

湿式ボールミル法を用いた無機性産業廃棄物の再資源化技術の開発

崎田真一^{1*}・紅野安彦²・難波徳郎²

¹岡山大学環境管理センター, 〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1

²岡山大学環境理工学部環境物質工学科, 〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1

(平成 23 年 12 月 26 日受理)

Material recycling of inorganic slag by wet ball milling

Shinichi Sakida^{1*}, Yasuhiko Benino² and Tokuro Nanba²

Environmental Management Center, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-Naka, Kita-ku,
Okayama-shi 700-8530, Japan¹

Department of Environmental Chemistry and Materials, Faculty of Environmental Science and Technology,
Okayama University, 3-1-1, Tsushima-Naka, Kita-ku, Okayama-shi 700-8530, Japan²

Abstract: The possibility of material recycling of inorganic slag by wet ball milling with distilled water and an ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt dehydrate (EDTA·2Na·2H₂O) reagent was investigated. The wet ball milling of the simulated waste slag powder was performed using a ball mill pot and balls in air for 10 - 100 h at room temperature with the rotational speed fixed at 200 rpm. The fractions of CaO and Fe₂O₃ in the specimens obtained by wet-ball-milling the simulated waste slag powder decreased, that of SiO₂ increased, and those of Al₂O₃ and Na₂O hardly changed. These specimens contained 0.1 - 0.8mass% ZrO₂. Appropriate solution and time for wet ball milling were 300 ml distilled water and 20 h, respectively. When the wet ball milling of the simulated waste slag powder was performed twice, the fractions of CaO, Al₂O₃ and Fe₂O₃ in the specimen obtained after repeated wet ball milling decreased, those of SiO₂ and ZrO₂ increased and that of Na₂O hardly changed in comparison with those in the specimen wet-ball-milled once. The insoluble end product obtained by soaking the specimen wet-ball-milled once in 6M HCl for 20 hours was composed of 98.5mass% SiO₂ and 0.6mass% or less other oxides and is usable as glass material.

Key words: Inorganic slag, EDTA, Wet ball milling, Recycling

1. 緒 言

岡山県では平成 14 年から 16 年にかけて「ごみゼロガイドライン」を定め、汚泥、鉍さい、ばいじん・燃え殻を循環資源に指定している。シリカ (SiO₂) を主成分とするスラグ、無機性汚泥などの無機性産業廃棄物はセメント原料、埋戻材、路盤材として利用されているが、重金属などの有害物質を含む、高濃度の塩化物イオンを含有する、また粒度が揃っていないなどの理由から未だに多量に埋め立て処分されているのが現状である。それにより、最終処分場の残余年数も短くなってきているうえに、汚染物質の溶出により環境汚染のリスクも高まってきている。また、金属資源は無限でなく、主要な鉍物資源の耐用年数はほとんどが 80 年以下と言われている[1]。従って、これらの産業廃棄物を再利用・再資源化可能

にする技術開発が至急求められている。最近では、ガラスの分相現象を利用したスラグのリサイクルに関する研究が行われている[2-6]。

スラグ、無機性汚泥といったこれらの産業廃棄物を再資源化するためには、骨材として使用する以外には粉砕が必要である。ボールミル処理による粉砕は、非加熱なのでかけるエネルギーが低く低コストで済む。またエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) は鉄、亜鉛、鉛、ニッケル、銅、水銀など多くの金属イオンに対して極めて高い錯形成定数を有し、錯体をつくることで固体からこれらの金属成分の分離を可能とする。従って、EDTA を溶解させた水溶液で湿式ボールミル処理を行えば、無機性産業廃棄物から非加熱で多種類の重金属を含む金属イオンを分離することができると思われる。また、分離後に残る固体は、シリカを主成分とする安定した組成のガラス、セラミックス用原料として使用可能な粉末になると考えられる。実際、Na₂O-K₂O-BaO-PbO-SiO₂ 系鉛ガ

*連絡先, Corresponding author

ラスを EDTA 水溶液存在下で湿式ボールミル処理したところ、鉛ガラスから Pb, Ba とともに 99.0mass%以上除去したという結果が報告されている[7]。無機性の産業廃棄物として岡山大学環境管理センターで無機廃液の処理後に排出された無機性汚泥(スラッジ)を EDTA を溶解させた水溶液で湿式ボールミル処理を行ったところ、1 回の湿式ボールミル処理でスラッジ中の鉄などの着色成分を 7~9 割程度除去可能で、湿式ボールミル処理を複数回繰り返せば、着色成分をほとんど 0%に近いところまで除去できる可能性を示唆する結果が得られた[8]。

本研究では、無機性産業廃棄物のうちスラグに着目し、上記の着想に基づいて EDTA 水溶液存在下で湿式ボールミル処理を行うことにより、スラグから重金属を含む金属成分を分離してシリカ成分に富む粉末の回収を試みた。

2. 実験

2-1. 模擬スラグの作製と組成分析

本研究では、湿式ボールミル処理前後のスラグ中の各元素の挙動を正確に評価するために、シリカ、酸化鉄、酸化ナトリウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウムを主成分とするスラグの一般的な組成を反映した模擬スラグを作製し実験に使用した。模擬スラグの組成は $\text{SiO}_2 : \text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} =$



Fig. 1. Simulated waste slag.

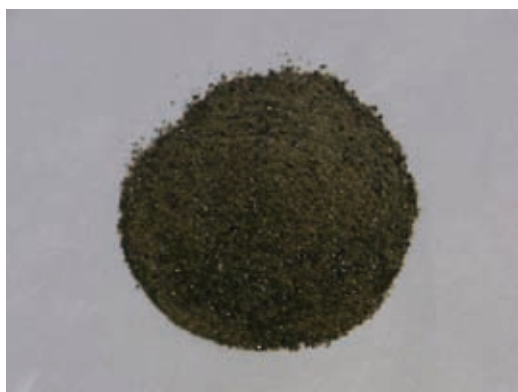


Fig. 2. Simulated waste slag powder with a particle diameter of 0.5 mm or less.

43 : 25 : 17 : 8 : 7 (mass%)である。出発原料である SiO_2 , CaCO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2CO_3 試薬を上記の組成になるように秤量混合し、白金るつぼに入れて 1000°C で 30 分仮焼後、 1600°C で 30 分熔融させた。その後融液を真鍮板上に流し出してプレス急冷を行うことで模擬スラグを得た。Fig. 1 にバルク状の模擬スラグの写真を示す。色が黒いのは Fe^{3+} イオンによる着色のためである。また粉碎、ふるい分けにより、湿式ボールミル処理で用いる粒径 0.5 mm 以下の模擬スラグ粉末を得た。その写真を Fig. 2 に示す。バルク状模擬スラグ及び粒径 0.5 mm 以下の模擬スラグ粉末の組成分析を SHI 社製蛍光 X 線分析装置 SEA2210AS により行った。

2-2. 湿式ボールミル処理

粒径 0.5 mm 以下の模擬スラグ粉末 4.00 g, EDTA 試薬(エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水和物) 16.00 g, 100~400 ml の溶液, 直径 5 mm と 10 mm のジルコニアボール(直径 5 mm : 500 g, 直径 10 mm : 441 g) を 700 ml ポリアミド製ポットに入れて湿式ボールミル処理を 10~100 時間, ポットの回転数 200 rpm で行った。

湿式ボールミル処理後、遠心分離及び吸引ろ過法によって固液分離を行った。固液分離後に得られた粉末を 80°C , 3 時間で完全に乾燥させた後、蛍光 X 線(XRF)分析法による組成分析を上記装置を用いて行った。ここで得られた粉末の一部および粒径 0.5 mm 以下の模擬スラグ粉末を 6M 塩酸で酸処理後、固液分離、乾燥させて得られた粉末についても同様に組成分析を行った。

3. 結果と考察

3-1. 模擬スラグの組成分析

模擬スラグの組成分析を蛍光 X 線測定により行った結果を Table 1 に示す。模擬スラグバルク, 粒径 0.5 mm 以下の模擬スラグ粉末ともにバッチ組成と比べて SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O は比較的近い組成を示したが、 CaO , Al_2O_3 で少しずれが見られた。バルクより粉末の方がよりバッチ組成に近かった。また、本研究の蛍光 X 線測定における各酸化物の誤差は SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , ZrO_2 でそれぞれ ± 0.4 , ± 0.2 , ± 0.4 , ± 0.1 , ± 1.3 , ± 0.0 mass% であった。

Table 1. Analyzed compositions (mass%) of bulk (Fig. 1) and powder (Fig. 2) of simulated waste slag by XRF measurements.

	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O
Bulk	45.2	20.8	20.7	6.2	7.1
Powder	43.6	20.8	20.8	7.5	7.3

3-2. 湿式ボールミル処理

3-2-1. 湿式ボールミル処理におけるボール, EDTA の効果

最初に、湿式ボールミル処理におけるボール及びEDTAの効果調べるため、ボールのみ、EDTAのみ、そして両方ポットに入れた場合でそれぞれ湿式ボールミル処理を行った。蒸留水200 mlで実験を行い、処理後得られた粉末の組成を蛍光X線測定で求めた結果をFig. 3に示す。ボール及びEDTA試薬のみの場合、いずれの酸化物の割合もボールミル前の模擬スラグ粉末と比べてほとんど変化していない。ボール・EDTA試薬両方入れた場合、SiO₂の割合は3.0%向上し、CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃の割合はそれぞれ2.5, 0.6, 0.6%減少した。Na₂Oの割合は模擬スラグ粉末と比べて0.1%も変化していなかった。ボールを用いた条件では、ジルコニアボール由来のZrO₂が0.2~0.8%検出された。この結果より、湿式ボールミル処理においてCaO, Fe₂O₃を除去してSiO₂の割合を増やすのに効果的なのは、ボールミル時にEDTA試薬を溶媒中に添加した場合であることが分かる。湿式ボールミル処理後得られた粉末の回収率は、ボールのみ、EDTAのみ、そして両方ポットに入れた場合でそれぞれ100.0%, 85.5%, 38.0%であった。

なお、この実験以降の湿式ボールミル処理は、ボールとEDTA試薬の両方を用いて行った。

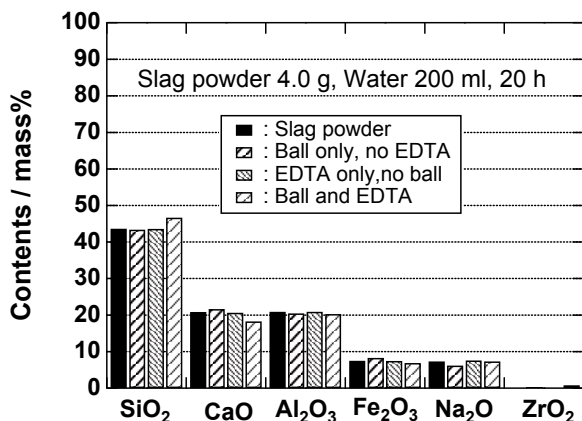


Fig. 3. Analytical compositions of the simulated waste slag powder and the specimens obtained by wet-ball-milling 4.0 g of simulated waste slag powder with balls only, EDTA only and balls and EDTA with 200 ml distilled water for 20 hours by XRF measurements.

3-2-2. pH の影響

溶液量を 200 ml, 湿式ボールミル処理時間を 20 時間に固定してボールミル処理前の溶液の pH を 0.90 から 7.00 まで変化させたときの蛍光 X 線測定による組成分析の結果を Fig. 4 に示す。0.90 から 4.58 の pH は括弧内の溶液 200 ml に EDTA 試薬 16.00 g を入れてよくかき混ぜたときの pH 値であり、5.00 から 7.00

の pH は蒸留水 200 ml に EDTA 試薬 16.00 g を入れた後 NaOH 試薬を加えて各 pH に調整した時の値である。0.1M 塩酸 200 ml のときにも実験を行い、このときのボールミル処理前の pH は 3.57 であった。しかし、ボールミル処理後ほとんどすべて溶けてしまい、粉末を回収することができなかったので、図に載せることはできなかった。

pH が 3.61 以上のときに得られた粉末はいずれも 4.00 g 未満でうすい灰色であったのに対し、pH が 0.90 のときは 5.42 g (回収率 135.5%) の白色粉末であった。EDTA は pH が 2 以下になると沈殿する性質があるため、pH が 0.90 のときに得られる白色粉末にはかなりの EDTA が含まれていると考えられる。pH = 0.90 の粉末の Fe₂O₃, Na₂O の割合は他の pH のものよりも高く、SiO₂, CaO, Al₂O₃ では逆に低くなった。pH が 3.61 以上の場合、SiO₂, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O の割合はそれぞれ 45.3~46.6%, 15.5~19.9%, 20.2~22.3%, 6.1~7.6%, 6.0~9.8% であり、pH による依存性は見られなかった。模擬スラグ粉末と比べて、SiO₂, CaO の割合はそれぞれ増大、減少し、Fe₂O₃ の割合は微減する傾向が見られた。それに対し、Al₂O₃, Na₂O の割合は多少の変化はあるものの、増大、減少の傾向は見いだせなかった。湿式ボールミル処理後得られた粉末の回収率は pH が 3.61, 3.82, 4.58, 5.00, 6.00, 7.00 でそれぞれ 14.3%, 31.7%, 38.0%, 48.6%, 74.8%, 87.2% であり、pH が高くなるほど回収率が高くなった。ZrO₂ の割合は 0.1~0.8% であり、pH に依存しなかった。

pH を低くしすぎると、pH = 0.90 の場合のようにボールミル処理後の粉末に EDTA が入ってしまい望ましくない。pH が 3.61 以上の弱酸から中性においては、各酸化物の割合に pH による依存性は見られないため、回収率は低いながらも取り扱いが簡便で SiO₂ の割合が比較的高い蒸留水が適していると考え、実験

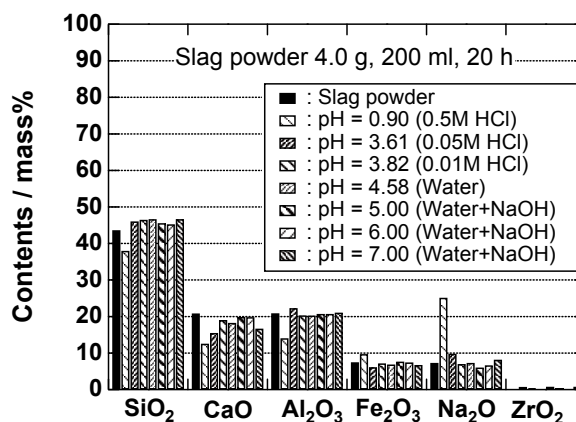


Fig. 4. Analytical compositions of the simulated waste slag powder and the specimens obtained by wet-ball-milling 4.0 g of simulated waste slag powder with 200 ml solutions with pH of 0.90-7.00 for 20 hours by XRF measurements.

を行った。

3-2-3. 蒸留水量の影響

蒸留水量を100～400 mlまで変化させて湿式ボールミル処理を行った後に得られた粉末の組成を蛍光X線測定にて求めた結果をFig. 5に示す。SiO₂の割合は300 mlまで増大し、300 mlでは3.7%増大の47.3%であった。400 mlは少し落ちて47.1%であった。Fe₂O₃の割合は蒸留水量の増加とともに減少し、300 mlでは6.0%、400 mlでは5.9%を示し、最大1.6%減少した。CaOの割合は約2%減少した。Al₂O₃、Na₂Oの割合はどの蒸留水量でもほとんど変化していない。ZrO₂の割合は蒸留水量に依存せず0.1～0.8%であった。湿式ボールミル処理後得られた粉末の回収率は、蒸留水量が100、200、300、400 mlでそれぞれ51.8%、38.0%、40.6%、41.2%であり、100 ml 以外は約40%の回収率であった。

SiO₂、Fe₂O₃の割合は300 mlまではそれぞれ増大、減少したが、300 ml以降ではいずれも似た割合を示した点、100 ml以降のCaO、Al₂O₃、Na₂Oの割合がほとんど同じであることを考慮すると、湿式ボールミル処理によって効果的にCaO、Fe₂O₃を除去してSiO₂の割合を増やすには、蒸留水量は300 ml以上必要である。さらにボールミル処理後の廃液処理のことを考えれば、蒸留水量は300 mlが最も適していると考えられる。

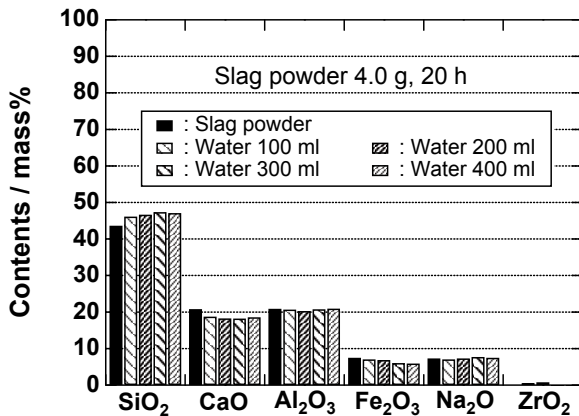


Fig. 5. Analytical compositions of the simulated waste slag powder and the specimens obtained by wet-ball-milling 4.0 g of simulated waste slag powder with 100 - 400 ml distilled water for 20 hours by XRF measurements.

3-2-4. 湿式ボールミル処理時間の影響

蒸留水量を300 mlに固定し、湿式ボールミル処理時間を10～100時間まで変化させたときの蛍光X線測定による組成分析の結果をFig. 6に示す。SiO₂の割合は処理時間の増加とともに増大し、100時間では5.4%増大の49.0%であった。CaOの割合は70時

間まで処理時間の増加とともに減少し、70時間では16.4%であり、4.4%減少した。100時間では16.7%と微増した。Fe₂O₃の割合は20時間まで減少し、20時間では1.5%減少の6.0%であった。20時間以降では6.1～6.7%であった。これらの結果は、CaO、Fe₂O₃の除去量がそれぞれ70、20時間程度で飽和に達することを示しているといえる。Al₂O₃の割合は処理時間の増加とともに減少する傾向が見られたが、70、100時間を費やしても0.7%しか減少しなかった。Na₂Oの割合はどの時間でもほとんど変化しなかった。また、ZrO₂の割合は0.1～0.6%であり、処理時間に依存しなかった。湿式ボールミル処理後得られた粉末の回収率は、処理時間が10、20、40、70、100時間でそれぞれ44.7%、40.6%、41.8%、38.3%、38.3%であり、約40%の回収率であるが、処理時間が長くなるにつれて回収率が低下する傾向が見られた。

ガラス、セラミックス用原料にするためには、まず着色成分のFe₂O₃を除去することが重要である。Fe₂O₃は20時間を超えてもそれ以上減少することはない。20時間を超える湿式ボールミル処理は効果がない。SiO₂、CaOは処理時間を長くするほど割合がそれぞれ増大、減少すると考えられるが、長時間かける割にSiO₂、CaOの割合の変化は小さいので、20時間の湿式ボールミル処理時間が最も効率が良いと考えられる。

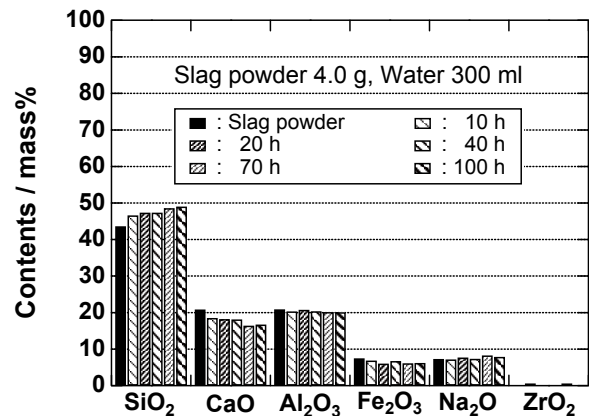


Fig. 6. Analytical compositions of the simulated waste slag powder and the specimens obtained by wet-ball-milling 4.0 g of simulated waste slag powder with 300 ml distilled water for 10 - 100 hours by XRF measurements.

3-2-5. 湿式ボールミル処理回数の影響

湿式ボールミル処理の回数を重ねることで、さらに金属成分の除去が可能になるのではないかと考え、最もFe₂O₃を除去できた条件の一つである蒸留水300 ml、20時間の条件で湿式ボールミル処理後得られた粉末を、再度同じ条件で2回目の湿式ボールミル処理を行った。1回目、2回目の湿式ボールミル処理後に得られた粉末の蛍光X線測定による組成分析の結果

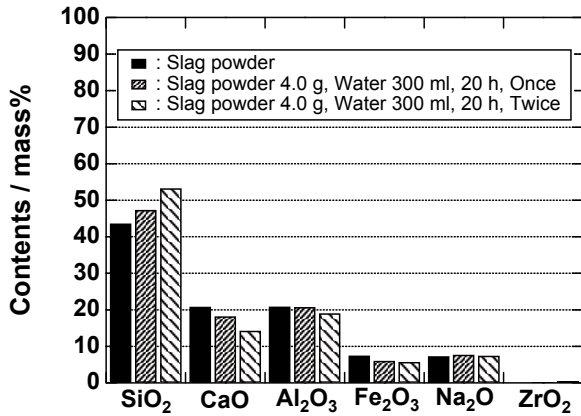


Fig. 7. Analytical compositions of the simulated waste slag powder and the specimens obtained by wet-ball-milling 4.0 g of simulated waste slag powder with 300 ml distilled water for 20 hours once and twice by XRF measurements.

をFig. 7に示す。2回目の湿式ボールミル処理により、SiO₂の割合は1回目の47.3%から53.2%まで向上した。CaO、Fe₂O₃の割合はそれぞれ1回目の18.2%、6.0%から14.3%、5.7%まで減少した。Al₂O₃の割合は1.7%減



Fig. 8. Powder of the specimen obtained by wet-ball-milling 4.0 g of simulated waste slag powder with 300 ml distilled water for 20 hours once.

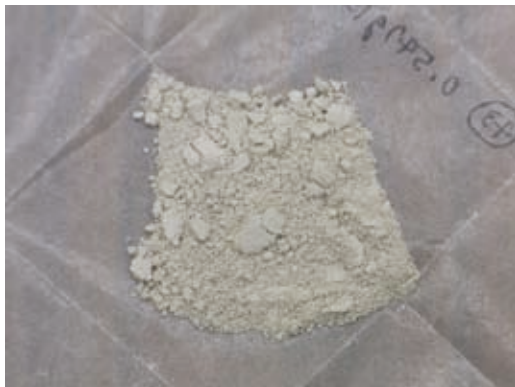


Fig. 9. Powder of the specimen obtained by wet-ball-milling 4.0 g of simulated waste slag powder with 300 ml distilled water for 20 hours twice.

少した。ZrO₂の割合は0.1%から0.4%に微増した。Fig. 8と9にそれぞれ1回目、2回目の湿式ボールミル処理後に得られた粉末の写真を示す。いずれもFe₂O₃が6%弱含まれているため、うすい灰色をしているが、2回目の方が1回目よりもFe₂O₃含有量が少ない分だけ少し灰色がうすくなっていることが分かる。湿式ボールミル処理後得られた粉末の回収率は、1回目、2回目でそれぞれ40.6%、36.5%であった。

この結果は、湿式ボールミル処理の回数を重ねることで、最終的には着色が見られなくらいまでFe₂O₃をほぼ完全に除去できる可能性を示唆しているが、この条件では粉末は1回のボールミル処理で重量の約4割しか回収できないため、ボールミル処理の回数を重ねることで、Fe₂O₃をほぼ完全に除去するのは難しいといえる。また、回収率の高いpH = 7の条件で多数回処理を繰り返したとしても、1回の湿式ボールミル処理におけるFe₂O₃の減少率が低いいため、Fe₂O₃をほぼ完全に除去するのは難しいと考えられる。

3-2-6. 酸処理

最もFe₂O₃を除去できた条件の1つである蒸留水400 ml、20時間の条件で湿式ボールミル処理後得られた粉末1.50 gを6M塩酸20 mlで20時間酸処理した。その後、固液分離して得られた粉末の蛍光X線測定による組成分析の結果をFig. 10に示す。また比較のため、粒径0.5 mm以下の模擬スラグ粉末1.50 gを同条件で酸処理後固液分離して得られた粉末の結果もFig. 10に示した。

湿式ボールミル処理後得られた粉末を酸処理した場合、SiO₂の割合は酸処理前の47.1%から98.5%まで大幅に向上した。CaO、Al₂O₃、Fe₂O₃、Na₂Oの割合はそれぞれ18.6%、20.9%、5.9%、7.5%から0.3%、0.6%、

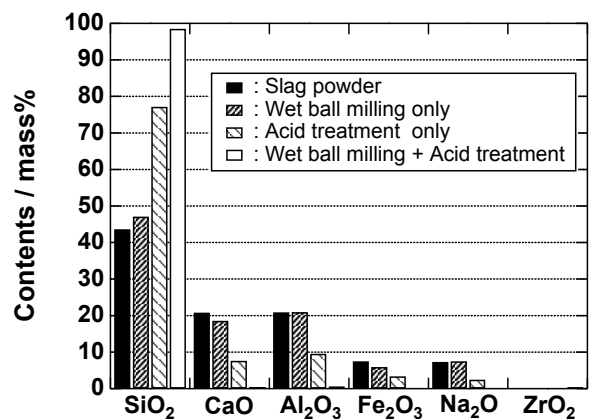


Fig. 10. Analytical compositions of the simulated waste slag powder, the specimen obtained by wet-ball-milling 4.0 g of simulated waste slag powder with 400 ml distilled water for 20 hours, and the insoluble end products obtained by soaking 1.5 g of the simulated waste slag powder and specimen in 20 ml 6M HCl for 20 hours by XRF measurements.

0.3%, 0.0%まで大幅に減少した。ZrO₂の割合は0.1%から0.4%に微増した。得られた粉末の回収率は51.6%であった。この回収率より、湿式ボールミル処理後の粉末中に含まれているSiO₂のほぼ全量が酸処理後の粉末に含まれていると考えられる。また、最初の模擬スラグ粉末中のSiO₂の43.7%が酸処理後の粉末に含まれているといえる。割合が低いのは最初の湿式ボールミル処理で約半分をロスしているからである。

模擬スラグ粉末を酸処理したときのSiO₂, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂Oの割合はそれぞれ77.1%, 7.6%, 9.5%, 3.3%, 2.4%であった。この結果より、酸処理はEDTAを用いた湿式ボールミル処理よりもSiO₂の割合を増やし、CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂Oを除去するのに効果的であることが分かる。しかし、模擬スラグ粉末の酸処理では、反応していない部分が半分弱存在し、SiO₂の割合は湿式ボールミル処理後得られた粉末を酸処理したものよりも低く、他の酸化物も少し残っていた。回収率は57.4%であった。

これは、湿式ボールミル処理前の模擬スラグ粉末は、湿式ボールミル処理後の粉末よりも粒径が大きいため、同じ酸処理条件でも粒径の小さい湿式ボールミル処理後の粉末が完全に反応が進んだのに対し、

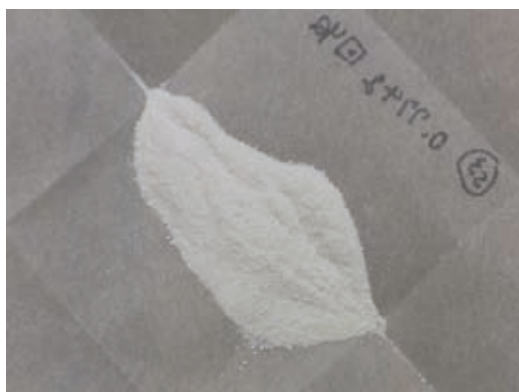


Fig. 11. Powder of the insoluble end product obtained by soaking the specimen obtained by wet-ball-milling 4.0 g of simulated waste slag powder with 400 ml distilled water for 20 hours in 20 ml 6M HCl for 20 hours.



Fig. 12. SiO₂ reagent. (99.9%, Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.)

湿式ボールミル処理前の模擬スラグ粉末では半分程度しか反応が進まなかったことによるものであると考えられる。

Fig. 11に湿式ボールミル処理後得られた粉末の酸処理後に得られた粉末の写真を、Fig. 12に高純度化学研究所社製99.9% SiO₂試薬の写真をそれぞれ示す。酸処理後に得られた粉末はFig. 11で見られるように白色であった。Fig. 8と9で見られる色とは明らかに異なっており、むしろFig. 12で見られるような白色に近い。これは、酸処理後に得られた粉末には着色成分であるFe₂O₃がほとんどないことを示している。

Table 2は代表的なガラス用けい砂の化学分析値を示している。今回の湿式ボールミル処理後得られた粉末の酸処理で得られた白色粉末は、国産の3種類よりもSiO₂の割合が高く、ガラス原料に十分なりうるものと考えられる。

Table 2. Chemically analyzed compositions of representative silica sand for glass [9].

表 1.1 代表的なガラス用けい砂の化学分析値 (wt%)

	アラオリー (オーストラリア)	ヤウワク (インドネシア)	カムラン (ベトナム)	陸岸 (愛知県)	権岸 (愛知県)	宇久須 (静岡県)
SiO ₂	99.80	99.78	99.70	87.00	95.9	95.0
Al ₂ O ₃	0.04	0.03	0.05	1.50	2.22	1.5
TiO ₂	0.03	0.05	0.04	0.04	0.03	0.8
Fe ₂ O ₃	0.013	0.02	0.023	0.09	0.075	0.1
CaO	<0.01	tr	0.01	6.02	<0.01	tr
MgO	<0.01	tr	0.01	0.04	<0.01	tr
R ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	0.80	1.41	0.15

tr: 検出限界値あり, n.d.: 未検出

4. 結 論

- (1) 模擬スラグ粉末を湿式ボールミル処理することで、模擬スラグ中のCaO, Fe₂O₃の割合が減少し、SiO₂の割合が増加した。Al₂O₃, Na₂Oの割合はほとんど変わらず、ジルコニアボール由来のZrO₂が0.1~0.8%検出された。
- (2) 湿式ボールミル処理においては、ボールミル時に溶媒へのEDTA試薬の添加がCaO, Fe₂O₃を除去してSiO₂の割合を増やすのに効果的である。
- (3) 溶液量、処理時間を固定して、湿式ボールミル処理前の溶液のpHを0.90から7.00まで変化させた結果、pH=0.90ではボールミル処理後の粉末にEDTAが混入した。pHが3.61以上の弱酸から中性においては、各酸化物の割合にpHによる依存性は見られなかったため、蒸留水を使うのが取り扱いが簡便で良いと考えられる。
- (4) 処理時間を固定し、蒸留水量を100~400 mlまで変化させて湿式ボールミル処理を行った結果、模擬スラグからCaO, Fe₂O₃を除去してSiO₂の割合を増やすのに最も適した蒸留水量は300 mlであった。
- (5) 蒸留水量を固定し、湿式ボールミル処理時間を

10～100 時間まで変化させた場合、模擬スラグから CaO, Fe₂O₃ を除去して SiO₂ の割合を増やすのに最も効率の良い湿式ボールミル処理時間は 20 時間であった。

- (6) 湿式ボールミル処理後得られた粉末を、再度同じ条件で 2 回目の湿式ボールミル処理を行ったところ、1 回目より SiO₂ の割合は向上し、CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃ の割合は減少した。この結果は、湿式ボールミル処理の回数を重ねることで、最終的には Fe₂O₃ をほぼ完全に除去できる可能性を示唆しているが、1 回の湿式ボールミル処理における Fe₂O₃ の減少率が低いため、ボールミル処理の回数を重ねることで、Fe₂O₃ をほぼ完全に除去するのは難しいと考えられる。
- (7) 湿式ボールミル処理後得られた粉末を、6M 塩酸で 20 時間酸処理したところ、白色粉末が得られ、SiO₂ の割合は 98.5%まで大幅に向上した。CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O の割合は 0.6%以下まで大幅に減少した。今回の酸処理で得られた白色粉末は、SiO₂ の割合が高く、ガラス原料に十分なりうるものと考えられる。また、酸処理前の粉末中に含まれる SiO₂ のほぼ全量が、今回の酸処理で得られた白色粉末に含まれていると考えられる。

参考文献

1. 鳥海光弘, 松井孝典, 住 明正, 平 朝彦, 鹿園直建, 青

木 孝, 井田喜明, 阿部勝征, “岩波講座地球惑星科学 14 社会地球科学”, (住 明正, 平 朝彦, 鳥海光弘, 松井孝典編), 岩波書店, 東京, p. 33 (1998).

2. 今岡卓也, 崎田真一, 難波徳郎, 三浦嘉也, ガラスの相分離を利用した都市ゴミ熔融スラグのマテリアルリサイクル, *岡山大学環境理工学部研究報告*, **12**, 161 (2007).
3. 崎田真一, 三上修平, 難波徳郎, 三浦嘉也, ガラスの相現象を利用した高炉水砕スラグの再資源化技術の開発, *環境制御*, **29**, 11 (2007).
4. T. Nanba, S. Mikami, T. Imaoka, S. Sakida and Y. Miura, Chemical recycling of inorganic wastes by using phase separation of glass, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116**, 220 (2008).
5. T. Nanba, Y. Kuroda, S. Sakida and Y. Benino, Chemical recycling of municipal waste slag by using phase separation, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117**, 1195 (2009).
6. 難波徳郎, 崎田真一, 紅野安彦, ガラスの相分離を利用した無機系廃棄物のケミカルリサイクル, *Phosphorus Letter*, **70**, 27 (2011).
7. R. Sasai, H. Kubo, M. Kamiya, and H. Itoh, Development of an eco-friendly material recycling process for spent lead glass using a mechanochemical process and Na₂EDTA reagent, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 4159 (2008).
8. 崎田真一, 黒田龍介, 紅野安彦, 難波徳郎, 湿式ボールミル法を用いた無機性汚泥の再資源化技術の開発, *環境制御*, **31**, 26 (2009).
9. “ガラス工学ハンドブック”, (山根正之, 安井至, 和田正道, 国分可紀, 寺井良平, 近藤敬, 小川晋永編), 朝倉書店, 東京, p. 287 (1999).

謝 辞

本研究は、平成 21 年度財団法人 ウェスコ学術振興財団の助成により実施された。ここに謝意を表します。