

# 塩化物含有ガラスの化学的耐久性

環境材料化学研究室 登石 将士

指導教官 松下 和正

## 1. 緒言

ごみ焼却灰を溶融することによって得られるスラグは安全に処理することだけでなく、最終処分場の不足により資源化することが望まれている。ごみ焼却灰を溶融する過程において、通常塩素は溶融飛灰へ移行する。しかし、その溶融過程を還元雰囲気下で行うことにより、塩化物を含有したスラグが得られる。しかし、塩化物がガラスの構造や物性に与える影響は明らかではない。そこで本研究ではスラグを資源化する上で重要な要素である化学的耐久性に塩化物が与える影響を調べ、その溶解メカニズムを解明することを目的とした。

## 2. 実験方法

化学試薬を用いて  $\text{XCaCl}_2 - (46 - \text{X}) \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  の組成で塩素源である  $\text{CaCl}_2$  の含有量を  $\text{X}$  として 0、5、10 と変化させ、その分  $\text{CaO}$  の含有量を変化させて Si、Ca、Al の割合を一定としたガラスを作成した。溶融は炭素粉末による還元雰囲気化で行い、約 150 の鉄板にキャストし、 $(\text{Tg} - 5)\text{K}$  で熱処理を行った。作製したガラスを  $10 \times 10 \times 5\text{mm}$  のバルク状に切断し、その表面をサンドペーパーで研磨した。この作製フローを Fig.1 に示す。得られたガラス試料を SA/V (ガラスの表面積/水の体積:  $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ) 比 = 0.1 とした 75 の蒸留水に入れて 5 ~ 200 時間の溶出を行った。また、耐酸性、耐アルカリ性を調べるために pH3 の硝酸、pH11 の水酸化ナトリウム溶液に入れて 25 で 40 時間の溶出を行った。これらの溶出条件を Table.1 に示す。

溶出後のガラス試料の重量減少、溶液の pH 変化と ICP による各元素の溶出元素濃度を測定した。また、SEM により溶出後のガラス試料の表面を観察した。

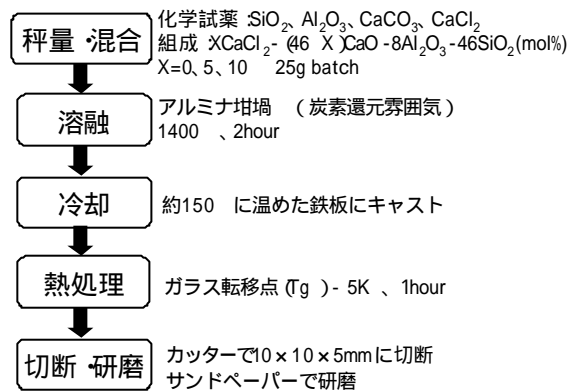


Fig.1 ガラス試料の作製フロー

Table.1 溶出条件一覧

Solution	Temperture	Time(hours)
pH3 $\text{HNO}_3$	25	40
pH6 蒸留水	25、75	40、5 ~ 200
pH11 $\text{NaOH}$	25	40

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 耐酸性・耐アルカリ性試験

耐酸性試験の結果を Fig.2、耐アルカリ性試験の結果を Fig.3 に示した。塩化物含有量に関わらず耐酸性は低く、耐アルカリ性は高い結果となった。また、耐酸性に対する塩化物の影響はなく、耐アルカリ性は塩化物含有量が増えるとともに高くなった。

#### 3.2 耐水性試験

75 の蒸留水で溶出による pH 変化を Fig.4 に示す。ケイ酸塩ガラスにおいては pH が 9 を超えると Si-O-Si ネットワークの切断が起こりやすくなると報告されている。本研究では塩化物を含有していない X=0 ガラスのみ pH が 9 を越えた。また、塩化物を含有することにより pH が上昇しにくくなった。

75 の蒸留水で溶出によるガラス試料の重量減少を Fig.5 に示す。塩化物を含有したガラスの耐久性が塩化物を含有していないガラスより高いことがわかった。比較のために窓ガラスに近い組成のガラスで同じ試験を行ったところ、重量減少は同じ程度である事がわかった。

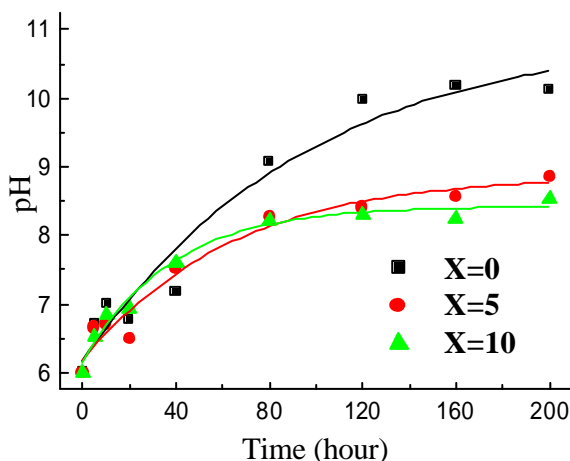


Fig.4 溶液の pH の経時変化

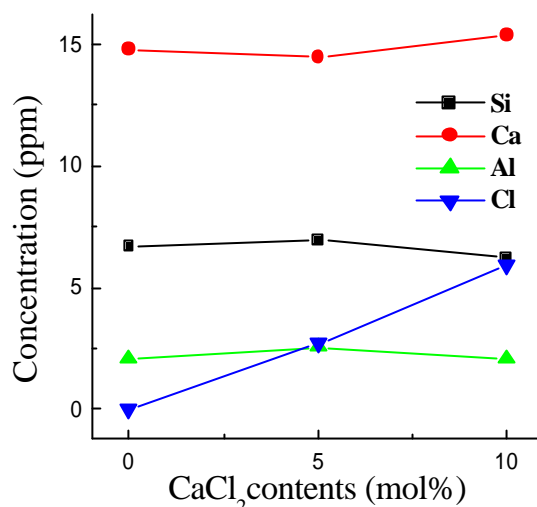


Fig.2 耐酸性試験における塩化物含有量変化による各元素の溶出量変化

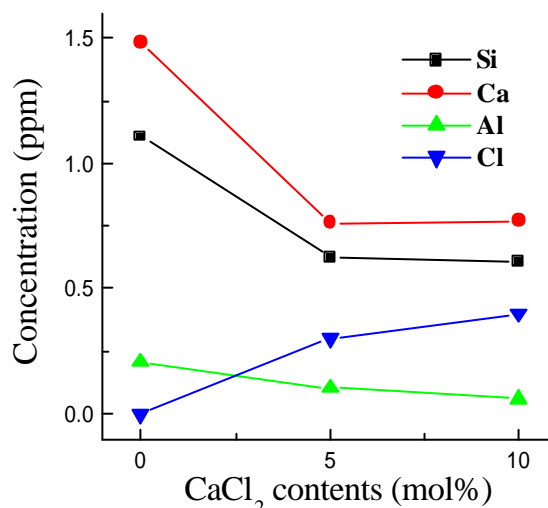


Fig.3 耐アルカリ試験における塩化物含有量変化による各元素の溶出量変化

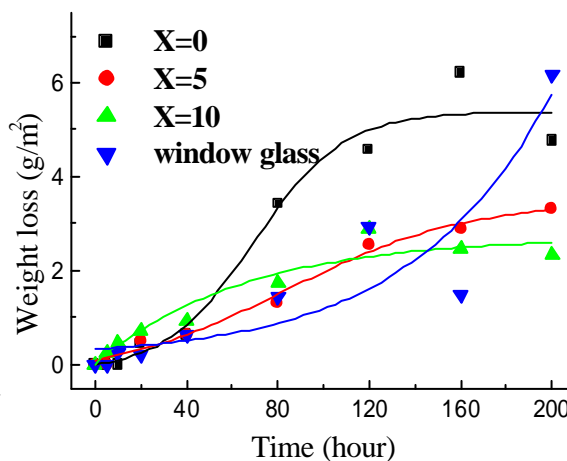


Fig.5 各ガラスの重量減少の経時変化

ICP により溶液中の Si、Ca、Al、Cl の各元素濃度を測定した結果を Fig.6～9 に示す。Si と Ca は 80 時間以降で X=0 ガラスの溶出量が最も高く、Al は塩化物含有量による変化は少なかった。また、Cl は X=5 ガラスと X=10 ガラスで塩化物含有量は 2 倍の差があるのに対して、溶出量では 2 倍以上の差が見られた。

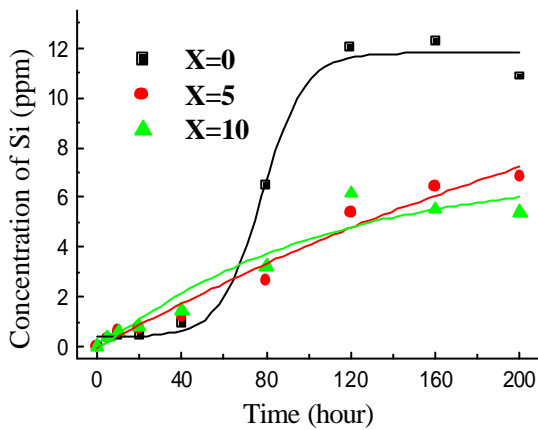


Fig.6 Si 溶出濃度の経時変化

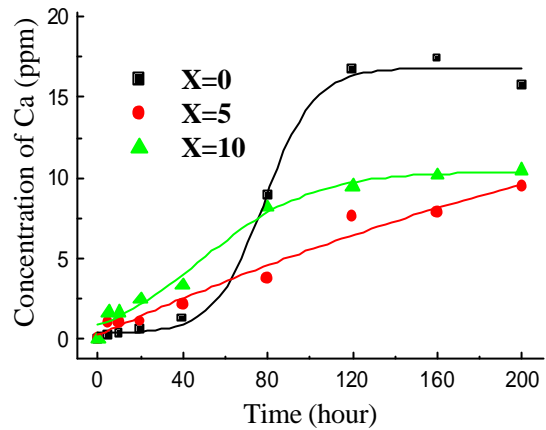


Fig.7 Ca 溶出濃度の経時変化

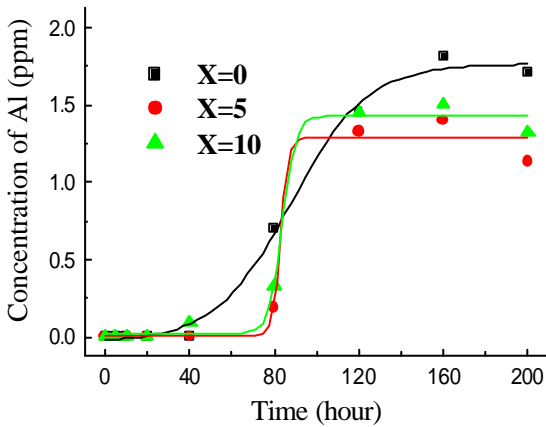


Fig.8 Al 溶出濃度の経時変化

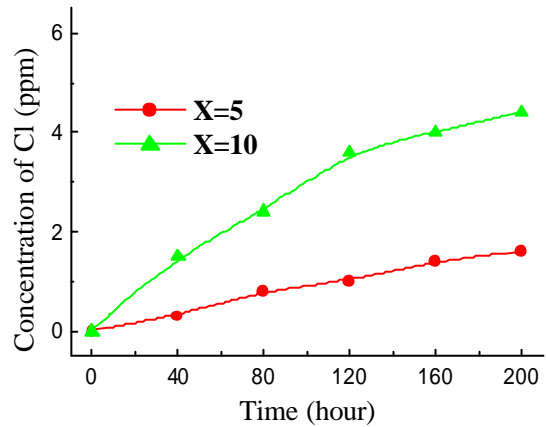


Fig.9 Cl 溶出濃度の経時変化

この溶液中の各元素の割合とガラス中の各元素の割合を比較した結果を Table.2 に示す。すべてのガラスにおいてガラス組成と比較すると Al の割合が低く、溶出しにくいことがわかる。また、塩化物を含有するにつれて Ca と Al が溶出しやすくなり、Si が溶出しにくくなることがわかった。このことから塩化物を含有したガラスの溶出表面では Si の豊富な表面層が形成されていると考えられる。

Table.2 溶液とガラスの各元素濃度比較

	Si	Ca	Al	Cl
glass	43	43	15	0.5, 10
X=0	47	46	7	-
X=5	46	43	10	4.2
X=10	40	49	10	11.7

### 3.3 溶出モデル

以上の結果をもとに推察した  $\text{CaO}$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$  ガラスと塩化物含有ガラス溶出モデルを Fig.10~ 11 に示す。

$\text{CaO}$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$  ガラスでは  $\text{Ca}$  が水中の  $\text{H}^+$  によって溶出し、それによって溶液の pH が上昇する。そして  $\text{OH}^-$  によって  $\text{Si}$  が溶出することにより、表面全体が溶解していくというメカニズムで網目全体が溶解していくと考えられる。

塩化物含有ガラスでは塩素が入ることにより、 $\text{Cl}$  が  $\text{Ca}$  と結合するため  $\text{Si}$  の架橋酸素が増える。 $\text{Ca}$  は  $\text{Cl}$  と結合しているため水中の  $\text{H}^+$  によって溶出しやすくなるが、 $\text{Cl}$  とともに溶出するため pH の上昇は少なくなる。このため  $\text{Si}$  が溶出しにくく表面全体の溶出は起こりにくいが、 $\text{Cl}$  と結合した  $\text{Ca}$  は溶出しやすい。このため塩化物を含有したガラスの表面では  $\text{Ca}$  と  $\text{Cl}$  が選択的に溶出すると考えられる。

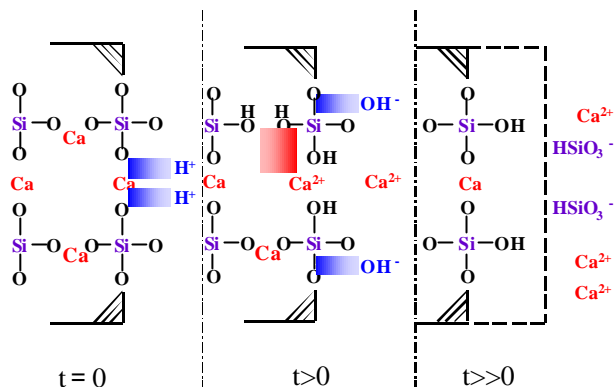


Fig.10  $\text{CaO}$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$  ガラスの溶出モデル

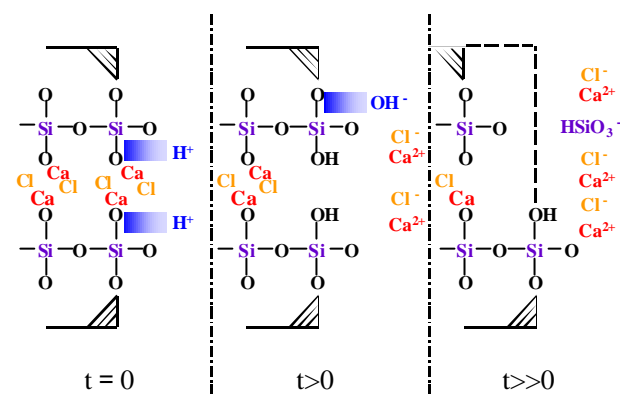


Fig.11 塩化物含有ガラスの溶出モデル

### 4. 結論

- 塩化物を含有することにより耐酸性への影響はなく、耐アルカリ性は良くなることがわかった。
- 塩化物を含有したガラスは塩化物を含有していないガラスより耐久性が良く、窓ガラスと同程度の耐久性を有していることがわかった。
- 塩化物を含有することにより  $\text{Ca}$  が溶出しやすくなり  $\text{Si}$  が溶出しにくくなることがわかった。

### 5. 参考文献

- 1) 山根 正之：はじめてガラスを作る人のために、内田老鶴圃 (1996)
- 2) 土橋 正二：ガラス表面の物理化学、講談社 (1984)
- 3) A. Paul：CHEMISTRY of GLASSES (1990)