

# 塩化物含有ガラスの化学的耐久性

環境材料科学研究室 神山直明

指導教官 松下和正

## 1. 緒言

近年、最終処分場の不足が深刻化してきており、焼却残渣の減容化・安定化に優れた溶融処理が注目されている。しかし、還元雰囲気下で溶融すると、都市ごみより由来する塩化物を含有したスラグが得られることが知られている。塩化物を含有したスラグについての研究はほとんど行われておらず、塩化物がスラグに与える影響は明らかにされていない。最終処分場に埋め立てる場合や再資源化する際に、スラグの化学的耐久性は非常に重要となる。そこで本研究では、スラグに類似した組成のガラスに塩化物を含有させ、塩化物含有によるガラスの化学的耐久性への影響を研究することを目的とした。

## 2. 実験方法

化学試薬を用いて、 $XCaCl_2-(46-X)CaO-8Al_2O_3-46SiO_2$  (mol%) の組成のガラスを作製した。塩素源である  $CaCl_2$  の量 (X) を 0, 1, 3, 5, 7, 10 と変化させた。溶融は活性炭粉末による還元雰囲気で行い、室温にて放冷してガラス試料を得た。それぞれのガラスを粉碎し、ふるいにかけて粒径を 250 ~ 500  $\mu m$  に調製した。この試料作製フローを図 1 に示す。ガラス粉末を 70 の蒸留水に入れ、図 2 に示した恒温振とう機を用いて 6 ~ 60 時間の溶出実験を行った。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ガラス粉末を入れて 25 で 24 時間の溶出実験を行った。

溶出試験後のガラス試料の重量減少、溶液の pH と ICP による各元素の溶出元素濃度を測定した。また、溶出試験前の試料の組成分析、諸物性、及びビッカース硬度を測定した。

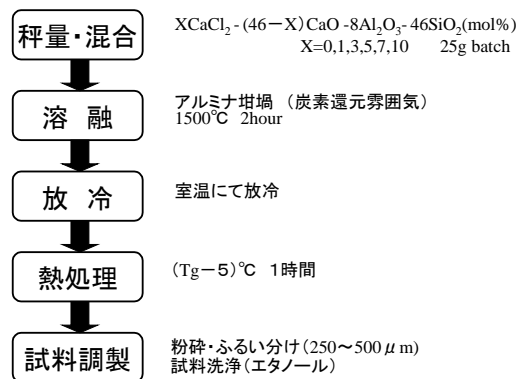


図 1 ガラス試料作製フロー



図 2 高温振とう機外観

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 組成分析結果

表 1 に XRF によって測定した組成分析結果を示す。本研究で作製したガラスの塩素残存率はバッチに対してほぼ 100%となったため、炭素還元雰囲気による溶融が有効であることがわかった。また X=10 のガラスはガラス融液冷却後、表面に塩化物の相が析出することを確認した。

表 1 XRF による組成分析結果

	X	S	Ca	Al	C	O	残存%
glass	0	16	20	5	0	59	0
	1	15	19	7	07	59	100
	3	16	19	5	25	57	100
	5	16	18	6	39	56	100
	7	15	19	6	57	56	100
	10	15	18	6	66	54	93
batch	0	170	170	59	0	600	
	1	170	170	59	07	593	
	3	168	168	59	22	582	
	5	167	167	58	36	571	
	7	166	166	58	51	560	
	10	164	164	57	71	543	

( atomic% )

#### 3.2 耐水性試験

70 の蒸留水で 60 時間試験した溶出液の pH を図 3 に、また各元素の溶出濃度を図 4 に示す。塩化物を含有していないガラス(X=0)に対して、塩化物を含有したガラス(X=1~7)からの溶出液の pH 及び溶出濃度が低くなった。また、塩化物の相が析出するガラス(X=10)からの溶出液の pH 及び溶出濃度は高くなった。図 5 にガラスサンプルの重量減少率を示す。塩化物含有量に関係なく窓ガラスに近い組成のガラスと同じ桁の重量減少率であるため、本研究でのガラスの耐久性は非常に高いことがわかった。

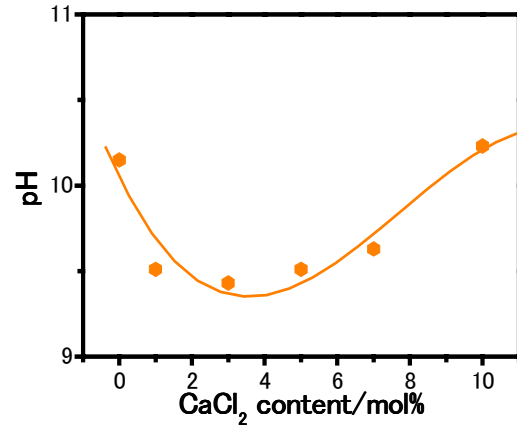


図 3 塩化物含有量による pH 変化

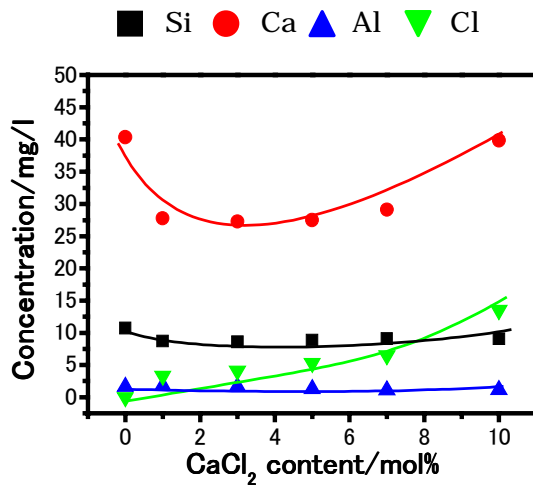


図 4 耐水性試験結果

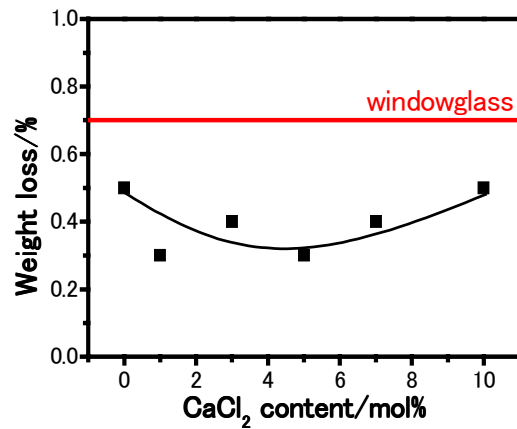


図 5 重量減少率結果

### 3.3 耐酸性・耐アルカリ性試験

耐酸性、耐アルカリ性の試験結果を図6、7にそれぞれ示す。耐酸性、耐アルカリ性においても耐水性と同様の傾向となった。また、耐酸性での溶出濃度は全体的に高くなった。これは溶出濃度の高いCaが酸性に非常に弱い<sup>1)</sup>ため、耐酸性では全体的に溶出濃度が高くなったと考えられる。

### 3.4 ガラス試料の硬度と密度

ガラス試料のビッカース硬度を図8に示す。塩化物を含有することでビッカース硬度が増加し、相が析出する組成(X=10)ではビッカース硬度が低下していることがわかる。過去の研究で塩化物を含有するとガラス中の架橋酸素数が増加することが報告されている<sup>2)</sup>。ガラス中の架橋酸素数が増加すると、単結合強度の大きいSi-O結合が増加するために、ガラスネットワークの強化が起こると考えられる。しかし、塩化物含有量が増加してもビッカース硬度はほぼ一定であった。これは図9に示す密度と関係していると思われる。塩化物含有量が増加するとガラスの密度は低下していることがわかる。ガラス中に塩素が入ると、塩素はイオン半径が大きいため網目を押し広げて構造を大きくし、密度を低下させていると考えられる。ビッカース硬度は、架橋酸素数の増加と密度の低下によりこのような結果になったと思われる。また、ビッカース硬度の結果は耐久性の結果とよく似た傾向を示しているために、耐久性と深く関係していると考えられる。

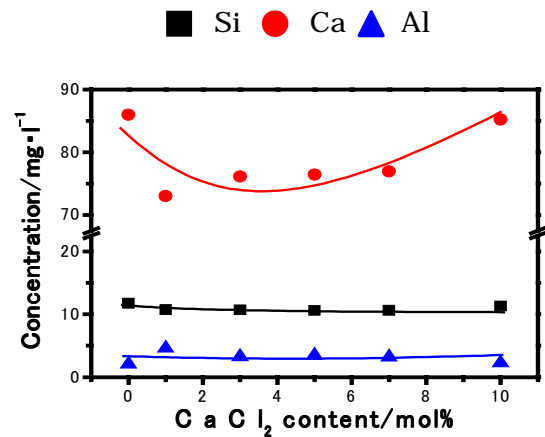


図6 耐酸性試験結果

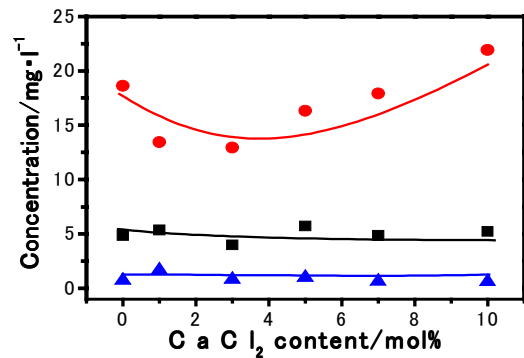


図7 耐アルカリ性試験結果

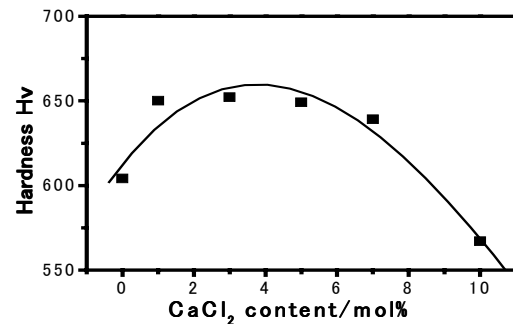


図8 ビッカース硬度測定結果

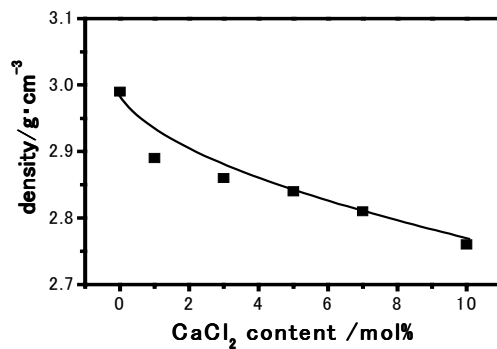


図9 密度測定結果

### 3.5 塩化物含有ガラスの構造モデル

ビッカース硬度の結果は耐久性の結果と同様の傾向を示していた。塩化物を含有することで架橋酸素数が増加し、単結合強度の大きい Si - O 結合が増加することで、ガラスネットワークの強化が起こるが、同時に塩素によってガラス中の網目が押し広げられ、Si - O 結合角度が変化して網目の弱体化が起こっていると思われる。また、このような考えは図 10 に示すような塩化物含有ガラスの推定構造モデル<sup>2)</sup>とよく一致していた。これらのことから塩化物を 3 ~ 5mol% 含有したガラスの耐久性が最も高くなると考えられる。

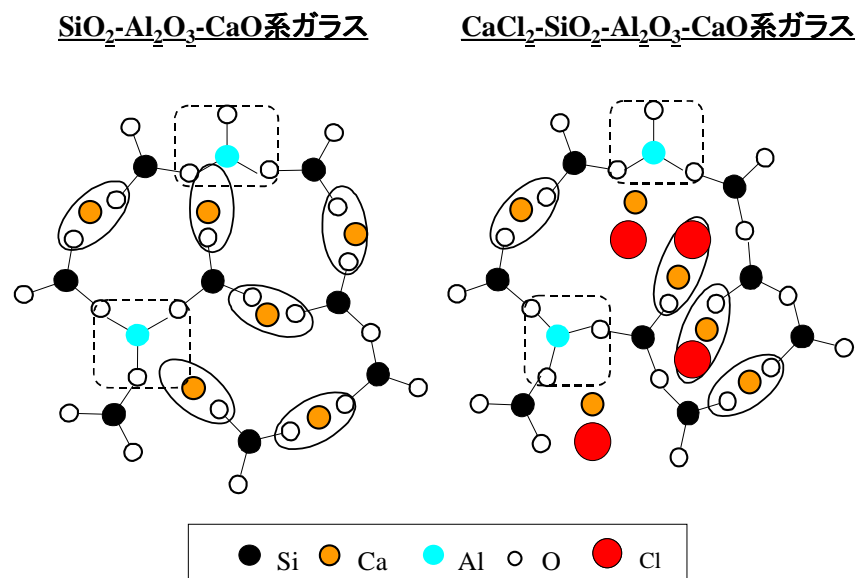


図 10 塩化物含有ガラスの構造モデル

## 4. 結論

- ・ 塩化物を含有することで耐久性は高くなり、3 ~ 5mol% 含有したときが最も高いことがわかった。
- ・ 塩化物を 10mol% 含有するガラスは表面に塩化物の相が析出し、化学的耐久性は悪くなることが分かった
- ・ 窓ガラスに近い組成のガラスと同程度の重量減少率を示した。化学的耐久性は非常に良く、実用化に問題はない。

## 5. 参考文献

- 1) A.Paul : CHEMISTRY of GLASSES second edition St.Edmundsbury Press pp.202-206(1990)
- 2) 武田 大：長岡技術科学大学工学研究科博士論文( )