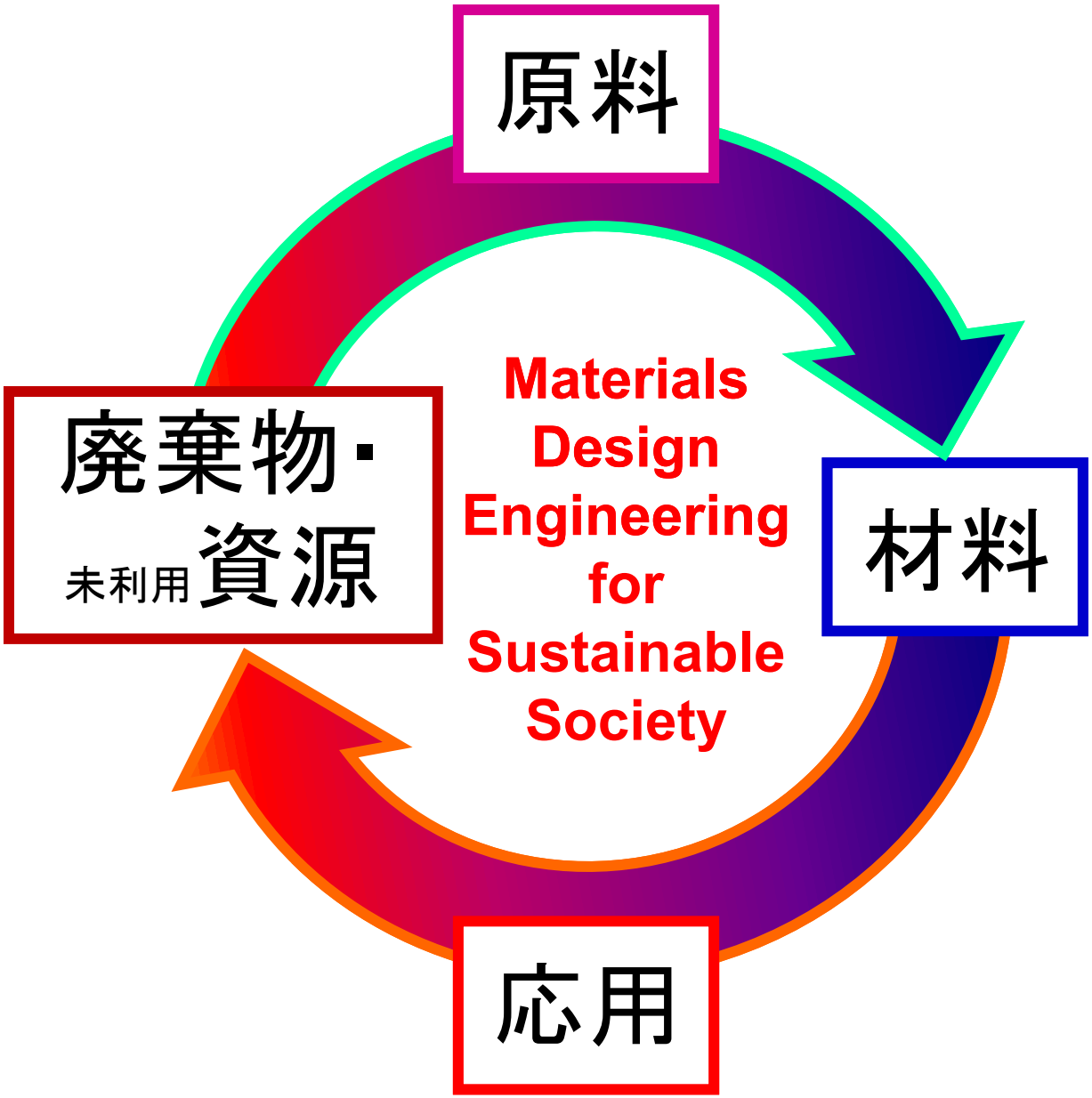
2024.10.25 13:35~14:30　令和6年度第1回未利用資源利活用セミナー@愛媛県産業技術研究所 2階会議室

未利用資源活用及び資源リサイクルによる素材･材料の研究開発

～スラグ，真珠アコヤガイ構成物及び太陽光パネルガラスを例に～

愛媛大学　材料スコープ工学研究室
武部 博倫

資源循環型社会における素材・材料



アウトライン

1. Case study I: スラグPJ
2. Case study II: 真珠アコヤガイ構成物PJ
3. Case study III: 太陽光パネル廃ガラスPJ

未利用資源リサイクル研究の流れ

リサイクルの必要性
（背景，未解決課題）

⇔

Key Person
（出会い・サポート）

↓

研究のテーマ設定

①関係者との
ディスカッション
（現地見学）

→

②対象資源・素材の
キャラクタリゼーション

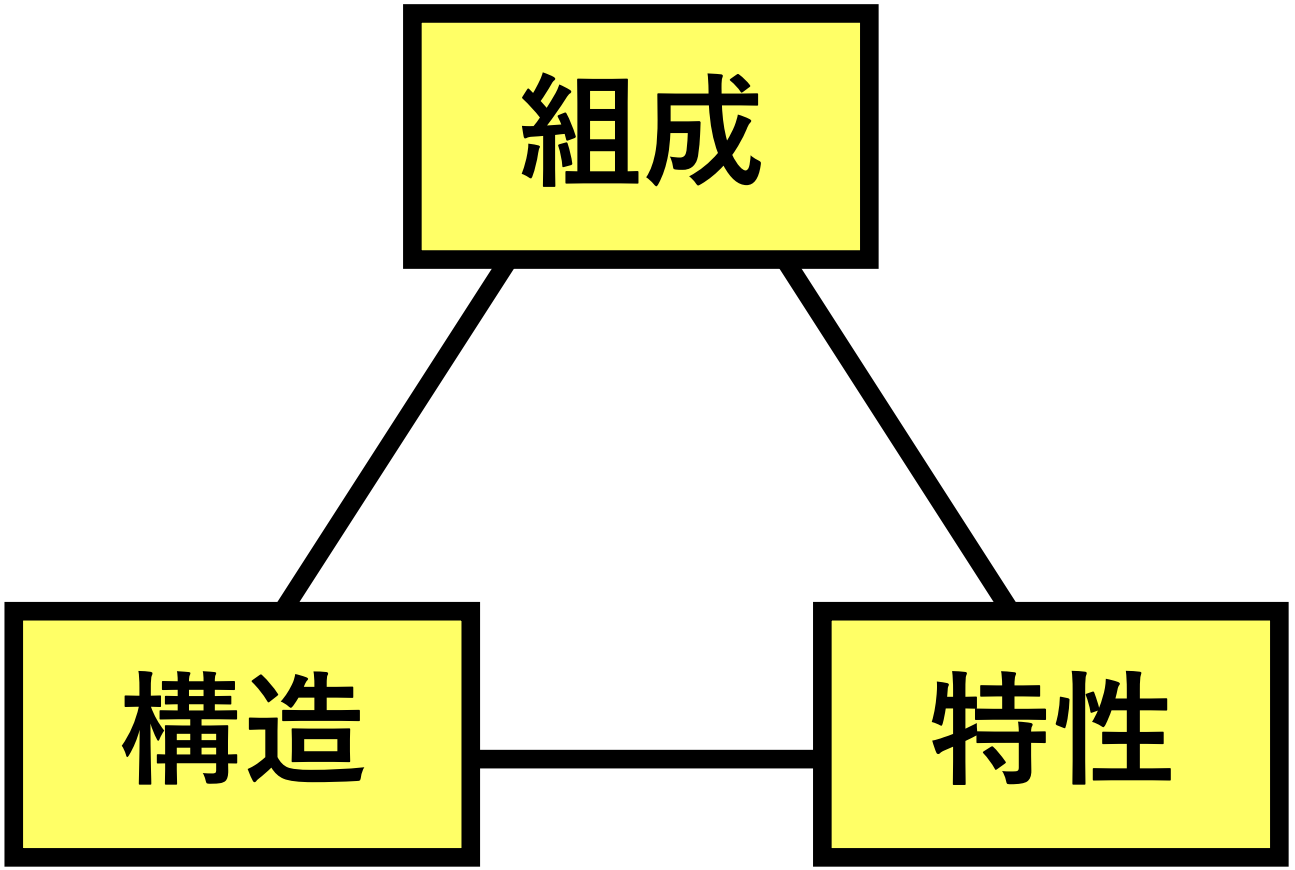
→

③開発品・応用
の目標設定

⇔

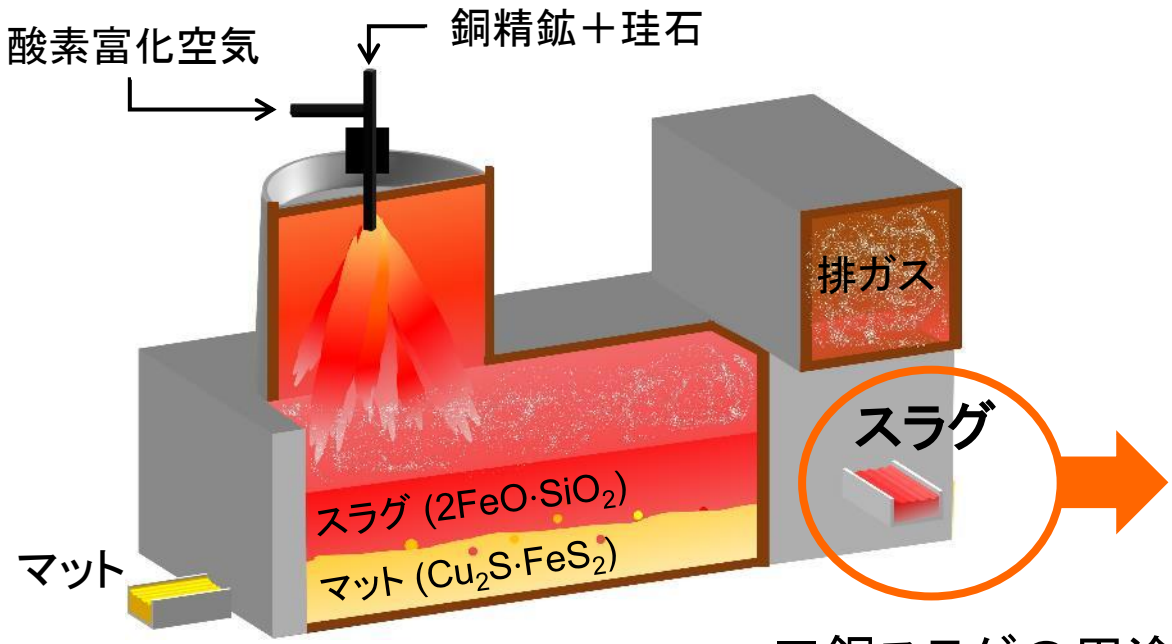
④開発・プロセス
最適化
（＋課題抽出）

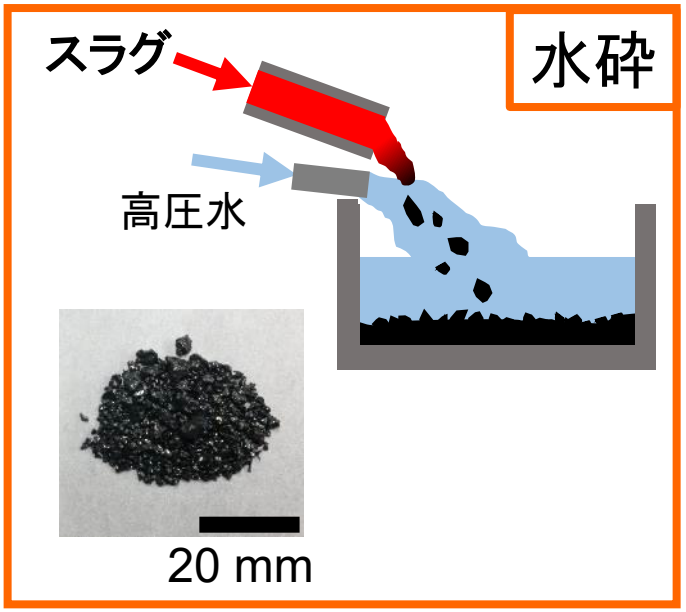
材料へのアプローチ



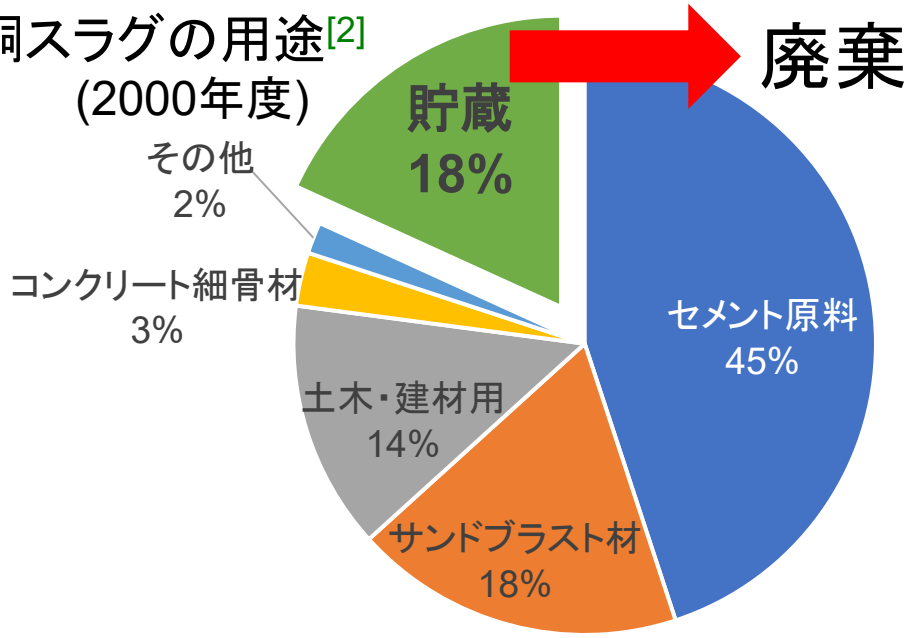
1. Case study Ⅰ:
銅スラグPJ

乾式銅製錬 自溶炉工程





■銅スラグの用途[2]
(2000年度)



ある国内製錬所における生産量[1]

電気銅：45.4 万t/年
銅スラグ：97.6 万t/年　(2018年)

[1] 製錬所見学会資料

[2] Mitsuru TANAHASHI, Fumitaka TSUKIHASHI, et al.,
“非鉄スラグの現状と課題”, 資源と素材 Vol.119, p. 687-692 (2003).

未解決課題：重金属溶出性

銅精鉱の低品位化 ➡ スラグ発生量の増大 ➡ 利用方法の拡大

■課題：重金属 (Pb, As)の溶出性[3]

	環境省告示第46号 (水への溶出量)	環境省告示第19号 (1 mol/L HClへの溶出量)
想定状況	地下水、雨水への溶出	体内で胃酸 (0.1 mol/L HCl)に溶出
検査を必要とする用途	水に接触する可能性がある。 ・コンクリート骨材 ・路盤材 ・埋立材 ⋮	直接摂取する可能性のある。 ・地表面への露出 ・摩耗による粉塵の発生 ・再利用の可能性がある。 ex)道路用材料

[3] 財団法人　沿岸技術研究センター　港湾・空港工事における非鉄スラグ利用技術マニュアル (2015)

銅スラグの材料デザイン

(1)組成系に注目

$2FeO \cdot SiO_2$ Fe/SiO_2 =1.86（重量比）



$FeO–Fe_3O_4–SiO_2$+others (CaO, ZnO, Al_2O_3 etc.)

Fe/SiO_2 =1.1~1.2 (重量比, 本研究分析値)

(2)（微視的）構造に注目

※冷却条件による相と微細構造の制御
⇒重金属(Pb, As)の溶出性

環境省告示19号試験（1N HClへの溶出試験）によるPb及びAs含有量基準の評価結果

含有量基準150 mg/kg

完全溶解試験		mg/kg
Pb	水砕	739
	空冷	833
	炉冷	861
As	水砕	345
	空冷	559
	炉冷	495

含有量試験		mg/kg
Pb	水砕	368
	空冷	21
	炉冷	28
As	水砕	179
	空冷	4
	炉冷	2

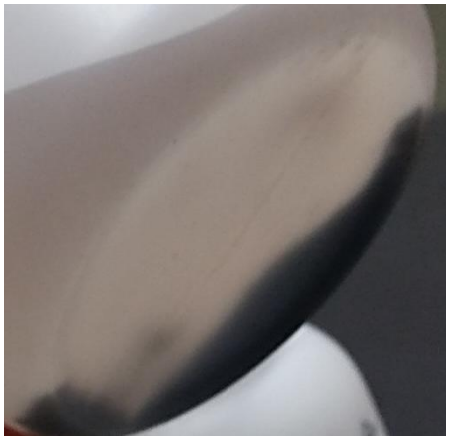
銅スラグ振とう試験後の試料状態

【水砕スラグ】

【炉冷スラグ】

平行振とう直後



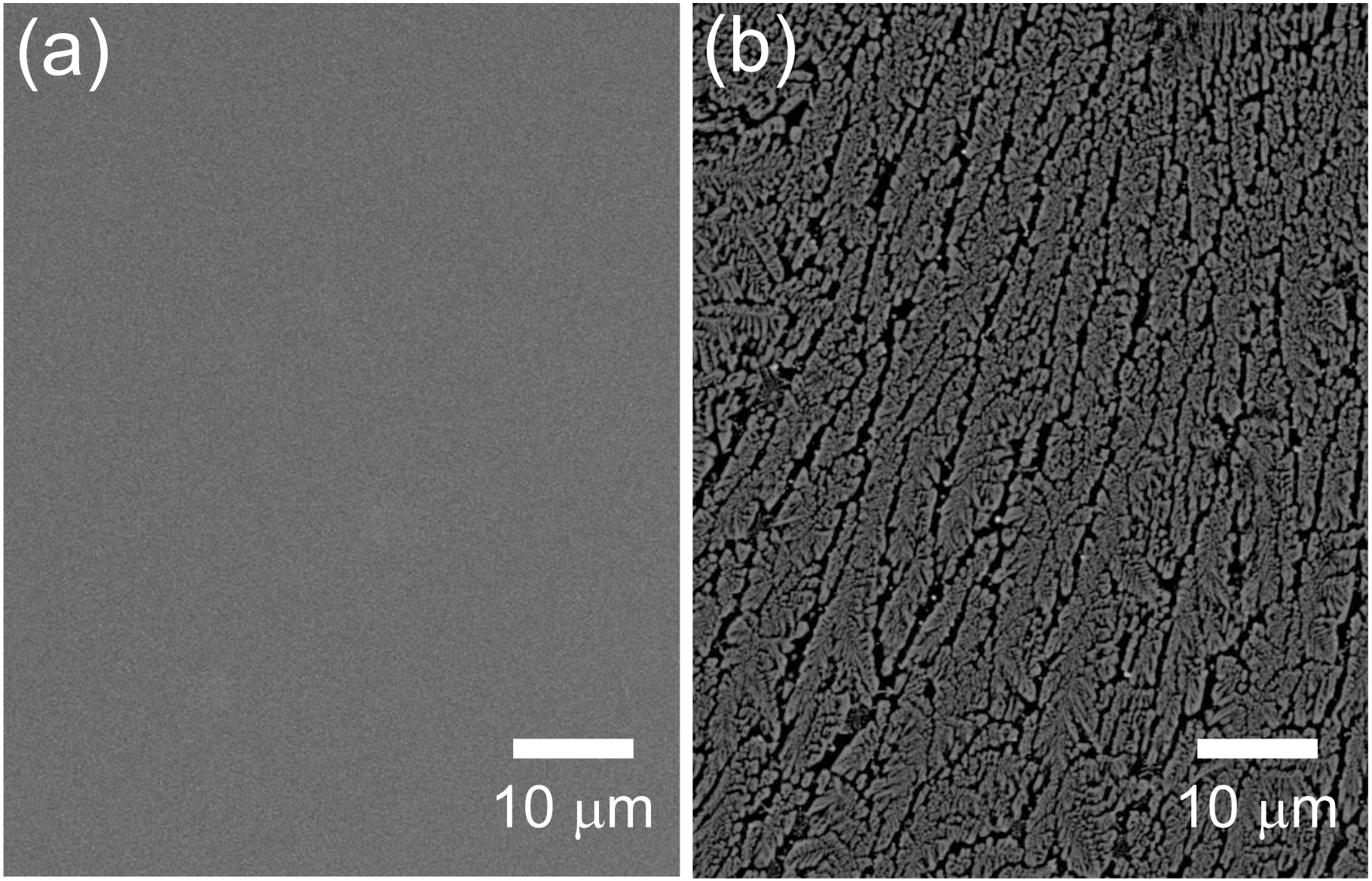



3ヶ月後



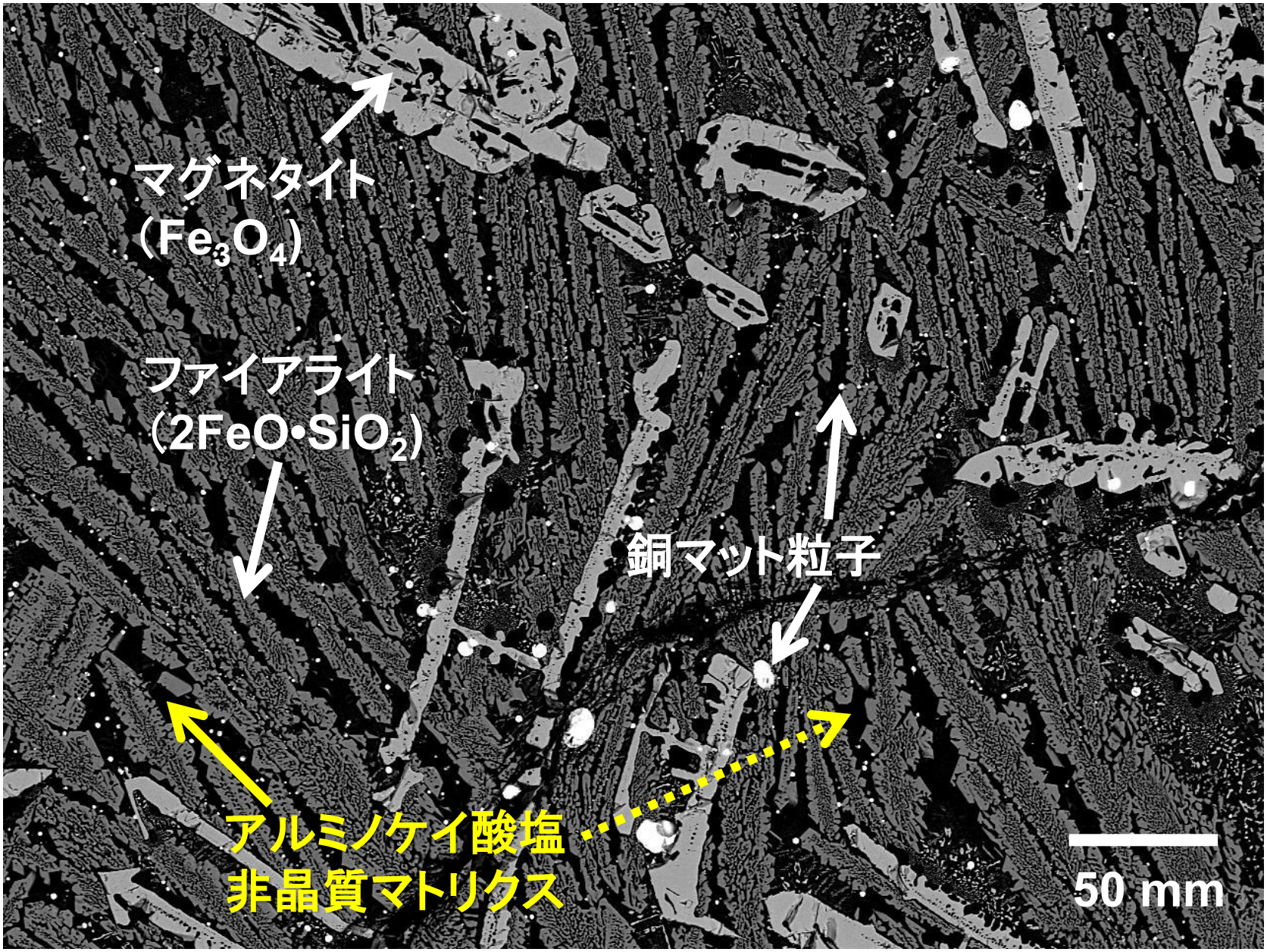

(a)水砕及び(b)空冷スラグSEM像

Before elution test

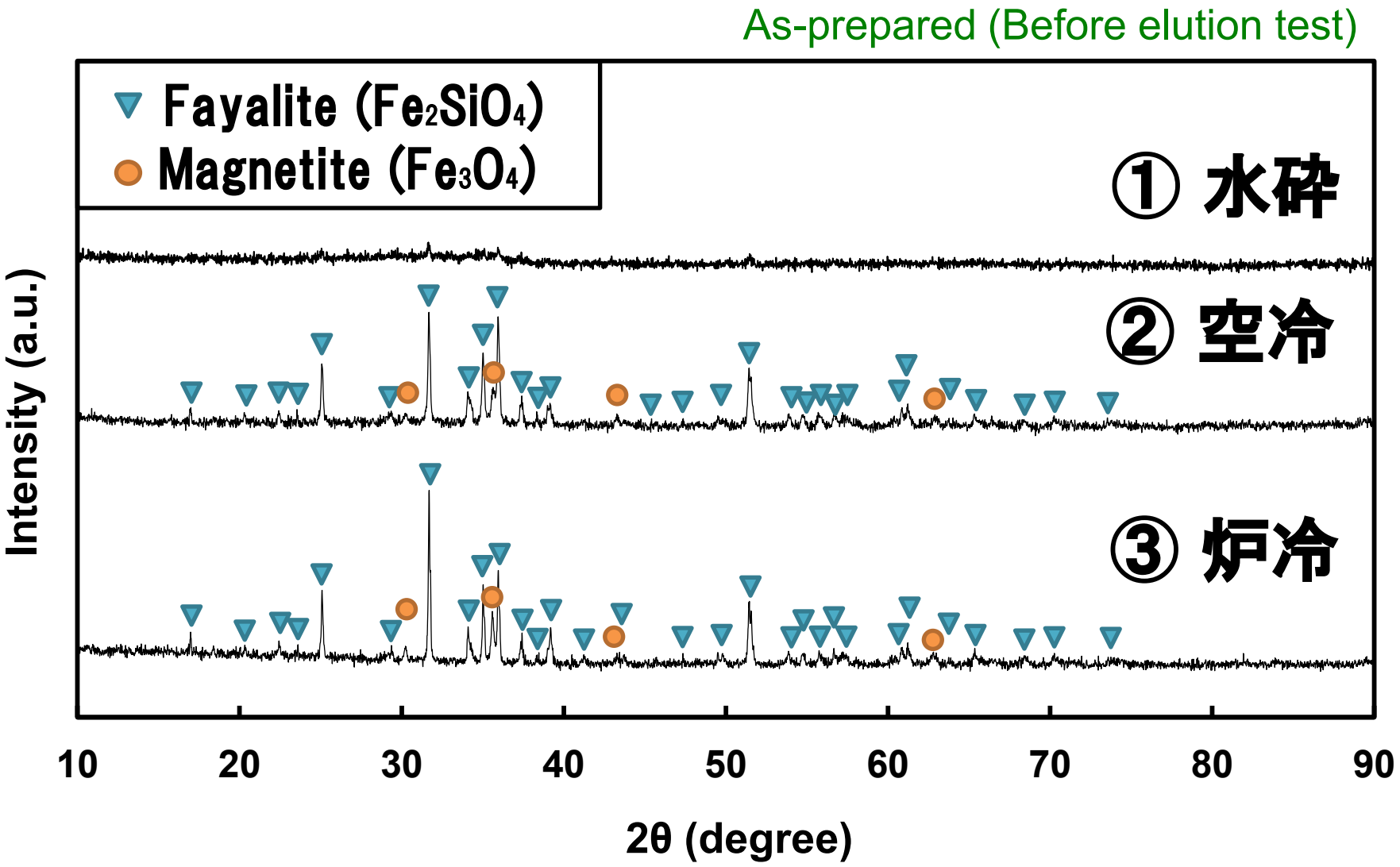


炉冷スラグSEM像

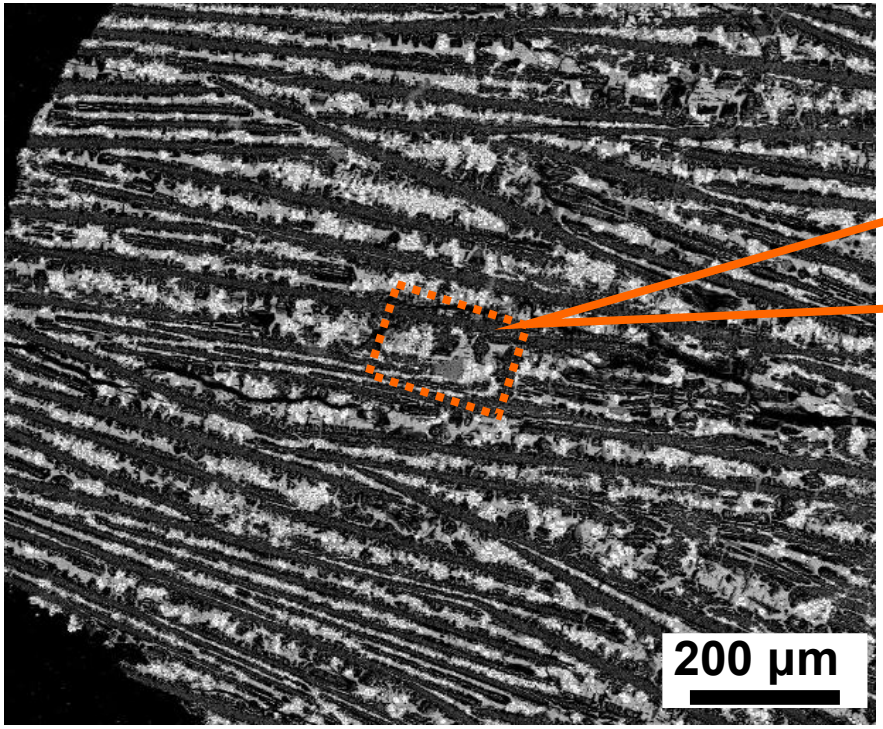
Before elution test

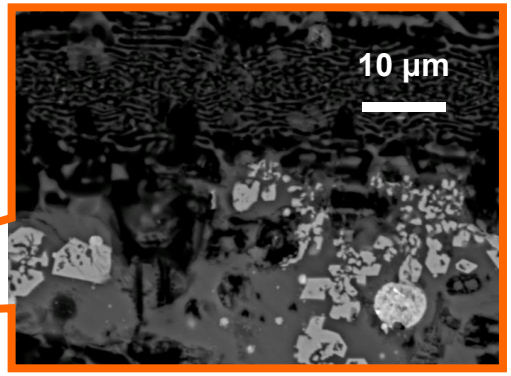


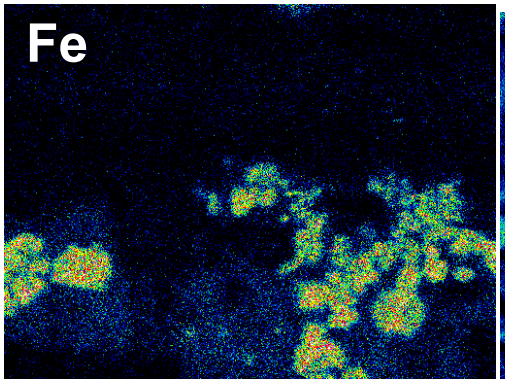
スラグサンプルのXRDパターン

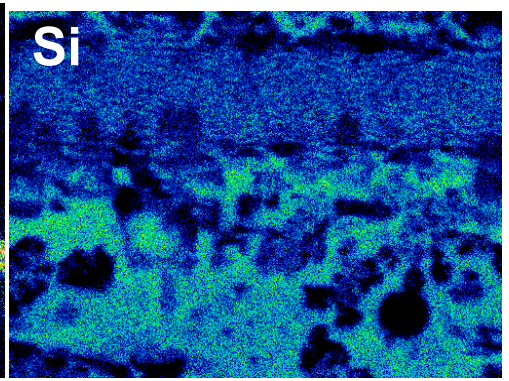


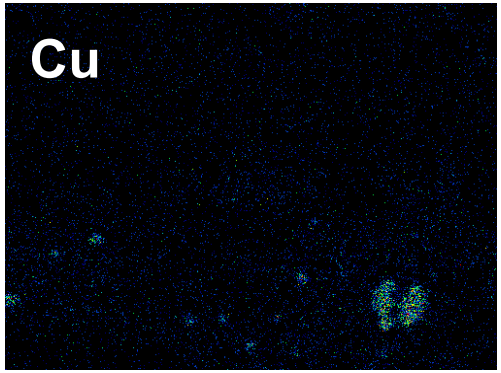
炉冷スラグ溶出試験後：SEM-EDS像

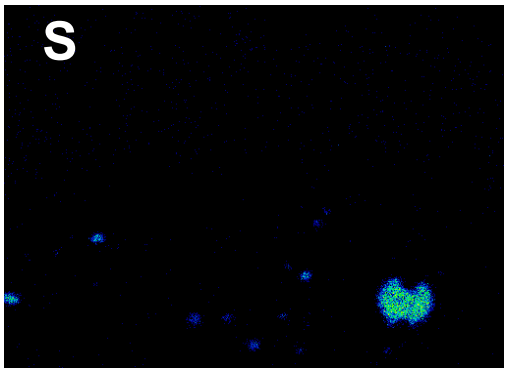




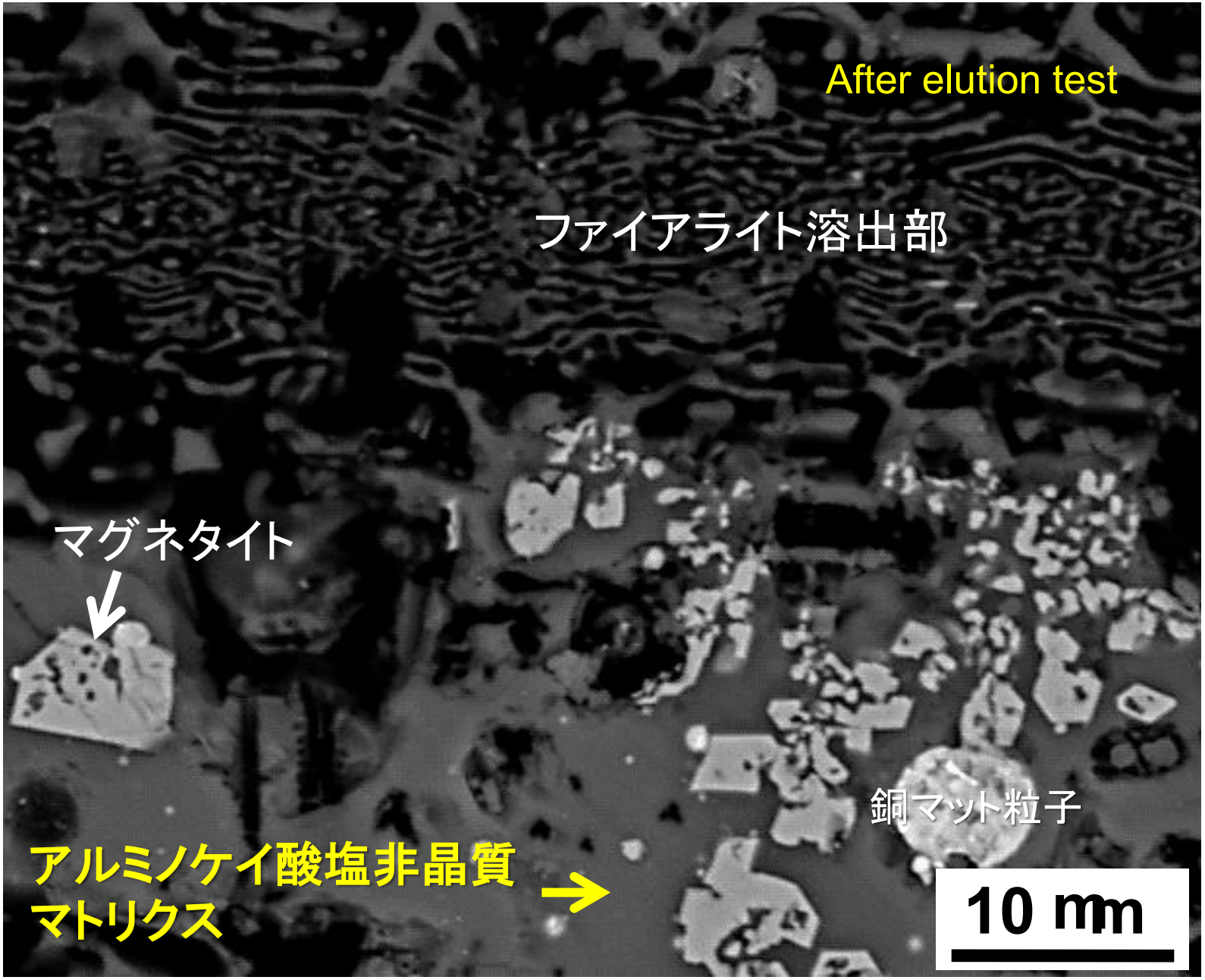








炉冷スラグ溶出試験後：SEM像（一例）



冷却条件に伴う銅スラグの組成変化

[水冷]
冷却速度：3×10^3 ºC/min

- 非晶質マトリクス

Component	mol%
K_2O	1.5
FeO	53.1
Al_2O_3	3.7
SiO_2	41.7

※Pb, Asを含む

[炉冷]
冷却速度：3 ºC/min

- ファイアライト ($2FeO \cdot SiO_2$)
- マグネタイト (Fe_3O_4)
- 非晶質マトリクス

Component	mol%
K_2O	2.9
Na_2O	1.4
CaO	5.9
FeO	13.5
Al_2O_3	10.0
SiO_2	66.3

※Pb, Asを含む

銅スラグリサイクル研究まとめ

- 環境安全品質基準による含有量基準に対して，水砕銅スラグではPb及びAsが基準値より高い値を示したが，熱処理及び冷却速度の制御による結晶化スラグではPb及びAsの含有量が低減され（溶出量減少により）基準値未満を示すことが明らかとなった.

- 結晶化させた空冷及び炉冷スラグでは，ファイアライト及びマグネタイト相が晶出するとともに，残部の非晶質相がAl_2O_3-, SiO_2-richアルミノケイ酸塩組成と変化し，Pb及びAsが(1)その非晶質相部と(2)非晶質相に囲まれたスラグ銅ロス部へ取り込まれることで，Pb及びAsの含有量が低減され基準値未満を示すものと考えられる.

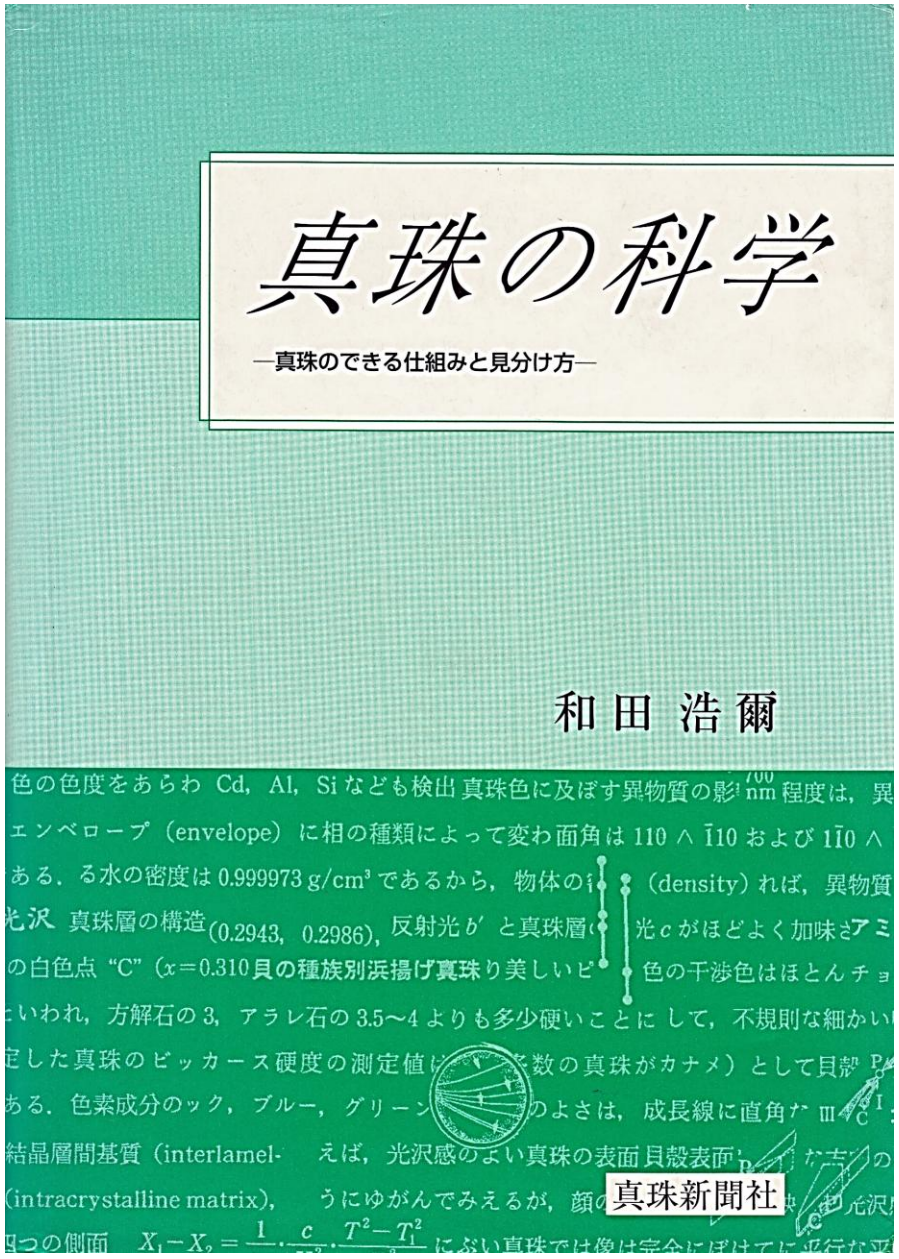
2. Case study II:
真珠アコヤガイ構成物PJ

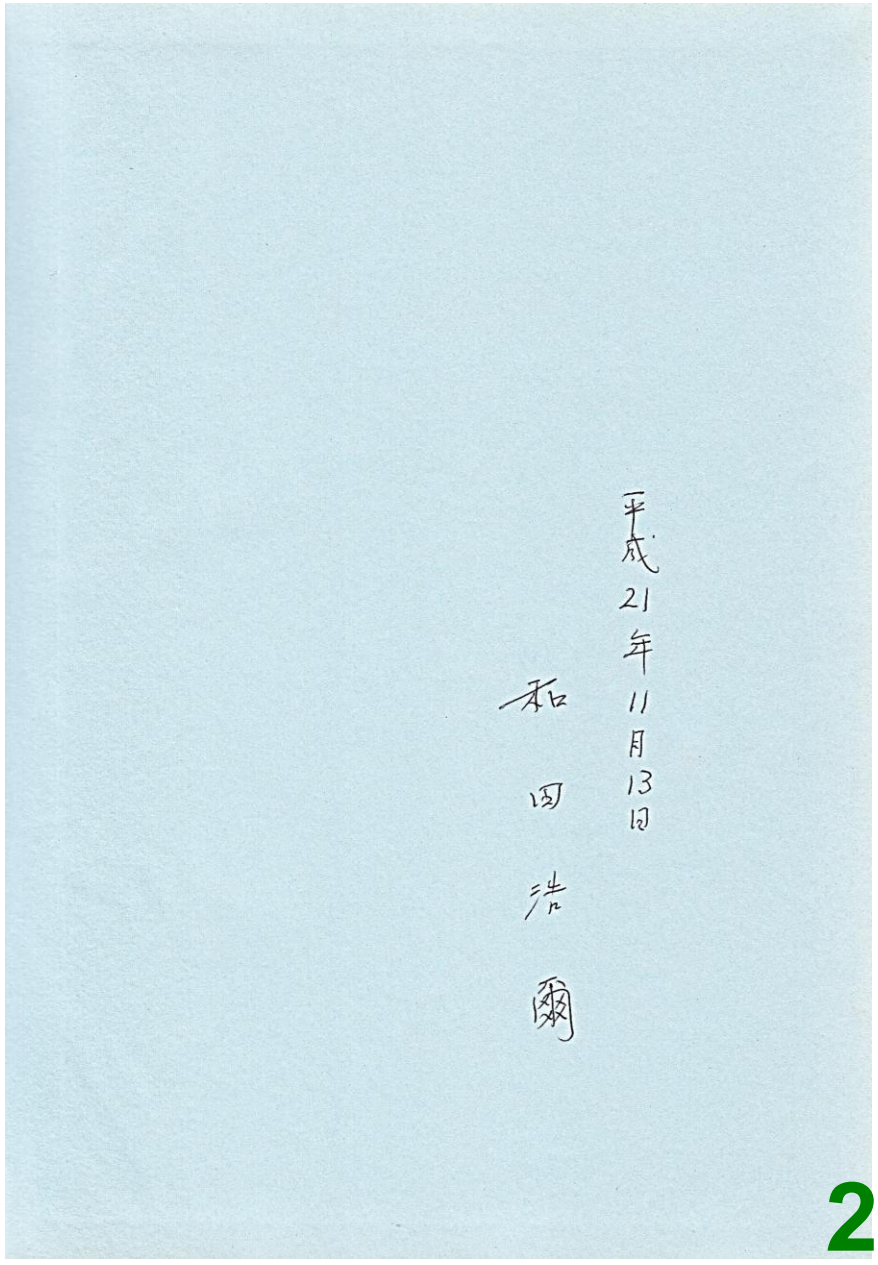
真珠を取り出した後のアコヤガイ貝殻

平成21(2009)年　真珠養殖協同組合 松山 紀彦氏との出会い



名著:真珠の科学





真珠貝殻プロジェクトの構成

平成21･22･23年度 地域イノベーション事業可能性試験

研磨剤，化粧品，食品添加物，
蛍光材料，生体材料など

「真珠養殖アコヤガイ貝殻の
リサイクルと機能材料化」

愛媛県南予
真珠養殖
アコヤガイ貝殻

⇨

•真珠層
•稜柱層

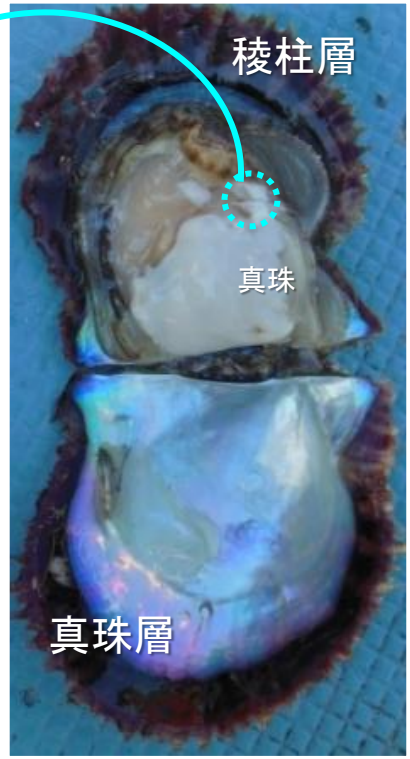
⇨

•真珠層粉末
•稜柱層抽出物
•タンパク質（膜）
など

アコヤガイ貝殻構成物リサイクル

【浜上げ】
（真珠玉出し）





アコヤ貝構成物　>97%廃棄物

貝肉，粘液　免疫活性

稜柱層／真珠層

稜柱層／
真珠層分離



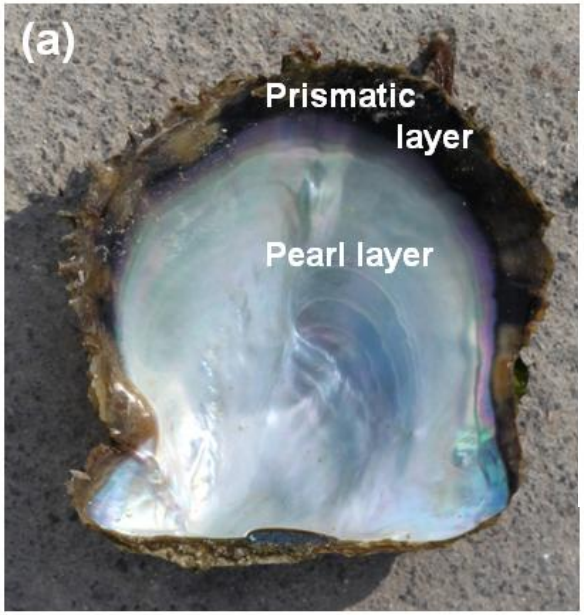


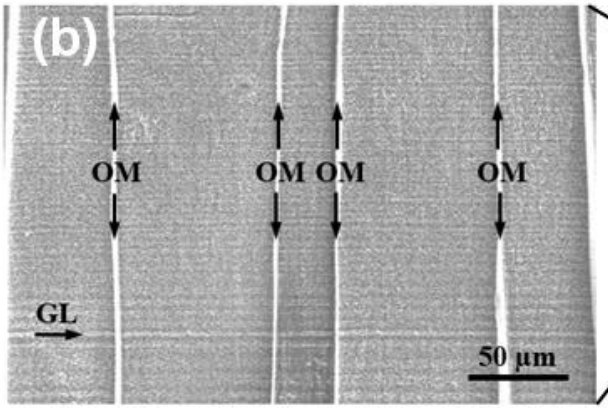
稜柱層フレーク　真珠層貝殻

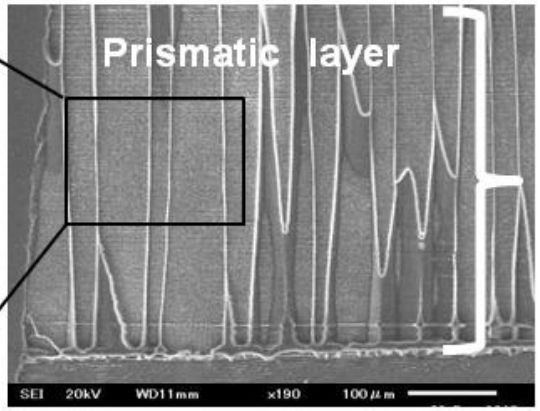
稜柱層抽出物　真珠層粉末

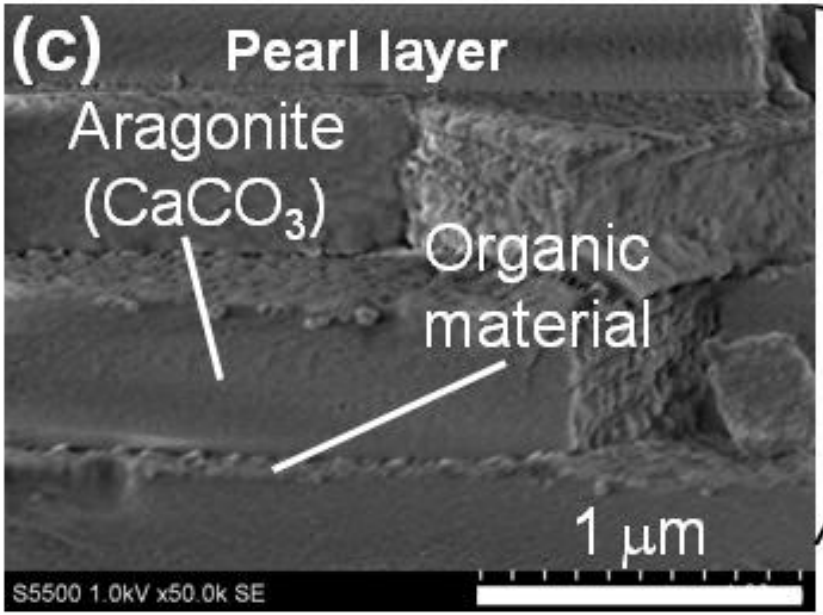
赤色蛍光機能　生体親和性

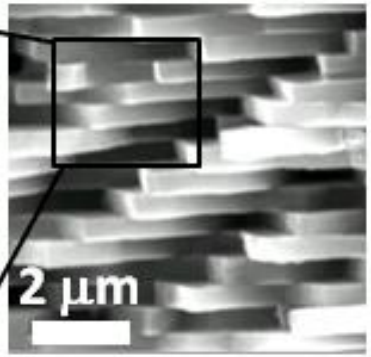
真珠貝殻の微細構造


(a)
Prismatic layer
Pearl layer

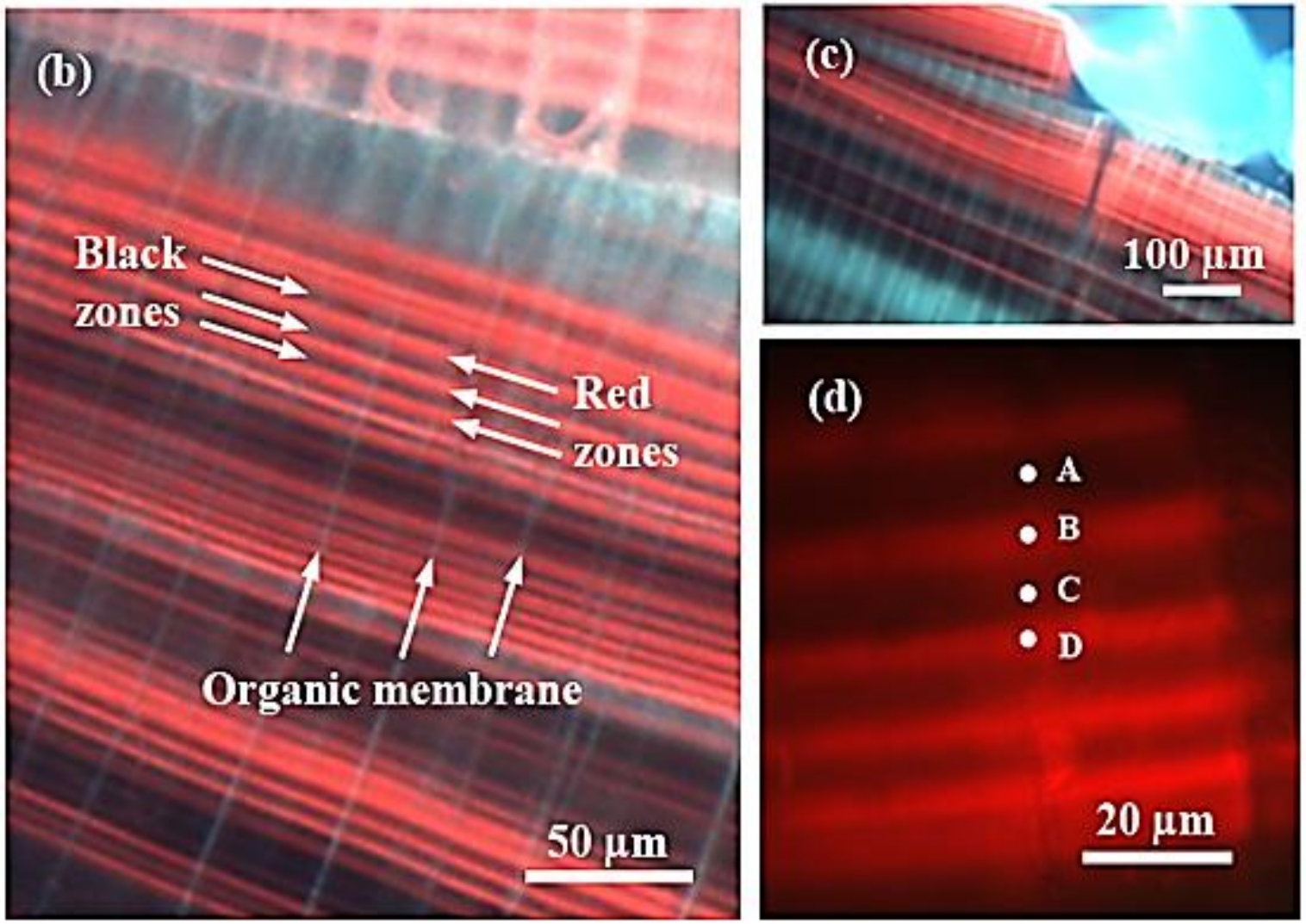

(b)
OM
OM OM
OM
GL
50 µm


Prismatic layer
SEI 20kV WD11mm ×190 100µm


(c)
Pearl layer
Aragonite
(CaCO3)
Organic
material
1 µm
S5500 1.0kV x50.0k SE


2 µm

稜柱層断面の蛍光顕微鏡像



L.H. Arma, A. Saitoh, Y. Ishibashi, T. Asahi, Y. Sueoka, M. Sakakibara, H. Takebe, "Red fluorescence lamellae in calcitic prismatic layer of *Pinctada vulgaris* shell (Mollusc, bivalvia)", Optical Materials Express, **4** [9], (2014), pp. 1813-1823.

処理後の真珠層貝殻



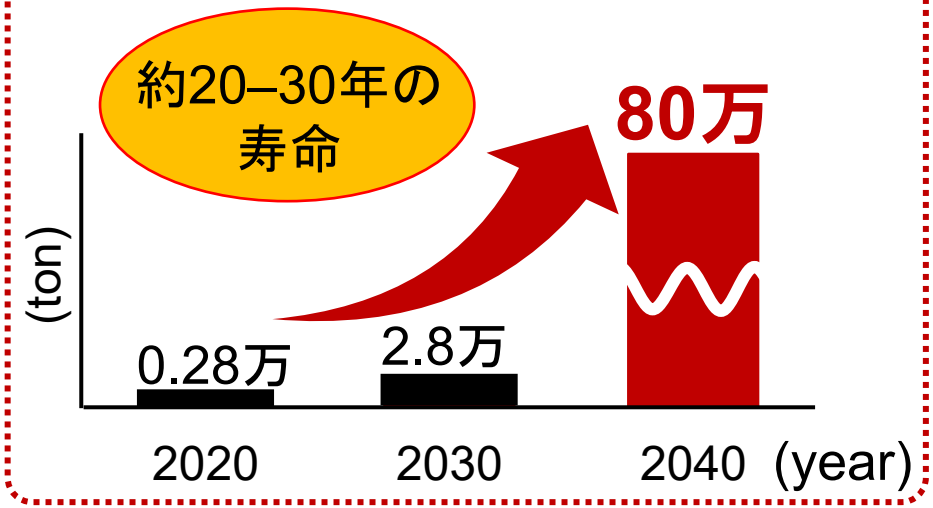
3. Case study IV:
太陽電池パネル廃ガラスPJ

太陽電池廃パネルガラスを用いた ゴールドルビーガラス (GRG) 開発 2019年～



道後温泉本館（～130年の歴史）
（国の重要文化財）
振鷺閣の赤色ガラス

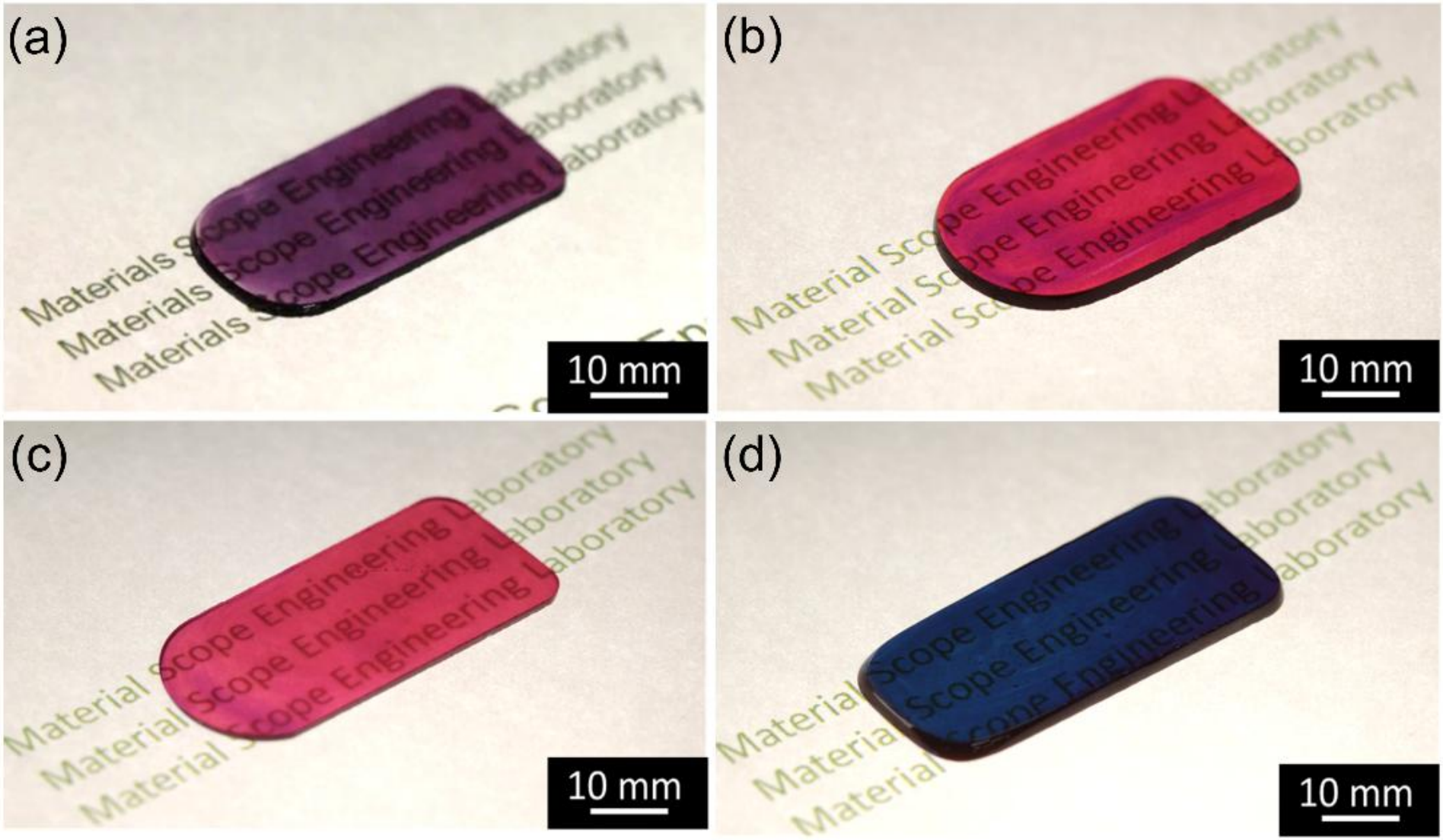
- 2040年代から大量のパネル廃棄物
- 重量の≧60%はガラス部



Sb_2O_3清澄剤がガラス中に残存・リサイクルの妨げ

⇒金の還元剤に利用：$Sb^{3+}+2Au^{+}\rightarrow Sb^{5+}+2Au^{0}$

Gold Ruby Glass (GRG)外観



持続可能な道後温泉補助金 (2023年度)

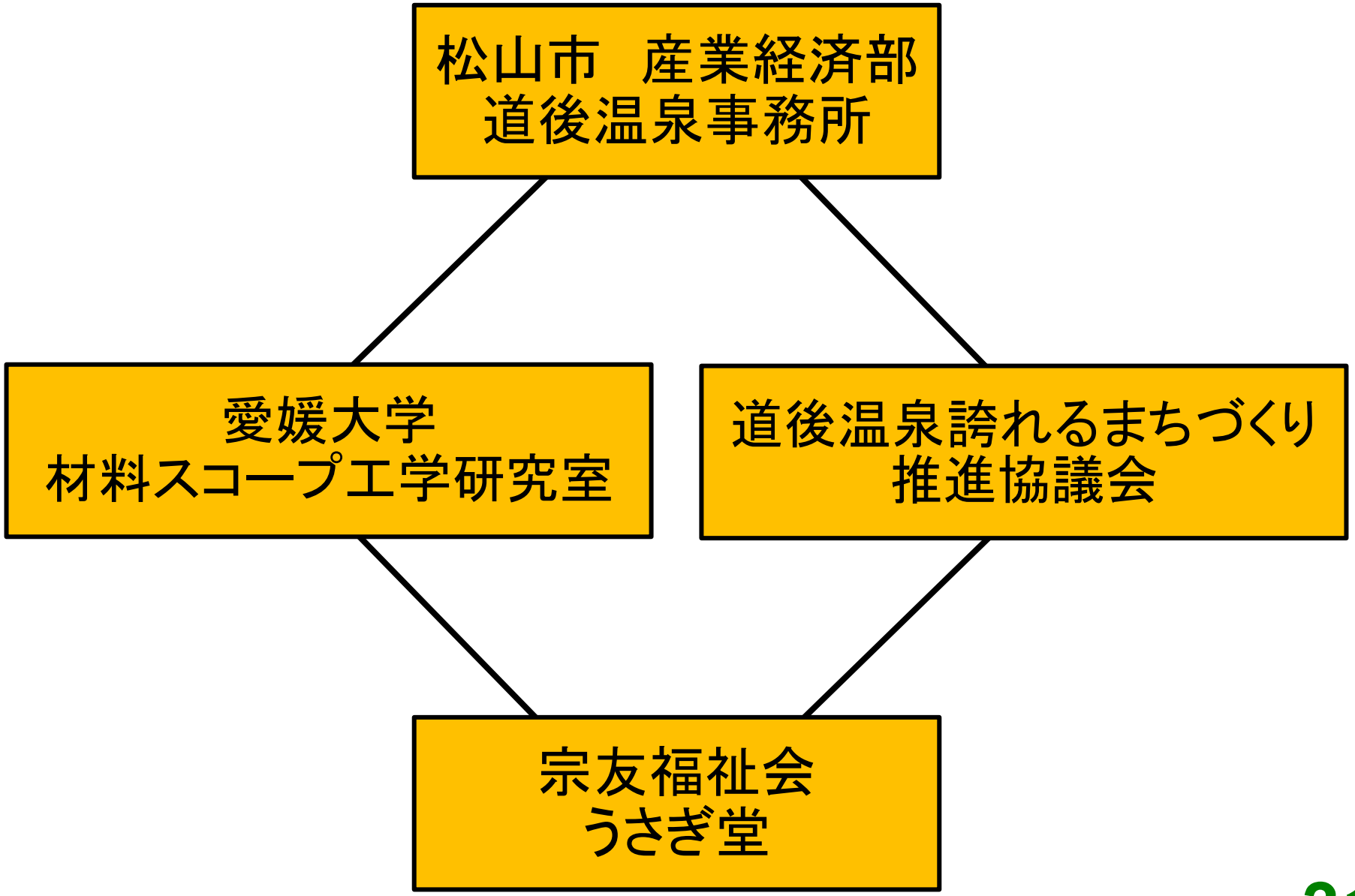
ゴールドルビーガラス (GRG)開発に成功
→GRGを用いた特徴的な道後温泉関連土産品
(キーホルダーなど)を開発する。



道後温泉本館 | 外湯紹介 | 【公式サイト】道後温泉 (dogo.jp)/振鷺閣

- 酸化アンチモンの金イオン還元作用に注目
- 赤色ガラス(金赤、銅赤、セレン赤)の中でGRGは大気中溶融可・環境調和性に優れる。
- 毎朝、道後温泉界隈を散歩する中で着想

GRG靴箱キーホルダーPJメンバー



道後温泉本館靴箱（改装前）



道後温泉本館全館営業再開⇒一時の靴箱キーホルダー463個 (2024.7.11~2026.3.31)













Gold Ruby Glass Pen





ご清聴頂きありがとうございました。