように Na₂O 含有量の異なる試料では、分相サイズは異なるものの、いずれも 2 相の絡み合ったスピノーダル分解機構による相分離が確認された。

(a) $5Na_2O \cdot 45B_2O_3 \cdot 47SiO_2 \cdot 3P_2O_5$

(b) $10Na_2O \cdot 40B_2O_3 \cdot 47SiO_2 \cdot 3P_2O_5$



(c) $15Na_2O \cdot 35B_2O_3 \cdot 47SiO_2 \cdot 3P_2O_5$



図 3.27 Na₂O 含有量の異なる試料の熱処理後の SEM 写真

図 3.28 と図 3.29 に, P_2O_5 , Al_2O_3 含有量の異なる試料の熱処理後の SEM 写真と熱処理前後 の光透過スペクトルをそれぞれ示す。これまでと同様に,熱処理後のすべての試料において, スピノーダル分解機構によると思われる相分離が確認できた。透過スペクトルを見ると,熱 処理前後において,近紫外域において分相界面での光の散乱による透過率の減少が確認でき た。また, P_2O_5 を含まない試料(図 3.29a)より, P_2O_5 を含む試料(図 3.29b)の方が透過率 の減少が大きいことがわかる。さらに, Al_2O_3 添加により,熱処理前後の透過率の変化が小さ くなっていることがわかる(図 3.29c, d)。これは, P_2O_5 は分相を促進させる効果, Al_2O_3 は分 相を抑制する効果があることによると考えられる。これより, Al_2O_3 の添加量が多すぎるとガ ラスが熱処理により分相しなくなることが示唆される。



(b) A0T0 ($P_2O_5 = 3 \mod \%$) HT600 16h





図 3.28 P₂O₅, Al₂O₃含有量の異なる試料の熱処理後の SEM 写真



図 3.29 P2O5, Al2O3含有量の異なる試料の熱処理前後の透過スペクトル

図 3.30 には P₂O₅ と TiO₂ を共添加した試料の,また図 3.31 には更に Al2O3 を添加した試料の SEM 観察結果を示す。いずれのサンプルにおいても 2 相の絡み合ったスピノーダル分解機構による相分離が確認された。



図 3.30 P₂O₅と TiO₂を共添加した試料の SEM 観察結果



図 3.31 P₂O₅に加え, Al₂O₃と TiO₂を共添加した試料の SEM 観察結果

3.2.3 NMR 測定結果

組成および熱処理に伴うガラス構造の変化について、¹¹B, ²⁹Si, ³¹P, ²⁷Al MAS-NMR 測定 により解析した。

・P₂O₅のみを添加したガラス

ホウ素はガラス中で3配位または4配位の状態で存在する。図3.32に、解析ソフトを用いて¹¹B MAS-NMR スペクトルのピーク分離を行った例を示す。このスペクトルにおいて0ppm 付近のシャープなピークが4配位ホウ素(B4)によるピーク、 $-20\sim30$ ppm 付近のブロード なピークが3配位ホウ素(B3)よるピークである。これらのピーク面積の比から四配位ホウ 素分率 N_4 値(\equiv B4/(B4+B3))を算出した。

図 3.33 に¹¹B MAS-NMR の測定結果を示す。いずれのサンプルにおいても熱処理前後で N_4 値に大きな変化は見られなかった。また N_4 値はSiO₂/B₂O₃比やP₂O₅/B₂O₃比、およびAl₂O₃/B₂O₃ 比に関係していることが報告されており[3.1, 3.2], 今回のような相分離に伴う微妙な変化を追 うのは困難であると考えられる。しかしながら,熱処理によって3配位ホウ素によるピーク の形状がわずかながら変化していることから,何らかの構造変化が起こっていると考えられ る。



図 3.32 ¹¹B MAS NMR スペクトルの解析例



図 3.33 Na₂O 含有量の異なる試料の¹¹B MAS NMR スペクトル

アルカリボロシリケートガラスにおける相分離によるガラス中で構造変化について Du ら [3.3]が¹¹B MQMAS NMR, ¹⁷O MQMAS NMR を用いて考察し, Wegner ら[3.4]が ex situ NMR, in situ NMR, ¹¹B {²⁹Si }-REDOR NMR, ²⁹Si {¹¹B}-REAPDOR NMR を用いて考察を行っている。 Du らの結果では、相分離に伴い N_4 、 N_3 値に大きな変化はないが、3 配位ホウ素に大きな変化 があり、non ring ^{III}B から ring ^{III}B へと変化が起こっている。また、熱処理後に Si-O-B 結合 が減少(不混和域の組成では、他の組成に比べてガラス作製後に既に減少)していると考察 されている。Wegner らは熱処理によりボレート、シリケートユニットが局所的に再混合し、 Du ら結果のように Si-O-B 結合が減少すると考察している。つまり、今回作製したガラスに おいても以上のような構造変化が起こっていると推測される。

図 3.34 に ²⁹Si MAS-NMR に測定結果を示す。Na₂O 含有量 5 mol%のサンプルについては緩 和剤の効果が小さかったためかピークが観測されなかった。スペクトルより,Si はガラス中 で基本的に Q⁴_{Si} (Qⁿ_X: n は X に配位した架橋酸素数)構造中に存在することが分かる。熱処 理によりピークの幅が広がっているものもあるが,これは緩和剤として添加した Fe₂O₃ が分 相によってボレートリッチ相に分配されやすい傾向があるために,ボレートリッチ相に近い Si を反映した結果であると考えられる。



図 3.34 Na₂O 含有量の異なる試料の²⁹Si MAS NMR スペクトル

図 3.35 に ³¹P MAS-NMR に測定結果を示す。今回作製したサンプル中ではリンは主に Q^{2}_{P} (Q^{n}_{X} : n は X に配位した架橋酸素数) として存在すると考えられる。またいずれのスペクト ルにおいても熱処理前後で大きな変化は見られないことから,熱処理でリンの周辺構造に変 化はないと考えられる。また図より,Na₂O 含有量が増加する (R=Na₂O/B₂O₃ 値が増加) と, スペクトルが低磁場側 (図では左側) ヘシフトしていることが分かる。これはガラス中の 4 配位ホウ素量と関係があると考えられる。¹¹B MAS NMR の測定結果から N₄値(=4 配位ホウ素 量/全ホウ素量)は,Na₂O = 5 mol%で約 11%, 10 mol%で約 22%, 15 mol%で約 37%である。つ まり 4 配位ホウ素が多いほど ³¹P NMR ピークは低磁場側ヘシフトしていると言え,Q²_Pに 4 配位ホウ素が結合する割合が増えることによって低磁場側ヘシフトすると考えられる[3.5, 3.6]。

またリンが基本的に Q²である理由は以下の点から説明できる。まずリンは PO₄四面体とし てガラス網目の形成に参加するが,5 価であるために電荷の不釣り合いを補償するために非 架橋酸素を引きつけようとする。このため Q³という構造はとりにくいと考えられる。



図 3.35 Na₂O 含有量の異なる試料の³¹P MAS NMR スペクトル

さらに、以下の Duffy の光学塩基度 Λ の式に基づきガラスの塩基度の観点から考えてみる。 ホウケイ酸ガラスにおけるアルカリの添加は、ガラス全体の塩基度 Λ の増加をもたらす。この 時、ガラス全体の塩基度に近い塩基度 λ を有する構造グループが生成すると考えられる。ホウ ケイ酸ガラスではまず、BO₄ユニットの生成→NBO の生成となる。そこでガラス中にリンが 存在すると、今回作製したガラスの塩基度 Λ は約 0.46~0.5 であるので、 λ =0.52 である Q²の リンが優先的に生成すると考えられる。

$$\begin{cases} \Lambda = 1 - \sum_{i} c_i \frac{z_i r_i}{2} \left(1 - \frac{1}{\gamma_i} \right) \\ \gamma_i = 1.36(\chi_i - 0.26) \end{cases}$$

ここで、 Λ が光学的塩基度、 c_i は化合物 *i* が持ち込む酸素の割合、 z_i はカチオンの原子価、 r_i は酸素 1 個当たりで表現したときのカチオンの数(化合物 *i* のカチオンと酸素のモル比)である。また、 γ_i は basicity moderating power と呼ばれるパラメータでカチオンの電気陰性度 (Pauling の値) χ_i を用いて経験的に決められたものである。

表 3.5 種々の配位構造と光学的塩基度 λ

SiO_m Q⁴ (SiO_{4/2}) : 0.48, Q³ (SiO_{3/2+1}) : 0.61 BO_m ^{III}BO_{3/2} : 0.42, Q⁴ (^{IV}BO_{4/2}) : 0.60, ^{III}BO_{2/2+1} : 0.60, ^{IV}BO_{3/2+1} : 0.71 PO_m Q⁴(BPO₄) : 0.41, Q³(PO_{3/2+1}) : 0.40, Q² (PO_{2/2+2}) : 0.52, Q¹ (PO_{1/2+3}) : 0.61

P₂O₅とAl₂O₃を添加したガラス

図 3.36 に¹¹B MAS-NMR に測定結果を示す。アルミナの添加により、 N_4 値が減少した。これは $[AlO_{4/2}]$ 「ユニットの電荷補償ために Na⁺イオンが消費されたことによると考えられる。

また熱処理によって N_4 値が増加しているように思えるが、他の NMR 測定結果と合わせて 考えると AlPO₄結晶が析出した以外には大きな構造の変化がないと考えられるため、この変 化が構造の変化によるにものなのか、 SiO_2/B_2O_3 比や P_2O_5/B_2O_3 比および Al_2O_3/B_2O_3 比に関係 しているのかは不明である。



 $(10 - x')Na_2O \cdot 40B_2O_3 \cdot 47SiO_2 \cdot 3P_2O_5 \cdot x'Al_2O_3 (mol\%)$

図 3.37 に²⁹Si MAS-NMR に測定結果を示す。スペクトルより P₂O₅だけを添加した場合と同様にシリコンはガラス中で主に架橋酸素 4 つを配位する Q⁴si として存在すると考えられる。 またアルミナの添加により、ピークがわずかに低磁場側へシフトした。これはシリコンの隣 にアルミが配位したこと(Si-O-Al 結合の生成)によると考えられる。実際、図 3.37d に示す ように、熱水処理後においても Si-O-Al 結合に由来するピーク(約–105 ppm)が観測された。 これは組成分析の結果とも一致する。



図 3.37 Al₂O₃を添加したガラスの熱処理前後の²⁹Si MAS-NMR スペクトル(a~c)と 熱処理後のガラスを熱水に浸漬後回収した不溶固体の²⁹Si MAS-NMR スペクトル(d) (10-x')Na₂O・40B₂O₃・47SiO₂・3P₂O₅・x'Al₂O₃ (mol%)

図 3.38 に³¹P MAS-NMR の測定結果を示す。スペクトルより、 Al_2O_3 含有量が増加する (Al_2O_3 / Na_2O 比が大きくなる) と、スペクトルが高磁場側(図では右側) ヘシフトしていることが分かる。これは P_2O_5 のみの添加と同様に、リンはこのガラス中においても主に架橋酸素を 2 つ配位した Q^2_P として存在するが、アルミニウムが存在することにより Q^4_P ($AlPO_4$ 結晶に類似した構造) となるリンが増えたことによると考えられる。また $Al_2O_3 = 3$, 4 mol%では熱処理前後で大きな変化が見られた。この変化は熱処理により $AlPO_4$ 結晶が析出したことに由来する。



図 3.38 Al₂O₃を添加したガラスの熱処理前後の熱処理前後の³¹P MAS-NMR スペクトル (10-x')Na₂O・40B₂O₃・47SiO₂・3P₂O₅・x'Al₂O₃ (mol%)



図 3.40 に²⁷Al MAS-NMR に測定結果を示す。スペクトルよりアルミは今回作製したガラス 中では主に4配位で存在することが分かる。また、 $Al_2O_3 = 2 \mod$ %では熱処理前後でスペクト ルに大きな変化は見られなかったが、 $Al_2O_3 = 3 \mod$ %以降では熱処理後にピークが鋭くなった。 この変化は熱処理により AlPO₄結晶が析出したことに由来する。



図 3.40 Al₂O₃を添加したガラスの熱処理前後の²⁷Al MAS-NMR スペクトル (10-x')Na₂O・40B₂O₃・47SiO₂・3P₂O₅・x'Al₂O₃ (mol%) (*:ローターによる吸収)

・P2O5とTiO2を添加したガラス

図 4.15 に¹¹B MAS-NMR の測定結果を示す。TiO₂の添加で四配位ホウ素の割合, N_4 値が減少した。以下にこの原因について考察した。

リンは基本的に架橋酸素を2個配位した Q_P^2 ($[PO_{2/2+2}]^{-1}$) として存在するため,1個の Na⁺ イオンにより電荷補償されている。リンは P₂O₅換算で3 mol%存在するため,等量の Na₂O が 必要である。つまり,10 mol%の Na₂O を含むガラスでは,残りの7 mol%の Na₂O が $[BO_4]^+$ の 生成に関与していることになり, $N_4 = 7/40 = 17.5\%$ と予測できる。しかしながら,実測値は 22% であり矛盾している。これは Q⁴構造をとる BPO₄結晶類似の構造が生成している可能性もあ るが,³¹P NMR スペクトルの解析からはそのような構造の存在を示唆する結果は得られてい ない。つまり, N_4 値には P₂O₅/B₂O₃比が大きな影響を与えると考えられる[3.2]。この比が大き いほど N₄値も大きく見積もられる。

今回作製したガラスは、熱処理前からすでに分相していることが示唆された。つまり、見 かけ上 SiO₂-rich 相と B₂O₃-rich 相に相分離していると考えると、TiO₂の添加で B₂O₃-rich 相に 分配されたリンは減少していることから、P₂O₅/B₂O₃ 比が小さくなり N_4 値も減少したのでは ないかと考えられる。また、基本的には熱処理前後で N_4 値に大きな変化はないが、TiO₂の析 出に伴って N_4 値が増加し、TiO₂ 無添加試料(A0T0)の N_4 値に近づいた。このことから、ホ ウ素周りの構造が TiO₂ 無添加のガラスの構造に近づいたことが示唆された。





図 3.42 に TiO₂のみ添加したサンプルの¹¹B MAS-NMR の測定結果を示す。熱処理前の N_4 値は $10Na_2O \cdot 40B_2O_3 \cdot 50SiO_2$ 組成のガラスの N_4 値とほぼ変わらない。つまり、TiO₂をこの組 成のガラスに導入した場合、ホウ素周りの構造には変化がないと考えられる。一方で、TiO₂ 結晶を析出させると N_4 値がわずかながら増加し、特に 3 配位ホウ素によるピークの形状に変 化が見られた。

図 3.43a に ²⁹Si MAS-NMR の測定結果を示す。いずれのサンプルにおいても Si は 4 個の架 橋酸素を配位した Q^4_{si} として存在することが確認された。また、TiO₂の添加でわずかに低磁 場側にシフトしているように見える。Si-O-Ti 結合の生成による変化と考えられる。

図 3.43b に³¹P MAS-NMR の測定結果を示す。熱処理前の試料では、TiO₂の添加に伴い、スペクトルが低磁場側(図では左側)へシフトしていることが確認された。このことから、TiO₂の添加で P-O-Ti 結合を有する Q^{l}_{P} (および Q^{0}_{P})が生成したことが示唆された[3.7]。また、熱処理前後でスペクトルに大きな変化は見られなかったが、TiO₂ 結晶が析出した試料ではスペクトルが徐々に高磁場側(図では右側)へシフトし、TiO₂ を添加していない試料のピーク位置に近づいていった。このことから、結晶化の過程でリンは TiO₂結晶中に取り込まれることなく、B₂O₃-rich 相に分配されるようになったと考えられる。











・P₂O₅とAl₂O₃, TiO₂を添加したガラス

次に、Al₂O₃とTiO₂を同時に添加した場合の構造変化について考察する。

図 3.45 に¹¹B MAS-NMR の測定結果を示す。A3T1 は A3T0 の N_4 値と,また A5T1 は A5T0 の N_4 値とほとんど等しい値となった。A3T3 の N_4 値は A3T0 の N_4 値よりも小さな値となって いる。これは、 Q^4_P の生成量が少ないため、Na⁺イオンが優先的に[AlO₄]の電荷保証に使われ たためと考えられる。実際に Al₂O₃のみ添加した試料の¹¹B MAS-NMR を測定してみると、 N_4 値は約 16%と近い値であった。A5T3 の N_4 値は A5T0 の N_4 値よりも小さな値となっている。 これも A3T3 の場合と同様に、 Q^4_P の生成量が少ないためと考えられる。また、熱処理前後で N_4 値に大きな変化は見られなかった。



 A_xT_y : 10Na₂O·40B₂O₃·(47–x–y)SiO₂·3P₂O₅·xAl₂O₃·yTiO₂ (実線: 熱処理前, 破線: 熱処理後)

図 3.46a に²⁹Si MAS-NMR の測定結果を示す。スペクトルより,他の試料と同様にいずれの サンプルにおいても Si は Q^4_{si} として存在することが示唆された。

図 3.46b に ³¹P MAS-NMR の測定結果を示す。 Al_2O_3 と TiO₂を共添加した試料では、ピークの線幅が広いが、これは TiO₂添加に伴う Q^1_P と Al_2O_3 添加に伴う Q^4_P の両方が生成していることによると考えられる。また、本来のピークとスピニングサイドバンド(SSB)が重なっているため、ピーク分離により両ピーク成分を分離定量することは困難であった。

サンプル A3T3, A5T3 において熱処理前後でスペクトルに明らかな変化が認められる。そこで、この変化が有意な変化であるかを確認するために、A0T3 と A3T3, A5T3 の熱処理後のスペクトルを比較すると、 Al_2O_3 添加量の増加に伴いスペクトルが徐々に高磁場側へシフトしていることが分かる。これは Q^4_P (~25 ppm 付近のピーク)の割合が増加していると考えるとつじつまが合う。

図 3.46c に²⁷Al MAS-NMR の測定結果を示す。20 ppm と-100 ppm のピークは SSB である。 スペクトルより,いずれのサンプルにおいても Al は4 配位で存在していることが確認された。



3.2.4 IR 測定結果

図 3.47 に酸処理後の不溶固体 (SiO₂-rich 相) の赤外吸収スペクトルを示す。TiO₂ 添加によ り 650, 750, 980 cm⁻¹に新たなピークが観測された。これらのピークをそれぞれ TiO₆, TiO₄, Si-O-Ti 結合の伸縮振動によるものと帰属した[3.8, 3.9]。このことからチタンはガラス中で Si-O-Ti 結合や P-O-Ti 結合を形成するとともに, Q^{l}_{P} ユニットの電荷を補償していることが示 唆された。

図 3.47 には、TiO₂結晶が析出した試料の酸処理後の不溶固体のスペクトルを合わせて示した。この結果より、結晶化していない場合には観測された上述のピークが消失し、新たに 700 cm⁻¹を中心に幅広いピークが観測された。このピークは TiO₂結晶によるものである[3.10]。 また、650、750、980 cm⁻¹のピークが消失したことから、ほとんどのチタンが TiO₂として結晶化したと考えられる。



図 3.47 P₂O₅, TiO₂を添加した試料を酸処理後,回収した固体(SiO₂リッチ相)の 赤外吸収スペクトル(破線:TiO₂結晶が析出した試料) A0T_v:10Na₂O·40B₂O₃·(47–y)SiO₂·3P₂O₅·0Al₂O₃·yTiO₂

| ピーク位置 | 帰属 | ピーク位置 | 帰属 |
|-----------------------|-------------------------------|------------------------|-----------------|
| 450 cm^{-1} | Si-O-Si/B (bending) | 940 cm^{-1} | Si-OH 伸縮振動 |
| 650 cm^{-1} | Ti-O 伸縮振動 in TiO ₆ | 980 cm^{-1} | Si-O-Ti 伸縮振動 |
| 680 cm^{-1} | Si-O-B (sym.) | 1100 cm^{-1} | Si-O-Si (asym.) |
| 750 cm^{-1} | Ti-O 伸縮振動 in TiO ₄ | 1400 cm^{-1} | B-O 伸縮振動 in BO3 |
| 800 cm^{-1} | Si-O-Si (sym.) | | |

表 3.6 赤外吸収ピークの帰属

図 3.48 に, 試料を熱水(実線)あるいは酸(破線)に浸漬後,回収した不溶固体の赤外吸 収スペクトルを示す。酸処理後のスペクトルは TiO₂のみ添加した試料(図 3.47)と似たスペ クトルであったが,熱水処理後のスペクトルは異なっていた。熱水処理後のスペクトルで最 も強度の強い 1100 cm⁻¹のピークを比べると,A3T3のみ酸処理後のスペクトルと形状が似て いる。この試料には組成分析の結果からアルミニウムと共に SiO₂-rich 相に分配されたリン (Q^4_P - AlPO₄類似構造)が 5%と最も少ない試料であった。つまり,この構造によるピークが この付近にあると考えられる(文献によると 1100-1200 cm⁻¹[3.11])。また,Si-O-Al 結合(1030 cm⁻¹)の有無も影響していると考えられる[3.12]。



図 3.48 P₂O₅, Al₂O₃, TiO₂を添加した試料を熱水あるいは酸処理後, 回収した固体 (SiO₂ リッチ相)の赤外吸収スペクトル (破線:酸処理) A_xT_y: 10Na₂O·40B₂O₃·(47-x-y)SiO₂·3P₂O₅·xAl₂O₃·yTiO₂

3.2.5 組成分析結果

P2O5のみを添加したガラス

表 3.7 に酸処理後の不溶固体(SiO₂リッチ相)と酸に溶出したガラス相(B₂O₃リッチ相)の組成分析結果を示す。この結果を見ると酸処理後にほとんどのリンは B₂O₃リッチ相に存在していることが分かる。つまりリンは単純な 3 成分系ホウケイ酸ガラスでは母体ガラスの組成によらず分相後,選択的に B₂O₃リッチ相に分配されやすい傾向があると言える。

表 3.7 相分離後の各ガラス相の組成 (mol%) (酸処理) 出発組成: xNa-O・(50-x)B-O・(75iO・3P-O・

| $\Pi \neq \pi \Pi \pi \Lambda$ $\Lambda \Pi \pi 20$ (30 $\Lambda J D 203$ $\pi 75102$ 51205 | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------|------------------|---------------------------------|------------------------------------|----------|------------------|----------|--|--|
| | SiO ₂ リ | ッチ相 | | B ₂ O ₃ リ | B ₂ O ₃ リッチ相 | | | | | |
| | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | | |
| x = 5 | 0.0 | - | 100 | 0.0 | 7.9 | 84.7 | 2.1 | 5.3 | | |
| x = 10 | 0.0 | 4.2 | 95.7 | 0.1 | 18.1 | 73.1 | 2.8 | 6.0 | | |
| x = 15 | 0.1 | - | 99.9 | 0.0 | 25.7 | 58.4 | 11.0 | 4.9 | | |

※ x = 5, 15 の SiO₂ リッチ相は XRF, それ以外は ICP による分析値

P₂O₅とAl₂O₃を添加したガラス

表 3.8 に熱水処理後の組成分析結果を示した。また表から,SiO₂リッチ相に分配されたリンの割合を求め,図 3.49 に Al₂O₃の添加量との関係を示した。この結果より Al₂O₃の共添加量が増えると,SiO₂リッチ相に分配されるリンの割合も増え,最大で 92%に達した。また Al₂O₃の量だけでなく Na₂O の量もリンの分配に関係することが示唆された。

出発組成: (10-y)Na₂O · 40B₂O₃ · 47SiO₂ · 3P₂O₅ · yAl₂O₃ (mol%)

| | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | Al ₂ O ₃ | |
|-------|-------------------|----------|------------------|----------|--------------------------------|--|
| y = 2 | 3.89 | - | 90.75 | 1.29 | 4.07 | |
| y = 3 | 3.88 | - | 87.45 | 2.86 | 5.80 | |
| y = 4 | 3.92 | - | 84.35 | 4.01 | 7.72 | |
| y = 5 | 4.65 | - | 81.71 | 4.43 | 9.21 | |
| y = 6 | 5.15 | - | 79.32 | 4.99 | 10.54 | |

表 3.8 相分離後の SiO₂ リッチ相の組成(mol%)

※ 熱水処理。XRF による分析値

y = 4 (Al/(Al+Na) = 0.4)の試料について熱処理条件の検討を行った。その結果を表 3.9 に示す。この結果を見ると、熱処理条件により各相の組成に大きな変化はないことから、Al₂O₃を共添加した場合リンの分配に熱処理条件の影響はほとんどないと言える。



図 3.49 Al/(Al+Na)比と SiO₂ リッチ相に分配されたリンの割合の関係(熱水処理) 出発組成: (10-y)Na₂O・40B₂O₃・47SiO₂・3P₂O₅・yAl₂O₃ (mol%)

表 3.9 相分離後の各ガラス相の組成 (mol%) に及ぼす熱処理の影響 出発組成: 6Na₂O · 40B₂O₃ · 47SiO₂ · 3P₂O₅ · 4Al₂O₃ (mol%)

| | SiO ₂ -ri | ch phas | e | | | B ₂ O ₃ -rich phase | | | | | | |
|-----------|----------------------|----------|------------------|----------|-----------|-------------------------------------------|----------|------------------|----------|-----------|--|--|
| | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | Al_2O_3 | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | Al_2O_3 | | |
| HT550_16h | 3.9 | - | 84.4 | 4.0 | 7.7 | 7.0 | 89.1 | 1.7 | 2.2 | 0.0 | | |
| HT600_16h | 3.6 | - | 84.7 | 4.2 | 7.5 | 6.8 | 89.7 | 1.6 | 1.9 | 0.0 | | |
| HT600_48h | 3.8 | - | 84.6 | 3.9 | 7.6 | 7.3 | 89.0 | 1.4 | 2.3 | 0.0 | | |

※熱水処理。SiO₂リッチ相:XRF, B₂O₃リッチ相:ICP 分析値

・P₂O₅とTiO₂を添加したガラス

表 3.10 に酸処理後の各相の組成分析結果,および分析値から算出した SiO₂-rich 相に分配されたリンの割合を示す。この結果より TiO₂の共添加量が増えると,SiO₂-rich 相に分配されるリンの割合も増え,Al₂O₃の場合と同様に TiO₂ がリンの分配挙動に影響を与えたことが示唆された。SiO₂-rich phase へ分配されたリンの割合を計算すると,最大で約 90%であった。また,熱処理条件を変化させた場合でも(A0T3 で HT660_16h)リンの分配にほとんど影響はなかった。また,同じ量の Al₂O₃ を共添加した場合と比較すると,その値よりも大きな値であり,TiO₂ がリンの分配に影響を与える効果は Al₂O₃ より大きいと言える。これはカチオン場の大きなが関係しているのではないかと考えられる。

| A0Ty(出発組成): 10Na ₂ O·40B ₂ O ₃ ·(47-y)SiO ₂ ·3P ₂ O ₅ ·0Al ₂ O ₃ ·yTiO ₂ | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------------------------------------|----------|------------------|----------|------------------|-------------------|----------|-------------------------------------------------|----------|------------------|--|--|
| | | SiO ₂ -rich phase (XRF) | | | | | | | B ₂ O ₃ -rich phase (ICP) | | | | |
| | | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | TiO ₂ | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | TiO ₂ | | |
| A0T1 | HT600_16h | 0.1 | 4.9 | 91.9 | 1.0 | 2.2 | 19.3 | 72.4 | 3.5 | 4.9 | 0.1 | | |
| A0T3 | HT600_16h | 0.1 | 2.3 | 88.3 | 2.8 | 6.5 | 16.4 | 76.4 | 3.0 | 3.5 | 0.7 | | |
| A0T5 | HT550_16h | 0.1 | 2.4 | 83.0 | 4.1 | 10.4 | 18.5 | 77.4 | 2.5 | 1.3 | 0.3 | | |
| A0T10 | HT500_16h | 0.0 | 0.9 | 73.8 | 5.5 | 19.7 | 18.7 | 72.9 | 5.0 | 0.7 | 2.7 | | |

表 3.10 P_2O_5 と TiO₂を共添加した試料の分相熱処理後の分析組成 (mol%)

表 3.11 に TiO₂(アナターゼ型)が析出したサンプルについて,酸処理後の組成分析結果を示す。この結果より TiO₂が析出していないサンプルよりも SiO₂-rich 相へ分配されたリンの量が明らかに減っており,TiO₂の結晶化でリンの分配が変化することが示唆された。これは,結晶化によって P-Ti 間の結合が切れたためだと考えられる。

| A0T _y (出発組成):10Na ₂ O・40B ₂ O ₃ ・(47-y)SiO ₂ ・3P ₂ O ₅ ・0Al ₂ O ₃ ・yTiO ₂ | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------------------|----------|------------------|----------|------------------|-------------------|----------|------------------|----------|------------------|
| SiO ₂ -rich phase (XRF) | | | | | | | | ich phas | se (ICP) |) | |
| | | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | TiO ₂ | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | TiO ₂ |
| A0T5 | HT600_16h | 0.1 | 3.4 | 82.7 | 3.3 | 10.6 | 16.8 | 76.4 | 2.8 | 3.1 | 0.9 |
| A0T5 | HT600_32h | 0.1 | 3.3 | 84.8 | 0.8 | 11.0 | 17.1 | 72.5 | 5.1 | 5.0 | 0.4 |
| A0T5 | HT550_48h | 0.1 | 1.2 | 86.2 | 0.8 | 11.8 | 17.2 | 72.8 | 4.4 | 5.2 | 0.4 |
| A0T5 | HT500_72h | 0.1 | 2.7 | 85.0 | 0.6 | 11.6 | 18.1 | 73.0 | 3.2 | 5.4 | 0.2 |
| A0T10 | HT550_16h | 0.0 | - | 69.9 | 0.6 | 29.4 | 18.7 | 71.8 | 4.8 | 4.6 | 0.2 |

表 3.11 TiO₂結晶が析出した試料の分析組成(mol%)

図 3.49 に示すように、TiO₂無添加の場合、P はすべて酸に可溶な B_2O_3 リッチ相に分配された。しかし、TiO₂添加により酸に不溶な SiO₂ リッチ相に分配されるようになり、TiO₂添加量の増加にともない、SiO₂ リッチ相に分配される P の割合が高くなっていった。TiO₂添加量が10 mol%では、90%近い P が SiO₂ リッチ相に分配されることが明らかとなった。しかし、熱処理により TiO₂結晶が析出した試料では、P の SiO₂ リッチ相への分配率が大きく低下した。



図 3.49 SiO₂ リッチ相に分配された P の割合の TiO₂ 添加量依存性 A0T_y: 10Na₂O・40B₂O₃・(47–y)SiO₂・3P₂O₅・0Al₂O₃・yTiO₂ (HT500 は 500°C 熱処理試料。白抜きマーカーは TiO₂結晶が析出した試料)

・P₂O₅とAl₂O₃, TiO₂を添加したガラス

上述の通り、Al₂O₃成分が P の SiO₂ リッチ相への分配を促進する効果があることを見出している。そこで、Al₂O₃ と TiO₂ を同時に添加することによる P の分配挙動を調査した。表 3.12には、各試料を熱水あるいは硝酸に浸漬後、回収した固体の組成分析結果を示した。図 3.50は、相分離後の各ガラス相に分配されたリンの割合を示している。

表 3.12 P₂O₅, Al₂O₃, TiO₂を共添加した試料を

熱水あるいは酸に浸漬後,回収した不溶固体の分析組成(mol%)

| | х у | | , , ., | - | - | | | 5) | 2 2 | 5 2 | | 2 | |
|------|---------------------------------|----------|------------------|----------|-----------|------------------|---|-----------------------------------|----------|---------|----------|-----------|------------------|
| | After soaking in hot water (WT) | | | | | | | After soaking in nitric acid (AT) | | | | | |
| | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | Al_2O_3 | TiO ₂ | - | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO_2 | P_2O_5 | Al_2O_3 | TiO ₂ |
| A3T1 | 6.8 | 0.8 | 82.3 | 1.9 | 5.9 | 2.2 | | 0.1 | 0.6 | 95.8 | 1.1 | 0.2 | 2.3 |
| A5T1 | 10.3 | 4.6 | 71.2 | 3.1 | 8.8 | 2.0 | | 0.2 | 1.6 | 95.9 | 0.7 | 0.2 | 1.5 |
| A3T3 | 8.1 | 0.4 | 76.2 | 3.0 | 5.8 | 6.5 | | 0.1 | 0.7 | 87.8 | 3.6 | 0.2 | 7.6 |
| A5T3 | 10.3 | 1.8 | 69.6 | 3.6 | 8.4 | 6.3 | | 0.2 | 0.6 | 86.8 | 3.8 | 0.3 | 8.3 |

| A _x T _y (出発組成 |) : | $10Na_2O$ | $\cdot 40B_2O_3 \cdot (40B_2O_3 \cdot (40$ | 47–x–y)SiO | $_2 \cdot 3P_2O_5$ | •xAl ₂ O ₃ •yTiO |
|-------------------------------------|-----|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|--------------------|----------------------------------------|
|-------------------------------------|-----|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|--------------------|----------------------------------------|

 B_2O_3 リッチ相は酸の他に熱水に可溶なため、試料を熱水に浸漬後、溶液中の P 濃度を ICP 分析により求めることにより、 B_2O_3 リッチ相に分配された P の割合を決定した(図 3.50 で B と表記)。また、Al を含む SiO₂リッチ相は熱水には不溶であるが酸には可能なため、熱水に 不溶であった固体を酸処理し、溶液中の P 濃度から Al と共に SiO₂リッチ相に分配された P の割合を決定した(図 3.50 で Si(Al)と表記)。酸に不溶な固体中に残存するリンの量から、Ti と共に SiO₂リッチ相に分配された P の割合を決定した(図 3.50 で Si(Ti)と表記)。図 3.50a に 示すように、 Al_2O_3 や TiO₂を単独で添加した場合、添加量 x あるいは y の増加にともない、 SiO₂ リッチ相に分配される P の割合、Si(Al)あるいは Si(Ti)が増加していることが分かる。し かし、図 3.50b に示した Al_2O_3 と TiO₂を同時に添加した試料では、リンの分配挙動は異なっ ていた。Ti と共に SiO₂ リッチ相に分配された P の割合、Si(Ti)は TiO₂添加量 y = 1 mol%の A3T1 と A5T1 で共に約 20%、y = 3 mol%の A3T3 と A5T3 で共に約 50%と Al_2O_3 添加量 x によら ず一定の割合であった。しかし、Al と共に SiO₂ リッチ相に分配された P の割合、Si(Al)は TiO₂ 添加量が増加するとその割合は減少している。これより、TiO₂ の方がリンの分配挙動に与え る影響が大きいことが示唆される。



図 3.50 分相後の各ガラス相に分配された P の割合 A_xT_y(出発組成): 10Na₂O・40B₂O₃・(47-x-y)SiO₂・3P₂O₅・xAl₂O₃・yTiO₂ (B: B₂O₃リッチ相, Si(Al): Al を含む SiO₂相, Si(Ti): Ti を含む SiO₂相)

3.3 参考文献

- 3.1) 田中祐輔, 岡山大学, 修士論文 (2009).
- 3.2) Y. H. Yun and P. J. Bray, J. Non-Cryst. Solids, 30 (1978) 45.
- 3.3) L. S. Du and J. F. Stebbins, J. Non-Cryst. Solids, 315 (2003) 239.
- 3.4) S. Wegner, L. van Wüllen and G. Tricot, Solid State Sciences, 12, (2010) 428-439.
- 3.5) S. Elbers, W. Strojek, L. Koudelka and H. Eckert, Solid State Nucl. Magn. Reson. 27 (2005) 65.
- M. Zeyer-Dusterer, L. Montagne, G. Palavit and C. Jager, Solid State Nucl. Magn. Reson. 27 (2005) 50.
- 3.7) B. Tiwari, M. Pandey, V. Sudarsan, S. K. Deb and G. P. Kothiyal, Physica B 404 (2009) 47.
- 3.8) G. M. Krishna, N. Veeraiah, N. Vekatramaiah and R. Venkatessan, J. Alloys and Compounds, 450 (2008) 477.
- 3.9) H. C. Vasconcelos, J. Sol-Gel Technol., 55 (2010) 126.

- 3.10) S.A. Kuharenko et al., J. Superhard Mater., 32-6 (2010) 41.
- 3.11) L. Stoch and M. Sroda, J. Mol. Structure, 511-512 (1999) 77.
- 3.12) T. Aboud and L. Stoch, J. Non-Cryst. Solids, 21 9(1997) 149.

4. 考察

4.1 実験 I:回収固体の組成に対する処理条件の影響評価

図 4.1 に CaO-FeO-SiO₂ 系の相図を示す。図では FeO として示されているが、Fe₂O₃ あるい は Fe₃O₄ と考えた場合も、重量比では大差ない。図中の赤丸で示した点が脱リンスラグの組 成に相当する。図より明らかなように、この組成では CaO-SiO₂ 系カルシウムシリケート結晶 と液相に相分離することが分かる。



図 4.1 CaO-FeO-SiO₂ 茶の相図 [出典: Metall. Trans. B, 17B[4] 805 (1986)]
Ol = fayalite Fe₂SiO₄-larnite Ca₂SiO₄ solid solution; Ra = rankinite Ca₃Si₂O₇;
Wo = wollastonite CaSiO₃; Psw = pseudowollastonite CaSiO₃;
Crs = cristobolite SiO₂; Trd = tridymite SiO₂;
Liq. = liquid phase; E = eutectic point; P = peritectic point.

脱リンスラグに B₂O₃を添加して作製したスラグガラスも含めて,平成 21 年度において作 製したいずれのスラグガラスにおいても,SEM 観察等により分相を示唆する結果は得られな かった。相図からは分相が起きると考えられるため,分相組織のサイズが非常に小さく,走 査型電子顕微鏡の分解能よりも小さくなっていた可能性もある。また,熱処理後のスラグガ ラスがほとんどの組成で塩酸に溶解してしまったのは,分相後の CaO-SiO₂ 相と CaO-Fe₂O₃ 相がいずれも酸に対する溶解度が高いことが原因と考えられる。酸洗前処理によって,CaO 含有量を減少させた脱リンスラグを用いた場合についても,酸に対する溶解度差が小さいた
め、ホウ酸を多量に添加した場合を除いて酸に不溶な固体を回収することができなかったと 考えられる。以上により、酸に不溶な固体の量自体が少ないため、固体中に含まれるリンの 絶対量も少なくなってしまい、結果的にリンの回収率が非常に低い値になったと考えた。

以上の考察より,酸に不溶なシリカ相を得るためには,脱リンスラグに対して SiO₂成分を 添加することが有効であると考えられる。このため,平成 22 年度では,脱リンスラグに SiO₂ を添加,あるいは SiO₂ と B₂O₃を同時に添加することにより,液々相分離によりスラグガラス を分相させることができた。これにより,脱リンスラグに含まれていたリンの最大で 70%を 酸に不溶な固体中に残存させることができた。平成 21 年度では,残存率はわずか 10%であっ たことを考えると,飛躍的な向上であると言える。

さらに,肥料への再利用を考えた場合, P と Al を分離する必要がある。平成 22 年度に行った実験結果では,脱リンスラグと SiO₂の混合比が 60:40 のスラグガラス (s60si40)の場合,酸処理後の P の残存率が 70%であったのに対して, Al の残存率は 20%であり, P と Al の分離傾向が見られた。平成 23 年度では,処理条件を細かく検討することにより, P と Al を分離可能な条件の探索を行った。その結果,以下の処理条件で P と Al の溶液への溶出率に大きな差が認められた。

- ・Pの固体への残存率が高く、Alの液体への溶出率が高い処理条件 s90si10 試料を 1.0 N 塩酸に浸漬: P=40%、Al=90%(溶液への溶出率) s90si10 試料を 5.0 N 塩酸に浸漬: P=50%、Al=100%
- ・Pの液体への溶出率が高く、Alの固体への残存率が高い処理条件 s80si20 試料を 2.5 N 塩酸に浸漬: P=80%、Al=50%
 s60si40 試料を 5.0 N 塩酸に浸漬: P=50%、Al=5%
 s100 を溶融急冷後、950℃で熱処理した試料を 1.0 N 塩酸に浸漬: P=80%、Al=10%
 s100 を溶融急冷後、950℃で熱処理した試料を 5.0 N 塩酸に浸漬: P=100%、Al=50%

溶出率の差は、試料の構成成分の酸への溶解度の相違を反映していると考えられるが、分 相後の各相の組成を明らかにすることができていないため、Al と P の分離であったり、P 単 独での分離回収を目指すために必要な情報が不足しているといわざるを得ない。高分解能な 分析電顕(STEM)を用いた実験を準備していたが、本事業の実施年度内に実験を行うことが できなかった。今後は継続して実験を行い、更なる検討を行う予定である。

4.2 実験Ⅱ:リンの分配挙動に関する共存元素の影響評価

添加物のない場合,組成分析の結果より,リンは選択的にボレートリッチ相へ分配される ことが分かった。³¹P MAS-NMR の結果より,リンは基本的にガラス中で2個の架橋酸素を配 位した Q^2_P 構造([PO_{2/2+2}]⁻)として存在すると考えられる。 Q^2_P 構造は全体として負電荷を帯 びており,電気的中性条件を満たすためには Na⁺イオンによる電荷補償が必要である。Na⁺イ オンはボレートリッチ相へ分配されやすいので,Na⁺イオンの電荷補償が必要な Q^2_P 構造のリ ンもボレートリッチ相へ分配されたと考えられる。

 Al_2O_3 を添加することでリンの分配に変化が見られた。また Al_2O_3 を添加することでシリカ リッチ相へ分配されるリンの割合が増えたが、これはリンの構造の変化から説明することが できる。³¹P MAS NMR の結果から Al_2O_3 の添加により、非架橋酸素や二重結合のない Q^4_P (AIPO₄結晶に類似した構造)となるリンが増えることが示唆された。この Q⁴_P構造のリンに は Na⁺イオンによる電荷補償が必要ないため、どちらの相に分配されても良いように考えら れる。しかし、アルミニウムに注目してみるとアルミニウムは分相後、選択的にシリカリッ チ相へ分配されていた。アルミニウムはガラス中で[AIO_{4/2}]⁻ 四面体としてガラス網目の形成 に参加しており、全体として負電荷を帯びているため Na⁺イオンによる電荷補償が必要であ る。したがって、アルミニウムは選択的にボレートリッチ相に分配されてもよいように思え るが、実際にはシリカリッチ相へ分配されている。このことは説明しきれない部分はあるが、 Al³⁺と Si⁴⁺のイオン半径が近いことや、AI-O 結合と Si-O 結合の共有結合性が近いことを考慮 すると、AIO₄四面体は SiO₄四面体と同型置換しやすい傾向の方が強いのではないかと考えら れる。つまり、Q⁴_P (AIPO₄結晶に類似した構造)のリンもアルミニウムと同様に SiO₄四面体 と同型置換しやすい傾向が強いために、選択的にシリカリッチ相へ分配されたのではないか と考えられる。

TiO₂を添加することでリンの分配に変化が見られた。³¹P MAS NMR の結果から TiO₂の添加 により、Q¹P($[PO_{1/2+3}]^{2-}$)または Q⁰P($[PO_4]^{3-}$)となるリンが増えることが示唆された。これ らの構造も負電荷を帯びている。組成分析の結果からシリカリッチ相には Na⁺イオンはほと んど存在しないため、これらの PO₄ ユニットは Ti⁴⁺に電荷補償されていると考えられる。ま たチタンに注目すると、チタンも選択的にシリカリッチ相に分配される傾向が強いことから、 リンはチタンと共にシリカリッチ相に分配されるようになったと考えられる。

 Al_2O_3 と TiO₂をそれぞれ単独で添加した場合との共通点として、リンの分配挙動は結合(配位) する元素の分配挙動に影響を受けるということが挙げられる。このようなリン周りの構造の変化は Duffy ら[4.1]によって提案された microscopic optical basicity, λ で説明できる。

λはガラス構造中から適当に切り出した構造単位に含まれる個々の酸化物イオンの電子供 与性(ルイス塩基度)を見積もることができる。 P^{5+} イオンと(I)Na⁺イオン, (24) 配位の Al³⁺ イオン, (34) 配位の Ti⁴⁺イオン, (46) 配位の Ti⁴⁺イオンによって架橋(非架橋) されている酸 化物イオンのλ値は,それぞれ以下のようになる。

(1)P-O-Na: 0.70, (2)P-O-Al(4): 0.47, (3)P-O-Ti(4): 0.42, (4)P-O-Ti(6): 0.49

今回作製したガラス全体の塩基度Λを計算したところ約 0.48 前後であった。このガラス全体の塩基度に近い構造ユニットが生成しやすいと考えると、P-O-Na といった結合よりも、 P-O-Al や P-O-Ti 結合の方が生成しやすいと考えられる。

4.3 参考文献

4.1) J.A. Duffy and M.D. Ingram, J. Non-Cryst. Solids, 21 (1976) 373.

73

5. 結論

5.1 実験 I:リンの選択的回収を可能とする処理条件

脱リンスラグに B₂O₃や SiO₂ を添加しスラグガラスを作製し,分相によりリンを特定のガラ ス相に選択的に取り込ませ,異なるガラス相の溶液に対する溶解度差を利用して,リンを固 体中あるいは溶液中に溶出させ,分離回収することを試みた。添加する B₂O₃や SiO₂の量や熱 処理,溶液処理における様々な条件を変化させることにより,リンを他の元素と分離回収す ることのできる条件の探索を行った。

脱リンスラグに B₂O₃ や SiO₂ を添加することでスラグガラスを分相させることができた。しか し,SiO₂ と B₂O₃ を共添加した場合も含め,B₂O₃ を添加したスラグガラスからは酸に不溶な固体 を回収することができなかった。SiO₂ 単独添加により酸に不溶な固体を回収することが可能であ り,SiO₂ 添加量や酸濃度により分相に伴うリンの分配挙動が変化することを見出した。リンを他 の元素と分離し、単独で回収することはできなかったが、肥料として再利用するために求められ る要件、すなわち植物の生育阻害元素であるアルミニウムとリンを分離するための条件を見出す ことができた。

リンとアルミニウムを完全に分離し、なおかつリンの回収率を向上させ、最終的にはリンを単 独で回収することが望まれるが、そのためには相分離後の各相の化学組成を明らかにすることが 必要と考える。元素分析が可能な透過型電子顕微鏡の利用を準備していたが、本事業の実施期間 内に実験を行うことができなかった。今後は、本事業に関する実験を継続しながら、リンの回収 プロセスの実用化に向けた研究に取り組んでいく予定である。

5.2 実験 I: リンの分配挙動に関する共存元素の影響評価

 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ ガラスを作製し、分相にともなうリンの分配挙動について調査した。 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ ガラスに P_2O_5 だけを添加した場合、リンはすべてボレートリッチ相に分配 された。これはリンがガラス中で Na^+ イオンの電荷補償を必要とする、 Q^2 構造 $[PO_{2/2+2}]$ 中に 存在するためであり、 Na^+ イオンとともにボレートリッチ相に分配されるためと考えた。

Al₂O₃ 添加により、リンはシリカリッチ相にも分配されることが明らかとなった。さらに、 Al₂O₃ 添加量の増加と Na₂O 量の減少により、シリカリッチ相に分配されるリンの割合を高め ることが可能であり、最大で 90%を超えるリンをシリカリッチ相に取り込むことができた。

TiO₂もAl₂O₃と同様に,リンのシリカリッチ相への分配を促進する効果を有することを見出し, 最大で 90%のリンを SiO₂リッチ相へ分配することができた。リンのシリカリッチ相への分配促進 の効果は,TiO₂の方がAl₂O₃よりも高いことを明らかにした。

本事業では、脱リンスラグに TiO₂ を添加してリンの回収実験を行うまでには至らなかったが、 TiO₂の添加効果については是非検討したいと考えている。また、Al と P の分離に効果的な添加成 分についても見出すことができなかった。これについても継続して探索したいと考えている。

6. 研究発表

6.1 論文発表

- 難波徳郎,崎田真一,紅野安彦,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, Phousphorus Letter, Vol.70, pp.27-34, 2011. 【8.1 参考資料 1】
- 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). 【8.1 参 考資料 2】
- 3) T. Nanba, "Characterization of Glasses Based on Basicity", J. Ceram. Soc. Japan, 119(10), 720-725, 2011. 【8.1 参考資料 3】
- 4) 難波徳郎,崎田真一,紅野安彦,"ガラスの相分離を利用した有用元素の回収",セラミックス,47(2),105-109,2012.
 【8.1 参考資料 4】
- Y. Ohtsuki, S. Sakida, Y. Benino and T. Nanba, "Effect of TiO₂ addition on the distribution of phosphorus associated with phase separation of borosilicate glasses", Ceramic Transactions, 印 刷中. 【8.1 参考資料 5】

6.2 学会発表

- 崎田,紅野,難波,"相分離を利用した無機系廃棄物のケミカルリサイクル",2009 年度 セラミックス総合研究会,2009 年 10 月,熱海. 【8.2 参考資料 1】
- 大月,崎田,紅野,難波,"ホウケイ酸塩系ガラスの分相におけるリンの分配挙動",日本セラミックス協会中国四国支部・ヤングセラミストミーティング in 中四国,2009年12月,香川.【8.2 参考資料2】
- 3) 村田,崎田,紅野,難波,"鉄鋼スラグからのリンのリサイクル",日本セラミックス協会中国四国支部・ヤングセラミストミーティング in 中四国,2009 年 12 月,香川.【8.2 参考資料 3】
- 4) 福永,崎田,紅野,難波, "廃棄物の再資源化処理プロセスの開発",日本セラミックス 協会・セラミックス基礎科学討論会,2010年1月,沖縄.【8.2 参考資料4】
- 5) Y. Ohtsuki, S. Sakida, Y. Benino, T. Nanba, Phase separation of borosilicate glass containing phosphorus, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), Osaka, 2010 年 11 月 【8.2 参考資料 5】
- 6) 大野愛美,崎田真一,紅野安彦,難波徳郎, CaO-B₂O₃-SiO₂系ガラスの分相に伴う添加成分の分配,日本セラミックス協会中国四国支部・ヤングセラミストミーティング in 中四国,2010年11月,松山. 【8.2 参考資料 6】
- 7) 大村昂平,崎田真一,紅野安彦,難波徳郎,ステンレス成分が廃棄物からのSiO2回収に与える影響の評価,日本セラミックス協会中国四国支部・ヤングセラミストミーティング in中四国,2010年11月,松山.【8.2 参考資料7】
- 8) 河西宏樹,崎田真一,紅野安彦,難波徳郎,鉄鋼スラグからのリンの回収プロセスの開発, 日本セラミックス協会・ガラスおよびフォトニクス材料討論会,2010年12月,東京.【8.2 参考資料 8】
- 9) 大月裕貴,崎田真一,紅野安彦,難波徳郎,ホウケイ酸塩ガラスの分相における添加した

リンの分配挙動,日本セラミックス協会・セラミックス基礎科学討論会,2011年1月, 岡山. 【8.2 参考資料 9】

- 10) 大野愛美,崎田真一,紅野安彦,難波徳郎, Na₂O-CaO-B₂O₃-SiO₂ 系ガラスの分相に伴う遷 移金属元素の分配,日本セラミックス協会・年会,2011年3月,浜松.【8.2 参考資料 10】
- 11) Y. Ohtsuki, S. Sakida, Y. Benino, T. Nanba, "Phase separation of borosilicate glass containing phosphorus", Pacrim9, 2011 年 7 月, Queensland, Australia. 【8.2 参考資料 11】
- 12) 大村昂平,崎田真一,紅野安彦,難波徳郎,"ガラスの相分離現象を利用した無機系廃棄物のケミカルリサイクル",日本セラミックス協会秋季シンポジウム,2011年9月,北海道.
 【8.2 参考資料 12】
- 13) 招待講演:難波徳郎,崎田真一,紅野安彦,"ガラスの特性を利用した無機系廃棄物のケミカルリサイクル",日本セラミックス協会秋季シンポジウム,2011年9月,北海道.【8.2 参考資料 13】
- Y. Ohtsuki, S. Sakida, Y. Benino, T. Nanba, "Effect of TiO₂ on the Distribution of Phosphorus due to Phase Separation of Borosilicate Glass", The 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, 2011 年 11 月, Okayama. 【8.2 参考資料 14】
- 15) H. Kawanishi, S. Sakida, Y. Benino, T. Nanba, "Phosphorus Recovery Process from Iron- and Steel-Making Slag", The 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, 2011 年 11 月, Okayama. 【8.2 参考資料 15】
- 16) M. Ohno, S. Sakida, Y. Benino, T. Nanba, "Distribution of Transition Metal Ions Associated with Phase Separation in Na₂O-CaO-B₂O₃-SiO₂ Glass System", The 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, 2011 年 11 月, Okayama. 【8.2 参考資料 16】
- 17) 大月裕貴,崎田真一,紅野安彦,難波徳郎,"ホウケイ酸塩ガラスの相分離におけるリンの 分配挙動に及ぼす添加成分の影響",日本セラミックス協会基礎科学討論会,2012年1月, 東京. 【8.2 参考資料 17】
- 18) 河西宏樹,崎田真一,紅野安彦,難波徳郎,"鉄鋼スラグからのリンの回収プロセスの開発",日本セラミックス協会基礎科学討論会,2012年1月,東京. 【8.2 参考資料 18】
- 19) 受賞講演:難波徳郎,"塩基度を指針とするガラスのキャラクタリゼーション",日本セラ ミックス協会年会,2012年3月,京都.【8.2 参考資料 19】

6.3 その他

該当なし。

7. 知的所有権の取得状況

特許、実用新案登録等、いずれも該当なし。

8. 参考資料

8.1 論文発表

【8.1 参考資料 1】

《解説 III》

PHOSPHORUS LETTER No.70 (1st, Feb, 2011) 27-34

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 NANBA¹⁾, Shinichi SAKIDA²⁾, Yasuhiko BENINO¹⁾

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, SiO₂, CaO, Al₂O₃ 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。SiO₂, CaO, Al₂O₃ 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(B₂O₃)とケイ 酸(SiO₂)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 SiO2 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。

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 B₂O₃を添加し,1500°C で 30 分間溶融 した後,急冷することにより B₂O₃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 B₂O₃以外の成分の相対的な 割合であることに注意いただきたい。 高炉水砕スラグに B₂O₃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。



図1 処理プロセスの概略

酸洗前処理を施した高炉水砕スラグに B₂O₃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,SiO₂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。B₂O₃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 B₂O₃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,B₂O₃ 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変化していることが 示唆された。



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 B₂O₃の重量比)

(a) s : b = 9 : 1



(b) s : b = 7 : 3



図3 高炉水砕スラグに B₂O₃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 B₂O₃の 重量比)

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。





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

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SiO2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。



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 B₂O₃の重量比)





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B₂O₃ の重量比)



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

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 SiO₂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P₂O₅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ない新しいリン供 給体制の確立, グローバルな環境保全に貢献する ことなどが期待される。リンの回収方法としてガ 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 10Na₂O・ 40B₂O₃・50SiO₂ (mol%)とし、SiO₂ 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 ₂ O | 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 |

SEM 観察の結果, P₂O₅ や Al₂O₃ 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 AlPO₄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。

表2 相分離後のガラス組成 (mol%)

| $(a) \checkmark (a) \land (a) $ | (a) | シリ | カ相 | (mol%) |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|----|----|--------|
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|----|----|--------|

| No. | Na ₂ O | 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 ₂ O | 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 |

図9に³¹P 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、 $\delta \approx -14$ ppm にピーク が見られるが、この位置に現れるピークは PO₄ ユニットからなる一次元鎖中の Q²_P構造 (Qⁿ_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 Q²_P構造, 4 配位ホウ素が隣接す る Q³_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、PO₄ 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 No.5 では、熱処理により ピーク位置が $\delta \approx -24$ 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。 $\delta \approx -29$ ppm のピークは AlPO₄ 結晶中の Q⁴_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 Na₂O 量にも依存 していると言える⁸⁾。



図 9 各試料の³¹P MAS NMR スペクトル (細線:熱処理後)

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。²⁷AI 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 AlO₄構造 (Q⁴_{Al})や BO₄構造(Q⁴_B)は,非架橋酸素を含む PO₄ 構造(Q²_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 Q² 構造として主に存在する ためと考えられる。Q⁴AI構造についても Q²P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、AlO₄ 構造は BO4構造ではなく SiO4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、AI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、AI/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 AI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 PO₄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、P2O5やAl2O3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、TiO₂はSiO₂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 B₂O₃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).
- T. Nanba, S. Mikami, T. Imaoka, S. Sakida, Y. Miura, J. Ceram. Soc. Japan, 116(2), 220 (2008).

- T. Nanba, Y. Kuroda, S. Sakida, Y. Benino, J. Ceram. Soc. Japan, 117(11), 1195 (2009).
- 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).
- M. Zeyer-Dusterer, L. Montagne, G. Palavit, C. Jager, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 27, 50 (2005).
- D. Müller, E. Jahn, G. Ladwlg, *Chem. Phys. Lett.*, 109, 332 (1984).
- G.D. Cody, B. Mysen, G. Saghi-Szabo, J.A. Tossell, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 2395 (2001).

【8.1 参考資料 2】

ICC3: Symposium8:Glass-Science&TechnologyandPhotonicApplications IOP Publishing IOP Conf.Series:Materials Science and Engineering 18 (2011) 112022doi:10.1088/1757-899X/18/11/112022

Phase separation of borosilicate glass containing phosphorus

Y. Ohtsuki¹, S. Sakida², Y. Benino¹ and T. Nanba¹

¹Graduate School of Environmental Science, Okayama University, Japan ²Environmental Management Center, Okayama University, Japan

benino@cc.okayama-u.ac.jp

Abstract Sodium borosilicate glasses containing P_2O_5 and Al_2O_3 were prepared, and the behavior of phosphorus associated with the phase separation and the effect of Al_2O_3 addition have been investigated. After the heat treatment, phase separation by spinodal decomposition was observed in the all samples. In the Al_2O_3 -free glasses, phosphorus was preferentially distributed into B_2O_3 -rich glass phase after the phase separation. With increasing Al_2O_3 content, the amount of phosphorus distributed into SiO_2 -rich glass phase increased. According to ³¹P MAS NMR measurements, in the Al_2O_3 -containing glasses, Q^4 units free from terminal oxygen atoms were formed. It was suggested that the distribution of phosphorus depend on the PO_4 units.

1. Introduction

Phosphorus is a vital nutrient for all living organisms, and it is therefore indispensable particularly in the fertilizer manufacturing. Recently producing countries of phosphate resource such as China and USA tend to limit their exports, and hence phosphorus resources must be secured also in Japan.

Iron- and steel-making slags consist of chemical components, such as SiO_2 , CaO and Al_2O_3 , which are also included in widely-used commercial glasses. We focused on these components and came up with the idea that phase separation of glass, which has been used for the production of porous glasses in glass industry, could be applied to the recovery of phosphorus from iron- and steel-making slags. However, little is known concerning the distribution of phosphorus after phase separation. Then, in this study, behavior of phosphorus associated with phase separation and the effect of Al_2O_3 addition have been investigated in the ternary $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ system.

The composition of base glass, $10Na_2O \cdot 40B_2O_3 \cdot 50SiO_2$ (mol%), was chosen because the glass was soluble in hot water [1]. Chemical composition was determined with inductively-coupled plasma (ICP) emission spectroscopy. Glass structure was examined with using ¹¹B, ²⁷Al, ²⁹Si and ³¹P MAS-NMR spectroscopies. Microstructure after phase separation was observed with scanning electron microscope (SEM). From these analyses, changes in glass structure caused by phase separation were studied, from which the distribution of phosphorus was discussed.

2. Experimental

The glasses with compositions given in Table 1 were prepared by a conventional melt-quenching method. The raw materials of reagent grade Na₃PO₄ · 12H₂O, NH₄H₂PO₄, Na₂CO₃, B₂O₃, SiO₂ and Al₂O₃ were mixed thoroughly and heated at 600 °C for 30 min to remove H₂O, CO₂ and NH₃. Then, the mixture was melted in a Pt crucible at 1400 °C for 1 h. The melts were poured onto an iron plate and quenched by being pressed with another iron plate to form glass plates. Differential thermal analyses (DTA) were carried out with a heating rate of 10 K/min in order to determine glass transition and crystallization temperatures, T_g and T_x .

Heat treatments for phase separation were performed at 600 °C, which was the immiscible temperature of the corresponding glasses. After the heat treatment, the glasses were immersed in hot water or nitric acid of 1.0 N for 24 h at 90 °C, and the insoluble residues were recovered with vacuum filtration. After being rinsed in water and dried in an oven, silica-rich glasses were obtained.

X-ray diffraction (XRD) measurement was carried out to confirm the crystallization. Chemical compositions of the specimens, such as the glasses before phase separation, the solutions and insoluble residues after immersed in hot water or nitric acid were determined by ICP emission spectroscopy.

Transmittance change was evaluated at a wavelength range of 250 - 750 nm. Phase separation was confirmed by SEM observation, where the specimens were etched in 5% HF solution for 30 s. Local structures around Si, B, P and Al atoms were investigated with ²⁹Si, ¹¹B, ³¹P and ²⁷Al MAS-NMR measurements, respectively. For the ²⁹Si and ³¹P MAS-NMR measurements, 0.1 mol% of Fe₂O₃ was added to the glass batches in order to shorten the relaxation time. NMR measurements were carried out at 7.05 T on a Varian Unity Inova 300 spectrometer, and the respective conditions of ²⁹Si, ¹¹B, ³¹P and ²⁷Al NMR measurements were as follows: frequency = 59.6 MHz, 96.2 MHz, 121.4 MHz and 78.2 MHz, sample spinning speed = 5.0 kHz (all), pulse duration = 4.0 us, 0.6 us, 4.0 us and 0.6 us. repetition time = 1.0 s (all), chemical shift standard = poly dimethyl siloxane (PDMS), BPO₄, NH₄H₂PO₄ and aq.AlCl₃.

3. Results

3.1 Changes due to heat-treatment

Figure 1 shows the SEM photographs of the surfaces of the heat-treated samples. Regardless of P_2O_5 or Al₂O₃, typical morphologies due to spinodal decomposition are commonly confirmed. In the DTA curves of the glasses No. 4 and 5, an exothermic peak due to crystallization was commonly observed below 600 °C (See T_x in Table 1). As shown in Figure 2, AlPO₄ crystal is precipitated in these glasses after heat treatment.

Table 1. Nominal and analytical compositions (mol%), T_g and T_x (°C) of the samples.

| No. | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | Al ₂ O ₃ | T_g | T_x |
|-----|-------------------|-----------|------------------|----------|--------------------------------|-------|-------|
| 1 | 10 (8.2) | 40 (36.9) | 50 (54.9) | - | - | 469 | - |
| 2 | 10 (8.8) | 40 (37.8) | 47 (50.6) | 3 (2.8) | - | 450 | - |
| 3 | 8 (7.1) | 40 (36.9) | 47 (50.9) | 3 (2.9) | 2 (2.3) | 444 | - |
| 4 | 7 (5.9) | 40 (36.7) | 47 (51.0) | 3 (3.0) | 3 (3.4) | 433 | 533 |
| 5 | 6 (4.8) | 40 (36.0) | 47 (51.7) | 3 (3.0) | 4 (4.5) | 423 | 535 |

(): analytical composition







Figure 1. SEM photographs of the surfaces of the glasses heated at 600 °C for 16 h. (a) glass No. 1 (b) glass No. 3



Figure 2. XRD pattern of glass No. 5 heated at 600°C for 16 h.



Figure 3. ³¹P MAS NMR spectra of glasses before and after the Figure 4. ³¹P MAS NMR spectra heat-treatment. (a) glass No. 2 (b) glass No. 5 * : spinning side band

of as-prepared glasses

3.2 MAS NMR analysis

Figure 3 shows ³¹P MAS NMR spectra before and after the heat-treatment. For the glass No.2, a peak at $\delta \approx -14$ ppm is observed, which is assigned to pure Q_P^2 unit, Q_P^2 unit connected to one four-coordinated boron or Q_P^3 unit connected to four-coordinated boron [2, 3], where *n* in Q_X^n means the number bridging oxygen (BO) connected to the X atoms. Comparing the spectra for before and after the heat-treatment in Figure 3 (a), no change is observed on the environment of PO₄ network. However, in the glass No. 5, a significant change is observed, that is, a peak at $\delta \approx -24$ ppm in the as-prepared glass shifts to $\delta \approx -29$ ppm after the heat-treatment. The sharp peak at -29 ppm is assigned to Q_P^4 in AlPO₄ crystal [4]. The relative fractions of P in AlPO₄ crystal to total phosphorus were not determined. Comparing as-prepared glasses (Figure 4), the peak shifts to a higher magnetic field side with increasing Al/Na ratio.

Figure 5 shows ²⁷Al MAS NMR spectra of the glass No. 5 before and after the heat-treatment, which shows that Al atoms are mainly present as AlO_4 unit in glasses. The peak at -39 ppm after the heat-treatment is also assigned to Q_{Al}^4 in AlPO₄ crystal [4], indicating the precipitation of AlPO₄ crystal. According to a rough estimation by the peak area, the relative fractions of the glassy and crystalline Al species are 0.34 and 0.66, respectively.

3.3 ICP analysis

Table 2 shows the chemical compositions of the glass phases after phase separation obtained from ICP analysis. These compositions were estimated as follows; B_2O_3 -rich phase is soluble in hot water, and hence the composition of B_2O_3 -rich phase is determined from the concentration of the elements in the solution after hot-water treatment. SiO₂-rich phase is insoluble in hot water but soluble in HF solution, and hence the insoluble solids after hot-water treatment were dissolved by HF solution, from which the composition of SiO₂-rich phase was determined.



As shown in Table 2, phosphorus in the Al_2O_3 -free glass No. 2 is preferentially distributed into B_2O_3 -rich glass phase after the phase separation. On the other hand, in the Al_2O_3 -containing glasses No. 3 and No. 5, phosphorus is distributed also into

Figure 5. ²⁷Al MAS NMR spectra of glasses before and after the heat-treatment.

 SiO_2 -rich glass phase. In addition, the amount of phosphorus distributed into SiO_2 -rich glass phase increases with increasing Al/Na ratio. Moreover, aluminum is preferentially distributed into SiO_2 -rich glass phase.

However, in the case of acid treatment, phosphorus and aluminum were completely eluted in all samples, suggesting that P and Al species both in glassy and AlPO₄ crystalline phases were insoluble to hot water but soluble to acid.

| (a) SiO ₂ -rich phase (mol%) | | | | | | (b) B_2 | O ₃ -rich | phase (| (mol%) | | | |
|-----------------------------------------|-------------------|----------|------------------|----------|-----------|-----------|----------------------|-------------------|----------|------------------|----------|-----------|
| No. | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | Al_2O_3 | | No. | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | Al_2O_3 |
| 2 | 0.0 | 4.2 | 95.7 | 0.1 | - | | 2 | 18.1 | 73.1 | 2.8 | 6.0 | - |
| 3 | 2.1 | 0.4 | 93.1 | 1.1 | 3.3 | | 3 | 10.6 | 81.7 | 2.3 | 5.3 | 0.0 |
| 5 | 2.6 | 0.6 | 87.9 | 3.5 | 5.5 | | 5 | 7.0 | 89.1 | 1.7 | 2.2 | 0.0 |

Table 2. Analytical composition of the glass phases after phase separation

4. Discussion

From the results of ICP analysis, it was suggested that phosphorus was preferentially distributed to B_2O_3 -rich glass phase after phase separation, and with increasing Al_2O_3 content, however, the amount of phosphorus distributed into SiO₂-rich glass phase increased. According to ³¹P MAS NMR measurements, the peak shifted to a higher magnetic field side with increasing Al_2O_3 content, which

meant that Q_P^4 units free from terminal oxygen atoms increased. It was therefore suggested that the distribution of phosphorus depended on the states of PO₄ units. Furthermore, Q_P^4 units increased with increasing Al/Na ratio, i.e. the amount of Q_P^4 units formed related to not only Al content but also Na content [5].

As shown in Table 2, aluminum were not confirmed in B_2O_3 -rich glass phase. Aluminum existed in AlO₄ unit, so it was considered that SiO₄ unit was replaced by AlO₄ unit [6], and Na⁺ ion in SiO₂-rich glass phase compensate the negative charge of AlO₄ unit not-neighboring to PO₄ unit.

5. Conclusion

Sodium borosilicate glasses containing P_2O_5 and Al_2O_3 were prepared by a conventional melt-quenching method, and behavior of phosphorus associated with the phase separation and the effect of Al_2O_3 addition have been investigated. After the heat treatment, phase separation by spinodal decomposition was confirmed by SEM observation, and precipitation of $AlPO_4$ crystal was also found in Al_2O_3 -containing samples. ³¹P MAS NMR spectra suggested that P atoms were essentially present in Q^2_P or Q^3_P species, and Q^4_P species formed by addition of Al_2O_3 . From ICP analysis, in Al_2O_3 -free glasses, phosphorus was preferentially distributed into B_2O_3 -rich glass phase after the phase separation. On the other hand, with increasing Al_2O_3 content, the amount of phosphorus distributed into SiO_2 -rich glass phase increased. It was suggested that the distribution of phosphorus depended on the existing state of PO_4 units.

References

- [1] Hammel J J and Allersma N L 1974 U.S. Patents 3 843 341
- [2] Elbers S Strojek W Koudelka L and Eckert H 2005 Solid State Nucl. Magn. Reson. 27 65
- [3] Zeyer-Dusterer M Montagne L Palavit G and Jager C 2005 Solid State Nucl. Magn. Reson. 27 50
- [4] Müller D Jahn E and Ladwlg G 1984 *Chem. Phys. Lett.* **109** 332
- [5] Cody G D Mysen B Saghi-Szabo G and Tossell J A 2001 Geochim. Cosmochim. Acta 65 2395
- [6] Du W -F Kuraoka K Akai T and Yazawa T 2000 J. Mater. Sci. 35 4865

Journal of the Ceramic Society of Japan 119 [10] 720-725 2011 Special Article The 65th CerSJ Awards for Academic Achievement in Ceramic Science and Technology: Review

Characterization of glasses based on basicity

Tokuro NANBA

Graduate School of Environmental Science, Okayama University,

3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku, Okayama 700-8530

Basicity is defined as an electron donating ability of a material, and hence, an oxide material containing oxide ions with high electron density is regarded to be in high basicity. It has been demonstrated that basicity can be evaluated by binding energy of core level electrons, which is measured by X-ray photoelectron spectroscopy. Based on the experimental results obtained from a large number of oxide glasses, correlations among basicity, O1s binding energy, structure and properties of glasses have been investigated. In the present paper, some of the research outcomes are introduced.

Key-words : Glass, Characterization, Structure, Properties, Material design, Basicity

[Received July 20, 2011; Accepted August 24, 2011]

1. Introduction

It has been understood that glass is a salt, which is formed by an acid-base reaction, where SiO₂ and B₂O₃ are the examples of acids, and Na₂O and CaO are classified as bases. According to an acid-base concept proposed by Lewis,1) acid is defined as acceptor of electrons, and base is as electron donor. Under the definition, basicity is interpreted as a measure of electron donating ability. In oxide glasses, electrons donated are excess electrons possessed by oxide ions. The excess electrons are present in outer shell levels at valence band, and hence glasses containing much oxide ions with high electron density are regarded as those in high basicity. Electron density of outer shell levels is related to various properties of materials, such as chemical reactivity and stability, optical absorption and emission, electronic and magnetic functions, and so on. Besides properties, structure of materials is also dominated by basicity.²⁾ Therefore, basicity is a predominant factor for both properties and structure of glasses, and it may cover exhaustively the relation among composition, structure and properties.

Basicity can be determined by various experiments, that is, measuring activity of oxide ions, optical absorption, and electron spin resonance spectra. An optical basicity concept proposed by Duffy and Ingram³) is based on the optical absorption of probe ions such as TI⁺, Pb²⁺, and Bi³⁺ with an *ns*² electron configuration. The absorption peaks of ¹S₀ \rightarrow ³P₁ transition are observed at ultra-violet region, and the peak position is sensitive to the glass composition. The peak shift is responsible for the

change in electron density of outer shell levels of probe ions, which is attributable to the change in number of electrons donated from the matrix glass, that is, the change in basicity of the matrix glass. In TeO₂ and Bi₂O₃ glasses, however, the absorption edge is present near visible light region, and hence the absorption peak of Pb²⁺ ions, for example, will be hidden in the absorption of these glasses. Thus, optical basicity is applicable to the most of conventional glasses which are transparent to UV light.

Change in the electronic states of outer shell levels, that is, change in the chemical bonding character, leads to a change in electrostatic potential inside the outer shell, resulting in the change in energy of core orbital electrons. Energy of electrons in core orbitals as well as outer shell levels is determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It is therefore expected that XPS is used as an experimental method to evaluate basicity of a material. Then, the author's research group has measured XPS spectra for various glasses and examined the applicability of binding energy of O1s core orbital as a measure of basicity. In the present paper, the achievements in a series of investigations on basicity are introduced, where structure and properties of glasses are characterized on the basis of basicity.

2. Evaluation of basicity by XPS measurement

In theory, energy of core level electrons is measurable with XPS, and in practical, however, the measurement is quite difficult, because most of glasses are insulator and charge-up problem is unavoidable. The author's research group has revealed that metal-mesh screen was effective to remove inhomogeneous charge distribution of glass surface.⁴⁾ By using a Ni-mesh screen, high resolution measurement has become possible; in the case of SiO₂ glass, peak width of O1s signal is broad (3.8 eV) without using any charge control, and it becomes quite sharp (1.4 eV) by combination of the Ni-mesh screen and an irradiation of low energy electron flux.

Then, XPS measurements have been carried out for various glass systems, such as B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , GeO₂, TeO₂ and Bi_2O_3 .⁵⁾ The results of alkali binary glasses are shown in **Fig. 1**, where O1s binding energy, $E_B(O1s)$ is plotted against optical basicity, $\Lambda(\chi)$ which is calculated from the following equation.³⁾

$$\begin{cases} \Lambda(\chi) = 1 - \sum_{i} \frac{z_{i} r_{i}}{2} \left(1 - \frac{1}{\gamma_{i}} \right) \\ \gamma_{i} = 1.36 (\chi_{i} - 0.26) \end{cases}$$
(1)

where z_i is the oxidation number of the cation *i*, and r_i is the ionic ratio with respect to the total number of oxides. γ_i is the basicity moderating parameter and is empirically given by using the Pauling electronegativity χ_i . Equation (1) is derived empirically based the optical on basicity measurements for various multi component glasses. It is quite convenient because basicity $\Lambda(\chi)$ is calculated directly from the glass composition.



Fig. 1. Correlation between experimentally obtained O1s binding energy, $E_{\rm B}({\rm O1s})$ and the optical basicity numerically-estimated from electronegativity, $\Lambda(\chi)$.⁵⁾

As shown in Fig. 1, a linear correlation is confirmed between $E_B(O1s)$ and $\Lambda(\chi)$ in the typical glass systems of B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 and GeO_2 , where $E_B(O1s)$ decreases with increasing $\Lambda(\chi)$. The same correlation is seen in TeO₂ system, and $E_B(O1s)$ is, however, lower than that of P_2O_5 and B_2O_3 systems at similar $\Lambda(\chi)$. In the case of Bi₂O₃ system, different trend is confirmed, that is, E_B(O1s) increases with increasing $\Lambda(\chi)$. The unique trends found in TeO₂ and Bi₂O₃ systems are probably due to the vacant d orbitals of Te and Bi ions. In the case of TeO₂ glasses, electrons are delocalized by O \rightarrow Te back-donation through Te5d–O2p π orbital,⁶⁾ and it is hence expected that wave functions of neighboring oxide ions overlap largely, resulting in higher electron density of O2p orbitals.

The correlations of $E_B(O1s)$ and the other expressions of basicity were also examined.⁵⁾ However, expression applicable to all the glass systems was not found. Then, a novel expression for the O1s chemical shift was proposed.⁵⁾ As shown in **Fig. 2**, O1s chemical shifts of TeO₂ and Bi₂O₃ systems are in a linear correlation with other glass systems of B₂O₃, SiO₂, P₂O₅ and GeO₂.



Fig. 2. Correlation between experimentally obtained O1s binding energy, $E_{\rm B}(O1s)$ and the numerically estimated chemical shift parameter, *CSP*.⁵⁾

3. Relation between basicity and glass structure 3.1 Glass structure and XPS chemical shift Before the establishment of surface charge control method, it was also difficult to determine absolute value of binding energy in XPS measurements. In the case of silicate glass, for example, O1s binding energy has been corrected as reference to Si2p signal, assuming that Si2p binding energy was constant and insensitive to glass composition.⁷⁾ After the establishment of binding energy correction method, it was revealed that Si2p peak also shifted chemically as well as O1s peak.⁸⁾ As shown in Fig. 3, it is worth noting that not only $E_B(O1s)$ but also $E_B(Si2p)$ and $E_B(Na1s)$ decrease with increasing Na₂O content. If ionicity of chemical bonds increases along with Na₂O addition, oxygen atoms get more electrons from neighboring Si and Na atoms, resulting in the negative shift of O1s and

positive shifts of Si2p and Na1s. In practice, however, all the core orbitals show the negative shifts in binding energy, indicating the increase of electron density, that is, the increase in covalency of the glass constituents. Molecular orbital (MO) calculations were performed,⁹⁾ where the XPS chemical shifts were successfully reproduced. It was also revealed that the XPS chemical shifts were explainable not only by a conventional point charge model based on ionicity¹⁰⁾ but also by a charge sharing model based on covalency.



Fig. 3. XPS chemical shifts for $xNa_2O(1-x)SiO_2$ glass (molar ratio).⁸⁾

In Fig. 3, binding energies are plotted against Na₂O content. If the graphs are redrawn against basicity $\Lambda(\chi)$, relations similar to Fig. 3 are obtained, suggesting that Si2p and Na1s binding energies are also expressed by $\Lambda(\chi)$. It means that basicity can be estimated from Si2p or Na1s binding energy even in non-oxides, such as SiC and Si₃N₄.

The author's research group has studied the structure of borosilicate glasses, where structural changes, such as change in coordination number of boron and formation of non-bridging oxygen (NBO), were successfully explained on the basis of basicity,¹¹⁾ and an apparent conflict was, however, found among the experimental results of ¹¹B and ²⁹Si MAS-NMR and XPS.¹²⁾ In low alkali content glasses, ¹¹B MAS-NMR indicates absence of NBOs, and ²⁹Si MAS-NMR and XPS suggest presence of NBOs. MO

calculations were carried out to understand the inconsistency.^{13),14)} As shown in **Fig. 4**, a bridging oxygen (BO) bound to Si and four-fold coordinated B (B4) is in an electronic state similar to NBO, and an Si atom in SiO₄ unit having two B4 as neighbors (Si₂B4₂ in Fig. 4) is in an electronic state similar to an Si atom in Q₃ unit consisting of three BOs and one NBO. It tells us that careful analysis is required for the glasses containing B4 atoms.



Fig. 4. Density of states (DOS) of the atomic orbitals obtained from the MO calculations.¹³⁾ The vertical lines are the energy levels in sodium silicates.⁹⁾ The numbers in the parentheses indicate the site number of the structural model used for the MO calculation. The notation, Si_mB4_n in the parentheses means the objective Si atom in SiO₄ unit having the neighboring units of $mSiO_4$ and nBO_4 .

3.2 Basicity and structure of glass

As mentioned, the presence of B4 leads to the anomaly in electronic states of glasses. Hence, if the amount of B4 in a glass can be predicted, it will be quite helpful for the material design, particular in commercial glasses consisting of a number of components. In alkali borosilicate glasses, a model proposed by Dell et al.¹⁵⁾ has been widely used for the prediction of B4 fraction. In practice, however, it is difficult to predict B4 fraction due to the compositional change in a component other than R_2O , B_2O_3 and SiO₂. As mentioned, glass structure is dependent on basicity,²⁾ and it is therefore expected that B4 fraction is expressed as a function of basicity. Then, the relation between B4 fraction and basicity was examined in alkali and alkaline-earth borosilicate glasses.^{16,17}



Fig. 5. Fraction of four-fold coordinated boron atoms given by (a) N_4 =B4/B, (b) B4/(B+Si) and (c) B4/(B+Si×f) in Na₂O-CaO-B₂O₃-SiO₂ system.¹⁶⁾

Figure 5(a) shows the relations between conventional notation of B4 fraction, N₄ and basicity,¹⁶⁾ where N₄ is given by the proportion of B4 to total boron content, B4/B. At constant SiO₂/B₂O₃ ratios, maxima in N₄ are seen commonly at around $\Lambda(\chi) = 0.55$, and N₄ values at maxima are different

between SiO₂/B₂O₃ ratios. N₄ value is dependent on SiO₂/B₂O₃ ratio, and hence the proportion of B4 to total content of network forming atoms, B4/(B+Si) is examined.¹⁶⁾ As shown in Fig. 5(b), the higher the SiO_2/B_2O_3 ratio, the smaller the B4/(B+Si) value, which is opposite to Fig. 5(a). From Figs. 6(a) and 6(b), SiO₂ seems to contribute surely but partly the formation of B4. Then, introducing a coefficient f, B4 fraction is expressed by B4/(B+Si×f).¹⁶⁾ As shown in 5(c), $B4/(B+Si \times f)$ value is seemingly Fig. independent to SiO₂/B₂O₃ ratio and is expressed by a polynomial function of $\Lambda(\chi)$. The coefficients f for various alkali and alkaline-earth oxides are given in Fig. 6. Except for Li_2O , a linear correlation between fand field strength, Z/r is confirmed, where Z and r are the charge and radius of a cation, respectively. The fvalues given in Fig. 6 are applicable to the mixed alkali and alkaline-earth glasses,¹⁷⁾ indicating that the prediction of B4 fraction is possible even in the multi component glasses.



Fig. 6. Field strength, Z/r^2 and the optimal coefficient f in B4/(B+Si×f) for the ternary borosilicate glasses.¹⁶⁾ Z and r indicate ionic charge and radius, respectively. Open circle: f/2 for alkaline-earth oxides.

4. Material and process design based on basicity

4.1 Compositional design in optical function Optical absorption and emission of Er^{3+} ions change significantly according to glass composition. As shown in **Fig. 7**, optical absorption, σ_a at around 1.5 µm consists of broad magnetic dipole (MD) and sharp electric dipole (ED) transitions.¹⁸⁾ In particular, relative intensity of these transitions changes considerably in borate glass. In the usage as amplifier, glasses with broad absorption and emission peaks are desirable. When O^{2-} ions neighboring to Er^{3+} ions have less electron donating ability, that is, small basicity, probability of ED transition increases, resulting in wider line width.¹⁹⁾ Then, relation between the line width and basicity was examined.¹⁸⁾



Fig. 7. Absorption cross section, σ_a at 1.5 μm band of Er^{3+} ion. $^{18)}$

In **Fig. 8(a)**, the absorption line width, $\Delta\lambda_a$ of Er^{3+} ions in various glasses is plotted against basicity, $\Lambda(\chi)$. As a general trend, $\Delta\lambda_a$ decreases with increasing $\Lambda(\chi)$, and as for TeO₂ and Bi₂O₃ glasses, however, $\Lambda(\chi)$ is small but $\Delta\lambda_a$ is not so large. Er^{3+} ions are highly selective for the neighbors. For example, in NBO-containing glasses, such as alkali silicates, NBOs are preferentially coordinated to Er^{3+} ions.¹⁸⁾ $\Lambda(\chi)$ indicates the average basicity of overall O^{2-} ions in a glass, and the basicity of O^{2-} ions surrounding Er^{3+} ions is different from $\Lambda(\chi)$.

Hence, relation between $\Delta \lambda_a$ and O1s binding energy, $E_B(O1s)$ was examined. As shown in **Fig. 8(b)**, $\Delta \lambda_a$ is plotted against $E_B(O1s)$, where $E_B(O1s)$ of NBO is chosen for the glasses in which NBO components are confirmed in O1s spectra. Except for TeO₂ and Bi₂O₃ glasses, in Fig. 8(b), a correlation higher than Fig. 8(a) is recognized for the typical glass systems. TeO₂ and Bi₂O₃ glasses seem to be highly basic in the basicity scale of O1s binding energy, and despite the small $E_B(O1s)$, $\Delta\lambda_a$ is relatively large as compared with SiO₂ glasses. Figures 8(a) and 8(b) suggest that TeO₂ and Bi₂O₃ glasses have basicity dependencies different from the typical glasses, and different material design is required for TeO₂ and Bi₂O₃ glasses. In addition, it may be necessary to look for another measure of basicity other than $\Lambda(\chi)$ and $E_B(O1s)$.



Fig. 8. Absorption linewidth, $\Delta \lambda_a$ at 1.5 µm band of Er^{3+} ion against (a) optical basicity $\Lambda(\chi)$ and (b) O1s binding energy, $E_{\mathrm{B}}(\mathrm{O1s})$.¹⁸⁾

4.2 Development of chemical recycling process of wastes

Inorganic wastes, such as municipal waste slags, include transition metal ions, such as Fe^{3+} , Cr^{3+} and Mn^{2+} , from which wastes are generally colored in visible region. Most of transition metal ions have high polarizability,²⁰⁾ and they are expected to prefer an environment in high basicity. Glass phases formed by phase separation have different compositions, that is, different basicities. It was thought that if inorganic wastes could be phase-separated and transition metal ions were selectively concentrated in a basic glass phase, another acidic glass phase not containing transition metal ions should be recovered by immersing the phase-separated wastes into aqueous acids, such as hydrochloric acid. Akai et al.²¹⁾ have applied phase separation to a recycling process of waste glasses. Then, the author's research group have tried to apply the process to inorganic wastes, such as granulated blast furnace slag²²⁾ and municipal waste slag.²³⁾ The results for a municipal waste slag are shown in Figs. 9 and 10. As shown in Fig. 9, the recovered solids are colorless and transparent in visible region. As shown in Fig. 10, SiO₂ content in the recovered solids is higher than 80 mass%, and coloring agents of Fe₂O₃ and S are almost completely removed. Boron is not detectable with the X-ray fluorescence apparatus used in the present study, and thereby B_2O_3 is not listed in Fig. 10.



It is also noted in Fig. 10 that comparatively large amount of P2O5 and TiO2 are remaining in the recovered solids, suggesting that phase separation is available for the recycling of valuable elements, such as P and Ti. In particular, Japan completely depends on imports for phosphorous resources, and hence phase separation is expected to be used as a phosphorous recycling method. The author's research group is currently investigating the distribution of phosphorous during the phase separation of borosilicate glasses, and it is revealed that phosphorous distribution is greatly influenced by Al²⁴⁾ and Ti.²⁵⁾ It is consequently suggested that the P, Ti and Al distributions shown in Fig. 10 are dependent on the coexisting elements. By clarifying the distribution mechanism, selective recovery of valuable elements should be possible.



Fig. 10. X-ray fluorescence-analytical composition of the end products recovered from a municipal waste slag.²³⁾ The ratio s:b indicates the weight ratio between the slag and B_2O_3 in the slag glasses. The composition of the untreated slag is also shown for comparison.

5. Concluding remarks

In 1992 the XPS apparatus was installed in Okayama University, which was almost 20 years ago. After that, many findings were obtained; not only O1s but also Si2p shifts chemically, and furthermore, they shift to the same direction. BO1s and NBO1s components also shift chemically, and the magnitude of the shifts are almost the same with those of the components of core level cations with strongly-interacted with respective oxide ions. Ols binding energy can be used as a measure of basicity. Heavy metal oxides such as TeO₂ and Bi₂O₃ seem to be basic in experimental O1s binding energy but acidic in calculated optical basicity. To interpret these findings, MO calculations have been introduced, from which a number of know-how have been accumulated.

Much knowledge was also obtained from borosilicate glasses. Structural changes in borosilicate glasses are quite complicated; coordination change in boron and NBO formation. However, the changes are successfully explained on the basis of basicity. BO that looks like NBO was also found in borosilicate glasses. MO calculations were helpful to understand unique electronic states of borosilicate glasses. The knowledge obtained from borosilicate glasses and basicity has been applied to interpret the distribution of elements during phase separation of borosilicate glasses and vitrified wastes. There remain a number of unclear phenomena in borosilicate glasses and phase separation, and hence the author will pursue the unsolved issues further.

Acknowledgment The research outcomes shown in

this paper are the collaborative works with Profs. Y. Miura, Y. Benino and S. Sakida of Okayama University, and the experimental data used are provided by the former and current students in our research group. The author would like to thank all the colleagues for their supports.

References

- G.N. Lewis, "Valence and structure of atoms and molecules", ACS monograph, Chemical Catalog Co. (1923).
- H. Kawazoe, J. Non-Cryst. Solids, 42, 281-285 (1980).
- J.A. Duffy and M.D. Ingram, J. Non-Cryst. Solids, 21, 373-410 (1976).
- S. Matsumoto, T. Nanba and Y. Miura, J. Surf. Sci. Soc. Japan (Hyomen Kagaku), 18, 466-472 (1997).
- 5) T. Nanba, Y. Miura and S. Sakida, J. Ceram. Soc. Japan, 113, 44-50 (2005).
- Y. Himei, Y. Miura, T. Nanba and A. Osaka, J. Non-Cryst. Solids, 211, 64-71 (1997).
- 7) R. Brückner, H.-U. Chun and H. Goretzki, Glastech. Ber., 51, 1-7 (1978).
- S. Matsumoto, T. Nanba and Y. Miura, J. Ceram. Soc. Japan, 106, 415-421(1998).
- 9) T. Nanba, T. Hagiwara and Y. Miura, Adv. Quantum Chem., 42, 187-198 (2003).
- U. Gelius, P.F. Hedén, J. Hedman, B.J. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling and K. Siegbahn, Phys. Scr., 2, 70-80 (1970).
- Y. Miura, H. Kusano, T. Nanba and S. Matsumoto, J. Non-Cryst. Solids, 290, 1-14 (2001).
- T. Nanba and Y. Miura, Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, 44, 244-248 (2003).
- 13) T. Nanba, M. Nishimura and Y. Miura, Geochim. Cosmochim. Acta, 68, 5103-5111 (2004).
- 14) T. Nanba, Y. Asano, S. Sakida, Y. Benino and Y. Miura, Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, 50, 301-304 (2009).
- 15) W.J. Dell, P.J. Bray and S.Z. Xiao, J. Non-Cryst. Solids, 58, 1-16 (1983).
- T. Nanba, S. Sakida and Y. Miura, Proceedings in Materials Science & Technology 2006, Materials and systems, Vol. 1 (2006) pp. 535-544 [CD-ROM].
- 17) Y. Tanaka, S. Sakida, Y. Benino, T. Nanba and Y. Miura, Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, 50, 289-293 (2009).
- Y. Tateyama, S. Sakida, T. Nanba and Y. Miura, Proceedings in Materials Science & Technology 2006, Materials and systems, Vol. 1 (2006) pp.

555-565 [CD-ROM].

- 19) N. Sugimoto and S. Tanabe, J. Ceram. Soc. Japan, 113, 120-122 (2005).
- V. Dimitrov and S. Sakka, J. Appl. Phys., 79, 1736-1740 (1996).
- T. Akai, D. Chen, H. Masui, K. Kuraoka and T. Yazawa, "Method for recycling waste glass and recycled glass", International Patent No. WO/2003/024879 (2003).
- 22) T. Nanba, S. Mikami, T. Imaoka, S. Sakida and Y. Miura, J. Ceram. Soc. Japan, 116, 220-223 (2008).
- 23) T. Nanba, Y. Kuroda, S. Sakida and Y. Benino, J. Ceram. Soc. Japan, 117, 1195-1198 (2009).
- 24) Y. Ohtsuki, S. Sakida, Y. Benino and T. Nanba, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 18 112022 (2011) (http://iopscience.iop.org/1757-899X/18/11/112 022).
- Y. Ohtsuki, S. Sakida, Y. Benino and T. Nanba, Pacrim 9: Symposium 15, Cairns, Australia (2011) (submitted to J. Am. Ceram. Soc.).



Tokuro Nanba graduated from the University of Tokyo in 1984 and received Ph.D in Engineering from the University of Tokyo in 1989. He worked as a Research Associate in Institute of Industrial Science, the University of Tokyo from 1989 and in Faculty of Engineering, Okayama University from 1990. He was promoted to Lecturer in Faculty of Engineering in of 1992. Associate Professor in Faculty Environmental Science and Technology in 1994, and Professor in Graduate School of Environmental Science, Okayama University in 2006. In 1995 and 1996, he joined the research group of Professor John Kieffer in the University of Illinois at Urbana-Champaign as a visiting scholar. His research interests are material science and environmental engineering in ceramic materials.

特集

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 |
| Yasuhi | ko BENINO | (Okayam | a 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, SiO₂, CaO, Al₂O₃ 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

🔄 環境問題とガラスのリサイクル技術

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、SiO₂含有量



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

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いだし、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.

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 B₂O₃を添

(a) 高炉水砕スラグ



 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B₂O₃の重量比)

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,B₂O₃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、SiO₂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 B₂O₃成分は結果に含まれて いない.CaOやK₂O、Al₂O₃の含有量が大きく減 少しており、B₂O₃リッチ相に取り込まれている ことが分かる、高炉水砕スラグにはFe₂O₃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 B₂O₃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



 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 B₂O₃の重量比)

Fe および S によると考えられ, B₂O₃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 SiO₂ 成分に 富むガラス固化体を回収できたと言える.

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 95 mass%を超 えていた. 添加した廃ガラスはソーダライムガラ スを基本組成とするため、SiO,成分の含有量は 75 mass%程度である. SiO2含有量が 30 mass%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 30 mass%より高くなり, 酸に不溶な固体中の SiO, 含有量が高くなるのは 予測された結果とはいえ,95 mass%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 B_2O_3 を添 加しているが、 B_2O_3 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 95 mass%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⁾



加したホウ素の各廃液中への残存率

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, SiO₂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, P₂O₅ と TiO₂につい てはSiO₂と同様に増加しており,分相によりSiO₂ 相にとりこまれる割合が高いことが示唆される. そこで,都市ゴミ溶融スラグについて,添加した ホウ素も含めた構成元素がSiO₂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SiO₂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SiO₂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, 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 Fe₂O₃の含有量が 25 mass%と非 常に高く, SiO₂や B₂O₃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 ラスは溶融段階で液々相分離していると考えら



 図6 都市ゴミ溶融スラグガラス中の各元素の 相分離による SiO₂相への分配率⁹⁾ (s:bはスラグと B₂O₃の重量比)

れる.スラグガラスを酸に浸漬したところ,B₂O₃ を添加したガラスはすべて溶解したのに対して, SiO₂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、ソーダライムガラスの相分離 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 Al₂O₃ と TiO₂ 成分の影響を 調べた^{11),12)}. Al₂O₃やTiO₂を添加しなかった場合, リンは SiO₂相には分配されなかった. 図8に示 すように、 Al_2O_3 やTiO₂の添加により、SiO₂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、Al₂O₃ と TiO,ともに SiO,相にほぼ完全に分配されてい た.図6に示したように、都市ゴミ溶融スラグで はリンとチタンが SiO₂相に分配されたが、アル

slag : SiO₂ = 7 : 3







図7 脱リンスラグに SiO₂, B₂O₃ 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)}

ミニウムは SiO₂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.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 であると考えるが、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

- Z. Yao, Y. Ding, T. Nanba and Y. Miura, *Mat. Sci. Res. Int.*, 4, 141-147 (1998).
- 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).
- T. Nanba, S. Mikami, T. Imaoka, S. Sakida and Y. Miura, J. Ceram. Soc. Japan, 116, 220-223 (2008).
- T. Nanba, Y. Kuroda, S. Sakida and Y. Benino, J. Ceram. Soc. Japan, 117, 1195-1198 (2009).
- 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).
- Y. Hata, S. Sakida, Y. Benino and T. Nanba, Extended Abstracts in the 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, 356-357 (2011).
- 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, 358-359 (2011).
- H. Kawanishi, S. Sakida, Y. Benino and T. Nanba, Extended Abstracts in the 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, 213-214 (2011).
- 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/18/11/112 022).
- 12) Y. Ohtsuki, S. Sakida, Y. Benino and T. Nanba, Extended Abstracts in the 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, 196-197 (2011).

Effect of TiO₂ addition on the distribution of phosphorus associated with phase separation of borosilicate glasses

Y. Ohtsuki¹, S. Sakida², Y. Benino¹ and T. Nanba¹

1 Graduate School of Environmental Science Okayama University, Japan

2 Environmental Management Center Okayama University, Japan

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

Abstract

Behavior of phosphorus associated with phase separation and the effect of TiO_2 addition on the phosphorus distribution were investigated in Na₂O-B₂O₃-SiO₂ ternary glass system. After heat treatment, phase separation by spinodal decomposition was commonly observed. In the phase separation of TiO_2 -free glasses, phosphorus was preferentially distributed into B₂O₃-rich phase, and after TiO_2 addition, phosphorus distribution into SiO₂-rich phase was also observed. With increasing TiO_2 content, the amount of phosphorus distributed into SiO₂-rich phases increased up to 90%. ³¹P MAS NMR indicated that phosphorus in the glasses was mainly present in negatively-charged Q² units with terminal oxygen atoms, and in the TiO_2 -containing glasses, Q¹ or Q⁰ units containing P-O-Ti bond were confirmed. Despite the formation of negatively-charged Q¹ or Q⁰ units, phosphorus was distributed into SiO₂-rich phase, which was due to the distribution of Ti^{4+} ions with higher coordination numbers acting as network modifiers.

Keywords: borosilicate glass, phase separation, phosphorus, glass structure

1. INTRODUCTION

Phosphorus has been widely used in various applications, such as fertilizer, agrichemicals, pesticides, cement, toothpaste, food additives, and so on. However, Japan has long ceased to the production of phosphorus natural resources and is almost totally dependent on imports of phosphate ores for the phosphorus resources. Recently, phosphorus producing countries such as China and USA limit the exports of phosphorus resources, and hence stable supply of phosphorus resources becomes a critical issue in Japan.

The authors' research group has developed a chemical recycling process of inorganic wastes by using phase separation of glass [1,2]. In inorganic wastes such as granulated blast furnace slags and high-temperature molten slags of municipal wastes, SiO₂, CaO and Al₂O₃ are present as major constituents. When B_2O_3 is added, the wastes are easily vitrified, and phase separation is induced by heat-treatments. In the phase separation, coloring species such as Fe ions as well as alkali and alkaline earth ions such as Na and Ca ions are preferentially introduced to B_2O_3 -rich phase, and hence SiO₂-rich colorless and transparent glass is recovered by immersing the phase-separated slag glass into acidic solutions. In the municipal waste slags [2], it was found that phosphorus was distributed to SiO₂-phase at a high rate of 60 - 70%, suggesting that phase separation of wastes was also available to the recovery of phosphorus, and phosphorus recovered from wastes was used as a phosphorus resource.

Then, the authors have examined the distribution of phosphorus due to phase separation. In the previous study [3], a simple Na₂O-B₂O₃-SiO₂ system was chosen to reveal fundamental mechanisms of phosphorus distribution, in which it was found that phosphorus was completely distributed to B_2O_3 -rich phase without additives other than P_2O_5 , and addition of Al_2O_3 initiated the phosphorus distribution to SiO₂-rich phase. In the Na₂O-B₂O₃-SiO₂ glass, aluminum was selectively distributed to B_2O_3 -rich phase, and in the municipal waste slag glass, however, aluminum was oppositely distributed to B_2O_3 -rich phase. In the municipal waste slag glass, simultaneous distribution of titanium to SiO_2 -rich phase. In the municipal waste slag glass, simultaneous distribution of titanium to SiO_2 -rich phase. Then, in this study, the effect of TiO₂ addition on the phosphorus distribution has been investigated in the phase separation of ternary Na₂O-B₂O₃-SiO₂ system, and the mechanism of phosphorus distribution was also discussed based on the structural analyses.

2. METHODS AND PROCEDURES

Table 1 shows the glass compositions prepared in the present study, and the glasses were prepared by a conventional melt-quenching method. The raw materials of reagent grade Na₂CO₃, B₂O₃, SiO₂, Na₃PO₄ and TiO₂ were mixed thoroughly, and melted in a Pt crucible at 1400°C for 30 min. By pressing the melts with iron plates, glass plates were obtained. Differential thermal analyses (DTA) were carried out to determine the glass transition and crystallization temperatures, T_g and T_x .

| | | - | | | | | - |
|-----|-------------------|----------|------------------|----------|------------------|-------|-------|
| No. | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | TiO ₂ | T_g | T_x |
| 1 | 10 | 40 | 50 | - | - | 469 | - |
| 2 | 10 | 40 | 47 | 3 | - | 450 | - |
| 3 | 10 | 40 | 46 | 3 | 1 | 426 | - |
| 4 | 10 | 40 | 47 | 3 | 3 | 420 | - |
| 5 | 10 | 40 | 44 | 3 | 5 | 412 | 663 |
| 6 | 10 | 40 | 37 | 3 | 10 | 412 | 549 |

Table 1. Nominal compositions (mol%), T_{ρ} and T_{χ} (°C) of the samples.

To induce phase separation, the glasses were heat-treated at 500 - 660° C for 16 h. After the heat treatment, the glasses were immersed in nitric acid of 1.0 N for 24 h at 90°C to dissolve B₂O₃-rich phase. The insoluble residues were collected with vacuum filtration, and after being rinsed in water and dried in an oven, silica-rich glasses were recovered.

X-ray diffraction (XRD) measurement with a Cu-K α radiation was carried out to confirm the crystallization. Chemical compositions of the specimens, such as the glasses before phase separation, the solutions and insoluble residues after immersion in nitric acid were determined by inductively-coupled plasma (ICP) emission spectroscopy and x-ray fluorescence (XRF) spectrometry. Microscopic texture of the glasses after phase separation was observed by scanning electron microscope (SEM). ²⁹Si, ¹¹B, and ³¹P MAS-NMR measurements were performed with Varian Unity Inova 300 spectrometer to investigate the local structures around Si, B, and P, respectively. For the ²⁹Si measurements, 0.2 mol% of Fe₂O₃ was added to the glass batches in order to shorten the relaxation time. The respective NMR measurement conditions of ²⁹Si, ¹¹B and ³¹P measurements were as follows: magnetic field = 7.05 T, frequency = 59.6 MHz, 96.2 MHz and 121.4 MHz, sample spinning speed = 5.0 kHz (all), pulse duration = 2.5 μ s, 0.6 μ s and 3.3 μ s, repetition time = 1.0 s, 1.0 s, 5.0 s, chemical shift second standard = poly dimethyl siloxane (PDMS), BPO₄ and NH₄H₂PO₄. Infrared absorption spectra were recorded on an FT-IR spectrometer in the 4000 - 400 cm⁻¹ range using KBr pellets containing powdered glasses.

3. RESULTS AND DISCUSSION

SEM photographs of the heat-treated glasses are shown in Fig. 1. Typical textures associated with spinodal decomposition are commonly observed in the presence or absence of P_2O_5 or TiO₂. In the DTA curve of the glasses No. 5 and No. 6, an exothermic peak due to crystallization was observed (See T_x in Table 1). As shown in Fig. 2, anatase-type TiO₂ crystal was precipitated in the heat-treated glasses with TiO₂ content ≥ 5 mol%.



Fig. 1. SEM photos of glass surfaces heated at 600 °C for 16 h. (a) No. 2, (b) No. 5



Fig. 2. XRD patterns of the glasses, (a) No. 5 and (b) No. 6 as-prepared and after heat-treatment.

Chemical compositions of the glass phases after phase separation were estimated from ICP and XRF analyses. As shown in Table 2, phosphorus in the TiO₂-free glass No. 2 is preferentially distributed into B_2O_3 -rich phase after the phase separation. In the case of TiO₂-containing glasses, however, phosphorus is distributed also into SiO₂-rich phase, and the amount of phosphorus distributed into SiO₂-rich phase increases with the increase in TiO₂ content. About 90% of phosphorus in the glass No. 6 is distributed into SiO₂-rich phase. At the same time, titanium is also preferentially distributed into SiO₂-rich phase, which is observed in the slag glass of municipal waste [2]. However, in the specimens in which crystalline TiO₂ is precipitated (for example, No. 5' in Table 2), the amount of phosphorus distributed into SiO₂-rich phase decreases, indicating that the distribution of phosphorus is strongly influenced by existing state of titanium atom.

Table 2. Analytical compositions of glass phases after phase separation.

| | (a) SiO ₂ -rich phase / mol% (XRF) | | | | | | (b) B_2O_3 -rich phase / mol% (ICP) | | | | | |
|-----|-----------------------------------------------|----------|------------------|----------|------------------|---|---------------------------------------|-------------------|----------|------------------|----------|------------------|
| No. | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | TiO ₂ | _ | No. | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | TiO ₂ |
| 2 | 0.1 | - | 99.8 | 0.1 | | | 2 | 18.1 | 73.1 | 2.8 | 6.0 | |
| 4 | 0.1 | - | 89.0 | 2.8 | 8.1 | | 4 | 16.4 | 76.4 | 3.0 | 3.5 | 0.7 |
| 5 | 0.2 | - | 83.4 | 3.9 | 12.5 | | 5 | 19.6 | 73.5 | 4.2 | 1.7 | 1.0 |
| 6 | 0.1 | - | 70.3 | 5.5 | 24.1 | | 6 | 18.7 | 72.9 | 5.0 | 0.7 | 2.7 |
| 5' | 0.2 | - | 84.3 | 0.5 | 15.0 | | 5' | 19.0 | 72.5 | 3.6 | 4.8 | 0.1 |

5': TiO₂-precipitated sample heated at 660°C.

³¹P MAS NMR spectra are shown in Fig. 3. In the TiO₂-free glass No. 2 (Fig. 3a), a peak at $\delta \approx -14$ ppm is observed, which is assigned to pure Q²_P unit and Q²_P unit connected to four-coordinated boron atoms [5, 6], where *n* in Q^{*n*}_X means the number bridging oxygen (BO) connected to the X atoms. In the TiO₂-added glass No. 5 (Fig. 3b), the peak shifts to a lower magnetic field side due to TiO₂ addition, suggesting the formation of Q¹_P or Q⁰_P units containing P-O-Ti bonds [4]. Comparing the spectra before and after the heat-treatment, significant change is not observed in the glass No. 2 and in the glass No. 5 until 600°C, indicating that local structure around phosphorus remains the same, and significant change is observed in the glass No. 5 heated at 660°C. A sharp peak is observed at $\delta \approx -3$ ppm, and the remaining broad peak is similar to that in the glass No. 2, suggesting that the sharp peak relates to the precipitated TiO₂ crystal.

Fig. 5 shows IR spectra of the insoluble solids after acid treatment, that is, SiO₂-rich phase. In the IR spectra of TiO₂ containing glass No. 5, additional bands are observed at 650, 750 and 980 cm⁻¹. The bands at 650 and 750 cm⁻¹ are due to TiO₆ and TiO₄ units, respectively [7], and the band at 980 cm⁻¹ is assigned to Si-O-Ti stretching mode [8].



Fig. 3. ³¹P MAS NMR spectra of the glasses, (a) No. 2, and (b) No. 5. ▼: spinning side band

It is revealed from the compositional analyses that phosphorus is preferentially distributed to B_2O_3 -rich phase after the phase separation of TiO₂-free glass, and TiO₂ addition initiates the phosphorus distribution into SiO₂-rich phase. According to ³¹P MAS NMR, phosphorus in TiO₂-free glass is mainly present in Q_P^2 unit, and in the TiO₂ containing glasses, Q_P^1 or Q_P^0 units including P-O-Ti bonds are formed. Since Q_{P}^{n} ($n = 0 \sim 2$) units are negatively charged, they must be coordinated by positively-charged species such as Na⁺ to maintain electrical neutrality. In the TiO₂-free glass, Q^2_{P} units are compensated by Na⁺ ion, and hence phosphorus is distributed to Na⁺-abundant B₂O₃-rich phase. In the TiO₂-containing glass, however, Q_{P}^{1} or Q_{P}^{0} units distributed to SiO₂-rich phase are not compensated by Na⁺ ions because Na⁺ ions are absent in SiO₂-rich phase. It is therefore expected that Q_{P}^{1} or Q_{P}^{0} units are compensated by Ti⁴⁺ ions acting as network modifiers with the coordination numbers > 4. In the case of Al_2O_3 addition [3], phosphorus distribution into SiO_2 -rich phase is also observed, in which the formation of positively-charged Q⁴_P units including P-O-Al bonds is confirmed. The effect of Al₂O₃ and TiO₂ on the phosphorus distribution seems to be the same, and the distribution mechanism, however, seems to be quite different, because Q^n_{P} units formed are different between the cases of Al₂O₃ and TiO₂ addition. It is revealed that the distribution of phosphorus is dependent on the states of PO₄ units, and furthermore, the state of PO₄ units is dependent on the neighboring ions of Na⁺, Al^{3+} and Ti^{4+} . To clarify more detailed mechanism of phosphorus distribution, distribution mechanism of Al^{3+} and Ti^{4+} is also required.

4. CONCLUSION

Sodium borosilicate glasses containing P₂O₅ and TiO₂ were prepared by a conventional melt-quenching method, and the effect of TiO₂ addition on the behavior of phosphorus associated with the phase separation were investigated. After the heat treatment, phase separation by spinodal decomposition was confirmed by SEM observation, and at TiO_2 content \geq 5 mol%, precipitation of TiO_2 crystal was also found when heated near T_x . ³¹P MAS NMR spectra suggested that in TiO₂-free glasses, phosphorus was essentially present in Q^2_P species, and Q^1_P or Q^0_P species formed after adding TiO₂. From ICP analysis, in TiO₂-free glasses, phosphorus was preferentially distributed into B_2O_3 -rich phase after the phase separation. TiO₂ addition initiated the phosphorus distribution into SiO₂-rich phase, and with increasing TiO₂ content, the amount of phosphorus distributed into SiO2-rich phase increased. It was revealed that the distribution of phosphorus depended on the existing state of PO₄ units.



Fig. 4. IR spectra of the insoluble solids after acid treatment.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support of Grant-in-Aid for Scientific Research in Establishing a Sound Material-Cycle Society (K2132, K22052), Ministry of Environment, Japan.

REFERENCES

- [1] T. Nanba, S. Mikami, T, Imaoka, S. Sakida, Y. Miura, J. Ceram Soc. Jpn., 116(2) 220-223 (2008).
- [2] T. Nanba, Y. Kuroda, S. Sakida, Y. Miura, J. Ceram Soc. Jpn., 117(11) 1195-1198 (2009).
- [3] Y. Otsuki, S. Sakida, Y. Benino, T. Nanba, Proceedings of the 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), S8-P033, (2010) (http://iopscience.iop.org/1757-899X/18/11/112022).
- [4] B. Tiwari, M. Pandey, V. Sudarsan, S. K. Deb, G. P. Kothiyal, Physica B 404 (2009) 47.
- [5] S. Elbers, W. Strojek, L. Koudelka, H. Eckert, Solid State Nucl. Magn. Reson. 27 (2005) 65.
- [6] M. Zeyer-Dusterer, L. Montagne, G. Palavit, C. Jager, Solid State Nucl. Magn. Reson. 27 (2005) 50.
- [7] G. M. Krishna, N. Veeraiah, N. Vekatramaiah, R. Venkatessan, J. Alloys and Compounds, 450 (2008) 477.
- [8] H. C. Vasconcelos, J. Sol-Gel Technol., 55 (2010) 126.

8.2 学会発表予稿

【8.2 参考資料 1】2009 年度セラミックス総合研究会, 2009 年 10 月, 熱海.

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・院環境)崎田 真一, 紅野 安彦, 〇難波 徳郎

Chemical recycling of inorganic wastes by using phase separation / Graduate School of Environmental Science, Okayama Univ.; Shinichi Sakida, Yasuhiko Benino, OTokuro Nanba / A chemical recycling method of inorganic wastes, such as municipal wastes and blast furnace slags, has been developed by using phase separation of glass, from which colorless glasses with high SiO₂ content have been successfully recovered. In this report, the recycling possibility of other valuable elements such as P and Ti will be discussed. E-mail: tokuro_n@cc.okayama-u.ac.jp

1. 研究背景

当研究室では、都市ゴミ溶融スラグや鉱さいなどの無機系廃棄物にホウ酸を添加しガラス化させた後、熱処理により相分離させ酸に浸漬することにより、SiO₂含有量の高い無色透明なガラス固化体の分離回収に成功している[1,2]。Fig. 1 に高炉水砕スラグに適用した結果を示す。高炉水砕スラグ中のSiO₂含有量は25 mass%程度であるのに対して、最終的に回収された固体中のSiO₂含有量は80 mass%程度にまで上昇していた。しかし、この程度のシリカ含有量では、珪砂など純粋なシリカに近い天然原料に代替することは難しいと考えられる。

本処理プロセスでは、分相促進剤としてホウ酸が必要であることと、1500℃以上の高温がガラス化 プロセスに必要であるため、実用に供するためには処理コストを抑制する必要がある。そこで、廃棄 物に融点の低い廃ガラスを添加し溶融温度を低下させることにより、プロセスの省エネルギー化を図 るとともに、分相促進剤として添加するホウ酸を循環再利用することにより、処理コストを抑制する ことができると考えた。この結果については昨年の本研究会で報告したが、廃ガラス添加による副次 的な効果として SiO₂含有量が 98 mass%程度まで大幅に増加することを見出した。廃ガラスの添加効果 については引き続き検討中である。

今回の発表では、SiO₂以外の有価元素の回収に関する試みについて紹介する。

2. 廃棄物からの有価元素のリサイクル

Fig. 1 より,回収された固体には SiO₂以外に CaO, Al₂O₃, P₂O₅, S, TiO₂ などが含まれていることが分 かる。それぞれの成分の含有量の変化に着目する と, CaO, Al₂O₃, S については廃棄物中の含有量か ら減少しているのに対して, SiO₂, P₂O₅, TiO₂につ いては逆に増加していることが分かる。含有量が減 少している成分は,相分離によりホウ酸塩ガラス相 に選択的に取り込まれ,酸処理によりホウ酸塩ガラ ス相と共に酸に溶出したと言える。P₂O₅ や TiO₂に ついては,相分離によりシリカ相に選択的に取り込 まれることが分かる。Fig. 1 には示していないが, Mn や Cr などの重金属元素の他, Fe についてもホ ウ酸塩ガラス相に取り込まれることが分かってお り, P や Ti と重金属を効率的に分離することが可能 であると言える。

現在当研究室では、リンを回収し化学肥料やリン 鉱石の代替として再利用するプロセスを検討して いる。



Fig. 1. XRF-analytical composition of the insoluble end products obtained from the granulated blast furnace slag exposed to the acid-washing pretreatment. The ratio s:b indicates the weight ratio between the acid-washed slag and B_2O_3 in the slag glasses. The composition of the untreated and acid-washed slags is also shown for comparison.

3. 参考文献

- 1) T. Nanba, S. Mikami, T. Imaoka, S. Sakida, Y. Miura, J. Ceram. Soc. Jpn, 116(2), 220, 2008.
- 2) T. Nanba, Y. Kuroda, S. Sakida, Y. Benino, J. Ceram. Soc. Jpn, 印刷中.

【8.2 参考資料 2】日本セラミックス協会・ヤングセラミストミーティング in 中四国, 2009 年 12 月, 香川.

ホウケイ酸塩系ガラスの分相におけるリンの分配挙動

おおつきゅうき さきだ しんいち べにの やすひこ なんば とくろう 岡山大学環境理工学部 〇大月 裕貴・崎田 真一・紅野 安彦・難波 徳郎

1. 緒言

リンは動植物の成長に必須な栄養元素であり、窒素、カリウムとともに肥料の三大要素であることから、肥料製造に欠かせない元素である。

アメリカ、中国、モロッコの上位3カ国のリン鉱石採掘量は全体の約2/3を占めることから、リン鉱石の埋蔵量には大きな偏りがあるといえる。最大の輸入国である中国もリン肥料を必要としてきていて輸入が困難になっている。また、世界的な穀物需要の増加やバイオエタノールの生産等とも関連してリン酸質肥料の需要が増大し、リン鉱石の価格は急騰している。以上のことより、リン酸資源をもたない我が国においてはリンの回収プロセスの開発が急がれている。

当研究室では、ガラスの相分離を利用して廃棄物中に含まれるリンも含めた有価元素の分離回収 プロセスの開発研究を進めている。しかし、相分離に伴う微量成分の分配挙動は、主要成分によ り決定される両相ガラスの塩基度と溶解度、親和性により支配されるが、多成分ガラスにおいて は未知の部分が多い。そこで本研究では、組成を単純化した3成分系ホウケイ酸ガラスに第4成 分としてリン酸塩系成分を添加したガラスを作製し、分相後のリンの分配挙動について調査する ことを目的とした。

2. 実験

原料は SiO₂, B₂O₃, Na₂CO₃, Na₃PO₄•12H₂O, Al₂O₃ として、バッチ量 15gのガラスを溶融急冷法によ り作製した。ガラスは基本組成を 10Na₂O・40B₂O₃・50SiO₂ (mol%)とし、SiO₂成分の一部を P₂O₅ あ るいは Al₂O₃ と共に置換する形でリンを添加した (Table 1)また、²⁹Si および ³¹P MAS NMR 測定 用の試料ではスピン緩和剤として Fe₂O₃を 0.2 mol%添加した。500℃で 30 分間仮焼した後、Pt 坩 堝中で 1400℃、1 時間溶融後、急冷しガラスを得た。ガラスの分相のための熱処理は 500~550℃ で 16~48 h 行い、酸処理(0.1N HNO₃)または熱水処理後、吸引ろ過、乾燥させた。

不溶固体および溶液の組成分析には、それぞれ蛍光 X 線分析(XRF)、ICP 発光分析法を用いた。 ガラスの構造解析には¹¹B,²⁹Si,³¹P MAS NMR 法を用い、分相ガラスの評価として SEM 観察と透 過率測定を行った。

| | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | Al_2O_3 |
|-----|-------------------|----------|------------------|----------|-----------|
| Р | 10 | 40 | 47 | 3 | |
| PAl | 10 | 40 | 44 | 3 | 3 |

Table 1 ガラス組成(mol%)

3. 結果と考察

熱処理により P₂O₅のみを添加したガラス P および P₂O₅と Al₂O₃を共添加したガラス PAI はいずれ も乳白色に変化した。透過スペクトル(Fig. 1)から分かるように、熱処理(図中 HT)後の試料 では短波長域(近紫外域)で透過率の減少が確認され、ガラスの分相により生じた 2 相ガラスの分 相界面で光が散乱されたことを示している。
ガラス P および PAI について、酸処理あるいは熱水処理後の不溶固体および溶液の組成分析から 求めた各酸化物成分の残存率を Fig. 2 に示した。Al₂O₃を添加していないガラス P では、不溶固体 にリンはほとんど存在しておらず、ほぼ完全に溶出していることが分かる。これより、ガラス P では分相によりほとんどのリンがボレートリッチ相に取り込まれていることが示唆された。

一方、Al₂O₃を共添加したガラス PAI では、熱水処理(HW)によるリンの溶出割合が低く、不溶 固体中に残存した。PAI_HW については、ナトリウムも不溶固体中に残存していたが、酸処理(AT) ではナトリウムもリンもほぼ完全に溶出していた。これより、シリカリッチ相とボレートリッチ 相の2相に分離したのではなく、酸に可溶で水に不溶な第3のガラス相が生成したとも考えられ る[1]。これについては、今後の課題としたい。

また³¹P MAS NMR (Fig. 3) よりリンは熱処理前では Q^2 (架橋酸素が 2 個) として存在し、熱処 理後では AlPO₄の結晶に近い構造、つまり P-O-Al 架橋構造が多く存在していることが確認さ れた。



参考文献 1. 森本繁樹 (1990) J. Ceram. Soc. Japan, 98 (9), pp. 1029-1033.

【8.2 参考資料 3】日本セラミックス協会・ヤングセラミストミーティング in 中四国, 2009 年 12 月, 香川.

鉄鋼スラグからのリンの回収

ひらた なおや さきだ しんいち べにの やすひこ なんぱ とくろう 岡山大学環境理工学部 ○村田 直也・崎田 真一・紅野 安彦・難波 徳郎

1. 緒言

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したり制限 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。 鉄鋼製造プロセス、特に脱リン過程で発生するスラグ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 80%に匹敵すると試算されている。鉄鋼スラグ中のリンの回収サイク ル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 ない新しいリン供給体制の確立、グローバルな環境保全に貢献することなどが期待される。

また、リサイクルリン資源の重要な用途と考えられるリン肥料としての利用を考えた場合、 鉄鋼スラグ中に含まれる有害な重金属だけでなく、アルミニウム等の植物生育に影響を与え る元素の分離除去技術を低コストで実現することが不可欠である。これまでの研究で、スラ グガラスの相分離によりリンがシリカリッチ相に選択的に取り込まれるのに対して、アルカ リ金属やアルカリ土類金属およびほとんどの遷移金属に加えてアルミニウムはボレートリッ チ相に効率よく取り込まれることが確認されている。本研究では、スラグに分相促進剤とし て B₂O₃を加え、高温溶融後に急冷し均質なガラスを作製する。その後、低温で熱処理するこ とによりガラスを分相させ、これを酸に浸漬することによりボレートリッチ相を溶出させ、 リンを取り込んだシリカリッチ相の回収を試みた。

2. 実験

本研究では岡山県内の製鉄所から排出された脱リンスラグを用いて実験を行った。蛍光X 線分析(XRF)により求めた脱リンスラグの組成を Table 1 に示す。

| 成分 | P_2O_5 | TiO ₂ | MnO ₂ | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | CaO | MgO | Al_2O_3 | SiO ₂ |
|-------|----------|------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------|-----|-----------|------------------|
| mass% | 3.1 | 0.8 | 4.6 | 24.2 | 0.5 | 28.8 | 5.4 | 8.7 | 22.7 |

Table 1.Slag composition (XRF)

まず脱リンスラグに分相促進剤として B₂O₃ を添加し、1400℃で 30 分溶融後プレス急冷しバ ルク体のガラス試料を得た。サンプル名は、脱リンスラグ(s)、B₂O₃(b)の重量比に応じて、例 えば脱リンスラグ:ホウ酸=7:3 試料を s70b30 のように略記する。今回作製したスラグガラ スはいずれも黒色であった。得られたガラスをメノウ乳鉢で粉砕し、示差熱分析(DTA) 測定 によりガラス転移点(Tg)と結晶化開始温度(Tx)を求めた。また 650℃で 16h 熱処理することで 分相させ、熱処理前後の試料に対してX線回折分析(XRD)を行った。また 2.5N 塩酸に 24h 浸 漬し、吸引ろ過後、乾燥させ得られた固体を XRF により組成を求めた。

3. 結果と考察

XRD 測定により s100、s95b5 に関しては 結晶化のピークが見られた。s(100-x)bx (x=10~30)に関しては XRD パターンはいず れもブロードでありガラス化していた。ま た Fig. 1 に示す Tg、Tx の測定結果より、熱 処理温度を 650°Cに設定して実験を行った。 その結果、熱処理後の s90b10 の XRD パタ ーンに小さな結晶化ピークがみられた。

熱処理後に結晶化しなかった s85b15 を用 いて酸処理を行ったところ灰色固体が得ら れた。酸処理はバルク 試料 1g に対して 2.5N HCl 30ml で 24h 行った。今回バルク試 料を用いたのは粉砕試料では酸処理後の試 料が細かすぎて吸引濾過による回収が困難 だったためである。Fig. 4 の結果から、得ら れた固体にはリンが含まれるが、一部のリ ンはボレート相とともに酸に溶解していた。 固体中の P_2O_5 含有量は 1.3mass%であり、脱 リンスラグ中のリンのうち約 7.8%を回収す ることができた。

今回の測定では酸処理時間24hとしたが、 処理時間を長くすればさらにリンの溶出が 考えられる。リンの溶出原因としては、脱 リンスラグが他のスラグに比べFe、Ca等が 多いことに起因すると考えられる。特に溶 融スラグ中でCaOとP₂O₅が結合状態にあり、 ボレート相に入りやすい Ca とともにリン が溶けているのではないかと考えられる。 今後は熱処理スラグガラスの分相状態につ いて走査型電子顕微鏡(SEM)などで調べる 予定である。



Fig. 4. 蛍光 X 線による s85 b15 の組成変化(mass%) 図中の値は P₂O₅ 含有量

【8.2 参考資料 4】日本セラミックス協会・セラミックス基礎科学討論会, 2010 年 1 月, 沖縄.

廃棄物の再資源化処理プロセスの開発

(岡山大)○福永大輔・崎田真一・紅野安彦・難波徳郎

Development of recycling process of waste materials / <u>D. Fukunaga</u>, S. Sakida, Y. Benino, T. Nanba (Okayama U.) / A chemical recycling process using phase separation of glass was applied to granulated blast furnace slag. Slag glasses were prepared by adding a waste glass to the slag in order to reduce melting temperature. Color of the slag glasses was dependent on melting temperature and time. From brown slag glasses, colorless insoluble solids were successfully recovered after acid-treatment. SiO₂ content in the recovered solids was ca. 95 mass%, which was independent of mixing ratio of the waste glass and heat-treatment conditions. According to ICP analysis, Si concentration in hydrochloric acid increased rapidly just after soaking in acid, and after a short time it decreased steeply. It was suggested that the insoluble solids were produced by a dissolution-reprecipitation process in acid treatment.

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

【緒言】近年,産業廃棄物処分場の残余年数が逼迫してきているため、これを改善する資源循環サイクルの構築が急務となっている。 我々の研究室では、都市ゴミ溶融スラグや高炉水砕スラグに B₂O₃ を加えて再溶融し、ガラス化させた試料を熱処理により相分離させ た後、酸処理により無色透明なシリカリッチ相を分離・回収するこ とに成功している[1,2]。このプロセスを実用化するためには課題が 残されており、ガラス化させる際に 1500℃以上の高温を必要とす るためエネルギーを多く消費することが挙げられる。そこで解決策 として、廃棄物に融点の低い廃ガラスを添加すれば、溶融温度を下 げることが可能となり、コストの削減、省エネルギー化につながる のではないかと考えた。

廃ガラスの添加により溶融温度は 200~300℃低下したが,酸処 理により得られた白色粉体の SiO₂含有量が 95%以上と非常に高く なっていた[3]。廃ガラスを添加しない従来の処理法では SiO₂含有 量は 80%前後であり[1,2],廃ガラスの添加により SiO₂含有量の飛 躍的な向上が認められた。

そこで本研究では、高炉水砕スラグに廃ガラスを添加することに より作製したスラグガラスについて、熱処理、酸処理条件を変化さ せることにより SiO₂含有量がどのように変化するのか、検討した。 【実験】本研究では岡山県内の製鉄所から排出された高炉水砕スラ グ、ごみ処理場から提供された廃ガラスを用いて実験を行った。水 砕スラグに廃ガラスを添加した後、白金るつぼにて 1400~1600℃、 30min~2h 溶融した。融液をプレス急冷し、バルク体のガラス試料 を得た。試料名は、高炉水砕スラグ(s)、廃ガラス(wg)の重量比に応 じて、高炉水砕スラグ: 廃ガラス =7:3 試料を s7wg3 のように略 記する。

得られたガラス試料を粉末にして示差熱分析(DTA)測定を行い, それぞれのガラス転移点(T_g)を求めた。熱処理を施す場合、 T_g +20°C の温度にて16h保持した。次にメノウ乳鉢で150 µm以下に粉砕し, 2.5N 塩酸に浸漬(静置)し,吸引ろ過後,乾燥させ白色粉体試料を回 収し,熱処理・酸処理前後の試料に対して XRD,拡散反射スペク トル測定, XRF, ICP 発光分析による組成分析を行った。

【結果と考察】スラグガラスの色は溶融温度,溶融時間によって 茶色や薄緑色のものがあった。熱処理・酸処理前後のXRDパター ンはいずれもハローパターンしか示さず,各処理に伴う結晶化は認 められなかった。酸処理前に茶色であった粉末試料を2.5N塩酸に つけてしばらくすると色が薄くなり,24時間後にはほぼ白色の固 体に変化したことから,着色イオンが溶出したことがわかる。拡散 反射スペクトル測定から,回収した白色粉体試料は可視光域での光 吸収が認められず,無色透明な物質であると言える。酸処理後の白



Fig. 1. XRF analytical composition of the recovered solids (s7wg3 without heat-treatment).



Fig. 2. ICP analytical concentration of (a) Na, Al, Si, Ca and (b) B, S, Fe in the hydrochloric acid (s7wg3 without heat-treatment).

色粉体の XRF 組成分析結果によると、スラグと廃ガラスの混合比、熱処理の有無に関係なく、酸処理後の白色粉体の SiO₂の割合が約 95mass%であった(Fig. 1)。スラグガラスを酸に浸漬後、溶液中の濃度変化を ICP により調べたところ、Si、S は酸処理 2 時間まで溶液中の濃度が上昇し、それ以降下がっていることがわかった(Fig. 2)。このことから酸処理時、溶解再析出現象によって Si が溶解・析出し、SiO₂ リッチな白色粉体が回収されたと考えられるが、詳細は現在検討中である。

【参考文献】[1] T. Nanba, S. Mikami, T. Imaoka, S. Sakida and Y. Miura, J. Ceram. Soc. Japan, 116(2) (2008) 220-223.
 [2] T. Nanba, Y. Kuroda, S. Sakida and Y. Benino, J. Ceram. Soc. Japan, 117(11) (2009) 1195-1198.
 [3] 難波, 福永, 今岡, 崎田, 紅野, 2008 年セラ協年会サテライト,長岡.

111

Phase separation of borosilicate glass containing phosphate phosphorus

Y. Ohtsuki¹, S. Sakida², Y. Benino and T. Nanba¹

¹Graduate School of Environmental Science, Okayama University ²Environmental Management Center, Okayama University

Phosphorus is a vital nutrient for all living organisms, and it is therefore indispensable particularly in the fertilizer manufacturing. Recently production countries of phosphate oressuch as China and USA limit exports, and hence the stable securing of phosphorus resources is needed in Japan.

Iron- and steel-making slags consist of chemical components, such as SiO_2 , CaO and Al_2O_3 , which are also included in widely-used commercial glasses. We focused on these components and came up with the idea that phase separation of glass, which has been used for the production of porous glasses in glass industry, could be applied to the recovery of phosphorus from iron- and steel-making slags. However, little is known concerning the distribution of phosphorus after phase separation.

In this study, behavior of phosphorus associated with phase separation and the effect of Al_2O_3 addition have been investigated in the ternary $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ system. The glasses were prepared by a conventional melt-quenching method in air, and they were heat-treated above glass transition temperatures. After the heat treatment, the samples became opalescent, suggesting phase separation. In the Al_2O_3 -free glasses, phosphorus was preferentially distributed into B_2O_3 -rich glass phases after the phase separation. With increasing Al_2O_3 content, the amount of phosphorus distributed into SiO_2 -rich glass phases increased. According to ³¹P MAS NMR, it was confirmed that phosphorus in the Al_2O_3 -free glasses was mainly present in negatively-charged Q² units with terminal oxygen atoms, and in the Al_2O_3 -containing glasses, however, positively-charged Q⁴ units free from terminal oxygen atoms were formed. It was suggested that the distribution of phosphorus depended on the structure of phosphorus species. 【8.2 参考資料 6】日本セラミックス協会中国四国支部・ヤングセラミストミーティング in 中四国,K6,2010 年 11 月,松山.

CaO-B₂O₃-SiO₂系ガラスの分相に伴う添加成分の分配

おおの まなみ さきだ しんいち べにの やすひこ なんば とくろう 岡山大学環境理工学部 ○大野 愛美・崎田 真一・紅野 安彦・難波 徳郎

1. 緒言

当研究室では、一般廃棄物の高温溶融処理によって排出された溶融スラグをガラスの相分 離現象を利用して再資源化する技術開発が行われている[1]。過去の研究において、アルカリ 金属や、アルカリ土類金属、廃棄物中に含まれことが多い Fe 成分はボレートリッチ相に取り 込まれることが示されているが、S や Ti がスラグガラス中に添加成分として含まれた場合、 分相後ボレートリッチ相に取り込まれない可能性があるとされた[2]。さらに、無機質汚泥や 路さいなどの産業廃棄物の多くは SiO₂、CaO、Al₂O₃が主成分であるが、その中で CaO はガ ラスの相分離現象を抑制するとされている[3]。そこで本研究では、CaO を含むホウケイ酸塩 ガラスの分相領域において、Ti や Fe を含めた遷移金属の分配挙動を調査し、ガラス組成、添 加成分の性質、酸化還元状態、共存成分の影響などを網羅的に整理することを目的とした。 2.実験

主なガラスの組成は 6Na₂O・4CaO・30B₂O₃・60SiO₂(mol%)、仮焼後の重量が 15gになるように原料を秤量・混合して、さらにそのガラスの 1 mol%に相当する遷移金属酸化物を添加した。この添加については、ガラス主成分と遷移金属イオンのモル比が一定になるようにした。 白金るつぼを用い、1000℃で 30 分間の仮焼後、1400℃で 1 時間溶融した。DTA 測定により、 ガラス転移温度と結晶化開始温度を決定し、その結果をもとに 650℃で 16 時間(HT16)、ある いは 32 時間(HT32)の熱処理を施した。熱処理後の試料は 90℃にて 24 時間、1N HNO₃水溶液 に浸漬し、吸引濾過し不溶固体を乾燥させた。不溶固体の組成分析には蛍光 X 線分析、溶液 の組成分析には ICP 発光分析法を用い、これらの分析結果をもとに遷移金属の分配挙動につ いて調査した。

3. 結果と考察

各々の HT16 試料について、酸に不溶であった固体の割合、つまりシリカリッチ相の回収 率を Fig. 1 に、SiO₂成分の酸への溶出率、つまりボレートリッチ相に取り込まれた SiO₂成分 の割合を Fig. 2 に、各遷移金属酸化物の酸への溶出率、つまりボレートリッチ相への分配率 を Fig. 3 に示した。遷移金属酸化物を添加していないガラスの SiO₂成分の割合は 57 mass%で あることから、Fig. 1 においてシリカリッチ相の回収率が 60%を下回る試料については、16 時間の熱処理では十分に相分離できていないと考えられる。シリカリッチ相の回収率の各添 加成分による違いは、Fig. 2 のボレートリッチ相中の SiO₂量の違いや分相の進行の程度と関 係していると考えられる。

また Fig. 3 に示したとおり、熱処理を施したガラスについては、ほとんどの遷移金属がボ レートリッチ相に分配されたが、Ti や Cr は他の遷移金属と比べてシリカリッチ相への分配が 30~50%程度と高いことが特徴的であった。他の遷移金属は酸化数が+2 の状態で存在し分配 されるのに対し、Ti や Cr は酸化数がそれぞれ+4、+3 あるいは+6 といった高酸化数状態でガ ラス中に存在することが分配挙動に影響していると考えられる。しかし、今回の各添加成分 の分配挙動については、CaO の存在により相分離があまり進行していないことも考慮した上 で考察する必要がある。Figs. 4,5 に示したように、熱処理を施したガラス試料は、光吸収測 定によりいずれも紫外からの可視域の透過率減少が確認された。また、HT16 と HT32 の比較 では HT32 の方が透過率の減少の割合が大きく、より分相が進行していることが示唆された。 酸への SiO2成分の溶出率が高いものもあるため、今後はより分相が進んだ HT32 のガラスで も同様の手順で調査する必要がある。



Fig. 1. 不溶固体の割合 (シリカリッチ相の回収率)



Fig. 3. ICP 発光分析による各添加成分の酸への 溶出率(ボレート相への分配率)



Fig. 5. 分相熱処理前後の透過スペクトル (NiO 添加)



Fig. 2. ICP 発光分析による SiO₂成分の酸への溶出率



Fig. 4. 分相熱処理前後の透過スペクトル (TiO₂添加)

4. 参考文献

- T. Nanba, Y. Kuroda, S. Sakida, Y. Benino, J. Ceram. Soc. Japan, 117 (11), 1195-1198 (2009)
- [2] T. Nanba, S. Mikami, T. Imaoka, S. Sakida, Y. Miura, J. Ceram. Soc. Japan, 116 (2), 220-223 (2008)
- [3] H. Miyoshi, D. Chen, H. Masui, T. Yazawa, T. Akai, J. Non-Cryst. Solids 345&346, 99-103 (2004).

【8.2 参考資料 7】日本セラミックス協会中国四国支部・ヤングセラミストミーティングin 中四国, K21, 2010年11月, 松山.

ステンレス成分が廃棄物からの SiO₂回収に与える影響の評価 岡山大学環境理工学部 〇大村 島平・崎笛 真一・紅野 安彦・難波 徳郎

1. 緒言

岡山県では、平成14年度に「ごみゼロガイドライン」を策定し、発生量・最終処 分量が特に多い産業廃棄物(汚泥、鉱さい、ばいじん)を循環資源として指定し てきた。これらの廃棄物は砂や小石の代替品として、アスファルトやコンクリー トの骨材などに利用されているが、大半は埋め立て処分されている。また、産業 廃棄物処分場の残余年数も逼迫してきているため、これらを改善する資源循環サ イクルの構築が急務となっている。当研究室では、高炉水砕スラグに廃ガラスを 添加し作成したスラグガラスに様々な条件で溶融、酸処理を行い、SiO₂割合が約 95 mass%の不溶固体を得ることに成功している。しかし、粉砕に鉄乳鉢ではなく パワーミル(破砕式造粒機)を用いた場合、得られる不溶固体の SiO₂割合が 90 mass%程度まで低下してしまうことが分かっている。

当研究では、パワーミルがもたらす影響について検討し、様々な条件を調整する ことで、原因を解明することを目的とする。

2. 実験

本研究では岡山県内の製鉄所から排出された水砕スラグ、ごみ処理場から提供された廃ガラス3種類のうち最も融点の低かった白色廃ガラスを用いて実験を行った。ここで、白色廃ガラスについては鉄乳鉢で粉砕したものとパワーミルで粉砕したものの2種類を、水砕スラグについては鉄乳鉢で粉砕したものを用いた。水砕スラグと白色廃ガラスについて、蛍光X線分析(XRF)の結果をTable 1とTable 2に示す。水砕スラグ7gに対し、白色廃ガラス3gの割合で秤量、混合し、白金るつぼにて1400℃で0.5h 溶融後、プレス急冷してスラグガラスを作製した。以下サンプル名として、鉄乳鉢で粉砕した白色廃ガラスを使用したものを s7wg3-PM と略記する。その後、得られたスラグガラスにガラス転移点付近で2.0h アニールを施し、蛍光X線分析(XRF)にて組成分析を行った。次に、得られたスラグガラスをメノウ乳鉢で150µm 以下に粉砕し、2.5N の塩酸で24h 酸処理を行い、ゲル状沈殿物を得た。その後、得られたゲル状沈殿物に対し吸引ろ過を行い、70℃で16h 乾燥させた。得られた白色固体は蛍光X線分析(XRF)、残った酸溶出液は ICP 発光分析にて組成分析を行った。

| MgO | Al_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | S | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | MnO | Fe ₂ O ₃ | 他 |
|-------|-----------|------------------|----------|-------|------------------|--------|------------------|-------|--------------------------------|-------|
| 2.699 | 9.948 | 23.547 | 0.024 | 1.997 | 0.389 | 58.823 | 1.128 | 0.533 | 0.735 | 0.177 |

(mass%)

Table 1. 水砕スラグの組成 (XRF)

| | Na ₂ O | Al_2O_3 | SiO ₂ | K ₂ O | CaO | Fe ₂ O ₃ | ZnO | NiO | Cr_2O_3 | 他 |
|-----------|-------------------|-----------|------------------|------------------|-------|--------------------------------|-------|-------|-----------|-------|
| 鉄乳鉢にて粉砕 | 3.445 | 5.746 | 74.658 | 6.496 | 5.753 | 0.561 | 3.125 | 0 | 0 | 0.217 |
| パワーミルにて粉砕 | 2.950 | 5.548 | 72.105 | 6.229 | 5.957 | 2.484 | 3.324 | 0.228 | 0.724 | 0.361 |

Table 2. 白色廃ガラスの組成(XRF) (mass%)

結果と考察

アニール後の 2 つのスラグガラスについて、XRF 分析の結果を Table 3 に示す。 s7wg3-PM 中には s7wg3-Fe に比べ、Cr₂O₃、Fe₂O₃、NiO が多く含まれることから、 パワーミルのステン

レス成分が混入した ことがわかる。どち らのサンプルにも硫 黄による濃い茶色の 着色があり、見た目 の違いはほとんどな かった。

Table 3. スラグガラスの組成(XRF) (mass%)

| | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO2 | P2O5 | S | K2O |
|----------|-------------------|-------|--------------------------------|--------|--------------------------------|-------|-------|
| s7wg3-Fe | 3.872 | 3.718 | 12.619 | 43.213 | 0.039 | 0.119 | 1.140 |
| s7wg3-PM | 3.832 | 3.759 | 12.530 | 42.897 | 0.044 | 0.131 | 1.100 |
| | CaO | TiO2 | Cr ₂ O ₃ | MnO | Fe ₂ O ₃ | NiO | ZnO |
| s7wg3-Fe | 34.165 | 0.434 | 0 | 0.217 | 0.261 | 0 | 0.198 |
| s7wg3-PM | 34.215 | 0.466 | 0.089 | 0.225 | 0.482 | 0.015 | 0.199 |

酸処理後に得られた白色固体について、XRF 分析の結果を Table 4 に示す。 どちらのサンプルにおいても SiO₂割合が 95mass%前後の高い数値が得られたが、 s7wg3-Fe のほうが、約 1.70mass%大

きいという結果が得られた。また、 Fe₂O₃、NiO などのステンレス由来の 成分は s7wg3-PM のほうがやや大き い値を得られた。これらの結果から、 1.70mass%の差はステンレス成分の 混入による割合の変動だとも考えら れえるが、値が小さいことから比較

| Table 4. 白色固体の組成 | (XRF) (| (mass%) |
|------------------|---------|---------|
|------------------|---------|---------|

| | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | K2O |
|----------|-------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------|
| s7wg3-Fe | 1.115 | 0 | 0.829 | 96.585 | 0.067 |
| s7wg3-PM | 0.833 | 0.238 | 0.985 | 94.877 | 0.064 |
| | CaO | TiO2 | Fe ₂ O ₃ | NiO | ZnO |
| s7wg3-Fe | 0.733 | 0.113 | 0.176 | 0 | 0.102 |
| s7wg3-PM | 1.720 | 0.120 | 0.302 | 0.050 | 0.108 |

が困難であった。同様の実験を数回行ったが、SiO₂割合の差はいずれも 1.50~2.00mass%の値であった。

酸処理後の吸引ろ過により得られた酸溶出液について ICP 発光分析を行い、酸処理の過程における各元素の塩酸への溶出率を求めた。Table 5 に示した値はスラグ

ガラスのバッチに対 する割合を表してい る。Siの大部分は酸に 溶出せず固体として 回収できていること がわかった。金属元素 の大部分は酸に溶出 しているが、Niにおい

| Table 5. | スラグガラス構成成分の酸への溶出率 | (ICP) | (%) |
|----------|-------------------|-------|-----|

| | Al | Ca | Cr | Fe | K | Mg | Mn |
|----------|------|------|------|------|-------|-------|------|
| s7wg3-Fe | 76.6 | 72.2 | | 84.3 | 105.0 | 96.4 | 73.4 |
| s7wg3-PM | 84.4 | 76.8 | 72.5 | 95.4 | 101.0 | 101.0 | 76.6 |
| | Na | Ni | S | Si | Ti | Zn | |
| s7wg3-Fe | 86.6 | | 97.9 | 3.1 | 71.3 | 90.5 | |
| s7wg3-PM | 87.5 | 25.8 | 90.0 | 3.4 | 72.4 | 93.6 | |

ては25.8%と値が比較的小さいことから酸に溶出しにくいことが分かった。 本実験において、ステンレス中の成分である Cr₂O₃、Fe₂O₃、NiO の影響はわずか であることが分かった。以前の研究で,パワーミルの使用によって白色固体中の SiO₂成分の割合が低下した原因は他にあると言える。

参考文献

[1] 福永大輔 岡山大学大学院 修士論文 2009

【8.2 参考資料 8】日本セラミックス協会・ガラスおよびフォトニクス材料討論会, PS2a08, 2010年12月, 東京.

鉄鋼スラグからのリンの回収プロセスの開発

○河西宏樹¹、崎田真一²、紅野安彦¹、難波徳郎¹
 (岡山大院環境¹、岡山大環境管理センター²)

リンはアメリカ、中国、モロッコ、ロシアの限られた国でしか産出されず、日本はそれらの国からの 輸入に頼っている。近年では人口増加に伴い、肥料や工業分野での需要拡大のために産出国での 囲い込みが行われ、リン鉱石の価格が高騰してきていることから、リンの確保が我が国の急務とされ ている。

製鉄の過程で排出される鉄鋼スラグに微量にリンが含まれており、年間輸入リン鉱石量の 85%程度に相当する。様々なリン回収プロセスが提案されているが、当研究室ではガラスの相分離を利用してスラグからリンを回収するプロセスの開発を行っている(Fig. 1)。まず、スラグに分相促進剤を添加してガラスを作製し、次に熱処理を施すことによりガラスを分相させる。更に酸処理により、酸に可溶なガラス相を溶出させる。リンは不溶固体あるいは溶出液から回収する。XRD、XRF、ICP で評価することによって、リンの分配挙動を明らかにし、最適なリンの回収方法を検討する。

問合先: tokuro_n@cc.okayama-u.ac.jp



Fig. 1 Phosphorus recycling system using phase separation of glass

【8.2 参考資料 9】日本セラミックス協会・セラミックス基礎科学討論会,1C17,2011 年1月,岡山.

1C17 ホウケイ酸塩ガラスの分相における添加したリンの分配挙動

(岡山大)〇大月裕貴・崎田真一・紅野安彦・難波徳郎

Phase separation of borosilicate glass containing phosphorus / (Okayama U.) <u>Y. Ohtsuki</u>, S. Sakida, Y. Benino and T. Nanba / In this study, behavior of phosphorus associated with phase separation has been investigated in the ternary Na₂O-B₂O₃-SiO₂ system. After the heat-treatment, the glasses became opalescent, suggesting phase separation. When the phase-separated glasses were soaked in nitric acid, phosphorus was completely eluted with Na₂O and B₂O₃. That is, phosphorus was preferentially distributed into B₂O₃-rich glass phase after the phase separation. According to ³¹P MAS NMR measurements, it was confirmed that phosphorus in the glasses was mainly present in Q² and Q³ units with terminal oxygen atoms, and change due to heat-treatment was not observed on the environment of PO₄ network. E-mail: tokuro n@cc.okayama-u.ac.jp

【緒言】

SiO₂ と B₂O₃ を主成分とするガラスは、Na₂O などのアルカリ含有量が低い組成領域においてガラス転移温度 Tg 以上の温度による熱処理で、SiO₂に富むガラス相と B₂O₃に富むガラス相の2相に相分離することが既に知られて おり、当研究室ではこれまで都市ゴミ溶融スラグや高炉水砕スラグなどの無機系廃棄物をガラスの相分離現象を 利用して再資源化する技術を開発してきた[1]。現在このプロセスを用いて脱リンスラグからリンを分離回収する プロセスを開発している。相分離に伴う微量成分の分配挙動は主要成分により決定される両相ガラスの塩基度と 溶解度、親和性により支配されるが、多成分ガラスにおいては未知の部分が多い。そこで本研究では、組成を単 純化した3成分系ホウケイ酸ガラスに第4成分としてリン酸塩系成分(P₂O₅)を添加したガラスを作製し、分相 後のリンの分配挙動についてガラス構造との関連から調査することを目的とした。

【実験方法】

Na₂O-B₂O₃-SiO₂-P₂O₅ 系ガラスについて、原料試薬を秤量、混合し、Pt 坩堝にて電気炉中で 1400 \mathbb{C} 、1 時間大気 雰囲気下で溶融後、急冷してガラス試料を得た。DTA 測定により求めた T_{g} より高い温度で 16 時間熱処理を施し た。その後、試料を 1.0 N 硝酸に 24 時間浸漬し酸処理を行い、吸引ろ過後乾燥させ、残存する固体試料を得た。 ガラス作製後、熱処理後、酸処理後でそれぞれ得られた試料について分相の評価を透過率測定および SEM 観察、 組成分析を ICP 発光分析法、構造解析を MAS-NMR 測定により行った。

【結果と考察】

作製したガラスの組成は 10Na₂O・40B₂O₃・47SiO₂・3P₂O₅ (mol%)である。このガラス試料は熱処理により乳白色に 変化し、SEM 観察によりスピノーダル分解機構による分相が確認された。また、この試料はガラス作製段階でわ ずかに乳白色であったことから、P₂O₅により分相が促進されたことが示唆される。

Fig. 1 にガラス試料の熱処理前後の³¹P MAS NMR スペクトルを示す。これらのピークは一般的には Q^2 に帰属されるが、このガラス試料の場合[BO₄]⁻ユニットに結合した Q^3 の可能性もある [2, 3]。ここで Q^n とは架橋酸素が n

個ということ意味する。また、熱処理前後でスペクトルに変化はなかったことから、リン周りの構造はガラス作製後に決まっている、またはすでに分相しているために熱処理を施しても大きな変化はないと考えられる。Fig.2にはガラス試料の熱処理前後の¹¹B MAS NMR スペクトルを示す。熱処理前後で N_4 値に変化は見られなかった。また、ガラス試料の R 値(Na₂O/B₂O₃ = 0.25)と N_4 値を比べると、 N_4 値の方が小さいことが分かる。このガラスの組成は NBO が生成しないとされる組成域であり、²⁹Si MAS NMR の結果からも NBO は存在しないと考えられる。また、4 配位ホウ素と Q²のリンには等量の Na⁺イオンの電荷補償を必要とすることから、リンがすべて Q²ということは考えにくい。つまりリンは Q²および[BO₄] ユニットと結合した Q³として存在すると考えられる。また、Table 1 に示した分相ガラスの組成分析によると、リンは選択的にボレートリッチ相に分配されたと考えられる。当日は組成を変化させた場合のガラス構造の変化、特にリン周りの構造の

変化とリンの分配の関係についても発表する予定である。

Table 1. Analytical composition of the glass phases after phase separation

| (a) S_1O_2 - | rich phase | e / mol% | | (b) B_2O_3 -rich phase / mol% | | | | | | |
|-------------------|------------|----------|----------|---------------------------------|----------|---------|----------|--|--|--|
| Na ₂ O | B_2O_3 | SiO_2 | P_2O_5 | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO_2 | P_2O_5 | | | |
| 0.0 | 4.2 | 95.7 | 0.1 | 18.1 | 73.1 | 2.8 | 6.0 | | | |

[1] T. Nanba et al., 2008 J. Ceram. Soc. Jpn. 116 220

[2] S. Elbers, W. Strojek, L. Koudelka and H. Eckert, 2005 Solid State Nucl. Magn. Reson. 27 65

[3] M. Zeyer-Dusterer, L. Montagne, G. Palavit and C. Jager, 2005 Solid State Nucl. Magn. Reson. 27 50



Fig. 1. ³¹P MAS NMR spectra of glasses.

* : spinning side band



Fig. 2. ¹¹B MAS NMR spectra of glasses.

【8.2 参考資料 10】日本セラミックス協会・年会, 2D05, 2011 年 3 月, 浜松.

Na₂O-CaO-B₂O₃-SiO₂系ガラスの分相に伴う遷移金属元素の分配挙動

(岡山大学) 〇大野愛美・崎田真一・紅野安彦・難波徳郎

The distribution of transition metal elements associated with phase separation in Na₂O-CaO-B₂O₃-SiO₂ glass system. / OM. Ohno, S. Sakida, Y. Benino, T. Nanba (Okavama U.) / Distribution of transition metal ions associated with phase separation of borosilicate glasses including CaO and Na2O was investigated. Most of transition metals were distributed to B₂O₃-rich phase, and Ti and Cr were, however, distributed also to SiO₂-rich phase. The difference in the distribution behavior was discussed based on the oxidation number of transition metal ions.

問合先:benino@cc.okayama-u.ac.jp

【緒言】当研究室では、一般廃棄物の高温溶融処理によって排出された溶融スラグなどの無機系 廃棄物をガラスの相分離現象を利用して再資源化する技術開発を行なっている。過去の研究にお いて、アルカリ金属やアルカリ土類金属、廃棄物中に含まれことが多い Fe 成分は選択的にボレー トリッチ相に取り込まれることが示されているが、SやTiがスラグガラス中に添加成分として含 まれた場合、分相後ボレートリッチ相に取り込まれない可能性があることが示唆された。また、 無機系廃棄物に多く含まれる CaO はガラスの相分離現象を抑制するとされている。そこで本研究 では、CaO を含むホウケイ酸塩ガラスの分相領域において、Ti や Fe を含めた遷移金属元素の分配 挙動を調査し、ガラス組成、添加成分の性質、酸化還元状態、共存成分の影響などを整理し、遷 移金属元素の分配制御に関わる因子を見いだすことを目的とした。

【実験方法】主なガラスの組成は①6Na₂O・4CaO・30B₂O₃・60SiO₂ (mol%)とし、比較のため② 10Na₂O・30B₂O₃・60SiO₂ (mol%)ガラスも作製した。ガラス主成分と遷移金属イオンのモル比が一 定になるよう、外割で1 mol%に相当する遷移金属酸化物1成分を添加した。白金るつぼを用い、 1000℃で 30 分間の仮焼後、1400℃で 1 時間溶融後、急冷しガラスを得た。DTA 測定により、ガ ラス転移温度と結晶化開始温度を決定、その結果をもとに 600℃から 650℃で 16・32・48 時間熱 処理を施した。熱処理後の試料は 90℃にて 24 時間、1N HNO3 水溶液に浸漬し、吸引濾過し不溶 固体を乾燥させた。不溶固体の組成分析には蛍光 X 線分析、溶液の組成分析には ICP 発光分析法 を用い、これらの分析結果をもとに遷移金属元素の分配挙動について調査した。

【結果と考察】Fig.1に示すように、熱処理を施したガラスについて、熱処理時間が長いほど透過 率の減少が確認されたことより、分相の進行が考えられる。CaO を含んでいない②のガラス系で は、①のガラス系と同等の処理をしたにもかかわらず、大きな透過率の変化が確認されたため、 CaO による分相抑制作用が示唆される。

分配挙動については、ほとんどの遷移金属イオンがボレート相へ分配されたが、TiとCrに関し てはシリカ相への分配が目立った。このことから、高酸化数を取る遷移金属イオンは、シリカ相 へ分配されやすくなるのではないかと考えられる。









【8.2 参考資料 11】Pacrim9, Queensland, Australia, 2011 年 7 月.

Phase separation of borosilicate glass containing phosphorus

Y. Ohtsuki¹, S. Sakida², Y. Benino¹ and T. Nanba¹

1 Graduate School of Environmental Science Okayama University/Japan, 2 Environmental Management Center Okayama University/Japan

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

In this study, behavior of phosphorus associated with phase separation and the effect of coexistent components has been investigated in the ternary Na₂O-B₂O₃-SiO₂ system. After the heat treatment, phase separation by spinodal decomposition was observed. From the result of compositional analyses, phosphorus was preferentially distributed into B₂O₃-rich glass phases after the phase separation. But the distribution of phosphorus was changed by introducing the other components. For example, with increasing Al₂O₃ content, the amount of phosphorus distributed into SiO₂-rich glass phases increased. According to ³¹P MAS NMR, it was confirmed that phosphorus in the glasses was mainly present in negatively-charged Q² units with terminal oxygen atoms, and in the Al₂O₃-containing glasses, however, positively-charged Q⁴ units free from terminal oxygen atoms were formed. It was suggested that the distribution of phosphorus depended on the charge of PO₄ units.

【8.2 参考資料 12】日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2011 年 9 月, 北海道.

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) 〇大村昂平・崎田真一・紅野安彦・難波徳郎

Chemical recycling of inorganic wastes using phase separation of glass / \bigcirc K.Ohmura, S.Sakida, Y.Benino, T.Nanba (Okayama U.) / The authors' research group has developed a novel recycling method of inorganic wastes such as granulated blast furnace slag and municipal waste slag, in which phase separation of glass was used to obtain SiO₂-abundant transparent glasses. The purpose of this study is to investigate the distribution behavior of the slag constituents. Among the constituents of a municipal waste slag, P_2O_5 and TiO_2 seemed to be preferentially distributed into SiO₂-rich phase. The dependence of processing conditions on the distribution behavior will be introduced in the presentation.

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

【緒言】近年、産業廃棄物や一般廃棄物などの最終処分は非常に問題視されておりそれらを 有効利用する方法に対して多大な期待が寄せられている。本研究室では様々な廃棄物のケミ カルリサイクルに取り組んでおり、その中でも高炉水砕スラグや都市ごみ溶融スラグについ ては SiO₂, Al₂O₃, CaO などの成分が大部分を占めており、汎用ガラスの成分と非常に類似して いることから、ガラスの相分離現象を利用したリサイクルプロセスの確立ができないかと考 えた。スラグに分相促進剤として B₂O₃ を添加することで得られたガラスは熱処理にて 2 相に 相分離し、それに酸処理を施すことで最終的に純度の高いシリカガラスを得ることに成功し ている[1,2]。本研究では都市ごみ溶融スラグから作製したガラスを相分離させた際の各成分 の分配挙動について調査を行った。

【実験方法】都市ごみ溶融スラグ(s)と B₂O₃(b)を 10:0, 9:1, 8:2(wt 比)で秤量・混合後、Pt 坩堝 に入れ、1400℃に保った電気炉内で 1h 溶融後、急冷することによりスラグガラスを得た。得 られたスラグガラスに対し、ガラス転移温度より 50℃高い温度で 24h 熱処理を施しスラグガ ラスを 2 相に相分離させた。その後 2.5N の塩酸中で 24h 静置し、吸引ろ過により固液分離を 行い、シリカを主成分とするガラスを得た。

【結果と考察】作製したスラグガラスはSiO₂, Al₂O₃, CaO を主成分としており微量成分(< 5.0 mass%)として Na₂O, MgO, P₂O₅, TiO₂, Fe₂O₃を含む。相分離したスラグガラスに酸処理を施し、溶け残ったシリカリッチ相の組成分析結果からシリカリッチ相への各元素の分配率を求め Fig.1 に示した。全サンプルにおいて類似した結果が得られ、Si の他に P, Ti がシリカリッチ相 に分配されやすい傾向にある。また、当初の予想とは異なり B₂O₃添加量が増えるに伴い、P, Ti のシリカリッチ相への分配が若干ではあるが抑制される傾向にあった。また B₂O₃ 無添加のガ

ラスにおいても相分離が生じていると考えられ、B₂O₃以外の成分も相分離に大きく影響を与えていると思われる。特にPとTiとの関係は非常に密接であると考えられ、リサイクルプロセスの開発に向けて更なる検討が必要である。 【参考文献】

[1]T. Nanba, et al., J. Ceram. Soc. Japan, 116(2), 220 (2008).

[2]T. Nanba, et al., J. Ceram. Soc. Japan, 117(11), 1195 (2009).



Fig.1. スラグガラスの相分離における 各成分のシリカリッチ相への分配率

【8.2 参考資料 13】招待講演:日本セラミックス協会秋季シンポジウム,2011年9月,北海道.

ガラスの特性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) 〇難波徳郎・崎田真一・紅野安彦

Chemical Recycling of Inorganic Wastes by Using Characteristics of Glass / OT. Nanba, S. Sakida, Y. Benino (Okayama U.) / In the authors' research group, recycling processes of inorganic wastes have been developed by using characteristics of glass such as phase separation, in which colorless and transparent silica-rich glass has been successfully recovered from municipal waste slags and granulated blast furnace slags. In the present lecture, research achievements for the chemical recycling of inorganic wastes will be introduced. 問合先: E-mail tokuro n@cc.okayama-u.ac.jp

1. 緒言 鉱さいや家庭ごみの溶融スラグなどの無機系廃棄物は,SiO₂,CaO,Al₂O₃などを主成分と して含んでおり,汎用ガラスに近い化学組成をもつものが多い。しかし,着色しているためガラス原 料への再利用はなされていない。当研究室では,無機系廃棄物中の着色成分の除去方法としてガラス の相分離を利用することができるのではないかと考え研究を開始した。着色廃ガラスのリサイクルに 適用できることは既に報告されているが¹⁾,当研究室では高炉水砕スラグや都市ごみ溶融スラグについ ても適用可能であることを明らかにした^{2,3)}。本発表では,当研究室で行ってきた研究成果を紹介する と共に,現在進めている研究についても紹介する。

2. 処理プロセス 廃棄物に分相促進剤として所定量の B₂O₃を添加し,高温で溶融した後,急冷により B₂O₃含有スラグガラスを作製した。その後,ガラス転移点 Tg より高温で熱処理を行い,スラグガラスを分相させた。分相ガラスを粉砕し塩酸に浸漬し,酸に可溶なガラス相を溶出させた。最後に, 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。

3. 結果と考察 高炉水砕スラグと都市ごみ溶融スラグから回収した不溶固体の組成をFig.1 に示した。 処理前のスラグに比べ SiO₂成分の割合が高くなっており,ほとんどの成分は酸に溶出していることが 分かる。しかし, P₂O₅と TiO₂については不溶固体中に多く残存しており,分相に伴う分配挙動は元素 によって差があると言える(詳細⁴⁾は別途発表)。ガラスの分相現象はリンやチタンをはじめとする有 価元素の選択的な回収方法として有効であると考え,当研究室では現在,リンの回収プロセスの開発 に取り組んでいる。





謝辞 本研究の一部は,環境省・循環型社会形成推進科学研究費補助金(K2132, K22052)により行われた。

参考文献

- 1) 赤井, NEW GLASS, 21, 15 (2006).
- 2) T. Nanba, et al., J. Ceram. Soc. Japan, 116(2), 220 (2008).
- 3) T. Nanba, et al., J. Ceram. Soc. Japan, 117(11), 1195 (2009).
- 4) 大村ら, セラ協秋季シンポジウム, 2H18 (2011).

【8.2 参考資料 14】The 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, GO-O-6, 2011 年 11 月, Okayama.

Effect of TiO₂ on the distribution of phosphorus due to phase separation of borosilicate glass

<u>Yuki Ohtsuki¹</u>, Shinichi Sakida², Yasuhiko Benino^{1,*} and Tokuro Nanba¹ ¹Graduate School of Environmental Science, Okayama University, Japan ²Environmental Management Center, Okayama University, Japan

*benino@cc.okayama-u.ac.jp

Keywords: borosilicate glass, phase separation, phosphorous, glass structure

1. Introduction

In fertilizer manufacturing, phosphorus is indispensable element, because it is a vital nutrient for all living organisms, and in Japan, however, there is no yield of phosphorous resources. Recently exports of phosphorous resources have been reduced in the producing countries such as China and USA, and hence recovery and recycling of phosphorus becomes urgent need in Japan.

In the authors' research group, chemical recycling process by using phase separation of glass has been developed, where inorganic wastes consisting of SiO₂, CaO and Al₂O₃ were vitrified by adding B₂O₃ as a phase separating promoter. After soaking heat-treated waste glasses in acidic solution, colorless and transparent SiO₂ glass was successfully recovered [1,2], where 60 - 70% of phosphorus originally present in the wastes was distributed to SiO₂-phase [2], suggesting that phase separation of waste glasses was applicable to the recovery of phosphorus.

Then, in the authors group, distribution of phosphorous due to phase separation of borosilicate glass has been studied. In the previous study [3], it was revealed that Al_2O_3 promotes distribution of phosphorous to SiO_2 -rich phase. In this study, behavior of phosphorus associated with phase separation and the effect of TiO_2 addition have been investigated in the ternary $Na_2O-B_2O_3$ -SiO₂ system. And then based on the structural analyses, distribution of phosphorus was discussed.

2. Experimental procedure

The glasses with compositions given in Table 1 were prepared by a conventional melt-quenching method. The raw materials of reagent grade Na₃PO₄, Na₂CO₃, B₂O₃, SiO₂ and TiO₂ were mixed thoroughly, and melted in a Pt crucible at 1400 °C for 30 min. The melts were quenched by being pressed with iron plates to form glass plates. Differential thermal analyses (DTA) were carried out to determine glass transition and crystallization temperatures, T_g and T_x .

| 18 | Table 1. Nominal compositions (mol%), I_g and I_x (°C) of the samples. | | | | | | | | | | | |
|-----|----------------------------------------------------------------------------|----------|------------------|----------|------------------|-------|-------|--|--|--|--|--|
| No. | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | TiO ₂ | T_g | T_x | | | | | |
| 1 | 10 | 40 | 50 | - | - | 469 | - | | | | | |
| 2 | 10 | 40 | 47 | 3 | - | 450 | - | | | | | |
| 3 | 10 | 40 | 47 | 3 | 3 | 420 | - | | | | | |
| 4 | 10 | 40 | 44 | 3 | 5 | 412 | 663 | | | | | |

Table 1. Nominal compositions (mol%), T_{α} and T_{x} (°C) of the samples.

Heat treatments for phase separation were performed at 600 - 660 $^{\circ}$ C, which was the immiscible temperature of the corresponding glasses. After the heat treatment, the glasses were immersed in nitric acid of 1.0 N for 24 h at 90 $^{\circ}$ C, and the insoluble residues were recovered with vacuum filtration. After being rinsed in water and dried in an oven, silica-rich glasses were obtained.

X-ray diffraction (XRD) measurement was carried out to confirm the crystallization. Chemical compositions of the specimens, such as the glasses before phase separation, the solutions and insoluble residues after immersed in nitric acid were determined by ICP emission spectroscopy and x-ray fluorescence (XRF) spectrometry. Phase separation was confirmed by SEM observation, where the specimens were etched in 5% HF solution for 30 s. Local structures around Si, B, and P were investigated with ²⁹Si, ¹¹B, and ³¹P MAS-NMR measurements, respectively. For the ²⁹Si and ³¹P

MAS-NMR measurements, 0.2 mol% of Fe₂O₃ was added to the glass batches in order to shorten the relaxation time. NMR measurements were carried out at 7.05 T on a Varian Unity Inova 300 spectrometer, and the respective conditions of ²⁹Si, ¹¹B and ³¹P measurements were as follows: frequency = 59.6 MHz, 96.2 MHz and 121.4 MHz, sample spinning speed = 5.0 kHz (all), pulse duration = 2.5 μ s, 0.6 μ s and 3.3 μ s, repetition time = 1.0 s (all), chemical shift second standard = poly dimethyl siloxane (PDMS), BPO₄ and NH₄H₂PO₄.

3. Result and discussion

Figure 1 shows the SEM photographs of the surfaces of the heat-treated samples. Regardless of P_2O_5 or TiO₂ typical morphologies due to spinodal decomposition are commonly confirmed. In the DTA curve of the glasses No. 4, an exothermic peak due to crystallization was observed above 600 °C (See T_x in Table 1). As shown in Figure 2, TiO₂ crystal (anatase type) is precipitated in this glass after heat treatment at 660 °C.



Figure 1. SEM photographs of the surfaces of the glasses heated at 600°C for 16 h. (a) glass No. 1 (b) glass No. 3

Figure 2. XRD pattern of glass No. 4 heated at 600°C for 16 h.

Table 2 shows the chemical compositions of the glass phases after phase separation obtained from ICP and XRF analyses. As shown in Table 2, phosphorus in the TiO_2 -free glass No. 2 is preferentially distributed into B_2O_3 -rich glass phase after the phase separation. This is related to the charge of PO₄ units [3]. On the other hand, in the TiO₂-containing glasses No. 3 and No. 4 phosphorus is distributed also into SiO₂-rich glass phase. In addition, the amount of phosphorus distributed into SiO₂-rich glass phase. In addition, the amount of phosphorus distributed into SiO₂-rich glass phase. However, in the sample No. 4 in which TiO₂ is precipitated, the amount of phosphorus distributed into SiO₂-rich glass phase decreases. It is suggested that the distribution of phosphorus is clearly affected by titanium atom.

| | (a) Si | O_2 -rich | phase (1 | mol%) | | | (b) B_2 | O ₃ -rich | phase (| mol%) | |
|-----|-------------------|-------------|------------------|----------|------------------|-----|-------------------|----------------------|------------------|----------|------------------|
| No. | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | TiO ₂ | No. | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | TiO ₂ |
| 2 | 0.0 | 4.2 | 95.7 | 0.1 | - | 2 | 18.1 | 73.1 | 2.8 | 6.0 | - |
| 3 | 0.1 | - | 89.0 | 2.8 | 8.1 | 3 | 16.4 | 76.4 | 3.0 | 3.5 | 0.7 |
| 4 | 0.1 | - | 83.2 | 3.3 | 13.4 | 4 | 16.8 | 76.4 | 2.8 | 3.1 | 0.9 |
| 4' | 0.2 | - | 84.3 | 0.5 | 15.0 | 4' | 19.0 | 72.5 | 3.6 | 4.8 | 0.1 |

 Table 2. Analytical composition of the glass phases after phase separation

4': glass No. 4 heated at 660 °C. Glasses No. 2 - 4 were heated at 600 °C

Acknowledgement:

The authors gratefully acknowledge the financial support of Grant-in-Aid for Scientific Research in Establishing a Sound Material-Cycle Society (K2132, K22052), Ministry of Environment, Japan.

Reference:

[1] T. Nanba, S. Mikami, T, Imaoka, S. Sakida, Y. Miura, J. Ceram Soc. Jpn., 116(2) 220-223 (2008)

- [2] T. Nanba, Y. Kuroda, S. Sakida, Y. Miura, J. Ceram Soc. Jpn., 117(11) 1195-1198 (2009)
- [3] Y. Ohtsuki, S. Sakida, Y. Benino, T. Nanba, Proceedings in the 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), S8-P033, (2010) Osaka.

【8.2 参考資料 15】The 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, GO-O-15, 2011 年 11 月, Okayama.

Phosphorus recovery process from iron- and steel-making slag

<u>Hiroki KAWANISHI</u>¹, Shinichi SAKIDA², Yasuhiko BENINO¹ and Tokuro NANBA^{1,*} ¹Graduate School of Environmental Science, Okayama University ²Environmental Management Center, Okayama University Okayama, 700-8530, Japan

* tokuro_n@cc.okayama-u.ac.jp

Keywords: Iron and steel slag, Glass, Phosphorus, Recovery, Recycling

1. Introduction

Phosphorus has been widely used in fertilizer, food additive, medicine, and agrichemical, and Japan relies on imports for 100% of phosphorus resources. Recent years, the demand for phosphorus is increasing in a global trend because of population increase. Phosphorus is, however, produced only in the limited countries, such as America, Morocco, and China, and these countries are reducing the exports, which has caused an increase in the price. Thus, the securing of phosphorus resources has become an urgent need for Japan.

Iron- and steel-making slags discharged from the processes of iron manufacture contain small amount of phosphorus. The total amount of phosphorus contained in Iron- and steel-making slags corresponds to 85% of phosphorus present in the phosphate rock imported [1]. Various phosphorus recovery processes have been proposed so far. In the authors' research group, chemical recycling process of valuable elements present in inorganic wastes such as granulated blast furnace slag [2] and municipal waste slag [3] has been developed by using phase separation of glass. In the process have been applied to iron- and steel-making slag to examine the possibility of phosphorus recovery.

2. Experimental procedures

In this study a dephosphorization slag discharged from an ironworks in Okayama prefecture was used. The chemical composition of the slag is 18.1 mass% SiO₂, 25.0 mass% Fe₂O₃, 44.0 mass% CaO, 4.3 mass% Al₂O₃, 3.4mass% MgO, 2.8 mass% MnO, and 1.6 mass% P₂O₅. SiO₂ and/or B₂O₃ were added to the slag and the mixture was melted in an alumina crucible at 1500°C for 1 hour. The melt was quenched, obtaining glass. Expecting phase separation, the sample was heat-treated under various conditions. The heat-treated samples were soaked in various solutions, such as acidic, basic and neutral water solutions for 24 hours. The chemical compositions of residual solids not-solved to solution and elutes were determined with X-ray fluorescent (XRF) and inductively-coupled plasma emission (ICP) analyses, respectively. Based on the results, the recovery of phosphorus from dephosphorization slag was considered.

3. Result and Discussion

In the case of SiO₂ addition, glasses were obtained when SiO₂ content was higher than 30 mol%, and when SiO₂ content was smaller than 30 mol%, a crystalline phase of Magnesioferrite, $(Mg_{0.3}Fe_{0.7})(Mg_{0.73}Fe_{1.27})O_4$ was observed.

Figures 2 shows the SEM photographs of the slag glasses prepared by adding SiO_2 and B_2O_3 , in



Fig. 1 Schematic flow of phyphorous recovery process

which a texture like small cells is confirmed in both glasses. Figure 3 shows the XRD patterns of the slag glasses, where a small angle scattering is observed at $2\theta < 20^{\circ}$. These results suggest phase separation. The glasses shown in Figs. 2 and 3 have not been heat-treated, and it is therefore suggested that liquid-liquid separation was induced in the melts.

The slag glasses were soaked in 1.0 N HCl solution, and elution rate of the glass constituents was estimated. As shown in Fig. 4, the B_2O_3 -added slag glass was completely dissolved, and in the case of the SiO₂-added slag glass, solid containing phosphorus was successfully recovered. In the SiO₂-added slag glass, the recovery rate of phosphorus is ~70%, and other elements such as Fe and Ca also remain in the recovered solid. In the case of immersion in basic and neutral solutions, the slag glasses were not dissolved. It is finally concluded that further revision for the process is required for the selective recovery of phosphorus.



slag : SiO_2 : $B_2O_3 = 1 : 1 : 1$ (weight ratio)



Fig. 2 SEM photographs of the slag glasses prepared by adding SiO₂ and B₂O₃



Fig. 3 XRD patterns of the slag glasses Fig.



References:

- K. Yokoyama H. Kubo, K. Mori, H. Okada, S. Takeuchi, T. Nagasaka, Tetsu-to-Hagane, 92(11) (2006) 683-689.
- [2] T. Nanba, S. Mikami, T. Imaoka, S. Sakida, Y. Miura, J. Ceram. Soc. Japan, 116(2) (2008) 220-223.
- [3] T. Nanba, Y. Kuroda, S. Sakida, Y. Benino, J. Ceram. Soc. Japan, 117(11) (2009) 1195-1198.

【8.2 参考資料 16】The 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, GO-P-2, 2011 年 11 月, Okayama.

Distribution of transition metal ions associated with phase separation in Na₂O-CaO-B₂O₃-SiO₂ glass system

<u>Manami Ohno</u>¹, Shinichi Sakida², Yasuhiko Benino^{1,*}, Tokuro Nanba¹ ¹Graduate School of Environmental Science, Okayama University, ²Environmental Management Center, Okayama University, Okayama 700-8530, Japan ^{*}benino@cc.okayama-u.ac.jp

Keywords: Glass, Phase separation, Distribution, Transition metal

1. Introduction

General wastes such as household garbage are currently emitted as molten slags which are glassy solid produced by high-temperature incineration furnaces. The waste treatment is effective for the decomposition of dioxin, volume reduction of wastes, and life extension of waste disposal sites. Moreover molten slags are also reused to asphalt pavement materials and concrete ingredients, because they have high chemical stability. The chemical components of molten slags are SiO₂, CaO, and Al₂O₃, which are the constituents of commercial glasses, such as cups and windows. In the authors' research group, a novel waste recycling method has been developed by using phase separation of borosilicate glass, in which alkali, alkali earth metal, and Fe ions are preferentially distributed into B_2O_3 -rich phase [1,2]. Among transition metals, Ti indicated a different behavior; Ti ions were not incorporated into B_2O_3 -rich phase after the phase separation. It was suggested that the distribution of transition metals was influenced by the nature of transition metals. Transition metals are widely used in the field of glass industry as a coloring agent, and in the recycling of inorganic wastes, therefore, it is very important to clarify the distribution behavior of transition metals due to phase separation of glasses.

In this study, various transition metals were introduced to the borosilicate glasses in the system of $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$, and distribution behavior was investigated, obtaining the effect of glass composition, redox state of transition metal ions, and influence of co-existing additives on the distribution behavior of transition metal ions.

2. Experimental procedure

Glasses with the composition of (1) $6Na_2O \cdot 4CaO \cdot 30B_2O_3 \cdot 60SiO_2$ and (2) $10Na_2O \cdot 30B_2O_3 \cdot 60SiO_2$ (mol%) were chosen as matrix glass, to which transition metal oxides, TiO₂, CrO_{1.5}, FeO_{1.5}, and ZnO equivalent of 1 mol% of main glass were added. The raw materials of reagent grade Na_2CO_3 , CaCO₃, B_2O_3 , SiO₂ and a transition metal oxide were mixed thoroughly and melted in a platinum crucible in an electric furnace at 1400°C for 1 h after calcination at 1000°C for 30 min. The melts were quenched, obtaining glass plates with a thickness of 2 - 3 mm. Differential thermal analyses (DTA) were carried out in order to determine glass transition and crystallization temperatures.

According to the results, heat treatments for phase separation were carried out at 600 and 650°C for 16, 32, and 48 h. After the heat treatment, the glasses were immersed in nitric acid of 1.0 N for 24 h, and the insoluble residues were recovered with vacuum filtration. The insoluble residues was dried in an oven, SiO_2 -rich glasses were obtained.

Chemical composition of the acidic solutions was determined by an inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry, and that of the insoluble residues after acid treatment was by X-ray fluorescence analysis (XRF).

3. Result

As shown in Figs. 1 and 2, with increasing the time of heat treatment, transmittance decreases at shorter wavelength region, suggesting the development of phase separation. In the CaO-free glass system (2), significant shift of transmission curve is identified, even after the same heat treatment with

glass system (1), which suggests depressive action of CaO on the phase separation of glass. Among transition metals, it was also suggested that Ti and Cr have accelerating action on the phase separation.



Fig. 1. Transmission spectra of glasses (1) as-prepared and heat- treated at 650°C





Fig. 2. Transmission spectra of glasses (2) as-prepared and heat- treated at 650°C



Fig. 3. The elution ratio to nitric acid for transition metals in glass system (1) after heat treatment of various time.

Fig. 4. The elution ratio to nitric acid for transition metals in glass system (2) after heat treatment of various time.

Figures 3 and 4 show the elution ratio of transition metals to nitric acid, that is, distribution ratio of transition metals to B_2O_3 -rich phase. As shown in Fig. 3, the elution ratio decreases with increasing the time of heat treatment in most of the transition metals. As for Fe and Zn, the average ratio is higher than 90%, indicating preferential distribution to B_2O_3 -rich phase. Ti seems to be evenly distributed to B_2O_3 - and SiO₂-rich phases after the heat treatment. As for glass system (2) shown in Fig. 4, the significant difference compared to glass system (1) is confirmed; elution ratio of Cr is much lower (< 20%), indicating preferential distribution to SiO₂-rich phase. It is consequently suggested that transition metal ions with higher oxidation numbers or accelerating action on phase separation are distributed to SiO₂-rich phase.

References:

[1] T. Nanba, S. Mikami, T. Imaoka, S. Sakida, Y. Miura, J. Ceram Soc, Jpn, 116(2) 220-223 (2008)
[2] T. Nanba, Y. Kuroda, S. Sakida, Y. Miura, J. Ceram Soc.Jpa, 117(11) 1195-1198 (2009)
[3] H.Miyoshi, D. Chen, H. Masui, T. Yazawa, T. Akai, J. Non-Cryst. Solids 345&346, 99-103 (2004)

1P35 ホウケイ酸塩ガラスの相分離におけるリンの分配挙動に及ぼす添加成分の影響

(岡山大院環境¹,岡山大環境管理セ²)○大月裕貴¹・崎田真一²・紅野安彦¹・難波徳郎¹

Effect of additives on the distribution of phosphorus associated with phase separation of borosilicate glasses / (Okayama Univ.) \underline{Y} . <u>Ohtsuki</u>, S. Sakida, Y. Benino and T. Nanba / Sodium borosilicate glasses containing phosphorus were prepared by a conventional melt-quenching method, and the effect of Al₂O₃ and TiO₂ addition on the distribution behavior of phosphorus associated with the phase separation was investigated. After the heat treatment, phase separation by spinodal decomposition was confirmed by SEM observation. Without additives, phosphorus was preferentially distributed into B₂O₃-rich phase after the phase separation. On the other hand, with increasing Al₂O₃ or TiO₂ content, the amount of phosphorus distributed into SiO₂-rich phase increased. It suggests that distribution of phosphorus was influenced by Al₂O₃ and TiO₂ addition. E-mail: tokuro n@cc.okayama-u.ac.jp

【緒言】

ホウケイ酸ガラスは Na₂O などのアルカリ含有量が低い組成領域において、ガラス転移温度 T_g以上の熱処理で SiO₂に富むガラス相と B₂O₃に富むガラス相の 2 相に相分離することが既に知られている。また、当研究室ではこ れまで都市ゴミ溶融スラグや高炉水砕スラグなどの無機系廃棄物をガラスの相分離現象を利用して再資源化する 技術を開発しており[1, 2]、このプロセスを用いてリンを含む無機系廃棄物からリンを分離回収する技術の開発に も積極的に取り組んでいる。都市ゴミ溶融スラグを用いた実験ではリンは主に SiO₂に富むガラス相 (SiO₂-rich 相) に分配されており、チタンも同時に SiO₂-rich 相に分配されたことが報告されている[3]。このことから廃棄物中の 成分が相分離におけるリンの分配挙動に影響を与えることが示唆された。

そこで本研究では、組成を単純化した3成分系ホウケイ酸ガラスにリン成分として P₂O₅を、また共添加成分と して TiO₂および多くの廃棄物に含まれる Al₂O₃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 調べるとともに、ガラス構造との関連の観点から分配機構を考察した。

【実験方法】

Na₂O-B₂O₃-SiO₂-P₂O₅(-Al₂O₃-TiO₂)系ガラスについて、原料試薬として Na₂CO₃, Na₃PO₄, B₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ を 秤量、混合し、Pt 坩堝にて電気炉中で 1400°C、30 分大気雰囲気下で溶融後、急冷してガラス試料を得た。DTA 測 定により求めた T_g より高い温度で熱処理を施した後、試料を 1.0 N 硝酸または純水に 90°C, 24 時間の条件で浸漬 し、吸引ろ過後乾燥させ、残存する固体試料を得た。ガラス作製後、熱処理後、酸処理後でそれぞれ得られた試 料について組成分析を ICP 発光分析法と蛍光 X 線分析法、分相の評価を SEM 観察、構造解析を MAS-NMR およ び FT-IR 測定により行った。

【結果と考察】

作製したガラス試料の組成は、A: 10Na₂O・40B₂O₃・47SiO₂・3P₂O₅, B: 10Na₂O・40B₂O₃・42SiO₂・3P₂O₅・5Al₂O₃, C: 10Na₂O・40B₂O₃・42SiO₂・3P₂O₅・5TiO₂ (mol%)である。SEM観察により熱処理後のいずれの試料においてもスピノー ダル分解機構による相分離が確認された。相分離後のそれぞれのガラス相の組成をtable 1に示す。この結果より、 ガラスAではリンは選択的にB₂O₃-rich相に分配されているが、ガラスB, CではSiO₂-rich相に分配されるリンの割合 が増加したことが分かる。アルミとチタンは選択的にSiO₂-rich相に分配される傾向が強いことから、リンはこれら の元素に伴ってSiO₂-rich相に分配されたと考えられる。またガラスBとCを比べると、ガラスCの方がSiO₂-rich相に 分配されたリンの割合が多くなっていることから、TiO₂を添加した方がリンの分配に与える影響が強いことが示 唆された。³¹P MAS-NMRの結果より、リンはガラス中で基本的に架橋酸素を2つ配位したQ²ユニット中に存在する が、Al₂O₃添加によりP-O-Al結合を持つQ⁴ユニットが生成し、TiO₂添加ではP-O-Ti結合を持つQ¹ユニットが生成し たことが確認された。このことから、これらの構造変化がリンの分配挙動に影響を与えたと考えられる。 当日は Al₂O₃ と TiO₂の両方を同時に添加したサンプルについても報告する予定である。

Table 1. Analytical composition of glass phases after the phase separation.

| | | (a) | SiO ₂ -ricl | h phase | | | | | (b) l | B ₂ O ₃ -ricl | h phase | | |
|---|-------------------|----------|------------------------|----------|-----------|------------------|---|-------------------|----------|-------------------------------------|----------|-----------|------------------|
| | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | Al_2O_3 | TiO ₂ | | Na ₂ O | B_2O_3 | SiO ₂ | P_2O_5 | Al_2O_3 | TiO ₂ |
| А | 0 | 4.2 | 95.7 | 0.1 | - | - | А | 18.1 | 73.1 | 2.8 | 6.0 | - | - |
| В | 10.0 | 1.8 | 76.9 | 2.1 | 9.2 | - | В | 14.2 | 82.0 | 0.6 | 3.1 | 0.1 | - |
| С | 0.1 | 2.4 | 83.0 | 4.1 | - | 10.4 | С | 19.6 | 73.5 | 4.2 | 1.7 | - | 1.0 |

[1] T. Nanba, S. Mikami, T, Imaoka, S. Sakida, Y. Miura, J. Ceram Soc. Jpn., 116(2) 220-223 (2008).

[2] T. Nanba, Y. Kuroda, S. Sakida, Y. Miura, J. Ceram Soc. Jpn., 117(11) 1195-1198 (2009).

[3] K. Ohmura, S. Sakida, Y. Benino and T. Nanba, Extended Abstracts in the 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, 358-359 (2011).

1P38

鉄鋼スラグからのリンの回収プロセスの開発

(岡山大)○河西宏樹・崎田真一・紅野安彦・難波徳郎

Development of phosphorus recovery process from iron- and steel-making slag / (Okayama University) <u>H. Kawanishi</u>, S. Sakida, Y. Benino, T. Nanba / In the authors' research group, chemical recycling process of inorganic wastes has been developed by using phase separation of glass. In this study, the process has been applied to iron- and steel-making slag. The slag was vitrified by adding SiO₂ and B₂O₃, and liquid-liquid phase separation in the melting process was confirmed by SEM and XRD observations. After soaking SiO₂-added slag glasses in acidic solutions, insoluble solids were recovered, but separate recovery of phosphorus was not achieved. Under some conditions, Al³⁺ ions which have negative influence on plant growth were successfully separated from phosphorus, expecting reuse as fertilizers. E-mail: tokuro_n@cc.okayama-u.ac.jp

【緒言】リンはアメリカ、中国、モロッコ、ロシアの限られた国でしか産出されず、日本はそれらの国からの輸入に頼っている。近年では人口増加に伴い、肥料や工業分野での需要拡大のために産出国での囲い込みが行われ、 リン鉱石の価格が高騰してきていることから、リンの確保が我が国の急務とされている。

製鉄の過程で排出される鉄鋼スラグに微量にリンが含まれており、年間輸入リン鉱石量の85%程度に相当する。 様々なリン回収プロセスが提案されているが、当研究室ではガラスの相分離を利用してスラグからリンを回収す るプロセスの開発を行っている(Fig. 1)。まず、スラグに分相促進剤を添加してガラスを作製し、次に熱処理を施 すことによりガラスを分相させる。更に酸処理により、酸に可溶なガラス相を溶出させる。リンは不溶固体ある いは溶出液から回収する。XRD、XRF、ICPで評価することによって、リンの分配挙動を明らかにし、最適なリン の回収方法を検討する。

【実験方法】本研究では岡山県内の製鉄所排出の脱リンスラグを使用している。このスラグ組成は18.1 mass% SiO₂, 25.0 mass% Fe₂O₃, 44.0 mass% CaO, 4.3 mass% Al₂O₃, 3.4 mass% MgO, 2.8 mass% MnO, and 1.6 mass% P₂O₅ である。ガ

ラス化させるためにSiO₂やB₂O₃ を添加して、1500℃Ih 溶融後、 プレス急冷をしてスラグガラス を得た。分相を促進するために 様々な条件で熱処理を行った。 スラグガラス1gに対して、塩酸、 水酸化ナトリウム水溶液、蒸留 水など様々な溶液 25 mlに 24 h 浸漬し、その後吸引ろ過で固液 分離した。不溶固体を XRD、XRF、 溶液を ICP で分析し、スラグガ ラスの構成元素の分配を明らか にすることで最適なリンの回収 条件の検討を行った。

【結果と考察】Fig. 2の SEM 画 像を見ると、細胞のような組織 を見ることができる。Fig. 3 の XRD パターンでは 2 θ <20°の 領域で散乱強度の増加を確認す ることができ、相分離が示唆さ れる。Fig. 2 と Fig. 3 は熱処理を していないサンプルの測定結果 であり、このことから、スラグ ガラスは溶融時に既に液-液相 分離していることが示唆された。 Fig. 4 はスラグガラスを 1.0 N HCl 水溶液に浸漬した後の各元 素の溶出率を算出した図である。 B₂O₃を添加したサンプルは完全 に溶解したが、SiO,だけを添加 したサンプルは不溶固体側に約 70%の P が残存していた。 ポスター発表では様々な処理条 件での実験結果を示す。



Fig. 1 Schematic flow of phosphorus recovery process slag : $SiO_2 = 60 : 40$ (weight ratio) Slag : $SiO_2 : B_2O_3 = 1 : 1 : 1$ (weight ratio)





Fig. 2 SEM photographs of the slag glasses



Slag:SiQ_=60:40 Slag:SiQ_:B_2O_3=1:1:1 150 % 100 B Si Fe Al Ca Mn Mg P



Fig. 4 Elution rate of glass constituents to aq. HCl

【8.2 参考資料 19】受賞講演:日本セラミックス協会年会,2K09A,2012年3月,京都.

(平成 22 年度学術賞受賞講演) 塩基度を指針とするガラス のキャラクタリゼーション

(岡山大学) 〇難波徳郎

Characterization of glasses based on basicity / 〇T. Nanba (Okayama U.) / Basicity is a measure of electron donating ability, which is associated with electron density of a material, and it is hence expected that physical and chemical properties are correlated with atomic structure of materials through basicity. In this presentation, various studies concerning basicity which have been done in the author's research group will be introduced. The research outcomes, such as, basicity evaluation by XPS, relation between basicity and glass structure, material and process design based on basicity are shown. 問合先: E-mail tokuro n@cc.okayama-u.ac.jp

1. はじめに

ガラスは結晶のような粒界を持たず、組成変化に対して連続的に特性が変化する。このため、ガラ スの材料設計=組成設計とみなすことができる。実際の実用ガラスは多くの化学成分を含むため、組 成の決定作業は決して簡単ではない。目的とする特性に近づけるために、ある成分の量を増やすか減 らすか、あるいは新たな成分を加えるとして何を選択すべきか、といった判断はベテランに委ねたり、 試行錯誤を繰り返す必要がある。計算機シミュレーションの利用が理想的ではあるが、実用ガラスに 適用するにはまだ時間を要する。

筆者の研究グループでは、材料設計の指針として塩基度が有効であると考えた。塩基度は電子供与 性の尺度であり、価電子帯近傍の電子密度の高い材料の塩基度が高いと言える。酸化物ガラスでは、 非架橋酸素のように電子密度の高い酸化物イオンを多く含むガラスの塩基度が高いと言える。外殻電 子密度は、内殻軌道の束縛エネルギーのシフトにyより間接的に評価することができる。我々はX線 光電子分光(XPS)測定により求められる Ols 束縛エネルギーを塩基度の指標として用いることがで きると考えた。しかし、ガラスは絶縁体であり、Ols 束縛エネルギーを正確に評価すること自体が困 難であった。我々は、帯電中和法を確立させることから始め、様々なガラス系について Ols 束縛エネ ルギーを測定し、塩基度の指標としての妥当性を評価した(Fig.1)。さらに、塩基度とガラスの構造や 特性の相関関係について検討するとともに、塩基度に基づいたプロセス開発に取り組んできた。本発 表では、当研究グループが行ってきた一連の研究成果

[1]を紹介する。

2. X線光電子分光法による塩基度の指標化

塩基度の測定方法は多様であるが,全ての材料を網 羅的に扱うことができる測定手法はこれまでなかっ た。XPSでは価電子帯の電子密度を評価することがで きるため,原理的にはガラス以外の材料の塩基度を見 積ることも可能である。Fig.1に種々のアルカリ2成 分系ガラスのOls 束縛エネルギーとガラス組成から 算出した光学塩基度[2]の関係を示した。このシフト の解釈を含め,発表では塩基度とガラス構造や特性の 相関についても紹介する。

参考文献

- [1] T. Nanba, J. Ceram. Soc. Japan, 119, 720 (2011).
- [2] J.A. Duffy, M.D. Ingram, J. Non-Cryst. Solids, 21, 373 (1976).



Fig. 1. Correlation between experimentally obtained O1s binding energy $E_{\rm B}({\rm O1s})$ and the optical basicity numerically-estimated from electronegativity $\Lambda(\chi)$.