

廃ガラスの再資源化技術

産業技術総合研究所環境化学技術研究部門

赤井 智子

New methods of recycling waste glass

Tomoko AKAI

*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
Research Institute for Innovation in Sustainable Chemistry
Advanced Glass Group*

1. はじめに

ガラスは使用後は回収されてカレットとして再度ガラス原料として利用することがコスト・環境の観点からは基本的には望ましい。そのため、瓶のカレット分別技術だけでなく、家電、自動車などに使用されているガラスから配線、フィルムなどを除いて、カレットとする技術がすでに開発されている^{1)~5)}。しかしながら、微量の金属が含まれる、カレットの生産量と使用量のアンバランスが生じるなどの理由で、カレットとして再熔融できないガラスも存在している。廃着色瓶ガラス（青、緑などの多色瓶）はその典型的な例である。本稿では、そのように再熔融利用ができない廃着色ガラスの利用方法について私どもの研究グループで研究してきた内容について紹介させていただきたい。

我々は、廃ガラスをタイルなどに混入するカスケード型のリサイクルとは異なり、廃ガラスに何らかの化学処理を施し、アルカリ・金属成

分を取り出し、元のより単純な原料成分に戻すという研究を行ってきた。この方法は、原理的には循環という概念からいえば本筋の技術である。しかしながら、経済性と環境評価という観点から考えると問題が大きいのも事実である。まず、経済性についてみてみると、コストを概算しただけで、採算があわないことがすぐにわかる。現在、一般廃棄物の埋め立て処分場は、一トンあたり5000円（自治体によるとその倍近いケースもあるが）程度で利用できる。またケイ砂などの原料も一トンあたり5000円と非常に安く購入できる。そのため、一トンあたり数万円以下で処理しないと経済性は成り立たない。一方、リサイクル処理費用について考えると、簡単な焼成処理でもトン当たり数万円、化学処理をするとトンあたり10万円近くかそれ以上の費用が必要である。そのため、国内で埋め立て処分をする場所がなくなって、埋め立て処分費用が異常に高騰するという事情が生じない限りは、新しい原料を使って、使用済みのガラスは廃棄したほうが、コストが安いということになる。

環境にはコストを支払うのが当たり前だか

〒563-8577 池田市緑ヶ丘1-8-31
TEL 072-751-9486
FAX 072-751-9627
E-mail: t-akai@aist.go.jp

ら、という考え方もあるが、環境評価指標であるLCA (Life Cycle Assessment) という観点から考えると原料に戻すことは必ずしも環境にやさしくない。LCA の概念については、成書に譲るが⁹⁾、その材料をつくって廃棄するまでのCO₂発生量、資源枯渇性、人体に対するリスクなどをトータルに考慮して定量的に各製品の環境評価をしようとする手法である。現在はCO₂排出ファクターが重視されがちなため、エネルギーを使って元の資源材料に戻すことにどれだけ価値があるのか、という点が問われることが多い。

このように、経済性、環境評価という観点からいけばガラス成分を元に戻すというのは負の側面が強い。2000年以前は、経済性、環境評価という概念が十分に発達しておらず、まず技術開発をやってみればよいのではないかという楽観的な風潮もあり、それに従い、廃ガラスのケミカルリサイクルという研究を開始した。その後、LCA と経済性という評価基準が普及したことで、これらをいかに乗り越えるかに腐心することになった。振り返ると筋が良い研究ではなく、解説を書くのはお恥ずかしい限りではある。しかし、今後、家電・自動車などを含めて金属元素を含んでいてリサイクルできないガラスをどうするか、という問題が検討されると思われる、その際に何らかのご参考にしていただければと思います、失敗も含めて、着色廃ガラスの再資源化方法についてのこれまでの研究結果とその周辺での経験を本稿でまとめてみようと思う。

2. ガラスからのアルカリ・金属脱離

まず、廃ガラス、代表的なソーダライムガラスに微量な金属が添加されたものを考え、ナトリウム、金属を脱離できる方法について考えてみたい。金属を含む着色ガラス瓶に炭酸ナトリウムなどを加え、アルカリ融解を行った後、それを水に溶かしてガラスを溶液化し、その後、酸で中和してpHを順次制御することで、金属、シリカを沈殿させることで、シリカと金属

を分離する方法が発表されている⁷⁾⁸⁾。しかしながら、廃ガラスより多量の炭酸ナトリウムとそれを中和するための酸が必要となるというデメリットもある。そのため、我々は、ガラスを全分解することなしに、主成分であるシリカを固相として保ったまま、アルカリや金属を脱離させるという考え方を基本とした。原理的に考えると以下の3つの方法が、ガラスから金属、アルカリを脱離する方法としてありえると思われる。

・粉砕—浸出によるアルカリ脱離

まず、単純にガラスを水溶液に浸し、内部のカチオンを水中に浸出させることを考えてみる。この場合、内部拡散係数が著しく小さいイオンについて原理的に脱離が難しい。つまりナトリウム、カルシウムは脱離できるが、少量含まれている金属は脱離できないと考えられる。ナトリウムだけを脱離することはそれなりに意味はある。ソーダライムガラスからナトリウムを選択的に脱離してCaO-SiO₂系の組成にすれば、アルカリ骨材反応が抑制されると考えられるため骨材としての利用や、その他建材への利用を考えることができるからである。

そのため、ソーダライムガラスを粉砕し、シリカが分解しない酸性域の水溶液中で浸出させてナトリウムの脱離率を調べてみた。15.3 Na₂O-10.2 CaO-73.2 SiO₂-1.3 Al₂O₃ (wt%) の一般的なソーダライムガラス組成域のガラスを平均粒径53 μm, 19 μmの粒径に分級し、90℃, 120℃, 140℃で浸出試験を行った。その結果、やはり、ナトリウムが選択的に溶出しやすかった。簡単なモデルをたてて、3次元の拡散方程式を解くと、粒度(d)と拡散係数(D)で、ナトリウムの脱離率は定式化できる¹⁰⁾。ナトリウムの浸出率の実験値をdとDをパラメーターとして、上の理論式でフィッティングすると妥当な拡散係数が得られることがわかった⁹⁾。さらに粒度を細かく5 μm程度まで粉砕すると、90℃, 1Nの硝酸中で90%以上のNaが脱離できること

がわかった¹⁰⁾。また、簡単なセメントとの反応試験を行ってみたところ、アルカリ-シリカ反応は脱ナトリウムを行ったガラスについては抑制されると考えられる結果が得られた¹¹⁾。しかしながら、コストを考えると骨材がトン数千円以下の低価格であり、粉碎、酸処理だけでも、トンあたり数万円以上のコストがかかるため、廃棄物処理場の残量がかなり切迫しない限りは非現実的な方法ではある。また、建材も近年有害金属に対する規制が強まっているため、有害金属を含むものは、金属が脱離できないため、この方法使用できないというデメリットもある。

・水熱処理—酸処理によるアルカリ・金属脱離

次に水熱処理によって、シリカ網目を切断して、アルカリ以外の金属の浸出率を向上させることを考えてみた。そこで、酸化クロム、酸化コバルトを0.1 wt%含むガラスを亜臨界水で処理を行ってみた。その結果、少量の酸化コバルト、酸化クロムを含むソーダライムシリケートガラスの場合は、層間にNa, Ca, 金属イオンを含むトバモライト結晶類似の層状結晶に変換されていた。さらに、この水熱処理によって得られた化合物を酸で処理するとNa, Ca, Coが脱離できる¹²⁾。ただし、この場合、金属Coは簡単に脱離できたが、Crは脱離が難しかった。これは水蒸気処理の際に、安定な金属錯体をCrが形成するためと考えられる。

さて、金属の脱離が可能だといっても、費用もエネルギーも必要であり、ガラス中に含まれる少量のCo, Crを脱離する意味がどこまであるかという疑問も投げかけられることも多かった。そのため、Pbのような有害な金属が大量に含まれるのであれば、脱離する意味があるのではないかと考え、ブラウン管用のガラスにこの方法を試してみることにした。ご存知のようにブラウン管の後部のガラスにはPbが含まれている。現状ではブラウン管ガラスは世界的規模ではカレットとしてリサイクルが可能であ

るが、将来的に、フラットパネルディスプレイが普及するとカレットのリサイクルが難しくなるであろうとも予想される。廃棄物として処理するにしても、鉛を含むガラスは廃棄物規制があるため一般管理型処分場に捨てることができない。そのため、廃棄時の浸出評価検討も行われており、また、Pbの浸出量を減らすために、粉碎したガラスを水中で超音波を照射しながら浸出させる前処理を行う方法が報告されている¹³⁾。今回の水熱処理を使えば、Pbの脱離量は単に浸出させるよりもはるかに大きく有効であろうと考えた。実際、ブラウン管の中でも最も耐水性の良いファンネル組成について亜臨界水で処理した後、酸処理することで、Pbの含有量を数%以下まで低下させることができた¹⁴⁾。

Pbは有害であるとはいえ安定なガラスに固定化されているのだから、そのまま保存したほうがコストもエネルギーも必要ないためベターではないかという考え方も一方ではある。しかしながら、長期的にどのような環境に置かれると、どの程度のPbが環境中に拡散するのか定量的に評価した上で社会的な評価をして判断する必要があると考えられる。そのためには、かつて高レベル放射性廃棄物ガラス固化体で行われたような長期耐水性評価というリスク評価技術の確立が必要であろう。

・ガラス相分離を利用したアルカリ・金属脱離

さて、もう一つアルカリ、金属を脱離する方法として、ガラスの相分離を利用する方法がある。よく知られているが、ガラスがスピノーダル分相を起こすと耐水性は著しく低下する。ソーダライムガラスは、スピノーダル分相を起こさせるのが難しいため、廃ガラスにホウ酸を添加して一度再溶融してアルカリホウ酸系のガラスとすることで、アルカリホウ酸相とシリカ相にスピノーダル分相させ、その後、酸処理を行ってホウ酸相をとりぞくことにした。図1に、0.1 wt%の酸化クロム、コバルトを含むソー

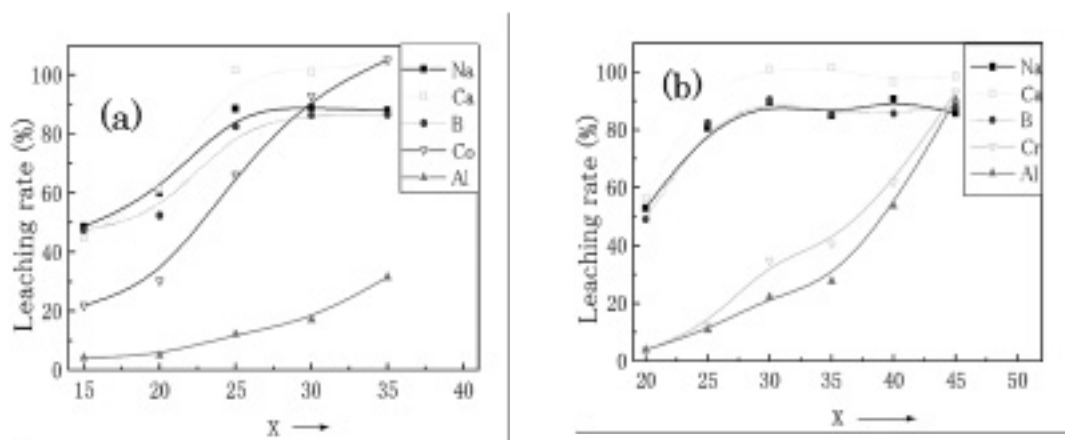


図1 金属添加をした 15.3 Na₂O-10.2 CaO-73.2 SiO₂-1.3 Al₂O₃ (wt%) ガラスにホウ酸を加えて酸処理を行った場合の各金属の脱離割合とホウ酸添加量の関係
 (a) 0.1 wt%Cr₂O₃ を含むソーダライムガラス (b) 0.1 wt%Co₂O₃ を含むソーダライムガラス



図2 着色廃ガラス(左)とそれを処理して得られた多孔質ガラス(右)

ドライムガラスにホウ酸を加えて再溶融後、急冷したものを酸処理した場合の、ガラスからの Na, Ca, B, Al, Cr, Co の脱離率を示す。元のガラスに対して 45 wt%以上ホウ酸を加えると、Na, Ca, Si, Al, Cr, Co のすべてが脱離できることがわかる¹⁵⁾。しかしながら、金属によって脱離のしやすさは異なっている。Co は 30 wt% 程度のホウ素を添加して再溶融—酸処理することで脱離するが、Cr は同量では脱離しない。この Cr が脱離しない原因が、アルカリホウケイ酸ガラス中のシリカ相に金属が存在しているためか、浸出過程で固相として析出しているのかを調べるために、²⁹Si NMR の緩和時間を

測定してガラス内部での金属の分布を検討してみた。その結果、²⁹Si の緩和時間は Cr を添加したガラスでは Co 添加をしたガラスと比較して著しく短く、Cr はシリカ相の近傍に存在していると結論づけられた¹⁶⁾。

また上記は粉体で脱離を行ったケースであるが、再溶融時にホウ酸以外のシリカ、アルミナ、ナトリウムなどを適量加えることによって、図2のように板状の多孔質ガラスを作製することができる。廃物を利用した組成から出発したことで、3 mm 以上の厚いガラスでの多孔化ができる、酸処理時に割れなどが起こりにくいなど、ハンドリングが良くなるという予想しなかった偶然もあった。

3. 高付加価値製品の製造

最初に述べたように、ケミカルリサイクルで得られた材料を通常の原料として使用しては、基本的に採算に合うことがない。それを克服するためには、リサイクルによって得られる材料を高付加価値なものにするしかない。そのため、我々がまず、試みたのは上記の分相法による金属脱離を工夫し、高純度のシリカを得ることであった。その結果、いくつかの工夫をすることで、99.9% 以上の純度のシリカを得る

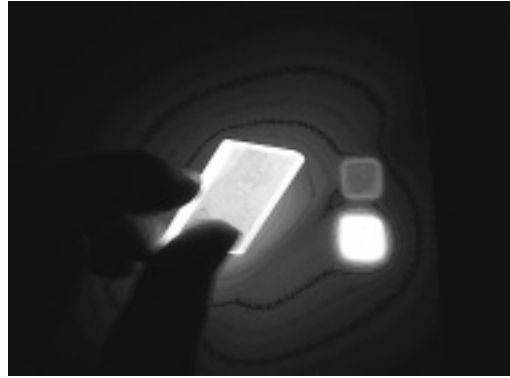
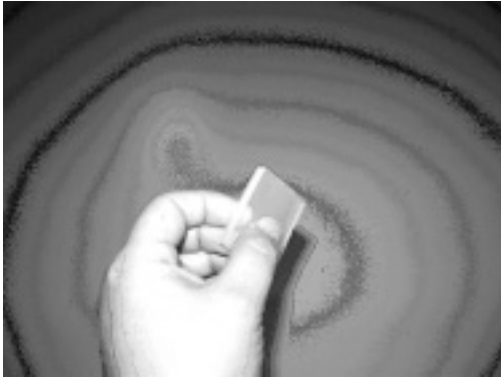


図3 多孔質ガラス(左)と4Wのブラックライト(波長365nm)の照射で光る蛍光ガラス(右)

ことが可能であった¹⁷⁾。採算が合いそうだと思うと話をすると、高純度シリカは海外から安定して入手されているのでこんなものは今から代替して使用されるはずがないという厳しい批判をいただいた。確かに、自分も含めて消費者は廃品から作ったという「品質が悪いのではないか?」と感じてしまい購買意欲に結びつかないところもある。そこで、高付加価値だけでなく「今までにない高付加価値製品」とすることが必要であると考えた。さらに「廃物を処理すると同時に有用な従来にない高付加価値材料を作る」ということであれば、エネルギーを消費するという環境面の問題もなくなる。

そのための一つの例として、先ほどの相分離で作製した板状の多孔質ガラスを高付加価値化することを考えた。多孔質ガラスを焼成すると紫外線透過率が高いガラスとなることを利用して、紫外線照射によって可視光を発する蛍光ガラスとできないか考えた。いろいろ試みた結果、細孔径4nm-8nmの多孔質ガラスを金属イオンを含む溶液に浸漬して、金属イオンを数百ppm程度ドーピングして焼成すると、焼成条件、金属ドーピング量を工夫することで発光効率の高い蛍光ガラスを作製することができた¹⁸⁾¹⁹⁾。現状の蛍光強度は、厚さ1mmのガラスで蛍光体粉末ペレットと比較して1/3程度であるが、増感剤を加えるなどで、まだ大幅な高輝度化は可能であると思われ、蛍光粉末ペレットに匹敵するぐらいの輝度は得られると考えられる。図3は

ブラックライトによって発光するガラスの写真である。この蛍光ガラスは、化学的、熱的耐久性が高く、また温度消光も小さいという特徴を有している。そのため、長寿命なガラス蛍光体の特徴を生かして、紫外LEDと組み合わせ、屋外で使用される長寿命でコンパクトな照明などへの応用が期待できる。

この蛍光ガラスにドーピングされている金属の量は微量であるため、使用後は低級なシリカとして使用できるし、また、同じ材料の原料として使用することもできるため、新しい材料はリサイクル性が良く環境負荷も低いといえる。ホウ酸を使用する点だが、ホウ酸の排出規制が強まっているので問題ではあるが、ホウ酸を沈殿させて酸から回収することで、再利用が可能であり、回収、再利用技術を確認することで解決は可能ではないかと考えている。

さて、この「廃材を処理すると同時に有用な材料をつくる」という話をすると、理解されることも多いが、反面、廃材を原料純度が重要な高機能性材料に使うことはミスマッチではないか質問を必ず受けるし、時には「廃材」ということで強い拒否感を示されることもある。「多孔質ガラスをつくる時に廃物の金属は脱離して数十ppm程度だ」「新材を使って作製したものと比較しても輝度などの性能が異なることはない」と説明しても全く納得していただけないケースもあり、「廃材」に対しての固定観念の強さを思い知ることになる。皮肉なことで

はあるが、「廃材を処理すると同時に新しい有用な材料をつくる」場合は、グリーン購入法などが適用される場合を除いて「廃材を使ったといわない」ことが、商品価値をもたせる方法なのかかもしれない。

4. おわりに

ソーダ石灰ガラスに含まれるアルカリや金属を脱離して、元の成分に戻す技術的な可能性について本稿では述べた。残念ながら、最後の蛍光ガラス製品以外では実用化が進まない状況ではあるが、蛍光ガラスでの廃材利用は建材、道路材などのように、ある程度量が必要で、廃材利用が好ましいような場所での用途が実用化できれば進むであろうと考えている。

金属を含む廃ガラスの問題は、着色ガラス瓶の問題から始まったが、今後、家電、自動車中の金属含有ガラスが、大きな問題となっていくように思われる。その中でカレットとして使用できないガラスは今後どう扱っていくべきかを考えると、いくつかのケースに分けられるように思う。無害な金属を含むガラス、もしくは金属を含まないガラスについては、埋め立て処分を行うことが、環境、経済の両者から考えると当面は適切なのかかもしれない。どうしても廃棄できない状況が生じた場合にのみ、脱ナトリウムをして建材などに再利用することになろう。有害な金属を含むガラスについては、環境中で長期にどれくらい拡散するかという定量的なリスク評価をした後で、それが社会的に受容されないリスクであれば、コストとエネルギーを投入して脱離し、再度安定なガラス中に固定化し保存する必要があるであろう。有価で枯渇性資源の金属を含むガラスは回収物が高価格であるので経済性も成り立ちやすいし、また、環境面からも枯渇性資源回収のメリットが大きくなるので有効である。特に貴金属の配線、レアメタルを含むガラス部分から、それらの金属を脱離して回収することは有効ではないかと思われる。

まとめるとガラスからの金属脱離は、「長期に拡散する有害金属が量的に受容できないと判断された有害金属含有ガラス、もしくは枯渇性有価金属を含むガラス」においては、将来的に検討される可能性があるように思う。そのときに、我々のある意味では馬鹿げた試みが何かの形で役に立つことを願っている。

最後になりましたが、共同研究者の蔵岡孝治氏（神戸大）、矢澤哲夫氏（兵庫県立大）、松本佐智子氏、村上方貴氏、J S Tの陳丹平氏（現、上海精密光学機械研）、三由洋氏（現：産総研計測フロンティア部門）、龍谷大学の山本吉弘氏（現フィガロ技研）、白神達也氏に感謝の意を表します。また、本研究は主に科学技術振興機構戦略基礎研究推進事業で2000年から2003年の間に行われたものです。

参考文献

- 1) 石田岩男, New Glass, Vol. 16, No. 2, p. 20 (2001)
- 2) N. Menad, Resources, conservation and recycling, 26, 143 (1999).
- 3) 奥村和彦, 工藤透, New Glass, Vol. 16, No. 2 p. 38 (2001)
- 4) 平出恒一, New Glass, Vol. 18, No. 3, p. 8 (2003).
- 5) M. Takahara, Proc. XX International Congress on Glass (2004)
- 6) 例えば, LCA 実務入門 LCA 実務入門編集委員会編, 社団法人産業管理協会発行 (1998) などがある。
- 7) Mori H, J. Mater. Sci., 38 (16), 3461 (2003).
- 8) Mori H., J. Ceram. Soc. Jpn., 111 (6), 376 (2003).
- 9) T. Akai, K. Kuraoka, D. P. Chen, Y. Yamamoto, T. Shirakami, K. Urabe and T. Yazawa, J. Am. Ceram. Soc., 88 (10) 2962 (2005).
- 10) 赤井智子, 陳丹平, 増井大二, 矢澤哲夫, 第43回ガラス及びフォトニクス材料討論会要旨集, p. 28
- 11) T. Akai, K. Kuraoka, D. P. Chen, Y. Yamamoto, T. Shirakami, K. Urabe and T. Yazawa, Ceram. Trans. 143, 39 (2003).
- 12) H. Miyoshi, D. Chen and T. Akai, J. Non-cryst. Solids, 337 (3) : 280 (2004).
- 13) A. J. Staterly, S. J. Willkins and R. G. Compton, Green Chemistry, 3, 149 (2001)
- 14) H. Miyoshi, D. Chen and T. Akai, Chem. Lett., 33 (8), 956 (2004)
- 15) D. Chen, H. Masui, H. Miyoshi, T. Akai and T.

- Yazawa, Waste Management, in press
- 16) H. Miyoshi, D. Chen, T. Akai, Phys. Chem. Glasses, 46 (2) : 157 (2005).
- 17) 陳丹平, 三由洋, 赤井智子, 矢澤哲夫, 第 44 回ガラス及びフォトニクス材料要旨集, p. 47
- 18) D. P. Chen, H. Miyoshi, T. Akai and T. Yazawa, Appl. Phys. Lett, 86 (23), 201908 (2005).
- 19) 赤井智子, 陳丹平, 矢澤哲夫, 現代化学, 12, p. 49 (2003).

NGF ホームページのご案内

(注)ニューガラスフォーラムでは下記のホームページを開設しております。
<http://www.ngf.or.jp> 是非一度アクセスして下さい。

1. NGF の開催する各種研究会・研修会のご案内が出ています。
2. 機関誌「NEW GLASS」の目次及び 2 年以前は内容が PDF 化されています。
3. 「ガラス用語集」「ガラス物性測定方法集」等も纏められています。
4. NGF の定款・組織・会員等が「事務局だより」にあります。
5. 関連の学会・行事等をお知らせするイベントカレンダーが新設されました。