

S22008

発泡ガラスを用いた水質浄化材の開発 ～発泡ガラス中のクロムの化学形態～

Development of a water purifying material using foamed glass ～Identification of chromium species in foamed glass～

浅岡 聡^a, 勝浦 柚^b, 稲田康宏^c
Satoshi Asaoka^a, Yuzu Katsuura^a, Yasuhiro Inada^c

^a 広島大学大学院統合生命科学研究所, ^b 広島大学生物生産学部, ^c 立命館大学生命科学部
^aGraduate School of Integrated Sciences for Life, Hiroshima University, ^bSchool of Applied Biological
Science, Hiroshima University, ^cCollege of Life Sciences, Ritsumeikan University,
e-mail: stasaoka@hiroshima-u.ac.jp

着色ガラスの粉体に発泡剤を加えて焼成した発泡ガラス（スーパーソル）を用いた水質浄化材開発に先駆けて、発泡ガラスに含まれるクロムの含有量、化学形態、溶出量を把握した。発泡ガラスに含まれるクロムは着色剤由来と考えられた。本実験において使用した発泡ガラスについてクロムの含有量試験および溶出量試験において、いずれも法令基準を満たした。X線吸収微細構造分析より、本実験に用いた発泡ガラスに含まれるクロムの価数は3価の可能性が高いことがわかった。

We evaluated the chromium species content and its dissolution dosage from the foamed glass to develop a water purifying material using the foamed glass. The content and dissolution of chromium in the foamed glass were less than the environmental criteria. The chromium in the foamed glass was considered to be derived from the colorant of the glass. The chromium K edge XANES spectra showed that the chromium in the foamed glass may be a trivalent species.

Keywords: adsorbent, chromium, eutrophication, foamed glass, waste glass

背景と研究目的

近年、循環型社会の形成やSDGsの観点から、ガラスのリサイクルも喫緊の課題である。ところが、透明ビンや褐色ビンはリサイクルされている一方で、青、緑、黄色など着色ビンの多くがリサイクルされずに処分場に埋め立てられている。着色ビンの一部は、発泡ガラスにリサイクルされ建設資材として利用されている。本研究では発泡ガラスを用いて水質浄化材を開発することで、新たな着色ビンのリサイクル方法を開拓する。水質浄化材を開発するにあたり、発泡ガラスの原料である着色ビンには、着色剤、清澄剤として重金属が含まれていることから、発泡ガラスを水質浄化材に用いる場合、これらの重金属について環境負荷を考慮する必要がある[1]。本課題では発泡ガラスに含まれるクロムの化学形態をX線吸収微細構造で明らかにするとともに、発泡ガラスからのクロムの溶出について評価することを目的とした。

実験

試料の発泡ガラスは、スーパーソル（L2規格：株式会社こっこー）を用いた。スーパーソルは、廃ガラスの粉体に発泡剤を加えて約800℃で焼成した資材である。スーパーソルに含まれるクロムの含有量について、環境省告示19号における土壤汚染対策法に基づく含有量試験[2]、および発泡ガラスを粉碎し、波長分散型蛍光X線装置（Supermini200; Rigaku）で定量した。また、クロムの溶出量試験については、環境省告示第18号における土壤汚染対策法に基づく溶出量試験[3]に基づき定量した。

発泡ガラスに含まれるクロムの化学形態分析は、立命館大学SRセンターのBL3で行った。放射光をSi(220)の2結晶モノクロメーターで分光し、X線の入射角に対して45°で試料からのクロムK殻

XANESスペクトル(5970-6040 eV)を3素子SSD蛍光検出器(GUL0110S: Canberra)を用いて測定した。スーパーソルのクロムの濃度が低いため測定に2時間程度要した。

標準試料(Cr foil, Cr₂O₃, K₂Cr₂O₇)は窒化ホウ素で希釈し、錠剤整形して透過法で測定した。I₀イオンチャンバーはN₂(100%), IイオンチャンバーはN₂(50%), Ar(50%)混合ガスをそれぞれ供給した。エネルギー校正は、K₂Cr₂O₇(特級: 関東化学)のプレッジピークを5992.0 eVに校正した。得られたスペクトルについてREX2000(Ver.2.6)を用いてデータ処理を行った。

結果、および、考察：

蛍光X線による半定量より、スーパーソルの主成分はケイ素 31.0%, ナトリウム 6.62%, カルシウム 7.89%であった。したがって、スーパーソルはソーダガラスが原料であり、発泡剤由来のカルシウムが含まれていることが明らかになった。スーパーソルのクロム含有量については 0.0433%であった。一方、透明ビンのみで発泡ガラスを作製したスーパーソルのクロム含有量は 0.0047%と一桁低く、クロムの由来は着色剤由来であると考えられた。

スーパーソルに含まれるクロムについて、環境省告示 19号における土壤汚染対策法に基づく含有量試験方法を適用し、六価クロムの含有量を調べたところ、 $<2 \text{ mg kg}^{-1}$ であり検出下限を下回り、法令基準値の $\leq 250 \text{ mg kg}^{-1}$ に適合した。

次に、スーパーソルに含まれるクロムが溶出するかどうかについて、環境省告示第 18号における土壤汚染対策法に基づく溶出量試験を行ったところ、全クロムについては、溶出液中に 0.0008 mg L^{-1} 検出されたものの、溶出液中の六価クロムの濃度は $<0.01 \text{ mg L}^{-1}$ であり、法令基準値 $\leq 0.05 \text{ mg L}^{-1}$ に適合した。一方、透明ビンのみで発泡ガラスを作製したスーパーソルからのクロムの溶出量は $<0.0001 \text{ mg L}^{-1}$ であり、検出限界を下回った。

スーパーソル(L2)のクロムのK殻XANESスペクトルおよび、0価, +III価, +VI価のクロム標準試料のXANESスペクトルをFig. 1に示す。Cr(VI)は $3d^0$ の電子配置に由来するプレッジピークが5992 eV付近に見られる。一方、Cr(III)は $3d^3$ の電子配置であるためプレッジピークは見られない[4]。スーパーソルのクロムのK殻XANESスペクトルは、5992 eV付近にプレッジピークが認められなかったことからスーパーソルには六価クロムは含まれていないことが明らかになった。この結果は含有量試験で六価クロムが検出されなかった結果と一致した。スーパーソルのクロムのK殻XANESスペクトルは、6006 eVおよび、6017 eV付近にピークがみられ、これらは典型的なCr(III)の2つのピークと考えられるが、標準試料とエネルギーに差があり、スーパーソルと標準試料において結晶構造の違いがあると考えられる。スーパーソルのクロムのK殻XANESスペクトルから、スーパーソルのクロムが3価である可能性が高い。しかし、今回測定した標準試料(Cr foil, Cr₂O₃, K₂Cr₂O₇)でfittingできなかったことから、Cr(III)について標準試料の測定種類を増やしたり、大型放射光施設でEXAFS分析を行えば、スーパーソルのクロムの化学形態を決定できると考えられる。

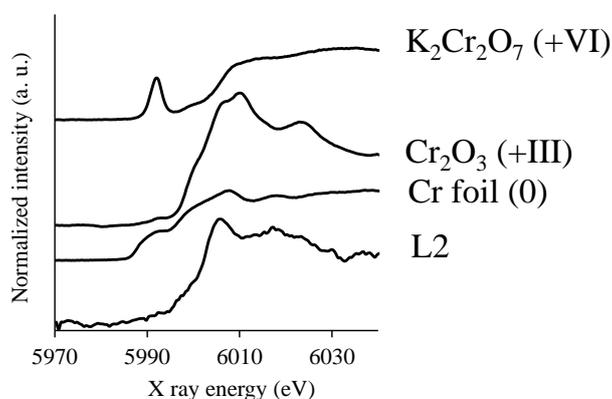


Fig. 1. Observed Cr K-edge XANES spectra of the foamed glass and standards.

参考文献

- [1] 門木秀幸, 山村祐里枝, 岸本孝則, 細井由彦. 環境工学研究論文集 43 (2006) 289-298.
- [2] 環境省. 土壌含有量調査に係る測定方法を定める件, <https://www.env.go.jp/hourei/06/000029.html> (アクセス日 2023.2.24)
- [3] 環境省. 土壌汚染対策法に基づく告示, <https://www.env.go.jp/water/dojo/law/kokuji.html> (アクセス日 2023.2.24)
- [4] 堀まゆみ, 小豆川勝見, 松尾基之. 分析化学 60(2011)379-387.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・開発中の水質浄化材について, 特許出願が完了次第, 知財関係部分の成果も含めて学会発表, 国際誌への論文投稿を行う予定である。

謝辞

スーパーソルは, 株式会社 COCCO よりご提供いただきました。本研究はフジクリーン工業株式会社との共同研究で実施した。