

廃ガラス粉末を用いたペクトライトの水熱合成

平 靖之 (大東文化大学経営学部)

町田 樹 (群馬工業高等専門学校物質工学科)

Hydrothermal synthesis of pectolite using waste glass powder

Nobuyuki TAIRA

Miki MACHIDA

緒言

日本では、ガラスくず、コンクリートくず及び陶磁器くずとして年間700万トン以上の産業廃棄物が排出されている [1]。過去の研究においては、この廃ガラスをセメント、コンクリート、タイルの原材料として活用する提案や [2-6]、道路舗装材などに応用するアイデアが提示されてきた [7-12]。しかしながら、現在の実態は、リサイクルされているガラス製品はガラスびんや建材、自動車の窓ガラスなどに限定されており、廃ガラス全体のリサイクル率は依然として低い状況である。したがって、廃ガラスの適切なりサイクル方法の開発と実現が喫緊の課題となっている。

これまで著者らは、廃ガラスを粉末にしてゼオライトと複合化することで、イオン交換能を有する複合体材料の開発を行ってきた [13-15]。ゼオライトはそのユニークな細孔構造に起因して、イオン交換能や吸着能、分子ふるい能、触媒能に優れる。X型ゼオライト粉末にバイングとして廃ガラス粉末を用い、混合した粉末を大気中で加熱して得られた複合体を用いて、水溶液からストロンチウムイオン (Sr^{2+}) を高い効率で除去できることを報告している。

廃ガラスを原料として、水熱合成によりゼオライト合成を試みた報告がなされている [16-19]。窓ガラスなどに利用されるソーダ石灰ガラスや、液晶パネルガラスに利用されるアルミノホウケイ酸ガラスから、LTA型やFAU型の各種ゼオライトが合成されている。

本研究では、廃ガラス粉末を原料として、物質合成を行うことを試みた。物質合成の検討を行ったところ、ペクトライト (ソーダ珪灰石) と類似した相が得られた。ペクトライトは、化学組成が $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$ であり、三斜晶系で、珪灰石グループに属している [20]。熱水環境において、ペクトライトは炭酸ナトリウム溶液および炭酸水素ナトリウム溶液と反応し、炭酸塩化することが報告されている。このことから、ペクトライトは二酸化炭素の固定化が可能であり、地球温暖化対策の基礎技術として貢献できる可能性がある。廃ガラス粉末からペクトライト相を得るための反応条件を調べるとともに、得られた試料の二酸化炭素吸収特性を調べることを目的とした。

実験方法

廃ガラスには一般的な建材用の窓ガラスを用いた。窓ガラスの化学組成について蛍光エックス線分析を用いて調べた。窓ガラスを乾式ボールミルおよび鉄製乳鉢・乳棒によって粉碎し、100 mesh のふるいにかけて目的の廃ガラス粉末を得た。各種水溶液による廃ガラス粉末を用いた水熱合成を行うために、以下の操作を行った。耐熱・耐圧容器に、1 g の廃ガラス粉末と、50 mL の各種水溶液（純水、濃度 0.5 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液、濃度 2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液、濃度 0.5 mol/L 硝酸、濃度 2 mol/L 硝酸）を入れ、95°C で 48 h 加熱した。生成物を吸引ろ過によって取り出し、純水で洗浄後、乾燥させ目的の粉末試料を得た。塩基性水溶液中による廃ガラス粉末を用いた水熱合成を行うために、以下の操作を行った。耐熱・耐圧容器に、1 g の廃ガラス粉末と、濃度 1~5 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 50 mL を入れ、95 ~ 180°C で 48 h 加熱した。生成物を吸引ろ過によって取り出し、純水で洗浄後、乾燥させ目的の粉末試料を得た。比較のために、珪酸リチウム Li_4SiO_4 を固相反応法により合成した [21]。出発物質として炭酸リチウム Li_2CO_3 、二酸化ケイ素 SiO_2 を用い、めのう乳鉢・乳棒を用いて磨砕および混合後、700°C で 20 h 加熱することで得た。生成相の同定には粉末エックス線回折 (XRD) 測定を用いた。走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて得られた粉末試料の表面観察を行った。二酸化炭素吸収特性を調べるために、空気雰囲気下および二酸化炭素雰囲気下において熱分析 (TG-DTA) を行った。

実験結果と考察

実験に使用した廃ガラス粉末に対する蛍光エックス線分析の結果を表 1 に示す。Si, Na, Ca, Mg, Al の含有比が、窓ガラス等に用いられる一般的なソーダ石灰ガラスと合致していることを確かめた。

表 1 用いた廃ガラス粉末の蛍光エックス線分析結果

成分	SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	その他
重量比 (%)	72	12	8.7	3.9	2.2	1.2

粉碎して得られた未処理の廃ガラス粉末と、各種水溶液および廃ガラス粉末を用いて 95°C で 48 h の水熱合成により得られた試料の XRD パターンを図 1 に示す。未処理の廃ガラス粉末では、測定範囲にわたりブロードな回折パターンが得られた。水、濃度 0.5 mol/L 硝酸、濃度 2 mol/L 硝酸を用いて得られた試料についても、同様にブロードな回折パターンが得られた。一方、濃度 0.5 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を使用した場合は、図 2 (d) に示すように回折パターンの $2\theta = 29^\circ$ 付近にわずかに鋭いピークが観測された。また、濃度 2 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を使用した場合は、濃度 0.5 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を使用した場合と比較して、さらにはっ

きりと鋭い回折ピークが観測された。鋭い回折ピークが観測されたことから、結晶質の物質が生成していると考えられる。しかしながら、回折強度が低いことから、得られた物質の同定には至っていない。また、水および硝酸を用いて得られた試料ではブロードな回折パターンが得られ、水酸化ナトリウム水溶液を用いて得られた試料では回折パターンに鋭いピークが得られたことから、塩基性の水溶液を使用することで、結晶質の物質が得られたと考えられる。

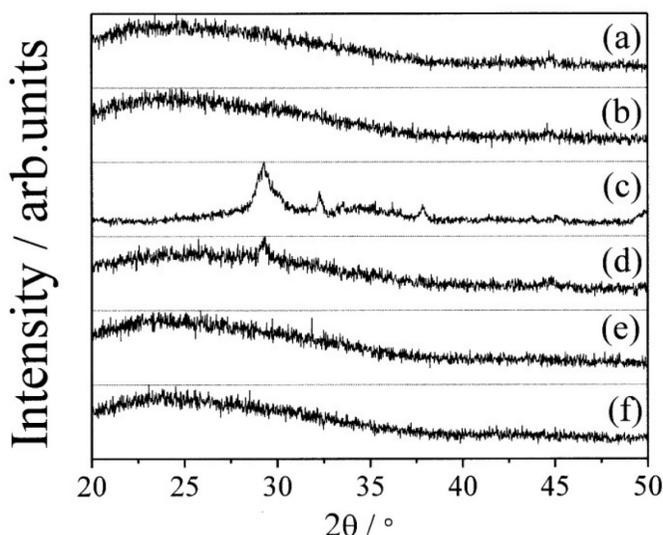


図 1 各種水溶液を用いて 95°C で 48 h の水熱合成により得られた試料の XRD パターン, (a) 0.5 mol/L HNO₃, (b) 2 mol/L HNO₃, (c) 2 mol/L NaOH, (d) 0.5 mol/L NaOH, (e) H₂O, (f) 未処理の廃ガラス粉末

塩基性の水溶液を使用した場合に、得られた試料の回折パターンに鋭いピークが観測されたことから、水酸化ナトリウム水溶液の濃度を変化させて水熱合成を行った。水酸化ナトリウム水溶液の濃度を 1~5 mol/L として、95°C で 48 h 水熱合成することにより得られた試料の XRD パターンを図 2 に示す。すべての回折パターンにおいて鋭いピークが観測されたが、回折強度はバックグラウンドと比較してそれほど高くないことが分かった。また、水酸化ナトリウム水溶液濃度 1~3 mol/L の試料では、複数の回折ピークが観測されたにもかかわらず、濃度 4 mol/L, 5 mol/L の試料では、 $2\theta = 29^\circ$ 付近にわずかに鋭いピークが観測されたものの、高角度側には回折ピークが見られなかった。塩基性の水溶液を使用した場合に結晶相が得られると予想し、予想通りに何らかの結晶相が得られていることが分かった。しかしながら、ピークの回折強度が低いことから得られた結晶相の同定には至っていない。

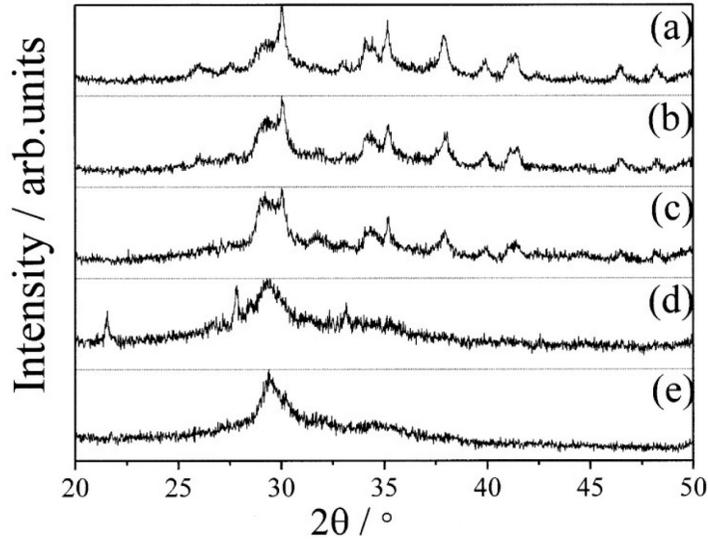


図 2 水酸化ナトリウム水溶液を用いて 95°C で 48 h の水熱合成により得られた試料の XRD パターン, (a) 1 mol/L, (b) 2 mol/L, (c) 3 mol/L, (d) 4 mol/L, (e) 5 mol/L

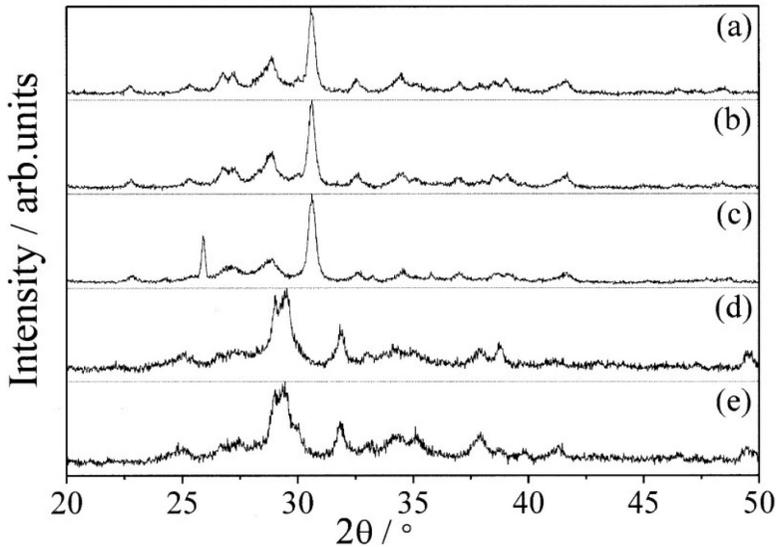


図 3 水酸化ナトリウム水溶液を用いて 160°C で 48 h の水熱合成により得られた試料の XRD パターン, (a) 1 mol/L, (b) 2 mol/L, (c) 3 mol/L, (d) 4 mol/L, (e) 5 mol/L

得られた結晶相の同定を行うために、試料の結晶性の改善を目指した。反応温度を 95°C より高温の 100°C ~ 180°C に変化させて水熱合成を行った。反応温度を 160°C および 180°C にしたとき、回折強度の高い試料が得られた。160°C のときと、180°C のときを比較すると、わずかではあるが 160°C の反応温度の試料において回折強度が高いことが分かった。図 3 に水酸化ナトリウム水溶液

を使用して 160°C で 48 h の水熱合成により得られた試料の XRD パターンを示す。水酸化ナトリウム水溶液濃度 1-3 mol/L の試料では、はっきりとした鋭い回折ピークが観測された。濃度 4 mol/L、5 mol/L の試料では、回折強度はバックグラウンドと比較してそれほど高くはないことが分かった。また、水酸化ナトリウム水溶液濃度が 1 mol/L の試料において最も回折ピークが分離していることから、得られた結晶相の同定にはこの XRD パターンを用いることとした。

図 4 に、濃度 1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を使用して 160°C で 48 h の水熱合成により得られた試料の XRD パターンと、文献値との比較を示す。図 4 (a) に示すように、濃度 1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を使用して 160°C で 48 h の水熱合成により得られた試料について、生成相の同定を行ったところ、図 4 (b) に示すペクトライト（ソーダ珪灰石）の回折パターンの文献値 [22] と一致し、ほぼ単相で得られていることが分かった。また、ペクトライトの化学組成は $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$ であり、表 1 にまとめたように、原料として用いたソーダ石灰ガラスの化学組成と類似していることから、得られた生成物はペクトライトに近い相であると考えられる。

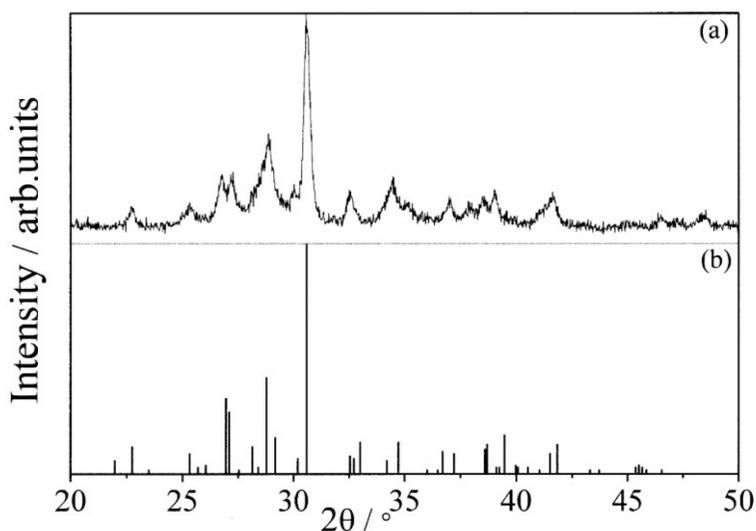


図 4 (a) 1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を用いて 160°C で 48 h の水熱合成により得られた試料の XRD パターン、(b) ペクトライトの XRD パターンの文献値 [22]

図 5 に試料の SEM 像を示す。図 5 (a) に示すように、未処理の廃ガラス粉末の SEM 像には、粉碎されたガラス粉末の様子が確認できる。図 5 (b) に濃度 1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で 160°C、48 h 水熱処理して得た試料の SEM 像を示す。水熱処理を行った後に、多孔質な部分と繊維状の結晶が存在することが分かった。試料の形態が変化していることから、水熱処理により化学変化が起こったことが分かる。また、試料の形態が過去のペクトライトの SEM 観察の報告 [20] と特徴が合致していることから、ペクトライトが得られたと考えられる。

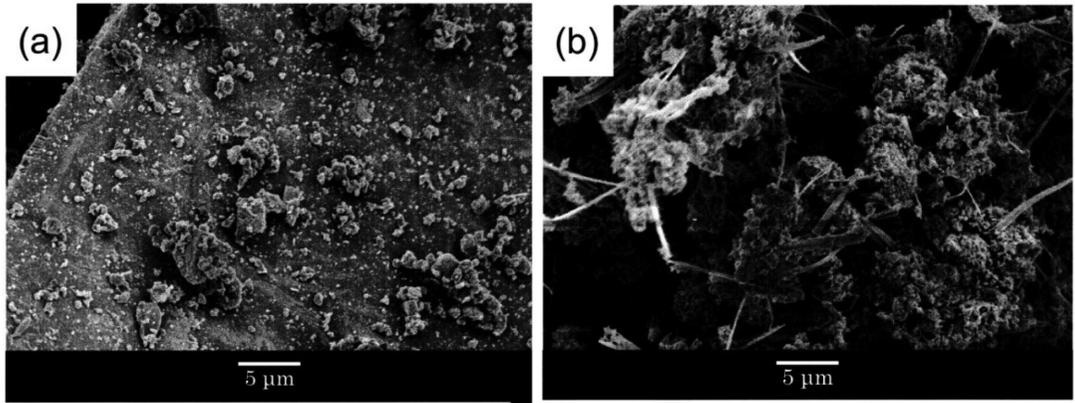


図5 試料のSEM像, (a)未処理の廃ガラス粉末, (b)濃度 1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で 160° C, 48 h 水熱処理して得た試料

得られた試料の二酸化炭素吸収特性を調べるために、TG-DTAを行った。はじめに、比較のために二酸化炭素を吸収することが知られている Li_4SiO_4 試料についての結果を図6に示す。空気雰囲気で行った測定結果では、 Li_4SiO_4 試料の質量は測定温度範囲内でほとんど変化は見られなかった。一方、二酸化炭素雰囲気下では、温度の上昇に伴って 500°C 付近から徐々に上昇し始め、およそ 700°C で最大値をとった後に、減少していった。また、示差熱の変化に注目すると、700°C に大きな発熱ピークが観測され、また 710°C と 760°C には2つの吸熱ピークが観測された。これらの結果は、 Li_4SiO_4 の二酸化炭素吸収反応は発熱反応であること、710°C 以上の温度領域では吸熱反応である Li_2CO_3 の脱炭酸反応が起こることを示していると考えられ、過去の報告と一致している [21, 23]。

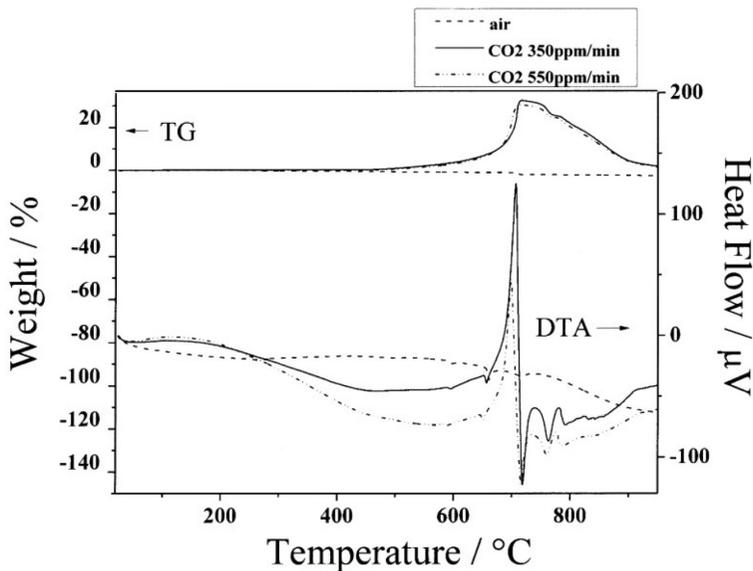


図6 Li_4SiO_4 試料のTG-DTA測定の結果

得られたペクトライト試料のTG-DTA結果について、図7に示す。測定雰囲気にかかわらず、ペクトライト試料の質量は、温度の上昇に伴って徐々に減少することが分かった。示唆熱の変化が100°C付近に観測された。このことから、試料中に含まれている水分によるものだと考えられる。また、750°C付近に観測された発熱ピークは、試料の結晶構造変化によるものだと考えられる。

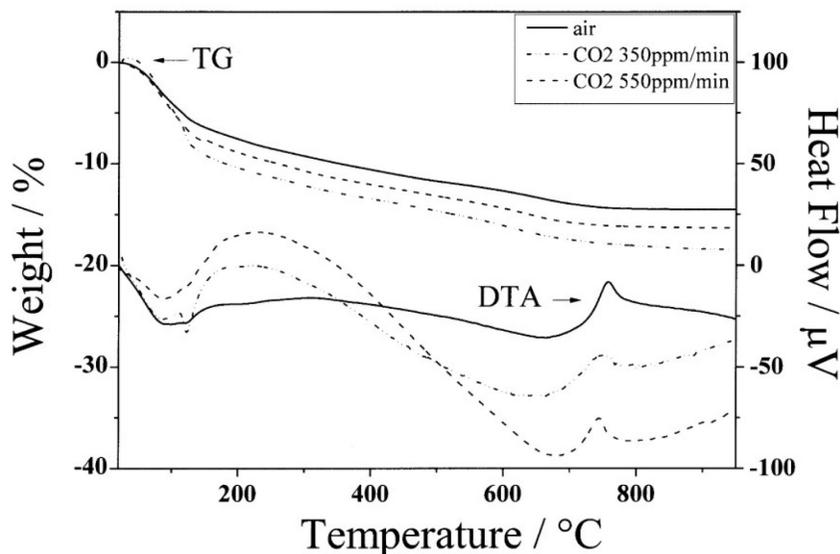


図7 合成したペクトライト試料のTG-DTA測定の結果

Li_4SiO_4 試料とペクトライト試料の熱分析を比較すると、 Li_4SiO_4 試料でははっきりと二酸化炭素の吸収が観測された。一方、ペクトライト試料では、二酸化炭素が吸収される兆候は観測されなかった。このことから、ペクトライト試料は、熱水条件下では熱水環境において炭酸ナトリウム溶液および炭酸水素ナトリウム溶液と反応し炭酸塩化するが、気体の二酸化炭素を直接吸収する能力は乏しいことが示唆される。

結言

本研究では、廃ガラス粉末からペクトライト相を得るための反応条件を調べるとともに、得られた試料の二酸化炭素吸収特性を調べることを目的とした。この目的を達成するため、各種水溶液(純水、水酸化ナトリウム水溶液、硝酸)を用いて水熱合成を行い、生成相の同定には粉末エックス線回折XRD測定を用いた。SEMを用いて得られた粉末試料の表面観察を行った。二酸化炭素吸収特性を調べるために、空気雰囲気下および二酸化炭素雰囲気下においてTG-DTAを行った。結果として、濃度1 mol/L水酸化ナトリウム水溶液を使用して160°Cで48 hの水熱合成を行ったとき、ペクトライト(ソーダ珪灰石)の回折パターンは文献値と一致し、ほぼ単相で得られていることが

明らかになった。得られたペクトライト試料の二酸化炭素吸収能を調べたところ、二酸化炭素はほとんど吸収されなかった。

参考文献

- 1) Recycle data book, Japan Environmental Management Association for Industry, 32 (2023).
- 2) Y. Shao, T. Lefort, S. Moras, and D. Rodriguez, *Cem. Concr. Res.*, **30**, 91–100 (2000).
- 3) A. Shayan and A. Xu, *Cem. Concr. Res.*, **34**, 81–89 (2004).
- 4) S. B. Park, B. C. Lee, and J. H. Kim, *Cem. Concr. Res.*, **34**, 2181–2189 (2004).
- 5) C. C. Wang and H. Y. Wang, *Constr. Build. Mater.*, **137**, 345–353 (2017).
- 6) H. Miyazaki, M. Yoshikawa, D. Atarashi, H. Tanaka, and T. Ota, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **125**, 55–56 (2017).
- 7) Y. Huang, R. N. Bird, and O. Heidrich, *Resour. Conserv. Recy.*, **52**, 58–73 (2007).
- 8) Z. T. A. Salem, T. S. Khedawi, M. B. Baker, and R. Abende, *Jordan J. Civ. Eng.*, **11**, 117–131 (2007).
- 9) L. Ding, W. Ning, Q. Wang, D. Shi, and L. Luo, *Mater. Lett.*, **141**, 327–329 (2015).
- 10) C. Mugoni, M. Montorsi, C. Siligardi, F. Andreola, I. Lancellotti, E. Bernardo, and L. Barbieri, *Ceram. Int.*, **141**, 327–329 (2015).
- 11) M. Xing, Z. Fu, Y. Wang, J. Wang, and Z. Zhang, *J. Hazard. Mater.*, **322**, 479–487 (2017).
- 12) S. Y. Choi, Y. S. Choi, and E. I. Yang, *Ann. Nucl. Energy*, **99**, 372–382 (2017).
- 13) N. Taira, K. Yoshida, and T. Fukushima, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **125**, 427–429 (2017).
- 14) N. Taira and K. Yoshida, *AIP Conference Proceedings*, **1892**, 150004 (2017).
- 15) 平靖之, 吉田昂平, 大東文化大学紀要 自然科学, **61**, 35-41 (2023).
- 16) M. Tsujiguchi, T. Kobashi, M. Oki, Y. Utsumi, N. Kakimori, and A. Nakahira, *J. Asian Ceram. Soc.*, **2**, 27-32 (2014).
- 17) M. Tsujiguchi, T. Kobashi, Y. Utsumi, N. Kakimori, and A. Nakahira, *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**, 114-119 (2014).
- 18) M. Kamitani, T. Tagami, T. Fukaya, M. Kondo, T. Hiki, and A. Nakahira, *Key Eng. Mater.*, **616**, 183-187 (2014).
- 19) M. Tsujiguchi, T. Kobashi, Y. Utsumi, N. Kakimori, and A. Nakahira, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **122**, 104-109 (2014).
- 20) 鈴木雄司, 中田正隆, 小室光世, 資源地質, **63**, 1-6 (2013).
- 21) 奥村健, 榎本公典, 富樫伸明, 大石克嘉, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **115**, 491-497 (2007).
- 22) Y. Takeuchi and Y. Kudoh, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*, **146**, 281-292 (1977).
- 23) M. Kato and K. Nakagawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109**, 911-914 (2001).