クロム含有リン酸塩ガラスの作製と化学的耐久性[†]

曾 我 直 弘* 田 中 勝 久** 大 田 陸 夫*

Glass Formation and Chemical Durability of Chromium Oxide-Containing Phosphate Glasses

by

Naohiro SOGA*, Katsuhisa TANAKA** and Rikuo OTA*

Phosphate glasses containing a large amount of chromium oxide were prepared and their chemical durability was examined. Among various phosphate glasses, metaphosphate glass was chosen as the base glass composition because of its chemical stability. The maximum amount of chromium oxide included in the glass was found to be 23 mol %.

The chemical durability of these chromium oxide-containing phosphate glasses was excellent. Particularly, the alkali resistance of phosphate glass was improved by the addition of chromium ions. Both the weight loss and dissolution of chromium ions for the best glass were almost zero in 1N sodium hydroxide aqueous solution after immersing it for 12 hours at 70°C. The fact that these metaphosphate glasses excelled other phosphate glasses in water, acid or alkali resistance was explained based on the difference in glass structure.

キー・ワード：ガラス，化学的耐久性，廃棄物処理

1 緒 言

産業廃棄物として排出される重金属イオンの処理方法の一つとしてガラス固化法が考えられている。この目的に合うガラスは、重金属イオンを比較的多量に含有し、しかも化学的耐久性に優れていることが必要条件となる。本研究では有害な重金属元素としてクロムをとりあげ、クロムを多量に固溶し得るガラス組成を探るとともに、中性、酸性、アルカリ性溶液中でのガラスの化学的耐久性を検討した。

従来の研究によれば、ケイ酸塩ガラスやホウ酸塩ガラスにクロムイオンを多量に溶解させるのは困難である¹⁾。そのため、クロムイオンを着色剤として少量ガラス中にドーブしてその挙動を調べた例はいくつか報告されているものの、クロムイオンを多量に含んだガラスについての報告例は極めて少ない^{2,3)}。ここでは基礎ガラス組成として、鉄などの遷移金属を多量に含有することが知られているリン酸塩ガラスを選び、その中でも特に化学的に安定なメタ組成を中心にして、ガラスの作製を試みた。また、リン酸クロムの水への溶解度は20℃で0.1 mg/l以下と極めて低く、この種のガラスは耐水性に優れることが期待されるので化学的耐久性について検討を加えた。

2 実 験 方 法

2・1 ガラスの調製

はじめに、メタリン酸塩としてNaPO₃、KPO₃、Mg

(PO₃)₂、Ca(PO₃)₂、Ba(PO₃)₂を選び、これらとリン酸クロム CrPO₄ との二成分系のガラス化領域を調べた。試薬としてCa(H₂PO₄)₂・H₂OとBa(PO₃)₂には一級試薬(純度90%)を、他は特級のNaPO₃、KPO₃、Mg(H₂PO₄)₂ (Chemical Pure)、CrPO₄を用いた。これらの試薬を目的の組成となるようにバッチで20 g びょう量し、よく混合後、白金るつば中、1500℃付近で約1時間溶融した。融液をスチール製の板上に流し出し、空気中で放冷した。このようにして得られた試料のガラス化の判定には粉末X線回折法を用いた。

以上の二成分系の中で比較的ガラス化領域の広がった、Mg(PO₃)₂-CrPO₄系およびBa(PO₃)₂-CrPO₄系については、改めてMgO-Cr₂O₃-P₂O₅、BaO-Cr₂O₃-P₂O₅三成分系としてそのガラス化領域を決定し、更に、メタリン酸マグネシウムとメタリン酸バリウムの混合系についても、いくつかの組成でガラス化を試みた。試薬としてMg(H₂PO₄)₂、Ba(PO₃)₂、Cr₂O₃、CrPO₄のほか、特級のMgO、BaCO₃および85% H₃PO₄を用い、前述と同様の方法でガラスの作製を行った。

2・2 化学的耐久性の試験

調製したクロム含有ガラスのうち、リン酸バリウム系およびメタリン酸マグネシウムとメタリン酸バリウムの混合系の一部は、化学的耐久性、すなわち耐水性、耐酸性、耐アルカリ性を調べた。ガラス試料は融液から冷却する際にあらかじめ一辺が約1 cmの立方体状

[†] 原稿受理 昭和60年5月1日 Received May 1, 1985

* 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto

** 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto

になるように成型し, これを純水, 0.1N塩酸, 1N塩酸, 0.1N水酸化ナトリウム水溶液, 1N水酸化ナトリウム水溶液にそれぞれ浸し, 70℃で12時間放置した. 各溶液の量は, 重量が試料ガラスの重量の, 20倍となるように調製した. 試料を放置後, ガラスの単位表面積あたりの重量減少と, 水あるいは溶液中に溶出したクロムイオンの濃度を測定することにより化学的耐久性の指標とした. 溶出したクロムイオン濃度の決定には, 原子吸光分析を用いた.

一方, 一部の試料について, アルカリ性の環境下での長時間にわたるガラスの侵食速度を調べた. 試料の形状は前述と同様とし, これを 0.1N水酸化ナトリウム水溶液 1 l 中に浸漬し, 室温で放置して, 試料の重量減少の時間変化を約 200 日間測定した.

3 結果と考察

3.1 ガラス化領域

Fig.1 にメタリン酸塩とリン酸クロム二成分系のガラス化領域を示した. 図から明らかなように, アルカリメタリン酸塩系よりもアルカリ土類メタリン酸塩系の方がガラス化領域は広い. 特にメタリン酸マグネシウムとメタリン酸バリウムの系において, 広いガラス化領域が観察される. アルカリメタリン酸塩系では, クロム酸ナトリウム, クロム酸カリウムといった安定な結晶相が考えられ, これらの析出傾向が強いため, ガラスは失透しやすいものと思われる. したがってクロム高含有ガラスとしてはアルカリメタリン酸塩系のガラスは不適当であり, またアルカリイオンを含有するという点で化学的耐久性においても劣っている. このような観点から, メタリン酸ナトリウムおよびメタリン酸カリウム系ガラスは, 目的とする廃棄物用ガラスとしては適さないことになる.

一方, 広いガラス化領域の得られたアルカリ土類リン酸塩系ガラスのうち, $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系および $\text{BaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系のガラス化領域は, それぞれ Fig. 2, 3 のような結果であった. 両者のガラス化領域にはそれほど大きな差異は見られないが, メタ組成付近

Fig. 1. Glass forming region of MPO_3 ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$), $\text{M}'(\text{PO}_3)_2$ ($\text{M}'=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$)- CrPO_4 system. (○: Glass ●: Crystal (●●): Glass+Crystal)

Fig. 2. Glass forming region of $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ system.

Fig. 3. Glass forming region of $\text{BaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ system.

ではバリウム系において多少広いガラス化領域が観察される. すなわち $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ ガラスでは Cr_2O_3 を 18 モル%まで含有し得るのに対して, $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ ガラスでは 15 モル%までであり, これを越えると酸化クロム (Cr_2O_3) が結晶として析出する. また, メタ組成よりもアルカリ土類の多い組成域では, バリウム系において比較的広いガラス化領域が見られたのに対し, マグネシウム系ではほとんどガラス化領域が存在しなかった.

つぎに, ガラス中のクロム含有量を更に多くする可能性について検討した. すなわち, アルカリ土類カチオンの混合効果によるガラス化領域の増加を利用する方法であり, すでに $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系などで観察されている⁶⁾. この系では二成分の場合, $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系で B_2O_3 が 55.8~57.0 モル%, $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系で B_2O_3 が 60.2~83.0 モル%という狭い範囲でしかガラス化しないのに対し, $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 三成分系では B_2O_3 が 30 モル%以下の領域でもガラス化が可能である. このような例は, $\text{MgO}-\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系, $\text{MgO}-\text{SrO}-\text{SiO}_2$ 系, $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{GeO}_2$ 系などでも見出されている. $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系でも同様の効果が予想され, 混合

Fig. 4. Cr_2O_3 content in $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ - $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ system.

系では、より高濃度のクロム含有ガラスが期待できる。そこでメタリン酸マグネシウムとメタリン酸バリウムの混合系でクロム含有量増大の可能性を調べ、結果を Fig. 4 として示した。メタ組成を選んだのは、両者の系ともこの組成付近でクロム含有量の最大値が得られていること、この組成が化学的に安定であると考えられていることなどによる。この図からわかるように混合アルカリ土類効果によってガラス化領域は増加しており、クロム含有量は、マグネシウムとバリウムの比が 1 : 1 の所で極大を示している。新たに見出されたクロム含有量の最大値は、 Cr_2O_3 の形で 23 モル%である。

3・2 Cr_2O_3 による化学的耐久性の向上

$\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ 二成分系および $\text{BaO-P}_2\text{O}_5$ 二成分系ガラスの化学的耐久性については既に金沢らにより詳しく報告されている。それによると、これら二つの系の耐酸性は $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ 系がわずかに優れているものの、ほとんど両者に差が見られないのに対し、耐アルカリ性は $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ 系の方が $\text{BaO-P}_2\text{O}_5$ 系に比べてかなり劣っている。このような観点から $\text{BaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系の化学的耐久性は、 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系のそれより良いことが期待できるので、一層興味を持たれる。そこでこの系のガラス試料の耐水性、耐酸性、および耐アルカリ性を調べ、Table I と Table II にそれらの結果をまとめて示した。Table I は Cr_2O_3 含有量を 10 モル% で一定に保ち、 BaO と P_2O_5 の比を変化させた場合の、純水、0.1N 塩酸、1N 塩酸、0.1N 水酸化ナトリウム水溶液、1N 水酸化ナトリウム水溶液に対する重量減少の変化を示してある。数値はいずれもガラス表面 1cm^2 あたりの重量減少を mg 重で表したものである。50BaO 10Cr₂O₃ 40P₂O₅ ガラスを 1N 塩酸に浸漬した場合にはかなりの重量減少が見られるが、他の場合には重量減少は極めて少ない。特に耐水性、耐アルカリ性に関する結果は良好であると言える。全体的な傾向としては、耐酸性は P_2O_5 の比率の大きい

Table I. Weight loss of $\text{BaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glass in various solutions. (70°C, 12 hours)

Glass composition, mol %			Weight loss, mg/cm ²			
Cr_2O_3	BaO	P_2O_5	H_2O	0.1N HCl	1N HCl	0.1N NaOH
10	35	55	0	0	0.53	0
10	40	50	0	0.21	0.62	0
10	45	45	0	0.17	0.33	0
10	50	40	0	0.44	6.94	0

Table II. Dissolution of chromium ion from $\text{BaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glass in various solutions. (70°C, 12 hours)

Glass composition, mol %			Dissolution of chromium ion, ppm			
Cr_2O_3	BaO	P_2O_5	H_2O	0.1N HCl	1N HCl	0.1N NaOH
10	35	55	0	0	0.7	0
10	40	50	0	0.1	1.1	0
10	45	45	0	0	0.5	0
10	50	40	0	0.3	51.0	0

ガラスほど優れ、耐アルカリ性は逆に BaO の比率の大きいガラスほど優れている。また BaO と P_2O_5 の比が 1 : 1 のもの、つまりメタ組成は、耐酸性、耐アルカリ性ともに優れていることがわかる。一方、Table II は水あるいは水溶液中に溶出したクロムイオンの濃度を p. p. m. つまり mg/l 単位で示したものである。原子吸光分析の精度を考慮して、0.1 ppm 未満のものはすべて 0 ppm として表示した。この表を見ると、数値の相対的な大きさは、Table I の重量減少の値とよく対応していることがわかる。つまりガラスからは Cr^{3+} (あるいは Cr^{2+} , Cr^{6+}) も、 Ba^{2+} も PO_4^{3-} も同じような比率で溶け出していると言える。この表からもメタ組成、すなわち 45BaO 10Cr₂O₃ 45P₂O₅ ガラスが耐水性、耐酸性、耐アルカリ性のいずれにおいても優れていることがわかった。

メタ組成にクロムイオンを加えたガラスが上述したようにどのような化学的環境下においても耐久性が良いことは、現時点で明確に説明することは難しいが、ここでは次のように考えた。すなわち、メタリン酸バリウムガラスの構造を模式的に表すと Fig. 5 のようになり、リン原子と酸素原子の繰返し単位がリン酸の鎖状構造を形成し、鎖状間には酸素イオンを介して 2 価のバリウムイオンにより結びつけられており、リン酸鎖状内での結合および鎖状間結合は強固であると考えられる。メタ組成より酸化バリウムの比率が少なくなると、鎖状間を橋渡しするバリウムイオンの数が少なくなるため、鎖状構造間の結合力は減少する。逆に酸化バリウムが多くなると、導入されるバリウムイオンによ

Fig. 5. Schematic structure of Ba(PO₃)₂ glass.

る鎖状構造の崩壊が起り、リン酸の鎖状構造は一部切断され、高分子状のアニオンとしてのリン酸の重合度は低くなる。つまりリン酸イオンは低分子となり、そのサイズも小さくなっている。このような状態では酸性溶液に対し、塩基性のバリウムイオンが選択的に溶出する。するとリン酸イオン同志の結合が切断されることになり、比較的 low molecular weight となったリン酸イオンが溶液中に移動しやすくなり、金沢らにより報告されているように急速に溶解度は増す。

さて、メタリン酸バリウムガラスにクロムイオンを加えた場合のクロムイオンの位置とその働きについて考察することは難しい。しかし、Cr₂O₃ の導入がガラスの耐水性および耐アルカリ性を向上させることは、ソーダ石灰ガラスにおいてすでに見出されている⁸⁾。特に耐アルカリ性の向上は、セメント強化ガラスの主成分として用いられる ZrO₂ などに匹敵している。耐酸性については、Cr₂O₃ の導入はこれを含まないガラスとほとんど変らないか、どちらかと言えばこれを悪くするように働く。これらの結果は、今回リン酸塩系で得られた結果と類似点が多い。今回は Cr₂O₃ の含有量を系統的に変化させる実験を行ななかったが、Cr₂O₃ の導入が少なくとも耐アルカリ性を向上させていることは、過去のデータとの比較から明確である。この結果は、たとえばガラスをセメント中に固化して処理するような場合にアルカリ性雰囲気となることから、好ましいことといえる。

耐アルカリ性に比べて、このガラスの耐酸性は比較的劣っている。特に 50BaO 10Cr₂O₃ 40P₂O₅ ガラスの 1N 塩酸に対する溶解度が他のものに比べてけた違いに大きいのは、前述の通り、リン酸塩網目の切断と関係があると思われる。重量減とクロムイオンの溶出量とがほぼ比例していることは、クロムイオンがガラス中に均一に存在しているとすれば解釈しやすい。

Fig. 4 に示したメタリン酸マグネシウムとメタリン酸バリウム混合系のガラスのうち、23モル%の Cr₂O₃ を含有する二つのガラス、すなわち、Mg(PO₃)₂ と

Table III. Dissolution of chromium ion from Cr₂O₃-MgO-BaO-P₂O₅ glass in 1N sodium hydroxide aq. (70°C, 12 hours)

Glass composition, mol %				Dissolution of chromium ion, ppm
Cr ₂ O ₃	MgO	BaO	P ₂ O ₅	1N NaOH
23	19.25	19.25	38.5	0
23	15.4	23.1	38.5	0

Ba(PO₃)₂ の比率が 1:1 のものと 2:3 のものに関して、耐アルカリ性試験を行った結果を Table III にまとめて示した。1N の水酸化ナトリウム水溶液に対して溶出したクロムイオンの濃度は、どちらの場合も 0.1 ppm 未満であった。酸化クロム含有量が 23モル%と高くなっても溶出するクロムイオンの量はほとんどゼロである。これは、酸化クロムの導入が耐アルカリ性を向上させる顕著な例と見なせる。特にアルカリ性溶液中での耐久性を調べたのは、前述の通り、これらのガラスがアルカリ性環境下に置かれる可能性が高いためである。

以上の溶出試験の結果はいずれも 12 時間という短期間についてのものであるが、ガラスの侵食がこれより緩慢に進むとすれば、より長期間の化学的耐久性試験が必要となる。実用的な観点からも長期間にわたるガラスの侵食の様子を知ることは重要な意義がある。Fig. 6 には、二つのガラス試料について、アルカリ性溶液中における侵食速度を、測定日数に対してプロットした結果を示した。試料のガラス組成は、10Cr₂O₃ 45BaO 45P₂O₅ および 23Cr₂O₃ 19.25MgO 19.25BaO 38.5P₂O₅ である。両者とも 1N 水酸化ナトリウム水溶液中、12 時間の溶出試験では、ガラスの重量減少およびクロムイオンの溶出は認められなかった。図の縦軸の侵食速度 (leach rate) は、1 日あたりにガラスの単位表面積から溶出するガラスの重量として定義し、

Fig. 6. Change in leach rate with time.

各測定時間での重量減少をガラスの表面積およびその重量減少に要した時間で割った平均の侵食速度を Fig. 6 に示した。ガラスの表面積は溶出試験前に測定した値を、試験後もそのまま用いた。これはガラスの侵食量の少ない領域では、誤差の対象とはならない。

測定結果から明らかなことは、どちらのガラスも始めの数日間では大きな重量減少が見られるが、30日目前後から侵食量は極端に少なくなる点である。特に酸化クロムを23モル%含有するガラスでは、25日目以降、侵食速度は一定となっているが、この領域では少なくとも 0.1 mg 以上のオーダーでの重量減少は見られず、事実上ガラスの侵食は停止したと考えてよい。また、溶出試験開始後、最初の数日間においても、1日にガラス表面 1 cm² から溶出するガラスの量は、4~8 μg と極めて微量である。つまり、両者とも耐アルカリ性に非常に優れたガラスであり、特に初期段階である程度侵食が進行したあとは、侵食速度は事実上ゼロとなって侵食は止まる。侵食が押さえられるのは、ガラス表面に難溶性の水酸化クロム Cr(OH)₃、Cr(OH)₂ が生成し、これが保護膜となって、それ以上のガラスの侵食を防ぐのではないと思われる。なお、約 200 日間の試験後、水酸化ナトリウム水溶液中に溶出したクロムイオンの濃度を原子吸光分析により測定したところ、いずれのガラスにおいても 0.1 ppm 未満であった。

4 結 論

重金属イオン処理用ガラス作製の立場から、高濃度クロム含有ガラス組成の探索を行った。リン酸塩ガラスは比較的クロムイオンを含有し得るが、特にリン酸

バリウムおよびリン酸マグネシウム系で広いガラス化領域が観察された。また、両者の混合系では更にガラス化領域が広がり、酸化クロムを最高で23モル%まで含有するガラス組成を得た。

得られたガラスの化学的耐久性は極めて良く、特に耐水性および耐アルカリ性に優れている。耐アルカリ性が良いことは実用的な面からでも有効である。また、メタリン酸組成のガラスが、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性のいずれにおいても優れていることがわかった。これは、ガラス構造と対応づけることができると考えられる。

本研究は文部省科学研究費（昭和59年度環境科学特別研究、課題番号59030056）の援助により行ったものである。

参 考 文 献

- 1) 作花済夫、境野照雄、高橋克明編、“ガラスハンドブック”，p.293 (1975) 朝倉書店。
- 2) A. Paul and R.W. Douglas, Phys. Chem. Glasses, **9**, 27 (1968).
- 3) 境野照雄、森谷太郎、窯協, **70**, 1 (1962).
- 4) I. Ardelean, Gh. Ilonca, M. Peteanu, E. Bărbos and E. Indrea, J. Mater. Sci., **17**, 1988 (1982).
- 5) 日本化学会編，“化学便覧，基礎編 I”，p.140 (1966) 丸善。
- 6) 作花済夫、境野照雄、高橋克明編，“ガラスハンドブック”，p.880 (1975) 朝倉書店。
- 7) 金沢孝文、池田正義、川副博司、窯協, **77**, 163 (1969).
- 8) H. Ohta and Y. Suzuki, Am. Ceram. Soc. Bull., **57**, 602 (1978).