

環境保全に役立つガラス

近畿大学九州工学部 助教授 西 田 哲 明

有害重金属、放射性廃棄物、汚泥、廃プラスチックなど、環境汚染の原因となる各種廃棄物のガラス固化とそれらの再利用、再資源化について簡単に紹介している。新型溶融炉を用いると、各種廃棄物が効率よくガラス、金属、ガスなどに再資源化される。有害な廃棄物でも、環境に優しい資源あるいはエネルギー源として利用すれば、環境問題と資源、エネルギー問題の同時解決が可能となる。

1. はじめに

「消費は美德」と言われた高度成長時代が遠い昔のことのように思われる。先進諸国に追いつき、追い越せのスローガンを掲げて、皆で同じ方向に向かって懸命に走って来たような気がする。その結果、我が国の科学技術は大きな発展を遂げ、国際社会でも製品の高品質や高性能、さらに低価格を売り物にして競争に勝ち残ることができるようになった。国民所得は飛躍的に上昇し、購買力が高まり、我々の生活は以前とは比べものにならないほど、豊かになった。今や、身の周りは便利な「もの」であふれている。我が国の経済活動は国際社会の大きな注目を集めることとなり、世界に名だたる経済大国と言われるまでに成長した。

経済活動が大きく飛躍するにつれて産業廃棄物の不法投棄やごみ問題が発生し、各種有害物質による生態系の破壊や有害物質の人体への濃縮など、いわゆる「負の財産」も築いてしまった。その結果、水俣病を始めとする四大公害病が発生し、環境ホルモンによる動植物の成長異常や、窒素酸化物、硫黄酸化物などによる大気汚染、オゾン層破壊や地球

温暖化など、地球環境に多くの不幸をもたらしてしまった。生態系の破壊や環境汚染の原因となる有害物質の構造や化学的性質、環境中での挙動、人体に及ぼす短、長期的影響などに関する知識や情報が明確でなかったり、あるいはそれらの取扱いに関する経験が乏しかった（あるいは全くなかった）ことが、多くの不幸の原因と考えられる。

我々は、この地球環境を破壊する恐れのある多くの「負の財産」を解消し、「人に優しく、環境に優しい技術」を開発しなければならない。米国を初めとする先進諸国では、「環境問題を解決するためには材料化学（科学）の知識と経験に頼ることが最も確実であり、頼らざるを得ない」、ということが広く認識されるようになっている。そこで、どのような材料を開発し、それをどのように活用したらいののか、ということが、我々に与えられた重要な課題となる。

2. ガラスの科学

筆者はこれまで、電気を通すガラスや赤外線を通すガラスなど、多くのニューガラスの材料開発を行い、それらの局所構造解析や物

性研究を行ってきた。一連の研究成果は国際的にも高い評価を得ている。特に、弱い放射線を利用することで知られるメスバウアーフィルム (Mössbauer Spectroscopy) を用いたニューガラスの構造解析では、ガラス中に溶かし込んだ少量の鉄やスズをプローブとして用い、「ガラスの優れた機能性がなぜ出現するか」といった固体物性の本質を解き明かすことに成功している。(これらについては近畿大学九州工学部生物環境化学科、西田研究室のホームページ (<http://www.nishidaken.8m.com/>) にも紹介している。) 筆者らはこれまで、ガラス材料の構造解析に有効な幾つかの実験則を発見している。それらを用いて、ガラスの構造と物性の相関を解明し、導電性や赤外透過性などの機能性が発現する際のメカニズムを解明するなど、「ガラスの科学」の本質を解き明かすことに成功している。これらの成果は、ホームページに加えて、以下に示した2冊の著書 [1], [2] でも紹介している。



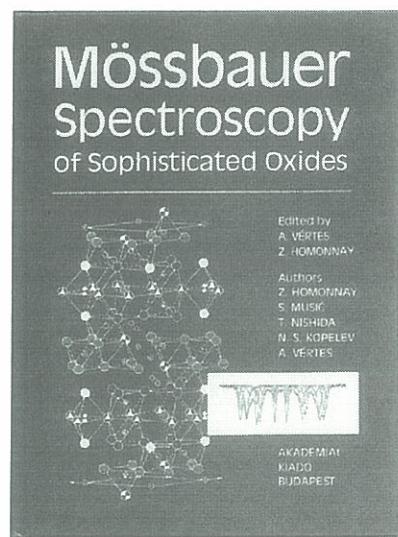
藤田英一先生(大阪大学名誉教授), その他との共著 [1]

3. 廃棄物固化ガラス

3. 1 新しい放射性廃棄物ガラス

ニューガラスの構造や物性を解明するためには有効な手法は、有害物質のガラス固化とそれらの材料評価にも有効である。例えば、高レベル放射性廃棄物の固定を目指して、放射性モデル廃棄物を固定したアルミニ酸カルシウム・リン酸鉄鉛系ガラスを新たに開発し、このガラスが化学耐久性、耐熱性、耐放射線性に優れた材料であることを実証している [3], [4]。図1には、例としてこのガラスのコバルト60ガンマ線照射を行ったときのメスバウアースペクトルを示す [4]。これまで行ったガラスのガンマ線照射実験から、照射線量が 10^4 Gy以上になるとガラス骨格を構築する鉄が還元される ($\text{Fe (III)} \rightarrow \text{Fe (II)}$) ことが分かっている [1], [2]。このとき還元される鉄の量は、放射線量に比例するので、ガラス線量計などに応用することも可能である。

図1では照射線量が 1.1×10^4 Gy (図1 (b)) および 5.4×10^4 Gy (図1 (c)) であるにも関



Prof. A. Vértes (Budapest), その他との共著 [2]

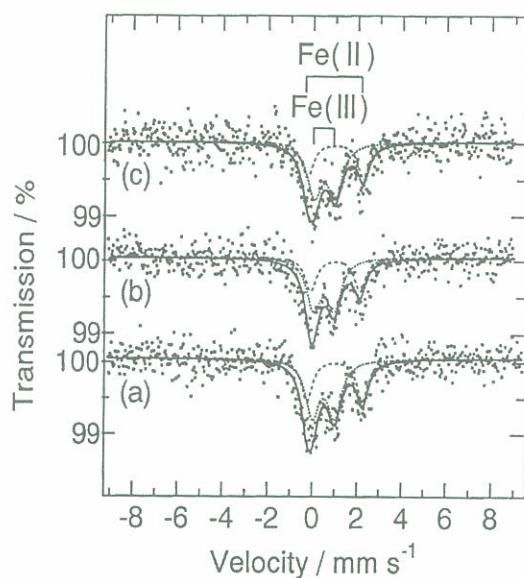


図1 アルミニン酸カルシウム・リン酸鉄鉛系放射性廃棄物モデルガラスのメスバウアースペクトル

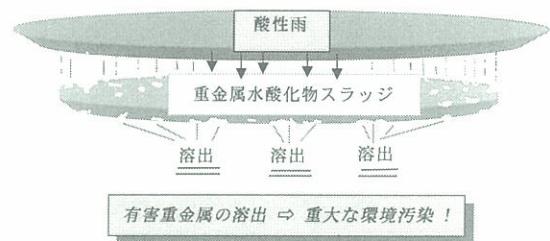
(a) 照射前, (b) ガンマ線 (1.1×10^4 Gy) 照射後, (c) ガンマ線 (5.4×10^4 Gy) 照射後 [文献4より引用]

わらず、Fe (III) と Fe (II) の相対強度（スペクトル中の吸収面積の割合）は照射前（図1 (a)）と変わらず、一定である。このことから、耐熱性に優れたアルミニン酸カルシウムと化学耐久性に優れたリン酸鉄鉛から成るこのガラスは、放射線に対しても安定であることが分かる。

ガラス材料を創製するときの温度を、目的に応じて低く抑える技術も開発されている。従って、比較的低い温度で飛散してしまうセシウムなどを効率よく固定するための技術開発も、「ガラスの科学」を用いることで可能となる。これについては、現在筆者らも研究に取り組んでいるところであり、その成果については別の機会に報告する。放射性廃棄物のガラス固化については、多くの研究者により、真に「永久に安全な放射性廃棄物ガラス

固化体」が開発され、環境保全に役立つ材料として広く認められることを願う。

3. 2. 有害重金属固化ガラス



工場や化学実験室などから排出されるクロムやカドミウム、鉛、鉄、亜鉛などの有害重金属は水酸化物の形で埋立処分される。それらが酸性雨や地下水などにより洗われ、環境中へ流出すると重大な環境汚染が危惧される。

産業廃棄物と一般廃棄物は、その化学的性質や環境へ及ぼす影響などを考慮して、以下の三つの最終処分場で埋立処分される[5]。

しゃ断型処分場

環境汚染物質を含む産業廃棄物を埋め立てるための廃棄物処分場であり、有害物質の燃えがら、煤塵、汚泥、鉱滓など、政令（第1条および第2条の4）で定められた廃棄物が埋立処分される。施設はコンクリート製で、地滑り防止工事や腐食防止工事が必要。

安定型処分場

環境汚染を引き起こす恐れのない廃棄物、すなわち建設廃材、ガラスくず、陶器くず、金属くず、廃プラスチック、およびゴムくずなどが埋立処分される。

管理型処分場

環境汚染物質を溶出させないことを前提とした廃棄物処分場で、しゃ断型処分場と安定

型処分場で処理される以外の廃棄物を対象としている。多くの場合ビニルシートを敷いただけのものが多く、このシートが破れて有害物質が環境中に流入する事故例が報告されている。

1995年4月1日現在、産業廃棄物処理のための最終処分場は全国で2,681か所あり、その内訳は、しゃ断型処分場が40か所、安定型処分場が1,653か所、管理型処分場が988か所となっている[5]。この数字から、安定型処分場の数が圧倒的に多く、管理型処分場の割合もかなり多いことが分かる。これらの処分場へ放出される廃棄物の量は年々増え続けており、わずか2~3年で埋立処分場は満杯になると予想されている[6]。

有害重金属を含む廃棄物は、しゃ断型処分場や管理型処分場で埋立処分され、あるいは焼却処分される。有害重金属の水酸化物や焼却灰は酸性雨や地下水、河川水などにより、やがて環境中へ溶出し、重大な環境汚染を引き起こすことが危惧される。筆者らは環境浄化と廃棄物の再資源化という観点から、ガラスごみ（カレット）を用いた有害重金属のガラス固化を試みており[7]、以下に一例を示す。

筆者が2000年3月まで勤務していた九州大学特殊排水処理施設では、学内から排出される有害重金属の混合溶液に水酸化ナトリウム溶液（20%）を加えて、水酸化物を沈殿させる。その際、少量の塩化アルミニウムを凝集剤として、塩化カルシウムを沈殿促進剤として加える。またクロム（VI）をクロム（III）へ還元するため、少量の硫酸鉄（II）を加える。このようにして生成した水酸化物にケイ藻土を加えて乾燥させたもの（スラッジ）の化学

組成は、X線分光法（EDX）から以下のようないい値であった。（ケイ素の存在比が高いのは、加えたケイ藻土の量が多いためである。）

水酸化物スラッジの化学組成

（カッコ内の単位は重量%）

ケイ素（75.0）、アルミニウム（8.35）、鉄（2.65）、カリウム（0.30）、カルシウム（6.76）、クロム（0.39）、ニッケル（0.94）、銅（1.34）、亜鉛（0.68）、鉛（3.48）

X線回折から、このスラッジの大部分が非晶質（ガラス質）であり、これに少量の γ -FeOOH（レピドクロサイト：lepidocrocite）と呼ばれるオキシ水酸化物の結晶が含まれることを明らかにした[7]。このスラッジを、実験室で調製したケイ酸塩ガラス、または市販の清涼飲料水（リアルゴールド）用ガラスびんと1:9の割合（重量比）で混合し、粉碎した。これを電気炉を用いて1,400°Cで溶融し、急冷すると均質で褐色の有害重金属固化ガラスが誕生した。

図2にメスバウアーフィルタ法を用いた構造解析の結果を、図3に模擬酸性雨（pH3.5硫酸+pH3.5硝酸）を用いた溶出実験の結果を示す。図2(a)に示したスラッジのメスバウアースペクトルは、X線回折でも明らかになった γ -FeOOHによるもので、ピーク位置（異性体シフト）やピークの分裂の大きさ（四極分裂）は γ -FeOOHの文献値[1], [8]とよく一致している。 γ -FeOOHは鉄さびや鉄不動態の主成分として知られているが、図2(a)から水酸化鉄（正確にはオキシ水酸化鉄）の主成分でもあることが分かる。他の重金属も γ -FeOOHと共に水酸化物沈殿（共沈）を形成していると考えられる。

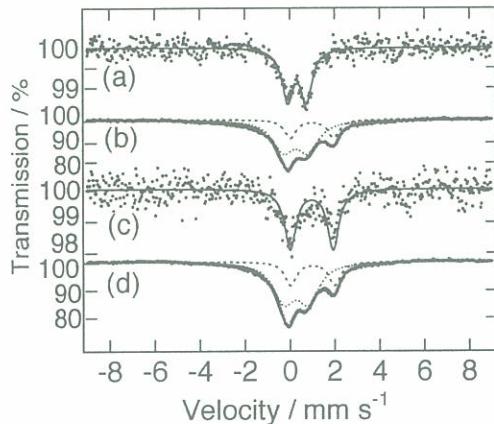


図2 各種試料のメスパウアースペクトル

(a) 重金属スラッジ、(b) 実験室で調製したケイ酸塩ガラス、(c) 有害重金属固化ガラス、(d) コバルト60ガンマ線照射したケイ酸塩ガラス

実験室で調製したケイ酸塩ガラスの化学組成は $17\text{Na}_2\text{O} \cdot 13\text{CaO} \cdot 65\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ である。 (Fe_2O_3) 試薬として鉄の濃縮同位体、 $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ を用いている。このケイ酸塩ガラスのメスパウアースペクトルを図2 (b) に示す。リン酸塩ガラスや一部のケイ酸塩ガラスでは、試薬混合物を高温で溶融する際に鉄(III) の一部が鉄(II) に還元される [1], [2]。図2 (b) では、面積強度の弱いダブレットが Fe(II) に、強いダブレットが Fe(III) に対応しており、この図から約 25% の鉄(III) が Fe(II) に還元されていることが分かる。スペクトルのピーク位置と分裂の大きさから、鉄(III) と Fe(II) のいずれも歪んだ FeO_4 四面体を形成していることが分かる。この FeO_4 四面体は、 SiO_4 と同様にガラス骨格を構築していると結論される。すなわち、Fe(III) と Fe(II) はいずれも Si(IV) と同様の環境下にある（置換している）ことが分かる。

有害重金属固化ガラスのスペクトルを図2 (c) に示す。この図は、図2 (a) に示した γ -

FeOOH をケイ酸塩ガラスと共に $1,350^\circ\text{C}$ で再溶融したものである。この図から、ほとんどすべての鉄が Fe(II) として存在していることが分かる。スペクトルのピーク位置から、Fe(II) はゆがんだ四面体を構築し、図2 (b) のケイ酸塩ガラス同様、ガラス骨格を構築していることが分かる。このことから、 γ - FeOOH が溶融初期 (450°C 以上 [1]) によりガラス骨格内に入ってきたと考えられる。その際、Fe(III) の配位数も 6（歪んだ八面体型）から 4（歪んだ四面体型）へ変化する。

図2 (d) は、図2 (b) のケイ酸塩ガラスをコバルト60ガンマ線照射 ($1.1 \times 10^4 \text{ Gy}$) したものである。Fe(III) の一部が Fe(II) へ還元されており、鉄が歪んだ四面体でガラス骨格を構築していることの証拠 [1], [2] になる。

有害重金属をガラス固化すると均質なガラスができるることは、ガラスの研究者にはある程度予想ができるが、ここでは実験的にこれを証明することができた。次の問題として、「有害重金属がガラス中で安定に存在するか」ということが挙げられる。これを確かめるため、硫酸 (pH3.5) と硝酸 (pH3.5) から成る模擬酸性雨を用いて重金属の溶出実験を行った（温度は 25°C で一定）。鉄は 690 時間までの溶出実験では一切溶出せず、安定にガラス中に留まることを原子吸光法で確認できた。

図3に亜鉛の溶出実験の結果を示す。●はケイ藻土に重金属の水酸化物を吸着させたスラッジの溶出実験の結果で、Zn(II) は 200 ppm 程度溶出していることが分かる。重金属の水酸化物をケイ藻土に吸着させて乾燥させるだけでかなり安定になることが分かる。同一条

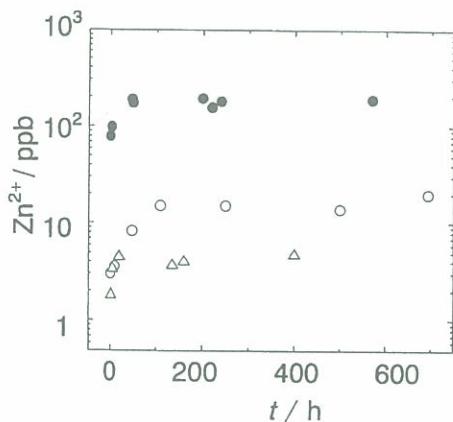


図3 模擬酸性雨中への金属イオンの流失

●：スラッジ、○：有害重金属固化ガラス（実験室で調製したケイ酸塩ガラスで調製）、△：重金属固化ガラス（市販の清涼飲料水で調製）

件下で水酸化鉄 (γ -FeOOH) のみの溶出実験を行うと、14,000~18,000ppbの鉄が溶出する [9] ことを考えあわせると、ケイ藻土に吸着させる方法は短期的には有効であると言える。

図3の○は、有害重金属固化ガラスの溶出試験結果を示す。100時間以上の実験で溶出した亜鉛(II)の溶出量の平均値は14ppbであった [7]。●で示した重金属スラッジ（ケイ藻土に吸着させたもの）に比べると、溶出した亜鉛(II)の量は一桁以下になっている。ケイ酸塩ガラスは少なくとも数千年は安定であることが実証されているから、この有害重金属固化ガラスも、少なくとも数千年は安定に存在すると予想される。図3の△は、清涼飲料水（リアルゴールド）のガラスびんを用いて重金属スラッジを固定した有害重金属固化ガラスの溶出試験結果である。溶出量がほぼ一定となつた、30時間以上の値の平均値は約4ppbと極めて低い値を示す。実験室で調製したケイ酸塩ガラス（○）と、清涼飲料水の保存に使われているガラスびん（△）の溶出量の違

いは、ケイ酸塩ガラスの化学組成、とりわけ二酸化ケイ素（シリカ、 SiO_2 ）の存在量の違いで説明できる。実験室で調製したケイ酸塩ガラス（○）の化学組成は上にも示したように、 $17\text{Na}_2\text{O} \cdot 13\text{CaO} \cdot 65\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ である。一方、清涼飲料水の保存、貯蔵に使われているガラスびん（△）の化学組成は、 $16.0\text{Na}_2\text{O} \cdot 10.3\text{CaO} \cdot 73.7\text{SiO}_2$ であり、 SiO_2 の濃度が約9%ほど高くなっている。清涼飲料水の保存、貯蔵に使われるガラスの材質は、健康的には全く問題がない（人畜無害である）ことが保証されている訳であり、ガラスごみを用いた有害重金属の固定は極めて安全で、優れた手法であると結論できる。

ここでは、実験室で調製したガラスとガラスごみを用いた有害重金属の固定の研究例を紹介した。ガラス固化できる廃棄物は、重金属だけに限られる訳ではない。汚泥スラッジや各種焼却灰のガラス固化も可能である。筆者の研究仲間で、長岡技術科学大学の松下和正教授らのグループは、いち早く下水汚泥を原料とするガラス材料の作成に取り組み、環境汚染物質が安定に固定できることを実証している [10], [11]。松下教授らは、汚泥から作成したこれらのガラス材料の化学耐久性や熱膨張係数、粘度、密度などの物性評価を行った。またICP発光分析法などを用いた成分分析から、これらのガラス中にはアルカリ成分が少なく、アルミナ (Al_2O_3) や酸化鉄 (Fe_2O_3)などを含む「アルミニノケイ酸塩ガラス」が形成されることを明らかにしている。

4. 廃プラスチックと新型溶融炉

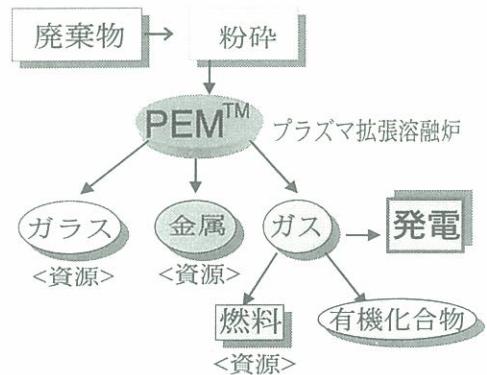
プラスチックごみのリサイクル率は極めて低いのが現状である。プラスチック処理協会の統計（1998年）によると、一般廃棄物とし

て放出されるプラスチックのわずか1%しかリサイクルされていない（朝日新聞2001年3月5日付朝刊）。焼却して発生する熱を利用する、熱リサイクル（これをリサイクルと呼ぶにはいささか抵抗があるが）に40%，埋立処分が22%とされている。その他に、鉄鉱石を還元して鉄を取り出す際に使用するコークスの代わりに、還元剤として利用する方法（化学的リサイクル法）が挙げられる。

筆者の研究仲間で、東京大学生産技術研究所の安井 至教授は、プラスチックの最も望ましい使い方は、よく洗って繰り返し使うヨーロッパ方式が最も優れており、2番目が元の製品に戻して使う「水平リサイクル」、3番目が熱リサイクル方式の順であると語っている。同時に安井氏は、「プラスチックをなるべく使わないようにして暮らすことが、最も環境に優しい生き方である」と説いている。

我々の周りには多くのプラスチック製品が溢れしており、これを一切使わないようにする、ということは現実問題としてはなかなか難しい。廃プラスチックの焼却処分で問題となるのが、ダイオキシンの放出である。2002年12月からダイオキシンの放出量が1ナノグラム／立方メートル (10^{-9} g/m^3) 以下に規制されることが決定しており（現行は80ナノグラム／立方メートル以下）、高性能の焼却炉の導入が各地で検討されている。

廃プラスチックなどを含む廃棄物の焼却処分は、焼却方法や焼却灰の処理を間違えば有害物質を濃縮した状態で環境中に放出し、拡散することになる。しかしながら、焼却灰や発生するガスを適切に処分すれば、環境への負荷はほぼゼロに抑えることが可能である。新型の焼却炉は、焼却炉というよりは「溶融炉」といった方がふさわしく、通常我々が実



プラズマ拡張溶融炉のシステム概要

験室でガラスやセラミックスを作成する時に用いる「電気炉」なみ ($\sim 1,600^\circ\text{C}$)、あるいはそれ以上の高温が達成できる。これぐらいの温度で廃プラスチックを含む廃棄物を焼却処分すると、ダイオキシンなどの有害化合物の多くはほぼ完全に熱分解される。

溶融炉について一例を紹介する。数年前に米国ワシントン州リッチモンドのベンチャー企業、Integrated Environmental Technologiesで開発されたプラズマ拡張溶融炉 (Plasma Enhanced Melter™ Systems : PEM™) [12] は環境汚染の全くない、廃棄物資源エネルギー系統として我が国でも導入が計画されている。これは、交流電気炉と直流プラズマアーク炉を組み合わせたもので、 $2,500\sim 3,000^\circ\text{C}$ の高温で様々な廃棄物を速やかに溶融し、無機系の廃棄物はガラス化し、同時に金、銀、銅、パラジウムなどの貴金属を回収することができる。ここで作成したガラスは、建築用資材や路盤材、化粧ブロック、照明器具などのインテリア資材、人工大理石などのエクステリア資材など、様々な分野で資源として活用できる。このプラズマ拡張溶融炉の建設コスト（1台あたり）10億円程度で、廃棄物処理能力は10t／日程度であ

る。この溶融炉内で発生するガスは、燃料や有機化合物の原料となり、さらに発電や燃料電池用水素源として利用できる。また、発電の際のエネルギー回収率が40%になることが確認されている[12]。この値は多くの新型溶融炉のエネルギー回収率が20%程度である（朝日新聞2001年3月5日付朝刊）ことを考えると、一応満足できる値である。

5. おわりに

ここでは放射性廃棄物と有害重金属のガラス固化について紹介し、ガラスごみの再利用、再資源化について紹介した。また、汚泥や廃プラスチックなどの処理に新型溶融炉を用いたガラス固化や焼却処分が有効であることを紹介した。国内外で開発された新型溶融炉を用いることにより、多くの産業廃棄物と一般廃棄物が効率よく再利用、あるいは再資源化されることが期待される。廃棄物のガラス固化に関する技術開発と応用研究が進み、研究成果の一つ一つが未来の地球環境を守る上で無くてはならないものとなるだろう。まさに「ガラスが地球を救う」と言うことができる。

ここで紹介したガラスごみや汚泥、廃プラスチック以外の廃棄物の処理法についても具体的な取り組みが検討されている[5]、[6]。それぞれの処理技術が一日も早く確立されることを願っている。廃棄物をなくすことにより、地球保全が可能となる。有害廃棄物を、ガラスなどの環境に優しい材料に変え、資源あるいはエネルギー源としてこれを利用すれば、環境問題と資源、エネルギー問題を同時に解決することが可能となる。

クリーンな「宇宙船地球号」で、未来の旅へ！ Bon Voyage !

引用文献

- 1) 藤田英一, 那須三郎, 西田哲明, 吉田豊共著、「メスバウア分光入門～その原理と応用～」(アグネ技術センター, 1999), 第4章 (pp.169 - 296)
- 2) Z.Homonay,S.Music,T.Nishida,N.S. Kopelev, and A.Vértes," Mössbauer Spectroscopy of Sophisticated Oxides" (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1997), ch.2 (pp.27 - 87)
- 3) T. Nishida , K . Maki , and M . Seto , Radioisotopes, **48**, 313 – 319 (1999)
- 4) T.Nishida and K.Maki,J.Radioanal. Nucl.Chem.,**242**, 557 – 560 (2000)
- 5) 田中 勝編著、「廃棄物学概論」(日本環境測定分析協会, 1998), pp.40 & 152
- 6) 花嶋正孝, 「環境管理」(九州環境管理協会, 2000), pp.40 – 48
- 7) T.Nishida,M.Seto,S.Kubuki,O.Miyaji, T.Ariga, and Y.Matsumoto, J.Ceram. Soc.Jpn.,**108**, 245 – 248 (2000)
- 8) N.N.Greenwood and T.C.Gibb," Mössbauer Spectroscopy" (Chapman and Hall,London,1971), pp.254 – 256
- 9) 奥 裕之, 九州大学理学部化学科卒業論文 (2000)
- 10) 松下和正, 白垣信樹, 佐藤隆士, 小松高行, 桃井清至, 廃棄物学会論文誌, Vol. 6, No.2, 66 – 72 (1995)
- 11) 森田能央, 斉淵順弥, 小出 学, 松下和正, エコテクノロジー研究, Vol.2, No. 2, 130 – 131 (1996)
- 12) 不可見卓也, 井上誠一, 藤丸 隆, 斎藤清美, 河渕博文, 西田哲明, 近畿大学九州工学部研究報告, Vol.29, 65 – 70 (2001)