

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14010

研究課題名(和文)レアメタル回収後残渣を安全な建設資材に：環境安全性に配慮した再資源化への挑戦

研究課題名(英文)Application of residues produced by recovery of rare metals to safe construction materials

研究代表者

久田 真 (HISADA, Makoto)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：80238295

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、レアメタル回収後残渣の一つである太陽光モジュールガラスに着目して検討を行った。その結果、太陽光モジュールは非晶質シリカを主成分としていることから、破碎した太陽光モジュールガラスのコンクリート用混合材としての利用について検討した。その結果、破碎したガラスを5%セメントに置換した場合においてセメントペーストの場合には圧縮強度は担保できることが確認できた。ただし、破碎ガラスを10%セメントに置換すると圧縮強度は低下することがわかった。

研究成果の概要(英文)：This study focused on a solar module glass which is one of residues produced by recovery of rare metals. A main component of the solar module glass contains amorphous silica. Therefore, this study evaluated the compressive strength, which is the most important property of concrete, when using crushed solar module glass as a mineral admixture. As a result, it was confirmed that the compressive strength can be secured in case of mixing the crushed glass up to 5% of replacement ratio to cement. However, the compressive strength decreases when mixing the crushed glass of 10% of replacement ratio to cement.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：レアメタル残渣 太陽光モジュールガラス 混合材 リサイクル

1. 研究開始当初の背景

有限な資源をリサイクルして有効に活用することは、持続可能な資源循環型社会を形成していく上で非常に重要な技術である。他方で、日本のように国土が狭く、地下資源に限りのある国では、廃棄物をリサイクルして、如何に有限な資源を回収するかが重要な課題と言える。

他方で、例えば近年、再生可能エネルギーが注目され、太陽光発電施設の建設が急速に進んだ。施設に設置された太陽電池モジュールは 2030 年頃をピークとして寿命を迎えると推定されており、適切な廃棄処理が求められていると報告されている。またこの報告では、排出される廃棄物にはレアメタルが含まれるため、埋立処分を行うよりもリサイクルを行った方が費用対効果は大きいと試算されている¹⁾。

2. 研究の目的

以上の例からわかるように、レアメタルを含む廃棄物は価値が高いため、リサイクルを行う方が費用対効果が大いと考えられるものも多く存在する。したがって、都市鉱山からレアメタルを回収する技術の検討が鋭意なされている。都市鉱山からレアメタルを回収するプロセスで残渣が生じるが、現時点では、残渣の多くは埋立て処理される。ただし、残渣の形状や化学的安定性、強度等を加味した場合、埋立て処理以外にもコンクリート用骨材や盛土材としての利活用の可能性も考えられる。ただし、残渣はコンクリート用骨材として使用した場合、劣化の原因となる物質が混入している可能性がある。さらには、盛土材として利用した場合においても、残渣には有害物質が混入している可能性があり、その場合、有害物質の溶出についても検討する必要がある。本研究の位置づけは、申請者らがこれまで実施してきた災害廃棄物の可燃物焼却灰の有害物質の溶出を考慮したセメント固化技術や、使用が困難とされるふるい下残渣の建設資材への有効利活用に関する検討で得られた知見を応用し、レアメタル回収後残渣を安全かつ合理的に有効活用できるフローを構築することである。

3. 研究の方法

本研究では以下の方法によりレアメタル回収後残渣の建築資材への適用性を検討した。

(1) レアメタル回収後残渣の物性に関する実態調査

レアメタル回収後残渣は、どの残渣も形状および化学組成が同様なわけではなく、レアメタルの回収に用いられた廃棄物および処理方法に依存してそれらが決定されることが考えられる。本研究では、残渣毎の形状および化学組成の差異を明らかにする。また、コンクリートの劣化の原因となる物質および有害物質の混入率について明らかにする。

(2) レアメタル回収後残渣の安定性の検討

レアメタル回収後残渣にカルシウムやアルミニウム、シリカが含まれる場合、偏在した遊離石灰の水和反応やアルミニウムの反応に伴う水素ガスの発生、あるいは、アルカリ環境下における反応性シリカの膨張によってコンクリートが劣化する恐れがある。また、残渣に有害物質が混入している場合、未処理で盛土材として利用すると、有害物質が溶出する可能性がある。本研究はこれらの可能性を考慮して、上記の物質が残渣に混入していた場合の適切な安定化処理の確立に挑戦する。同時に、残渣を利活用した各種供試体の曝露試験および有害物質の溶出試験を実施して、残渣を建設資材として利活用した場合の長期的な安定性および環境安全性を検討する。

4. 研究成果

本研究では、太陽光モジュールガラスを建設材料として有効利活用することを目指し、粒径 75 μm 以下に粒度調整した太陽光モジュールガラス（以下、ガラス粉末）を混和材として利用した際のセメント硬化体の基礎物性評価を行った。

(1) 使用材料と配合

使用材料は、普通ポルトランドセメント(C, 密度 3.15g/cm³)、水道水(W)、山砂(S, 表乾密度 2.59g/cm³)およびガラス粉末(GP, 密度 2.46g/cm³)とし、セメントペースト(W/(C+GP)=35%)およびモルタル(W/(C+GP)=50%, S/C=2.4)の2種類を作製した。表-1にガラス粉末の化学組成を一般的なポゾラン材料のフライアッシュ(FA, JIS I 種灰)と比較して示した。またガラス粉末をセメントに内割置換で添加した際の物性を確認するため、無置換、セメントの5%質量置換、10%質量置換の計3水準とし、養生方法は3~91日間の水中養生とした。表-2に各水準の配合を示す。

表 - 1 化学組成

粉体	ig.loss	化学成分 (mass%)							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
GP	0.31	71.1	1.8	0.1	9.2	3.7	0.2	12.4	0.9
FA	1.6	57.8	23.0	6.1	4.9	1.5	1.0	0.8	0.7

備考)FA(フライアッシュ JIS 種灰)の成分値は製造会社の公表値に基づく

表 - 2 本研究で使用した配合

供試体記号	W/(C+GP) (%)	S/(C+GP)	GP置換率 (%)	単位量(kg/m ³)			
				W	C	GP	S
P-N	35	-	0	524	1498	0	-
P-GP5			5	521	1414	74	
P-GP10			10	517	1331	148	
M-N	50	2.4	0	287	573	0	1376
M-GP5			5	286	543	29	1373
M-GP10			10	285	513	57	1369

(2) 測定項目

ガラス粉末の化学成分および結晶構造に関しては、蛍光 X 線分析 (XRF) および粉末 X 線回折 (XRD) により特定した。材齢 28 日の供試体は、TG-DTA を用いたポルトランドイト量 (以下、CH 量、測定範囲: 450 ~ 550 °C) および強熱減量 (測定範囲: 105 ~ 1,050 °C) の測定、サリチル酸 - アセトン - メタノールを溶液に用いた選択溶解法²⁾ によるガラス粉末の反応率の測定に使用した。また、材齢 7, 28, 91 日で圧縮試験を、3, 7, 14, 28, 56, 91 日で電気抵抗率を測定した。なお、圧縮強度試験にはφ50×H100 mm の円柱供試体を用い、試験方法は JIS A 1108 に準拠し、電気抵抗率の測定は、四電極法による断面修復材の体積抵抗率測定方法 (案 Y JSCE-K 562-2008) に基づき測定した。TG-DTA 測定用および選択溶解法用の試料は、圧縮強度試験終了後の試験片を採取し、105 °C の乾燥炉で 2 日間乾燥させた後にメノウ乳鉢を用いて粉碎した試料とした。

(3) 結果と考察

XRD により取得したガラス粉末のチャート (図 - 1) に着目すると、ガラス粉末は非晶質特有のブロードなハローを示しており、蛍光 X 線分析の結果 (表 - 1) を考慮すると、ガラス粉末は主に非晶質シリカにより構成されていると推測される。

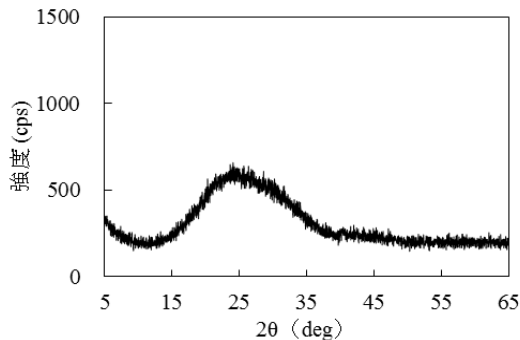


図 - 1 太陽光モジュールガラスの粉末 X 線回折結果

図 - 2 に材齢 28 日の圧縮強度、表 - 3 に強熱減量と CH 量、表 - 4 に選択溶解法による溶解残渣とガラスの反応率の結果を示す。なお、セメント硬化体中の CH 量は酸化物換算で示した。

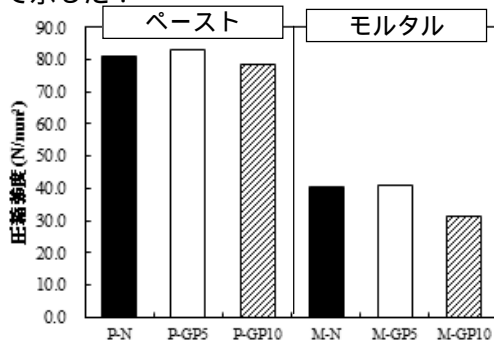


図 - 2 材齢 28 日における圧縮強度

表 - 3 材齢 28 日における強熱減量と CH 量

供試体記号	強熱減量 (%)	CH 量 (mol/g)
P-N	15.46	2.80×10^{-3}
P-GP5	15.26	2.56×10^{-3}
P-GP10	15.47	2.43×10^{-3}

表 - 4 溶解残渣とガラス粉末の反応率

供試体記号	溶解残渣 (%)	ガラス粉末の反応率 (%)
ガラス粉末	99.7	-
P-N	25.2	-
P-GP5	28.7	5.2
P-GP10	32.2	5.0

次に、強熱減量と CH 量 (表 - 3) について、強熱減量は、ガラス粉末の置換率によらず概ね同程度の値であった。一方、CH 量は、ガラス粉末の置換量に応じて減少する傾向が認められた。ここで、ガラス粉末の反応率 (表 - 4) に着目すると、ガラス粉末の置換率によらず 5% 程度を上限とした反応が確認された。したがって、CH 量が減少した要因は、ガラス粉末をセメントの内割で置換したことが原因であると考えられるが、強熱減量に明確な差がないことから、例えば、ガラス粉末近傍の CH の中にガラス粉末から溶解した Si 等の成分が取り込まれて、CH 以外の水和物が析出した可能性も考えられる。

以上をまとめると、材齢 28 日時点において、ガラス粉末の置換率が 5% までは圧縮強度への影響がほとんどないが、置換率 10% では、ガラス粉末の反応による圧縮強度の増加よりも置換率の増加に伴う実質的な水セメント比の増加の影響が大きいと推察される。また、ガラス粉末の反応率および CH 量の減少から、ガラス粉末表面からシリケートイオンが溶出し、結果としてクリンカー鉱物の水和が促進された可能性も考えられるため、これらを詳細に検討していく必要がある。

以上の結果を受けて、若材齢から長期材齢にかけての圧縮強度と電気抵抗率を測定することで、反応の進行について詳細に検討することとした。

圧縮強度試験の結果を図 - 3 に示す。セメントペーストの結果に着目すると、ガラス粉末を置換した場合、材齢 7 日における強度は無置換のものと同程度またはそれ以上の強度を有していることが認められた。さらに材齢を追っていくと、材齢 28 日では全水準で同程度の値を示しており、材齢 91 日ではガラス粉末を置換した水準の強度は増加傾向にあることが確認できた。一方、モルタルの結果に着目すると、ガラス粉末を内割で置換した場合、無置換のものと比較して強度低下が認められた。セメントペーストとモルタルでは異なる傾向を示しているが、この原因は単位体積当たりの粉体量 (C+GP) に起因するものであると考えられる。

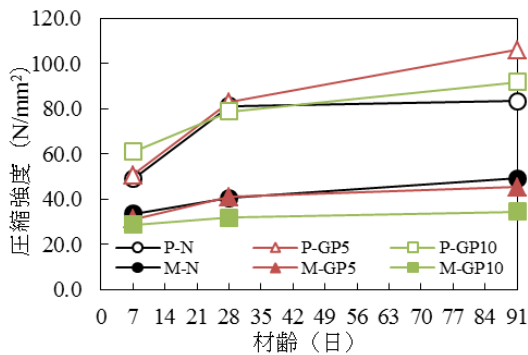


図 3 圧縮強度

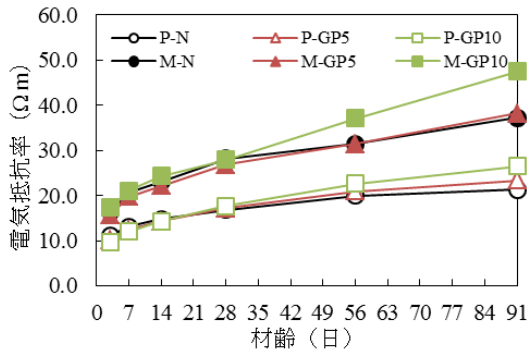


図 - 4 電気抵抗率

ここで、材齢 7 日における強度の増加に関して考察を行う。セメントの水和は固相の表面サイトから核を生成する不均一核生成により水和が進行することが知られている³⁾。また不均一核生成の生じやすさは、核生成のサイトとなる固相と液相との接触角（ぬれ角）に依存しており、ぬれ角が小さいほど不均一核生成に必要なエネルギーは低くなるため核が生成しやすくなる。ここで、ガラス粉末は非晶質であることから、結晶質のものと比較して表面エネルギーが大きいことが考えられる。固相の表面エネルギーが高いとぬれ角は小さくなり、核が生成されやすくなる。したがって、ガラス粉末を置換した場合、系内における不均一核生成のサイトが増加したと考えられる。以上をまとめると、材齢 7 日においてガラス粉末表面は核生成のサイトとして使用され、結果的に水和が促進されたと推察した。

次に材齢 91 日における強度増加は、ポゾラン反応によりセメント硬化体が緻密化することで強度が増加したと推察される。しかし、圧縮強度の結果のみでは実際にセメント硬化体が緻密化しているか判断できない。そこで、電気抵抗率の結果（図 - 4）に着目すると、材齢 91 日におけるガラス粉末で置換した水準は、無置換のものと比較して電気抵抗率が高いことが確認できた。以上の結果より、ガラス粉末を置換した場合、セメント硬化体が緻密化する可能性が示された。一方、ガラス粉末に含まれる Na や K が液相中に溶け出し、Na⁺ や K⁺ がセメント水和物に吸着することで液相中のイオン濃度を低下させ

た可能性も考えられるため、セメント硬化体の空隙率なども含めてこれらを詳細に検討していく必要がある。

(4) まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) 75 μ m 以下に粒度調整した太陽光モジュールガラスをセメントに対して 5%内割で置換した場合、材齢 28 日における圧縮強度は無置換と同程度であった。一方、10%内割置換では強度低下が認められた。
- (2) ガラス粉末を内割置換したセメントペーストにおけるガラス粉末の反応率は約 5%（材齢 28 日時点）であり、CH 量はガラス粉末の置換率増加とともに減少傾向を示した。ただし、強熱減量はガラス粉末の置換率による変化がなかったため、CH 以外の水和物が析出している可能性が示唆された。
- (3) 75 μ m 以下に粒度調整した太陽光モジュールガラスを内割置換した場合、セメントペーストにおいて材齢 7 日および 91 日の圧縮強度が増加し、電気抵抗率は材齢が経過するとともに増加する傾向を示した。ここで(3)について、材齢 7 日においては、ガラス粉末表面が核生成のサイトとして使用されたことにより水和が促進されたものであると推察した。また材齢 91 日においては、圧縮強度の増加と電気抵抗率の上昇からポゾラン反応している可能性が示唆された。

参考文献

- 1) 環境省：太陽発電施設のリサイクル等の推進に向けたガイドライン（第一版）、平成 28 年 3 月。
- 2) 近藤連一、大沢栄也：高炉水砕スラグの定量およびセメント中のスラグの水和反応速度に関する研究、窯業協会誌, Vol. 77(2), p.39-46, 1969.
- 3) Michael Kutschera et al: Nano-optimized Construction Materials by Nano-seeding and Crystallization Control, Nano - technology in Civil Infrastructure, pp.175-205, 2011.

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔学会発表〕(計 2 件)

志藤 暢哉, 宮本 慎太郎, 皆川 浩, 久田 真, 平野 孝行, 椎名 貴快: 太陽光モジュールガラスを混和材として利用したセメント硬化体の基礎物性評価, 平成 28 年度土木学会東北支部技術研究発表会, 2017 年 3 月 4 日, 東北工業大学八木山キャンパス（宮城県・仙台市）。

志藤 暢哉, 宮本 慎太郎, 皆川 浩, 久田 真, 平野 孝行, 椎名 貴快: 太

陽光モジュールガラスを混和材として
内部置換したセメント硬化体の強度特
性，平成 29 年度土木学会全国大会第 72
回年次学術講演会，2017 年 9 月 11 日～9
月 13 日，九州大学伊都キャンパス（福
岡県・福岡市）（発表確定）。

6．研究組織

(1)研究代表者

久田 真 (HISADA MAKOTO)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：80238295

(2)研究分担者

皆川 浩 (MINAGAWA HIROSHI)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：10431537

椎名 貴快 (SHIINA TAKAYOSHI)
西松建設株式会社(技術研究所)，土木技術
グループ，副課長
研究者番号：10511371

宮本 慎太郎 (MIYAMOTO SHINTARO)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：60709723