

シップリサイクルに関する研究報告（その 3）－船体廃ガラスの有効利用－

朝日 太郎 日野 孝紀

Research report on ship recycling (Part 3) – Recycling of waste glasses from ship –

Taro ASAHI* Takanori HINO*

The production of porous foaming materials by mixing together glass cullet and iron powder is a useful method of reusing industrial waste from the process of ship-breaking. In this study, we try to produce the foaming materials with magnetism to use the materials for purifying water. The cullet added foaming agent and iron powder were mixing and granulating. Then, these granulating batches were heated at 700-850°C for 3h. It is found that obtained formed materials from cullet with iron powder have light-weight and porous structure, respectively bulk density 0.6-1.5 g/cm³. In addition, it is observed that these formed-granulating showed the property of phosphate absorption.

1. 緒 言

老朽船舶の解体作業は、過去には我が国でも実施されていたが、1970 年代から台湾や韓国のような新興工業国が担うようになり、1980 年代には中国がこれに参入し、1990 年代からはインド、パキスタン、バングラデシュといった国々が作業の主役を務めるようになった。しかし、後発のこれらアジア諸国では、労働者の安全や環境対策などが不十分な状態で、多数の死傷事故が発生する背景もあり、人権団体や環境団体が海運国や造船国の責任を指摘するようになった。この船舶解体（シップリサイクル）に関する問題は国際海事機関(IMO)を始め、国際労働機関(ILO)やバーゼル条約締約国会議などの国際機関でも取り上げられ、それぞれ任意のガイドラインを作成するなど取組みが進められていたが、2005 年末の第 24 回 IMO 総会において新規条約の策定作業の開始が決議された。日本は世界有数の海運・造船国として、当初よりこの起草作業に深く関与しており、2008 年 10 月の第 58 回海洋環境保護委員会(MEPC58)において条約案は承認され、2009 年 5 月 15 日に香港において「2009 年の船舶の安全かつ環境上適正な再生利用のための香港国際条約（仮称）」（通称：シップリサイクル条約）として採択された^[1]。

このシップリサイクル条約において最も重要なことは、生産から廃棄までの船舶の使用を通じて、条約で定める有害物質の搭載・使用を禁止・制限し、船舶に含有される有害物質の量や所在を記述したインベントリ(Inventory of Hazardous Materials)を作成・保持・更新し、最終的に船舶リサイクル施設に引き渡すことである。

廃船の解体作業においては、鋼材スクラップや鋳物屑などが大量に産出されるが、その他にも廃油や廃プラスチック類などと一緒に、モルタル、非飛散性アスベスト、ガラス、陶磁器屑など、無機系廃

棄物も多く排出される。

これら無機系廃棄物のうち、廃ガラスや陶磁器屑は、船体中の窓、衛生器、グラスウール、石膏ボードなどから排出されるもので、化学的には毒性のない素材であるので適性に分別・回収すれば、素材として付加価値を持たせた製品への再利用は十分可能であると考えられる。

これまでに我々は、廃ガラスの再利用化・資源化という観点から水質浄化材や断熱材への利用を目指して、廃ガラス粉と発泡剤の焼成による発泡性多孔質材料の作製を試み、発泡剤の添加量や種類、焼成条件の変化による多孔性の検討を行ってきた^[2-5]。

これらの結果を踏まえて、本研究では磁場を利用した回収可能な発泡性多孔質材料を、廃船の解体作業で排出される廃ガラスから作製することを目的に実験を行った。

2. 実 験 方 法

2.1 原カレットの外観と組成成分

原カレットは、船体の解体作業において排出された、主として窓ガラスに使用されていたもので、比較的大きなサイズのものである。この廃ガラスと発泡剤や鉄粉との混合を容易にするために、あらかじめ 1mm 以下に粉碎したものを使用した。以下、これを原カレットと呼ぶ。その外観の様子を図 1 に示した。

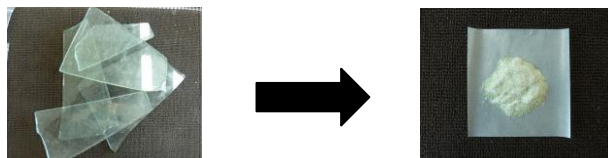


図 1. 粉碎前ガラスと粉碎後のカレット粉の外観

平成 25 年 9 月 20 日受付 (Received Sep. 20, 2013)

* 新居浜工業高等専門学校環境材料工学科 (Department of Environmental Materials Engineering, Niihama National College of Technology, Niihama, 792-8580 Japan)

この原カレットの成分分析のため、蛍光X線分析（XRF）を行った。分析は全自動型蛍光X線分析（RIGAKU 製 ZSX Primus II）を使用し、標準試料を用いないファンダメンタルパラメーター法によりオーダー分析を行い、原子番号が F 以上の元素について、分析結果を酸化物 mass% に換算した。

2.2 原カレットの結晶相の同定

原カレットを微細粉末化し、X 線回折装置（RIGAKU 製 RINT2000）を用いて、Cu-K α 線による管電流 20mA・管電圧 40kV、走査範囲 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ の測定条件で回折パターン測定を行った。観測される回折パターンから、ガラス状態の確認及び析出結晶相の同定を行った。また、原カレットを 600℃～800℃で 4h 熱処理し、結晶化の状態について確認した。

2.3 熱分析

廃ガラスの熱特性を把握するため TG-DTA 測定を行った。測定は熱分析装置（RIGAKU 製 TG-8110）を使用して、 α -アルミナを参照物質として、微細粉末化した原カレット約 20mg を用いて、300 ml/min の乾燥空気流通下で 20℃/min の昇温速度で、室温から 1350℃までの範囲で測定を行い、ガラス転移温度や結晶化開始温度を算定し、試料の熱的安定性についての検討を行った。

2.4 ガラス発泡体の作製

発泡体に磁性をもたせるために鉄粉をカレット粉に対して 10:1 ～3（重量比）の割合で発泡助剤（SiC 0.5～5mass%）とともに添加し、ボウルにあげる。造粒バインダー（結合剤）として 1mass% ベントナイト水溶液を用いて、混合粉末に霧吹きをしながらボウルを強くゆする。この作業を何度も繰り返すうちに、粉体がある程度の湿り気を帯びると、粉全体から急激に粒が生成する。これをたらい造粒と呼ぶ²⁾。この調製された造粒体を焼成することで発泡性多孔質体試料を作製した。図 2 にカレット粉の造粒、焼成の模式図を示した。

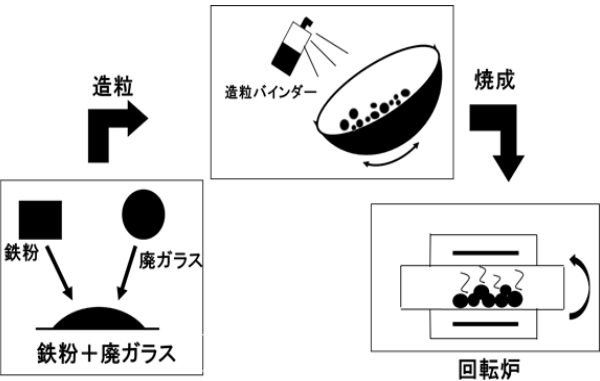


図2 カレットの造粒、焼成の模式図

調製された造粒体は、2～3° の傾きを持つバッチ式回転炉中 750 ～850℃で、5～10 rpm/min で回転させながら 1～6 時間焼成して、発泡体試料を作製した。

作製した試料はアルキメデス法による密度測定、及び SEM（HITACHI 製 TM-1000）による表面観察から、多孔性について検討した。図 3 に今回の発泡体の作製手順のフローチャートを示す。

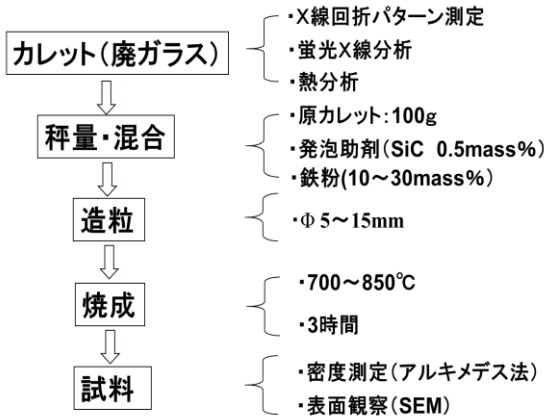


図3. 試料作製のフローチャート

2.5 作製した試料の吸着特性評価

作製した発泡体試料の吸着特評価は、試料をリン酸塩溶液中に浸漬して、リン酸濃度値の変化から評価した。粒径が 2～10mm の発泡体試料 10～30 g を、20mg/L に調製した 28℃ リン酸標準水溶液 0.5 L 中に投入し、75～100rpm で 24～48h 攪拌し、水溶液中のリン酸濃度の変化を追跡した。なお、水溶液中のリン酸濃度はアスコルビン酸還元法にて算出した。

3. 結果および考察

3. 1 原カレットの分析

原カレットの蛍光X線による組成分析結果を表 1 に示した。蛍光 X 線分析装置による組成分析からソーダ、カルシア、アルミナ、マグネシア、シリカが主成分として検出され、今回、発泡体試料作製に用いた原カレットは一般的なソーダ石灰ガラスに類似した成分から構成され、鉛などの重金属成分は含有していないことが判明した。

表 1. 原カレットの成分分析の結果

component	contents / mass%
SiO ₂	71.2
CaO	9.2
Na ₂ O	13.1
Al ₂ O ₃	1.7
MgO	3.9
K ₂ O	0.6
others	0.3

また、原カレットを600℃～800℃で4hの条件で熱処理を施し、粉末X線回折パターン測定を行った。その結果を図4に示した。未熱処理の供試カレットは15°～35°にかけて25°付近を頂点とするブロードなピークが見られる。これは不規則網目構造を持つガラス構造に起因する特有のハローパターンであり、その他には、結晶質に起因する回折ピークは見られなかった。そのため、今回使用した原カレットはガラス成分のみで、結晶相は含んでいないことが判明した。また、原カレットを600～800℃で4h加熱処理したもののについても図中に示した。いずれの温度で熱処理したカレットについても、未熱処理時のカレットと同様に、ハローパターンのみが観測され、結晶相の析出に伴う回折ピークは確認されない。このことから、今回の実験における造粒体の熱処理温度域では、カレット成分は結晶化せず、ガラス状態を維持したままで発泡体試料と成ることが考えられる。

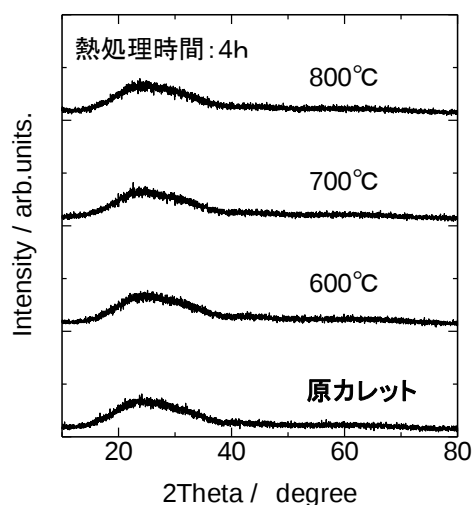


図4. 原カレットのXRDパターン測定結果

3. 2 原カレットの熱分析

図5に今回使用した原カレットのTG-DTA測定の結果を示した。カレットTG曲線の変化はほとんどなく、熱重量変化は最大でも0.05%程度であることから、今回の測定範囲においては、カレット含有成分の揮発による重量変化はほとんどないと考えられる。

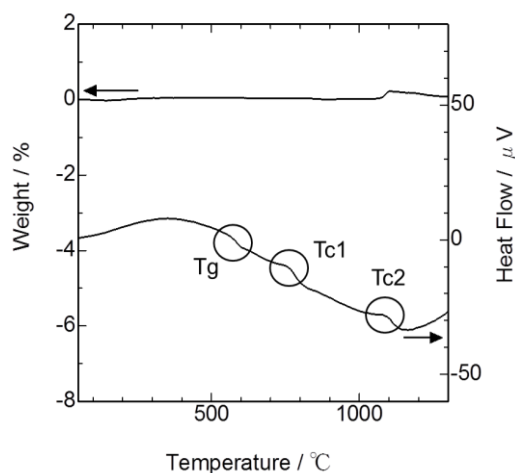


図5. 原カレットのTG-DTA曲線

また、DTA 曲線から560℃付近にガラス転移に起因する吸熱ピークが、760℃付近 (Tc1) と1100℃付近 (Tc2) の2か所にはカレットの結晶化に伴う発熱ピークが観測された。結晶化に関する2つのピークは、低温側のピークは、試料内に結晶核が生成される際の発熱ピークであり、高温側のピークは結晶化の進行に伴って起こるピークと考えられる。本実験では、高温側の発熱反応に伴うピークを結晶化温度とした。

3. 3 発泡体試料の多孔性評価

造粒体の焼成温度と密度の関係を図6に示した。焼成温度を高くすると発泡が進行し、それに伴い密度が減少していることが判明した。また、造粒体に含有する鉄粉の量を多くすることで、焼成体の密度が増加することもあわせて判明した。焼成体は発泡の進行度合いによって水に浮くものと沈むものができ、造粒体を調製する際の原料の割合や、焼成温度によって密度を変化させられることが判明した。

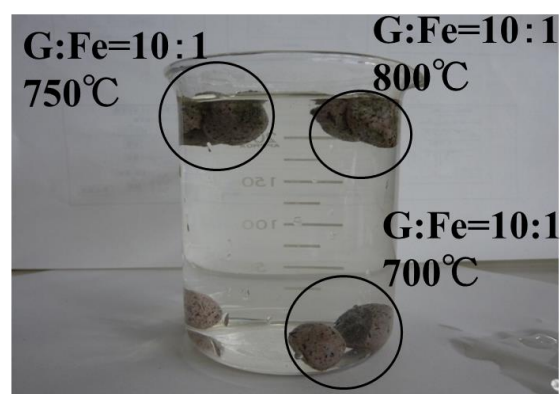
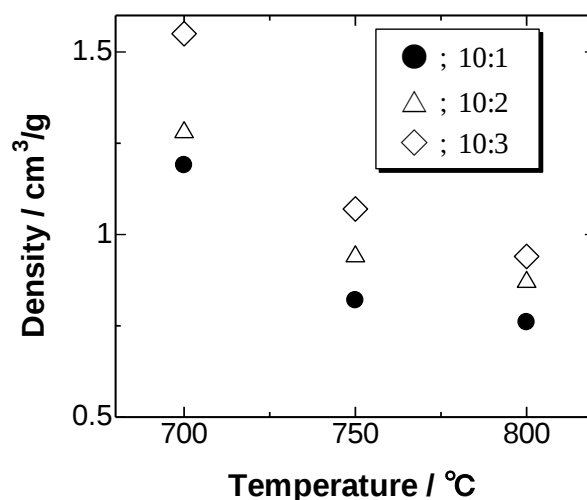


図6. 焼成温度による造粒発泡体の密度変化と浸漬時の様子

この鉄粉を含有して焼成した造粒体は、焼成後も磁性を有しており、その様子を図 7.に示した。今回の焼成温度領域は鉄のキュリー温度（770℃）付近のものもあるが、ガラス質が鉄粉を被覆するような状態で焼成されたため、鉄粉自体の温度上昇が低下し、高温焼成においても磁性を残存して発泡体が生成したと考えられる。

また、SEM 観察により、焼成体の内部には 100～300 μm の細孔を有する発泡体となっていることも分かった。

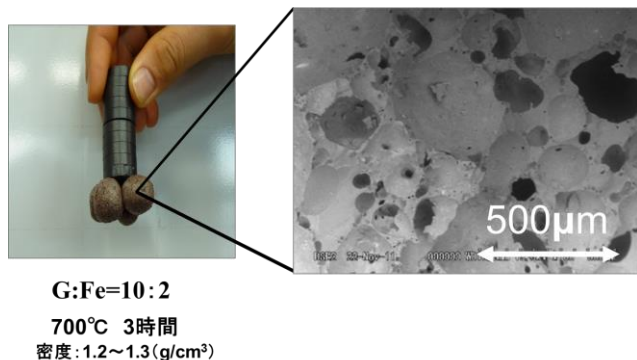


図 7. 焼成体の磁性と内部の SEM 写真

3. 4 発泡焼成体の吸着特性

作製した発泡焼成体のリン酸吸着特性について検討を行った。リン濃度 40g/L と 60g/L 水溶液に焼成体を浸漬して、リン濃度の経時変化を示したものを図 8.に示した。これによると、経過時間の増加と共にリン濃度が減少していることがわかり、今回作製した発泡焼成体は水質浄化剤としての使用も可能である。

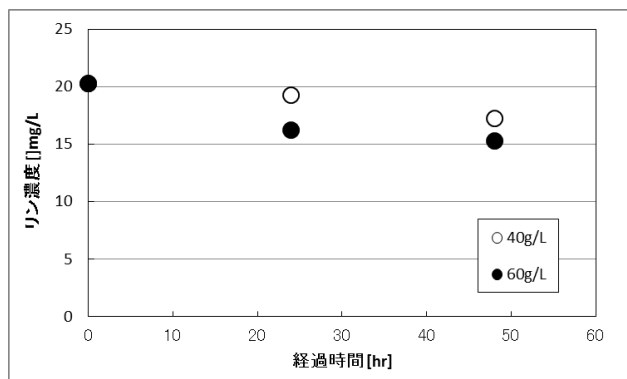


図 8. 発泡焼成体の吸着特性

これらの発泡焼成体は磁性を有することで、図 9.の概念図で示したように、水処理工程等の後処理での回収作業が磁性を用いて容易に実施できると考えられ、従来の水質浄化剤を用いた場合よりも、処理工程全体のコストダウンにつながるが予想される⁵⁾。

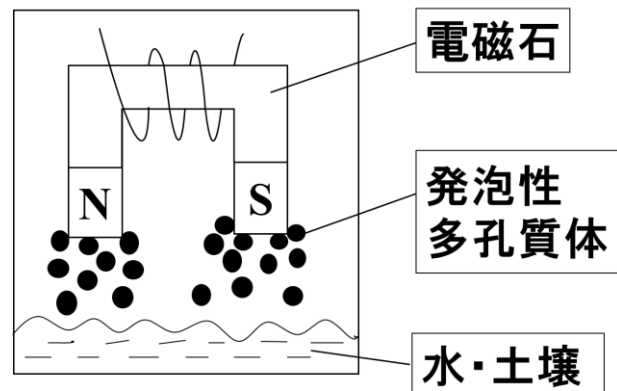


図 9. 回収型発泡体の概念図

4. 結 論

廃船の解体処理で大量に発生する廃ガラス（カレット）の再利用技術開発の一環として、カレットの低温熔融性に着目し、発泡助剤を加え、鉄粉とともに造粒・焼成することによって、磁性回収型の発泡性多孔質材料の作製を試み、以下の事が判明した。

1. 廃船からの原カレットはソーダ石灰ガラスに構成成分が類似しており、700～800℃の温度領域においては、熱的安定性に優れていることが判明した。
2. 原カレットに鉄粉と発泡助剤を添加し、造粒・焼成することによって、発泡性の粒状多孔質体を作製することができた。
3. 焼成温度や時間などの条件を変化させることで、かさ密度が 1.5～0.5 g/cm³ の範囲で変化する発泡焼成体を作製でき、これらは磁性を有していることもあわせて判明した。
4. 作製した焼成体は、リン酸の吸着特性が確認でき、水質浄化剤としての使用が可能であることが判明した。また、磁性を有していることで、処理作業後の回収作業が容易になると考えられる。

今後は、混合する鉄粉も廃船からのスクラップ材を使用するなどして、解体作業で排出される無機系部材をできるだけ利用したリサイクル工程の確立を目指し、従来の水質浄化材や断熱材等と異なる機能性を付与したリサイクル製品を作製することを目指したい。

謝辞

試料の吸着特性評価については、株式会社ダイキアックス 開発部の大森大輔 様にご協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 国土交通省海事局 H.P.
http://www.mlit.go.jp/maritime/senpaku/Ship_recycling/
- [2] 富田 正一、小野 泰子 NEW GLASS Vol.21 NO.4 , pp.25-30(2006)
- [3] 北海道立工業試験場報告, No.296, pp21-25 (1997)
- [4] 朝日太郎, 中山 享, 大森大輔 新居浜工業高等専門学校紀要、第 46 号、p.47-50(2010)
- [5] 佐々木 健、原田敏彦、大田雅博 化学 Vol.66 No.7, pp57-60 (20112)