

再生研磨材の活用方法について

株式会社オプトネクス

酸化セリウム系ガラス研磨材のリサイクルに関する研究

再生研磨材の活用方法について

株式会社オプトネクス 坪井 忠・宗像優博・蒲生金太郎
ハイテクプラザいわき技術支援センター 機械・材料科 加藤和裕

酸化セリウム系ガラス研磨材のリサイクルにおいて、再生研磨材の評価基準を得るため、新品研磨材を用いて研磨性能の劣化挙動を調べた。また、一度使用した研磨液から沈降法により、回収した再生研磨材の研磨性能を調査した。その結果新品研磨材に比べ初動研磨能力などに劣る面はみられるが、必要な減耗量を安定して維持していた。レンズ外観のキズは、実用範囲内の発生頻度であり再利用の可能性を確認する事ができた。当社製品による実用実証試験においても、凹面側研磨のみではあるが、外観のキズは無かった。本研究から新品研磨材と再生研磨材を混合して使用する事で、再生研磨材の再利用（Reuse）と使用量を削減（Reduce）できる可能性を実証出来た。

key words: ガラス研磨、酸化セリウム、研磨材、リサイクル

1. 緒言

当社は酸化セリウム系研磨材で眼鏡レンズや光学機器用レンズ等の研磨を行っている。酸化セリウム系研磨材を図1、製品例を図2に示す。



図1 酸化セリウム系研磨材



図2 製品例

当社で使用している酸化セリウム系研磨材の原料である希土類資源は、埋蔵量は大きいものの世界的に見て偏在している。特に日本においてはほとんどを中国からの輸入に依存しており、国際情勢や中国の政策により供給や価格が不安定になりやすく、平成20年度には、価格が約22%上昇した。

ガラス研磨において、研磨材は水に懸濁し研磨液として使用される。研磨液は図3のように研磨液タンクと研磨機間を循環させながら一定期間繰り返し使用し、研磨性能が劣化すると交換される。廃研磨液は、凝集剤を添加し、沈殿・脱水工程を経て廃棄されるが、廃棄物の含水率が58%と高く、廃棄コストが高くなることも問題点のひとつである。

従って、資源の有効利用、産業廃棄物の減量の観点から廃研磨材の有効利用の検討は重要と考えられる。



図3 研磨における研磨スラリーの流れ

ハイテクプラザでは以前、ガラス成分や凝集剤成分の混入した研磨廃棄物を水酸化ナトリウム水溶液で処理、不純物を除去して再びガラス研磨ができる再生研磨材を回収するプロセスを提案した¹⁾。しかしこの方法では高濃度のアルカリを取り扱うため大規模な設備が必要となる欠点があった。

そこで本プロジェクトでは研磨事業者が自社で排出する廃研磨材から再生研磨材を回収できるよう酸やアルカリを使用しないシステムの構築を目標とした。

当社では再生研磨材の評価と利用方法の検討を担当した。再生研磨材を評価するには、基準として新品研磨材の研磨能力を知る必要がある。そこで19年度は、まず新品研磨材の研磨性能の劣化挙動を評価した。20年度は再生研磨材の研磨性能を評価した。再生研磨材は当社および新協工業（株）で発生した廃研磨スラリをハイテクプラザいわき技術支援センターで処理、回収したものを使用した。研究最終年度である21年度は、引き続き再生研磨材の研磨能力評価と当社製品による実用試験を行い、再生研磨材の再利用と使用量の削減の可能性を検証した。

2. 実験方法

2.1. 研磨加工

加工機は低速研磨機（館野4軸機）と高速研磨機（ICM）をテスト専用機として使用した。それぞれの外観を図4、5に示す。



図4 低速研磨機 館野4軸機



図5 高速研磨機 ICM

被研磨物には、図6の形状のメガネレンズ（屈折率1.60、サイズφ70mm、中心厚1.8mm、R1=149/R2=87、コーニング社製硝種1.6/41 BLANCTC）を選択した。これは当社で最も一般的に加工している形状である。

硝材を荒摺り工程でレンズ形状に成形（図7）、砂掛け工程で表面を一定の粗さに調整（図8）、研磨試験試料を2000枚作成（図9）し、酸化セリウム系研磨材による研磨試験に供した。

研磨液は、三井金属鉱業製研磨材ミレークE30-5（以下、新品研磨材）または再生研磨材をそれぞれ10倍量の水に懸濁して使用した。

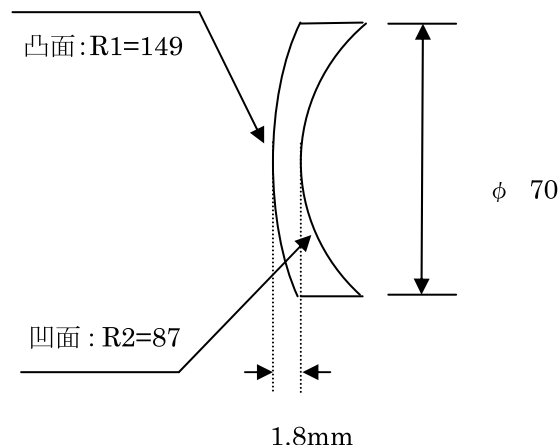


図6 被研磨物の形状



図7 荒摺り工程と荒摺り加工機



図8 砂掛け工程と砂掛け加工機



図 9 研磨試験試料 2000 枚



図 10 研磨の様子

研磨工具にウレタン製研磨布を、工具にレンズを 1 枚貼り、研磨機に取り付け、研磨液をかけながら両者を摺り合わせて研磨した（図 10）。研磨は、凸面、凹面をそれぞれ片面ずつ行った。

研磨試験は高速研磨機と低速研磨機を使用した。高速研磨機では、一面当たり研磨時間（以下、サイクルタイム）が 90 秒および 70 秒の 2 水準で試験を実施した。低速研磨機ではサイクルタイムを 5 分とした。再生研磨材の研磨性能評価は高速研磨機で行い、サイクルタイムは 70 秒とした。

研磨液は研磨工程中で製品や作業者などへ付着して、次第に減少する。研磨液量が一定量以下となると、スラリータンクと研磨装置間の循環に支障をきたすので、日常作業では減少した研磨液を適宜補充して作業を継続する。しかし研磨材の研磨液の減少分を試験途中で補給すると、研磨材劣化状況を正確に把握できなくなるおそれがあるので、試験では研磨液を補充せず、研磨液が減少した場合は容量の小さいスラリータンクを使用して試験を継続した。

レンズの片面の研磨が終了する毎に、レンズ中央付近の肉厚をダイヤルゲージ（図 11）で測定し、研磨

前後でのレンズ肉厚の変化を求めた。研磨液温度変動や測定誤差などを考慮し、1 ロット 10 枚ごとに測定した肉厚変化の平均をとり、これを減耗量とした。



図 11 ダイヤルゲージ（ミットヨ ID-C112C）

2.2. 研磨液の分析

所定枚数の研磨が終了後、研磨液を採取して組成を分析した。研磨液の分析はハイテクプラザいわき技術支援センターで実施した。採取した研磨液を乾燥し、波長分散型蛍光エックス線分析装置で組成を簡易定量分析した。

3. 結果および考察

3.1. 新品研磨材の研磨性能劣化挙動

使用した研磨材組成を波長分散型蛍光エックス線分析装置で簡易定量分析し、1%以上の分析値を示した成分を表 1 に示す。ふっ素、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウムを含むガラス研磨材としては一般的な組成であった。

表 1 新品研磨材の化学組成

成分	組成（w t %）
F	13.6
La ₂ O ₃	28.0
CeO ₂	51.5
Pr ₆ O ₁₁	3.2
Nd ₂ O ₃	2.4

この研磨材を用い、高速研磨機で研磨試験を行った。研磨性能劣化を促進するため、サイクルタイムを通常の作業条件より長い 90 秒に設定した。レンズ 500 枚/1000 面まで研磨したときの減耗量の変動を図 12 に示す。減耗量は研磨開始から 200 枚くらいまではほぼ一定で、その後低下した。

次により実際の作業と近い条件での評価をおこなうため、高速研磨機でサイクルタイム 70 秒、1000 面の研磨を実施した。図 13 が示すようにサイクルタ

イム 90 秒の場合と同様に 200 枚前後から減耗量が低下した。

低速研磨機の研磨テストは 500 枚予定中 338 枚研磨した。図 14 に示したように 210 枚前後から若干の減耗量の低下は見られるが、その後は安定している。

以上のように新品研磨材の研磨能力劣化挙動を 3 条件下で評価した。今後これと比較することで再生研磨材の研磨能力の評価をする。また研磨条件により減耗量は異なるが、いずれの場合でも 200 枚程度を研磨すると研磨性能の低下が始まるという結果となったが、

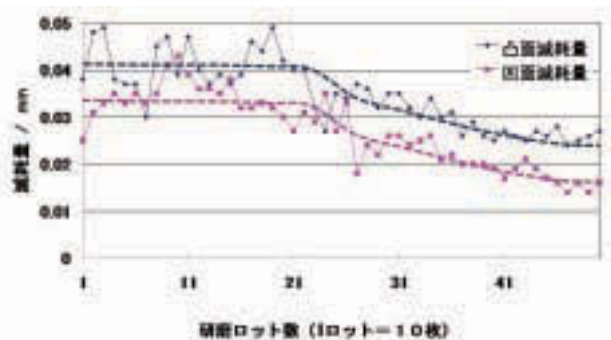


図 12 高速研磨機による新品研磨材の研磨性能劣化評価試験(1)

サイクルタイム 90 秒

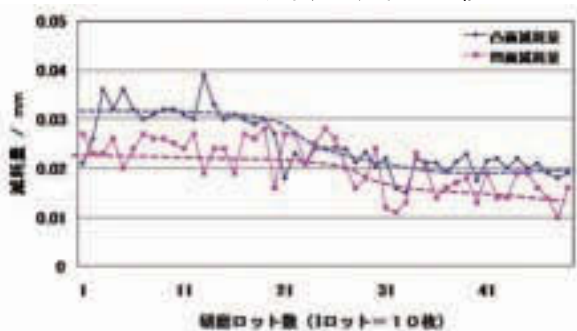


図 13 高速研磨機による新品研磨材の研磨性能劣化評価試験(2)

サイクルタイム 70 秒

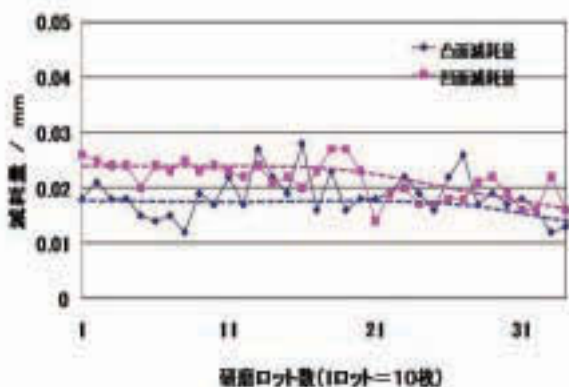


図 14 低速研磨機による新品研磨材の研磨性能劣化評価試験

サイクルタイム 300 秒

現段階ではこの原因は解明できていない。

3.2. 研磨液の分析

高速研磨機／サイクルタイム 90 秒での研磨試験で、研磨液の組成変化を追跡するため、研磨枚数 360 枚と 500 枚の時点で研磨液を採取、乾燥し波長分散型蛍光エックス線分析装置で分析した。結果を表 2 に示す。360 枚研磨後研磨液と 500 枚研磨後研磨液とでは、ほぼ同じ化学組成を示した。研磨枚数が増えても、研磨液中の SiO_2 割合が増加しないことから、研磨されたガラスの一部はスラリーと共に循環しない形態となっていると思われる。研磨されたガラスの形態を解明することは、研磨材リサイクルを理論的に考察する際重要であり、今後の課題である。

今回、新品研磨材の研磨性能を評価するために試験をし、今後解明が必要であると思われる現象がいくつか確認された。これらの現象を今後解明し、知見を積み重ねて行くことで研磨が効率化されていくものと思われる。

表 2 研磨による研磨液組成の変化

試料	組成 / wt%							
	F	Na_2O	SiO_2	TiO_2	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3
360枚 研磨後	13.0	1.0	3.8	1.5	26.3	47.3	3.0	2.1
500枚 研磨後	13.6	—	3.8	1.5	28.0	45.5	2.9	1.8

3.3. 再生研磨材の研磨性能試験

まず新協工業（株）で発生した廃研磨スラリーをハイテクプラザいわき技術支援センターで処理、回収した再生研磨材の研磨性能を評価した。波長分散型蛍光エックス線分析装置による再生研磨材の簡易定量分析結果を表 3 に示す。Si、S のガラス由来と思われる不純物が存在するが、希土類成分の相互割合は表 1 に示した新品研磨材の成分とほぼ同等であった。

表 3 再生研磨材の化学組成

成分	組成 / wt%
F	11.6
SiO_2	1.9
SO_3	1.3
La_2O_3	28.3
CeO_2	50.8
Pr_6O_{11}	3.9
Nd_2O_3	2.9

研磨性能評価は高速研磨機を用い、サイクルタイム 70 秒で行った。結果を図 15 に示す。提供された再生研磨材の品種が当社で使用しているものと異なって

いる可能性もあり、直接的な比較はできないが、初期研磨能力は新品研磨材より劣っているように思われる。しかし、当社で必要研磨能力と規定している 0.015～0.020mm の減耗量を保持していることが確認された。また再生研磨材を使用するうえで、異物等混入によるキズの発生が懸念されたが、キズも認められなかった。

以上の検討から、廃研磨スラリーから回収した再生研磨材が再度研磨に使用できる可能性が確認された。

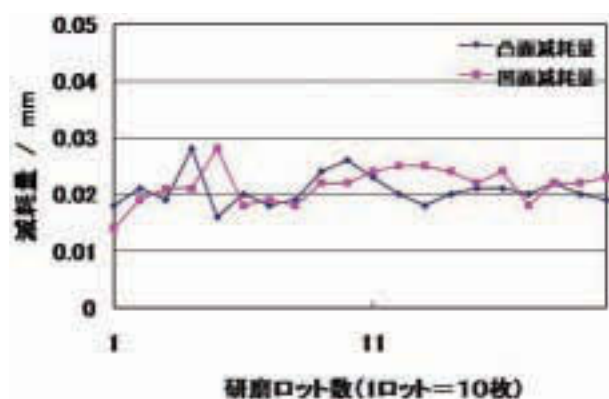


図 15 高速研磨機による再生研磨材の
研磨性能劣化評価試験(1)
サイクルタイム 70 秒

3. 4. 再生研磨材の実用性の検証

前節までの検討を受け、さらに自社で排出された廃研磨スラリーから回収した再生研磨材を使用して、より実際の生産に近い条件での研磨と評価を行った。

自社で排出された廃研磨スラリーをハイテクプラザいわき技術支センターで沈降法により処理回収した再生研磨材の研磨性能を評価した。合わせて実用を想定した外観検査を実施した。

加工機は高速研磨機 (ICM) を使用した。研磨試験試料は 500 枚で、サイクルタイムは 70 秒とした。ハイテクプラザより提供された研磨液は図 16 のように泥状であり、通常の粉末状研磨材と異なり、懸濁液を調製するのに、温水を使用するなどの工夫が必要であった。



図 16 提供された再生研磨材

レンズ 500 枚を研磨した時の減耗量の変動を図 17 に示す。初期研磨性能は新品研磨材より劣る事が解る。研磨枚数が 200 枚を超えると新品研磨材の研磨性能は低下するが、再生研磨材ではほとんど低下が見られなかった。研磨枚数 200 枚以降では新品研磨材と再生研磨材ではほとんど差がなくなり、当社で規定している必要研磨能力 0.015～0.020mm 以上の減耗量を示していた。

今回は外観検査を通常の品質管理工程と同等の方法で行ったところ、キズの発生が認められた。キズの発生状況を図 18 に示す。キズ発生に偏りが無く、研磨枚数とキズ発生数に相関がないように思われ、再生研磨材自体にキズ発生要因があったと考えられる。

研磨した 500 枚中 61 枚にキズが見られ発生割合

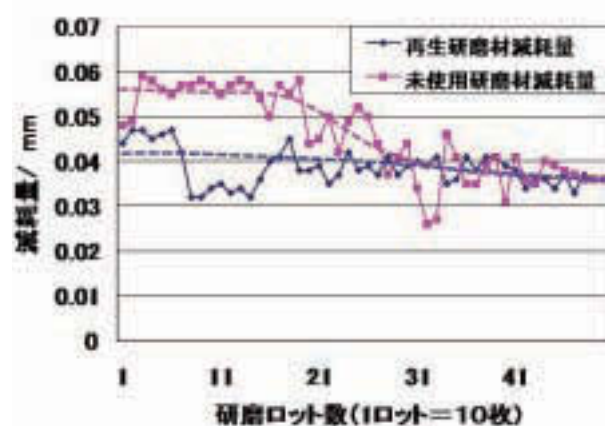


図 17 高速研磨機による再生研磨材の
研磨性能劣化評価試験(2)
サイクルタイム 70 秒

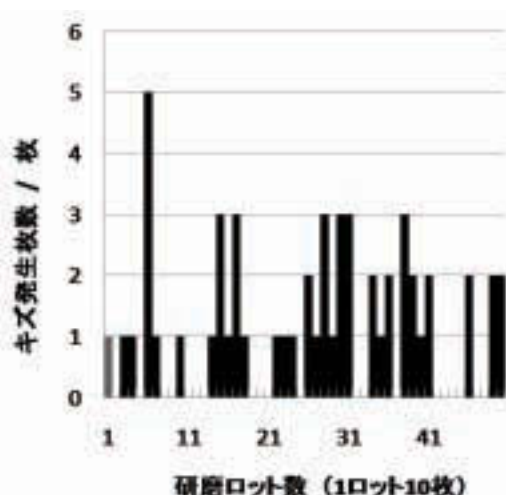


図 18 高速研磨機使用再生研磨材での研磨時の
キズ発生状況
サイクルタイム 70 秒

は12.2%であった。硝材の特性から考えると、新品研磨材での平均キズ発生率は10%程度であるので、再生研磨材では、発生率がやや高目という結果となった。

キズを光学顕微鏡（図19）やデジタルマイクロスコープで観察し、キズを分類し、発生原因を推定した。キズは直線または円弧を描く線状のもの、面状に広がっているもの、不定形のものに分類できた。線状のものは研磨材中の異物等による研磨キズ（図20）、面状のものは砂掛工程のキズが取りきれずに残ったペレットキズ、その他のものは化学作用によって表面が変化したと思われる化学的キズとおもわれる。図21にそれぞれのキズの割合を示す。直線的な研磨キズの割合が最も多い。研磨キズは48枚で全研磨枚数のうち9.6%であった。新品研磨材での研磨キズ発生率は約10%であるので、研磨キズに限れば新品研磨材と同等の発生率であった。ペレットキズや化学的キズが残るのは研磨性能が低下しているためであり、研磨キズが発生するのは再生研磨材に異物や研磨材の凝集物が含まれていたためと考えられた。但しペレットキズについては、前工程でキズが深く入りすぎたという偶発的要素も考えられる。



図19 ミットヨ製光学顕微鏡

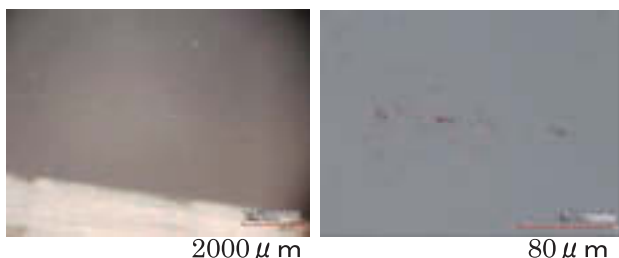


図20 研磨キズ

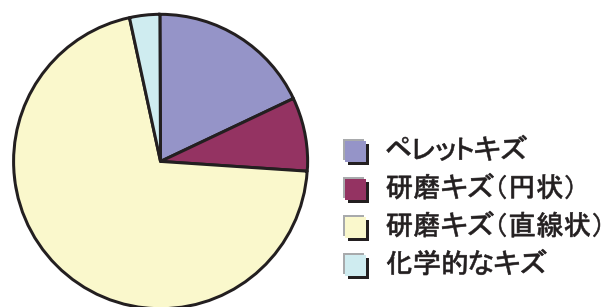


図21 キズの内容分析結果

3.5. キズ発生への対策

3.3.節の結果を検討し、以下の対策を講じ、再度再生研磨材での研磨試験を行った。

①研磨速度の向上

再生研磨材単独で使用するのではなく、等量の新品研磨材と混合して使用することで、研磨速度の向上を図った。

またこれまでハイテクプラザより提供されていた再生研磨材は泥状で水分を含んでいたため、スラリー濃度を調整するのが困難であった。スラリー濃度は研磨速度に影響するため適切な管理が必要である。そこで打ち合わせのうえ、ある程度乾燥した再生研磨材を提供してもらい、使用した（図22）。



図22 粉末状再生研磨材

②異物・凝集物の除去

研磨キズの発生は新品研磨材と同等との結果であったが、安全のため再生研磨材をタンクへ投入方法する際、図23のろ過器を使用した。また研磨液が研磨機よりスラリータンクへ戻るスラリー排出樋にもろ過器を取り付けた（図24）。

加工機は高速研磨機（ICM）を使用し、研磨試験試料は200枚、サイクルタイムは70秒で研磨した。

外観検査は、日常的に製品検査を行っている当社検

査員が担当し、当社眼鏡検査基準に基づいて実施した。

その結果、レンズ200枚を研磨し、研磨キズの発生はなく、不適合品が出なかった。従って、再生研磨材を新品研磨材と混合することで、実工程に使用できることを実証することができた。



図 23 研磨液ろ過器



図 24 スラリー排出樋への研磨液ろ過器の取り付け

リサイクルした研磨材（再生研磨材）の研磨特性と劣化挙動を調べた。試験の範囲では新品研磨材より研磨能力はやや劣るものの、減耗量0.015～0.020mmを安定して維持しており、レンズ外観検査でキズは無いことから再利用の可能性を認識することが出来た。

3年目は、自社で排出した廃研磨材をリサイクルした研磨材（再生研磨材）の研磨特性と劣化挙動を調べた。その結果2年目と同様、再生研磨材は新品研磨材より研磨性能は劣るもの使用可能な範囲であった。また通常工程での品質管理レベルで外観検査を行うと、500枚中61枚にキズが見られた。これは新品研磨材と比べて、わずかに多い程度であった。

量産工程に再生研磨材を使用することを想定して、研磨液調整方法や投入方法に対策を講じた。その結果、200枚を研磨し、研磨キズの発生は見られなかった。今回行った対策の有効性は、再現試験等さらにデータを積み上げて検証する必要があるが、この一連の研究結果から、再生研磨材と新品研磨材を1：1の割合で混合するなどの工夫を施すことによって、実用レベルの研磨ができることを示すことができた。

以上、3年間の研究を通じて、本プロジェクトの目標に掲げた廃研磨材からの再生研磨材回収・再利用が可能であり、研磨材使用量や廃棄物発生量の削減を達成できることを実証できた。

参考文献

- 1) 特許第3139189号「研磨材の回収方法」

4. 結言

酸化セリウム系ガラス研磨材のリサイクル技術開発において、再生研磨材の性能評価とその使用方法の検討を担当し、研究を行った。

1年目は、再生研磨材の評価基準を得るため、新品研磨材を用い、研磨性能の劣化挙動を調べた。その結果、高速研磨機／サイクルタイム90秒、高速研磨機／サイクルタイム70秒、低速研磨機／サイクルタイム5分の条件でそれぞれレンズの減耗量が減少する等の変化が見られ、研磨能力の劣化を確認できた。

2年目は、新協工業（株）で排出された廃研磨材を

固形廃棄物削減効果と
種々の微粒子分離手法について

福島大学 共生システム理工学類

酸化セリウム系ガラス研磨材のリサイクルに関する研究

固形廃棄物削減効果と種々の微粒子分離手法について

福島大学 共生システム理工学類 佐藤理夫・高瀬つぎ子・穴澤由香
伊藤光輝・工藤由貴・高橋 亮・横山義仁
ハイテクプラザいわき技術支援センター 機械・材料科 加藤和裕

研磨事業所より排出されている固形廃棄物の組成を分析し、酸化セリウム系研磨材の回収による廃棄物減量の程度を推定した。使用済研磨材スラリーの自然沈降特性を実測し、研磨材粒子の回収可能性を推定した。巨大な異物となって混入しているガラス片以外のガラス由来の成分は、ほとんど沈降しないことを解明した。塩を添加しての微粒子析出、電気泳動、凍結することによる固形物の分離、などの分離手法を試行した。凍結による分離により比較的強固な二次粒子が形成され、固液分離が容易となることを発見した。

Keywords: 研磨材組成、研磨機構、顕微鏡観察、沈降特性、凍結分離

1. はじめに

レンズやプリズム等、高い透明性と精度を要求される精密な光学ガラス製品の研磨には、酸化セリウム系のガラス研磨材が用いられている。この研磨材は希土類を多く含む鉱物を焼成して製造されている。原料となる鉱物の主要な産出国は中国であり、研磨材需要の増加のみならず中国の資源戦略により価格が急に上昇している。

精密ガラス研磨工程では、研磨材は研磨材粉を水で分散させたスラリーとして使用される。使用後のスラリーは劣化した研磨材とガラス成分とを含んだ状態で排出される。研磨事業所では、この廃スラリーを含む排水に凝集剤などを加えて沈殿させ、脱水した後に、無機廃棄物として処理（一部は資源化）している。凝集・沈殿・脱水の工程に費用がかかるばかりでなく、廃棄物の処理委託コストも年々上昇している。

酸化セリウム系研磨材のリサイクル技術を確立し、再使用を促進することは、希少資源の消費量の削減と産業廃棄物の減量の両面で大きな意義を持っている。

2. 酸化セリウム系ガラス研磨材について

研磨事業所で主に使用している研磨材の MSDS より、主な成分を抜き出して表 1 に示す。希土類の含有量に大きく幅を持たせて表記してあることから、銘柄やロットにより組成は異なるものと思われる。ネオジムの含有量が少ない場合が表記されているのは、磁石などでの需要が高いために、原料から研磨材を製造する段階でネオジムを抽出する場合があるためと思われる。

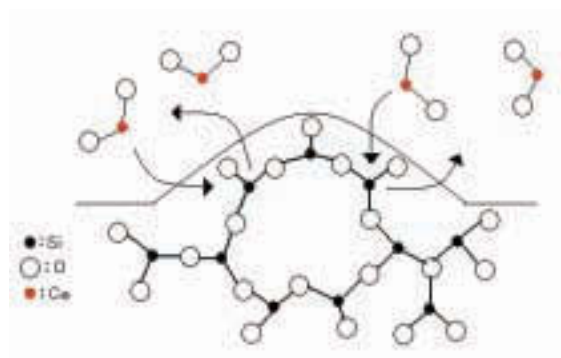
表 1 酸化セリウム系研磨材の組成 (MSDS より)

製品名		ショウロックス	ミレーク
製造会社名		昭和電工	三井金属鉱業
酸化セリウム	CeO ₂	≥45 %	50~70 %
酸化ランタン	La ₂ O ₃	≥20 %	25~40 %
酸化プラセオジム	Pr ₆ O ₁₁	非公開	2~8 %
酸化ネオジム	Nd ₂ O ₃	非公開	0.1~15 %
フッ化セリウム	CeF ₃	非公開	—
フッ化ランタン	LaF ₃	非公開	
フッ素	F	—	1~15 %

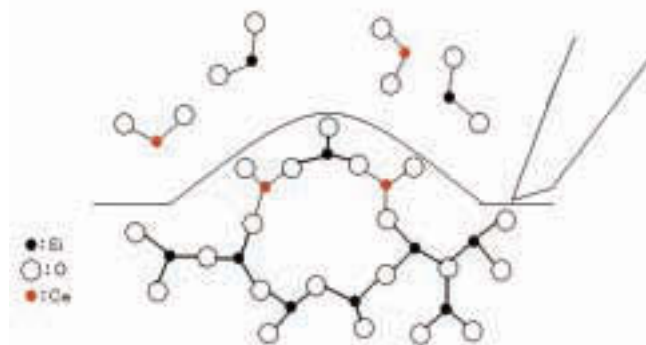
蛍光 X 線分析 (XRF) により、2 銘柄の希土類元素組成を測定したが、2 銘柄ともに酸化セリウム 64%、酸化ランタン 30%、酸化プラセオジム 1%、その他の元素 1%以下、であった。この分析方法では、フッ素は測定できない。

酸化セリウム系研磨材による研磨は、単なる機械的な研磨ではなく、化学的な効果により表面の微細な凹凸やキズを除去している。化学反応を伴った研磨であるので、メカノケミカルポリッシングと呼ばれている。その研磨機構を図 1 に示す。

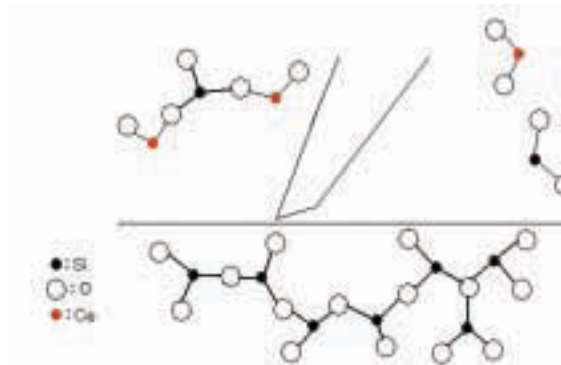
- 1) ガラス表面に酸化セリウム系研磨材の成分の Ce が吸着し、表面付近の Si-O 結合の一部を置換する。
- 2) Ce-O 結合は Si-O 結合よりもはるかに弱いため、Ce-O 部分の結合が乖離・溶解して、付近のガラスがはがれやすくなる。
- 3) 研磨材粒子の衝突や研磨パッド繊維などとの摩擦により、凸部のガラスごと表面から剥ぎ取られる。



(1) Ce が Si-O 結合を置換していく



(2) Ce-O 結合が溶解し表面が脆くなる



(3) 研磨パッドの繊維などにより凸部が剥離

図1 酸化セリウム系研磨材によるガラス研磨のイメージ

キズのような表面積の大きいところや、ひずみがある部分でセリウムとシリコンの置換反応が生じやすい。そのため、酸化セリウム系研磨材でガラス表面を処理すると、キズやひずみが優先的に除去され、透明なガラス表面が得られるものと考えられている。

研磨材スラリー中の固形分を、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。未使用の研磨材は光学顕微鏡で観察が可能な $1\sim 10\mu\text{m}$ の粒子からなるが、使用後のスラリー中の粒子は光学顕微鏡では識別できなかった。電子顕微鏡写真を図2に示す。使用前の研磨材は、 $0.2\mu\text{m}$ 程度の細かい粒子 (一次粒子) が集合して、二次粒子を形成している。この二次粒子が光学顕微鏡で観察されたものである。一方使用後のスラリー中には二次粒子はほとんど存在していない。

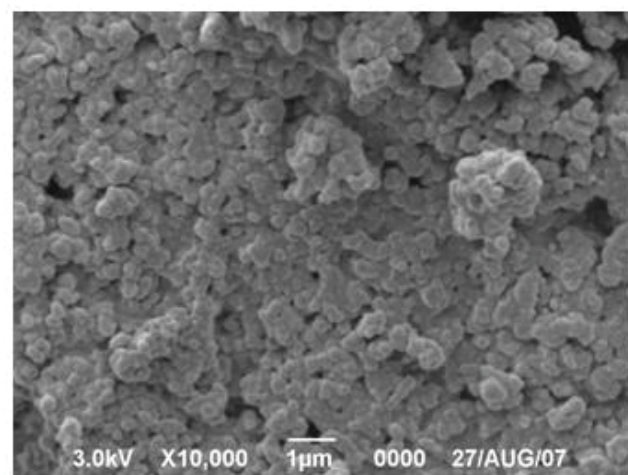
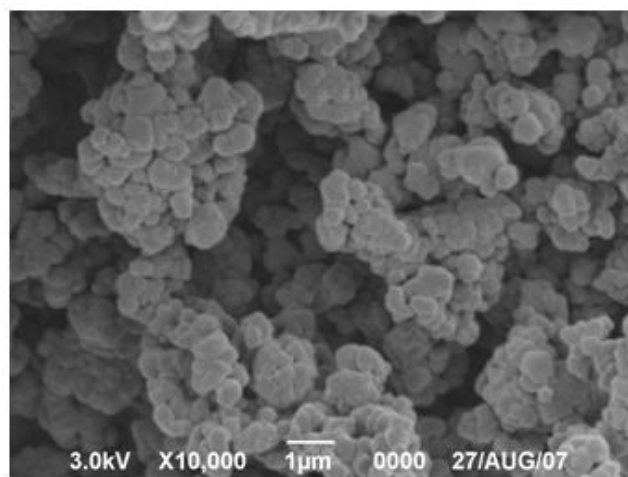


図2 使用前 (上)、使用後 (下) の研磨材スラリーの固形分の電子顕微鏡写真

一次粒子の形状は球に近い角柱で、明瞭なファセット面を持っていた。この粒子の結晶性は高いと思われる。使用後のスラリーはオプトネクスで実際にレンズの研磨に用いたものであるが、使用前後で一次粒子の形状や大きさの差は見られない。未使用の研磨材を水で分散させ、ガラス棒や実験用攪拌機などで潰すように混ぜたところ、二次粒子は比較的容易に消失した。実際の研磨工程ではスラリーは循環利用されており、スラリーポンプのような機械的な力が加わる攪拌部分もある。研磨材の二次粒子は、研磨開始後の早い時期に消失するものと考えられる。このことより、二次粒子の存在は、研磨力に大きな影響を与えないものと思われる。研磨の機構がメカノケミカルであることも併せて考えると、研磨材の一次粒子が研磨には重要であると結論付けられる。一次粒子を損なうことなく回収することができれば、研磨材として再使用できる可能性があるものと考えられる。

図3に示すような $10\mu\text{m}$ を超えるような異物が、使用後のスラリー中に観察されている。成分分析の結果、これらの異物はガラス由来であることが判った。研磨



図3 使用後スラリー中の異物の光学顕微鏡像
成分分析の結果、ガラス片と推定されている

するガラスよりも高い硬度のガラス片が混入すると、研磨しているガラスの表面に傷をつける恐れがある。再使用する際には、このような異物を除去することが必要である。

3. 研磨事業所からの固形廃棄物量削減効果

3.1. 研磨材成分の回収

研磨装置に投入された研磨材の行き先の概略を図4に示す。

- ① 研磨材は水に分散したスラリーとして研磨装置内で循環使用される。研磨装置内で使われたスラリーの大半は、スラリータンクへと戻ってくる。この分の回収は容易である。
- ② 装置の内壁や溝に固着する研磨材がある。この分は装置のメンテナンス時などに回収可能と考えられるが、乾燥や長期の堆積によって硬くなっている場合が多いため、研磨材として再使用する際には分散させるなどの操作が必要となる。
- ③ 研磨したレンズに付着して研磨装置外に運ばれるものがある。この分は洗浄槽中の水に分散する。回収は不可能ではないが、多量の水で希釈されている。
- ④ 装置の開口部から飛散し、床や装置の外部に付着するものがある。これには、作業場内のほこりや、

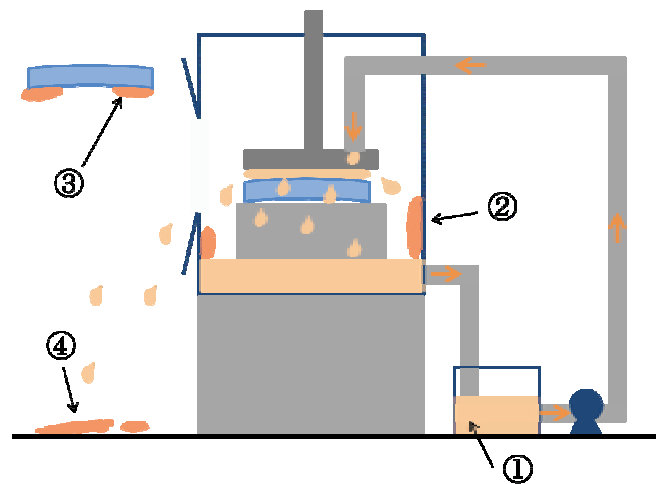


図4 研磨装置内および周辺の研磨材

作業員の靴についた他工程からの異物が混入する。異物の中にはガラスより硬いものがあるため、回収しての再使用は不可能と考えられる。

3.2. 固形廃棄物の性状

オプトネクサス滝根工場で排出されている固形廃棄物を頂き、水分量や元素組成分析を行った。滝根工場では、工場の床面に排水溝が設けてあり、研磨装置から出る使用済スラリーや、水での洗浄工程で発生した排水が流れ込んでいる。他の工程からの排水も、同じ溝に流されている。この排水が排水処理施設に集められ、塩化鉄および高分子凝集剤による沈殿処理が行われている。沈殿した汚泥はフィルタープレスにより脱水した後、コンプレッサーの排熱による乾燥を行っている。乾燥後の固形物は図5に示すような茶色の固まりである。

これらの固形物の含有水分量を推定するために、120℃の熱風乾燥機の中で2日間放置し、重量の減少を測定した。茶色の固形物の重量減少量は5.4～5.7%とわずかであり、色や性状の変化も見られなかった。コンプレッサー排熱による乾燥の効果が、極めて高いものと考えられる。コンプレッサー排熱の活用はエネルギーコストがゼロであり、優れたアイデアである。

乾燥後の固形物を粉砕し、蛍光X線分析(XRF)により含有する元素の組成を測定した。結果を表2に示す。検出された元素は、試料中ではすべて酸化物で存在していると仮定し、質量基準で成分量を比較した。この分析では、炭素・酸素といった軽い元素の分析は不可能であるため、高分子凝集剤の成分は検出されていない。鉄とカルシウムは凝集剤として添加したものである。セリウム・ランタン・プラセオジウムといった希土類元素は研磨材に由来し、シリコン・アルミニウムは研磨したガラスに由来している。



図5 研磨事業所排水処理設備から排出される固形廃棄物

表2 固形廃棄物の組成（XRF、酸化物換算）

成分		X線強度 (Kcps)	分析結果 (mass%)
Fe ₂ O ₃	鉄	9.4495	30.3
CaO ₂	セリウム	1.4134	27.7
La ₂ O ₃	ランタン	0.4958	11.5
SiO ₂	シリコン	0.3137	11.2
CaO	カルシウム	1.7429	8.48
Al ₂ O ₃	アルミニウム	0.1254	3.7
ZrO ₂	ジルコニウム	9.8113	2.45
Pr ₂ O ₃	プラセオジウム	0.0851	1.39
TiO ₂	チタン	0.0539	0.687
ZnO	亜鉛	0.6671	0.678
P ₂ O ₅	リン	0.0343	0.514
K ₂ O	カリウム	0.0755	0.49
Nb ₂ O ₅	ニオブ	1.3942	0.327
Nd ₂ O ₃	ネオジム	0.0215	0.262
Cl	塩素	0.0122	0.119
SO ₂	硫黄	0.0079	0.113
CuO	銅	0.0603	0.0838

3.3. 固形廃棄物削減量の試算

表2に示した成分を、凝集剤・ガラス由来・酸化セリウム系研磨材由来に分け、図6に図示した。研磨材を回収した際に予想される固形廃棄物の量と成分も、併せて図示している。沈殿のために必要な凝集剤の量は、排水中に含まれる固形分の量に比例すると仮定して計算した。研磨材由来の希土類が、排水処理工程で発生する汚泥・固形廃棄物中に占める割合が高いことから、酸化セリウム系研磨材の回収・再使用は、廃棄物発生量の抑制に高い効果を持つ。研磨材の半量を回収することにより、廃棄物量は60%程度までに削減することができる計算結果となっている。

研磨後の酸化セリウム系研磨材の一次粒子は小さく、自然沈降は極めて遅い。そのため沈殿処理では多量の凝集剤を必要としているものと考えられる。研磨工程よりも前の工程で発生するガラスの粒子は比較的大きく、容易に沈殿する。溶存しているもの以外のガラス成分の沈殿には、多くの凝集剤を必要としない。このようなことより、酸化セリウム系研磨材の回収を実施

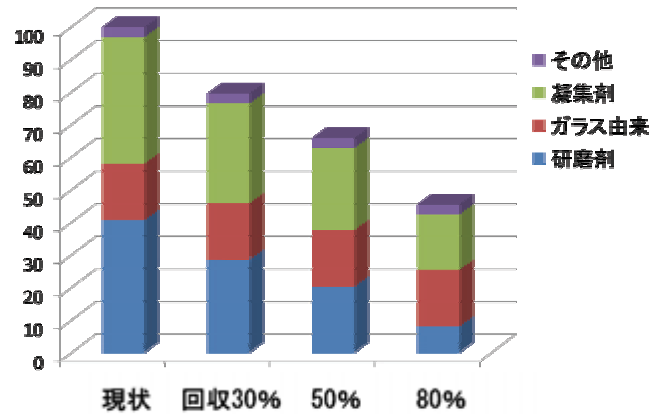


図6 研磨材成分回収による廃棄物量削減効果

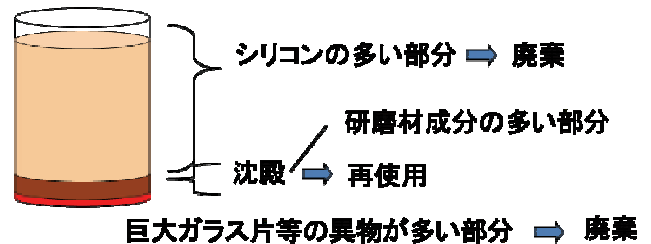


図7 沈降分離による酸化セリウム系研磨材粒子回収

した後は凝集剤の量が本計算の仮定以上に削減できることが期待でき、固形廃棄物の減量効果は計算以上のものとなることが期待できる。

4. 使用済研磨材スラリーの沈降特性

使用済研磨材スラリーを容器に入れて静置すると、下部に研磨材粒子が蓄積していき、上部の色が徐々に薄くなっていく。この沈殿物が研磨力を持つため、自然沈降による研磨材の回収が有望と考えられる。ガラス片などの大きな粒子は沈降速度が大きいいため、初期の沈殿を除くことで除去できる可能性がある。自然沈降による研磨材粒子回収の概略を図7に示す。

自然沈降で回収できる固形分の量と、その成分を測定するために、図8に示すような沈降量測定装置を作成した。これは長さ500mmの亚克力パイプに穴をあけた簡単なもので、多数用意した。同一のスラリーを、同時に何本ものパイプに入れて、静置した。所定の時間が経過した後に、そのうち一本に入っているすべてのスラリーを、上部の採取口から順に1/5ずつ抜いて計量した。固形物は乾燥して計量し、その後粉砕してXRFにて組成分析を行った。実験の様子を図8に併せて示す。最下部にたまる泥状の研磨材も全量が回収できるため、沈降した量の時間変化が定量的に把握できる。

最下部から取り出した沈降物（図8右下）は、粘土状になっており、ベトベトと固く、容易には水に分散しなかった。微細な粒子が沈殿すると固くなりやすいため、この取り扱い方法には工夫が必要である。

XRFの分析結果を、研磨材成分とガラス由来成分とに分けて集計したものの例を図9に示す。一日静置後には多くの研磨材成分が沈降しており、最下層（メモリ-1）に濃縮されていた。その後も徐々に沈殿量は増加した。一方、ガラス成分はほとんど沈降せず、7日後まで装置全域で同じ濃度であった。沈降物を回収し上澄みを廃棄することで、回収した固形分におけるガラス成分の割合を低減できることが判った。

研磨材の濃度や、磨いたガラスの種類や枚数の異なるスラリーを、何種類も比較した。一部のスラリーについては、ガラス成分の一部が最下層に濃縮されていた。このスラリーにはガラスの比較的大きな粒子が混入していたものと考えられる。

すべてのスラリーにおいて、7日間静置後にも上部で少量の研磨材成分が検出された。これは、研磨によって溶解あるいは沈殿しないほど微細化してしまった研磨材成分があるためと考えられる。1日静置後に、上部4/5に存在する研磨材成分は、全体の10%程度以下である。この量の回収は困難であると考えている。

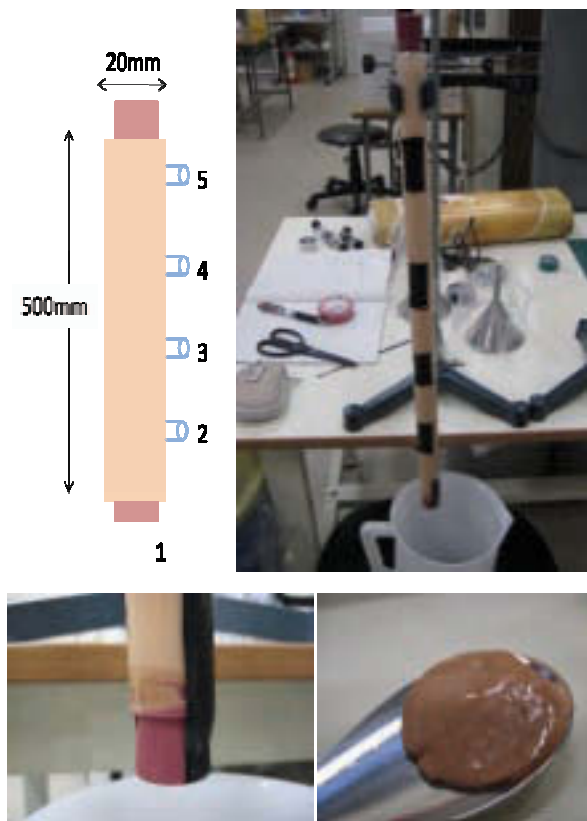


図8 自然沈降特性測定装置
上：装置の概要と実験風景
下：底部に沈殿した研磨材（装置内、取出したもの）

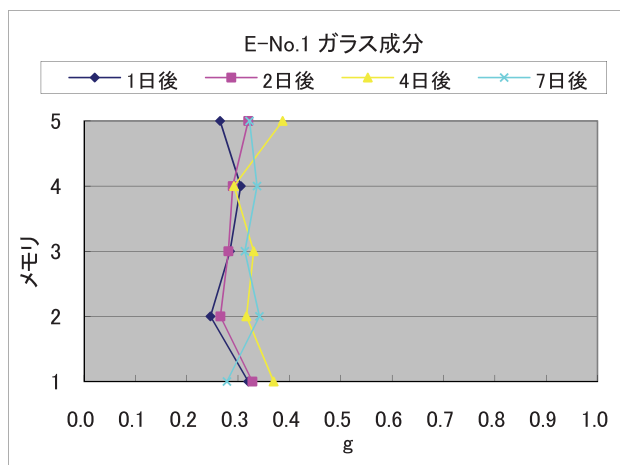
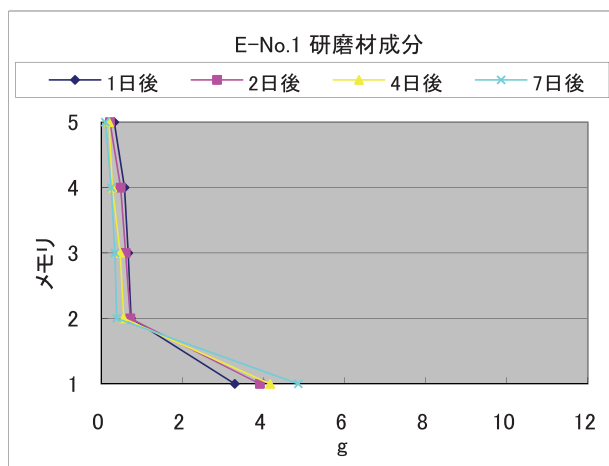


図9 研磨材成分およびガラス成分の沈降特性

5. 他の分離手法の検討

自然沈降が酸化セリウム系研磨材微粒子の回収に有効である結果を得ているが、研磨材粒子が微細なために沈降には時間を要している。また、長時間（一週間）静置しても沈降しない研磨材成分も存在している。研磨材成分の100%近い回収、回収時間の短縮、回収した粒子の扱いの簡便さを目的として、他の分離手法を検討した。検討に当たっては、危険性のある薬品の使用や、高温・高圧といった特殊な環境が必要となる手法は除外した。

5.1. 塩析

コロイド溶液に塩を添加すると、コロイド粒子が凝集して沈殿が生じる現象があり、塩析と呼ばれている。塩の添加により水中のイオン濃度を上昇させ、コロイド粒子間の反発力である表面の電荷を相殺することにより、コロイド粒子を凝集させて沈殿を生じさせる。塩析を利用して研磨材微粒子を回収することを試みた。

回収した微粒子を研磨材として再使用することを考慮し、研磨装置及び人体に無害で中性の塩から候補を選び、安価な塩化ナトリウム（NaCl）で実験をおこな

った。

まず1日程度で沈降する成分を、自然沈降により分離回収し、上部の濁った層を取り分けた。そこに塩を添加し、変化を観察した。塩析して沈殿したものを採取し、乾燥させて重量や成分を測定した。濁った層全体の固形分は、吸引ろ過により採取し、同様に重量や成分を測定した。

塩の添加により、濁った層は白濁したゲル状のもの水中に漂う状態になり、微粒子が凝集していることがわかった。この凝集物はゆっくりと沈殿し、底部にたまった。沈殿物を乾燥させたものは、NaClが含まれること以外は、使用済研磨材スラリーの固形分とほぼ同じ組成であった。上部の水層に残った研磨材成分は極僅かであった。

しかしながら、このような塩析が明確に生じる塩化ナトリウムの濃度は、0.3 mol/L 程度以上である。この濃度は、1.8 wt-%に相当し、生理食塩水の2倍、海水の半分強の濃度である。塩析により微粒子の分離は生じたものの、多量の塩を必要とすることが判ったため、実用的ではないと判断して実験を収束させた。

5.2 電気泳動による微粒子分離

微細な粒子は表面の電荷の効果が大きく現れるため、電界による泳動が期待できる。セリウムやシリコンは水和した酸化物となる。これらを主成分とする微粒子は、表面に-OHを持ち、マイナスの電荷を帯びていることが期待される。自然沈降しないような微粒子も、電界によって移動する。微粒子が電極付近で高濃度となれば、凝集することも期待できる。

使用済研磨材スラリーにグラファイト電極を挿入し、定電圧直流電源を用いて電気泳動を行った。3V、5V、10Vを印加した時には、陽極側に凝集物を観測できた。流した電流は、約1cmの電極間距離で10~50mAであった。2Vでは、10分間電圧をかけても凝集物を観察できず、24時間電圧をかけ続けると、電極上に僅かに付着物が得られた。高電圧にするほど、陽極に凝集する物質質量が多くなった。

電圧が大きい時ほど凝集物は綿状に見え、電極から剥がれる割合も多かった。剥がれた凝集物は、容器の下部に蓄積した。電気泳動実験中に電気分解が生じ、両極から気体が発生した。電圧が高くなるほど、発生する気体量は大きい。確認はしていないが、水素と酸素であると思われる。

電気泳動の様子を、図10に示す。写真で示すように、陽極には酸化セリウムが付着し、陰極にはなにも付着していない。

電気泳動により、陽極に凝集する研磨材微粒子を回収できる可能性がある。しかしながら、実験中にグラファイト電極が脆くなったことがあり、条件によっては電極に光沢のあるガラス質のものが析出した。この

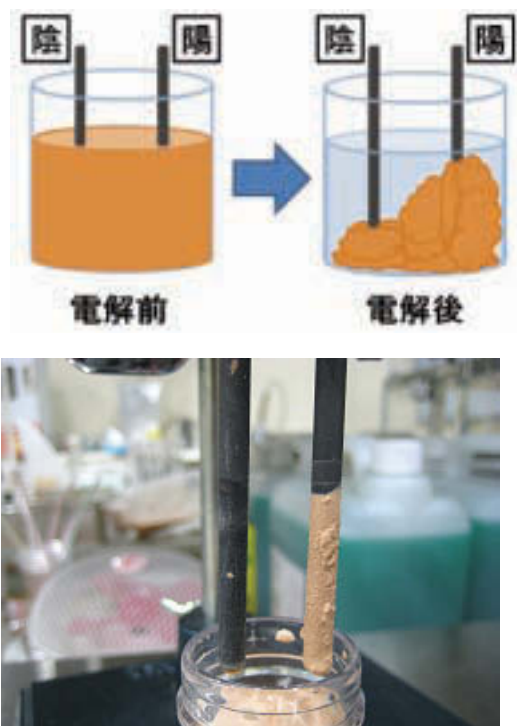


図10 電気泳動実験の概念図および様子

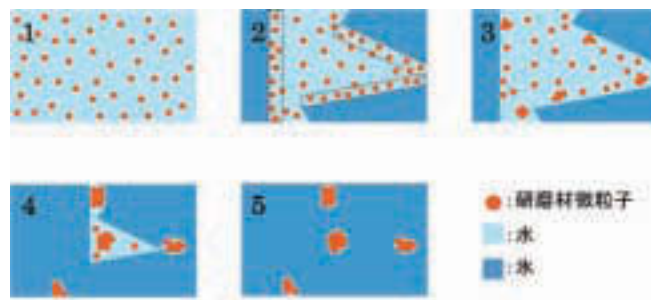


図11 凍結による研磨材微粒子の濃縮の概念図

現象は、研磨材微粒子の分離手法としては好ましくないものである。電気泳動は可能性を探索する段階にあり、更なる研究が必要である。

5.3 凍結による微粒子分離

固形分や溶存物質を含んだ液体を凍結させると、氷の中には固形分があまり入らないことが知られている。この現象を応用して、微粒子を濃縮・回収することを試みた。凍結による濃縮の概念図を図11に示す。以下のような過程で、濃縮が生じると考えられる。

1. 凍結前の研磨材スラリーでは、研磨材微粒子は一樣に分散している。
2. 溶媒である水が、不純物を排除しながら氷となる。形成した氷と、まだ凍っていない研磨材スラリーの界面には、氷から排除された一次粒子が濃く存

在するようになる。

3. 界面に粒子が濃く存在することで、微粒子の凝集がおこりやすくなり、二次粒子が形成され始める。
4. 形成された二次粒子を核として、界面に排除されていた一次粒子の凝集が起こる。
5. 氷が完全に成長（全体が氷結）し、凝集してできた二次粒子が圧縮される。

自然沈降と、凍結・解凍することによる微粒子の分離の違いを図12に示す。凍結・解凍により固形分はすべて沈降し、上澄みは透明になっている。沈降した固形分を光学顕微鏡で観察した結果、フレーク状の二次粒子となっていることが判った。この二次粒子と、上澄みの蒸発残渣の組成を表3に示す。二次粒子の組成は使用済スラリーの固形分の組成とほぼ等しい。ガラス由来の成分も凍結中に水の相から排除され、凝集するものと考えられる。上澄み液中の固形分量は極わずかであり、NaやKといった水溶性の成分がほとんどで、研磨材やガラスの成分は少なかった。

沈降特性の異なる何種かの使用済スラリーを凍結・解凍した。そのなかには自然沈降では7日後にも澄んだ層が得られないスラリーもあったが、いずれのスラリーも凍結・解凍で分離でき、固形分はすべて沈降した。沈降した固形分の様子は、未使用の研磨材の粉を水に溶いて放置した状態と極めて似ていた。解凍後に形成されている二次粒子は、かき混ぜる・採取して水で洗うといった操作を行っても破碎されず、その強度は使用前の研磨材の二次粒子と同程度であると推定されている。適度な強度を持つ二次粒子の形成は、研磨材を扱う上で好ましいものと考えられる。

凍結させた使用研磨材スラリーの断面を図13に示す。研磨材の色の部分と半透明の部分とが縞状になっているのが判る。

表3 凍結解凍分離後の元素組成

(XRF、酸化物換算 wt-%)

成分	使用済スラリー	凍結・解凍分離後	
		二次粒子	上澄み液
CeO ₂	54.34	54.43	4.96
La ₂ O ₃	22.93	23.96	* *
Pr ₆ O ₁₁	2.33	3.05	* *
SiO ₂	12.89	12.19	4.44
ZnO	1.98	1.74	* *
K ₂ O	1.70	1.46	19.34
Na ₂ O	* *	* *	55.82
SO ₃	0.20	0.10	11.43



図12 自然沈降と凍結解凍分離の比較

左：使用済スラリー

中：自然沈降（静置一日後）

右：凍結・解凍後



図13 凍結させたスラリーの断面

上：断面写真 下：光学顕微鏡による拡大図
作業台や顕微鏡を冷却して撮影

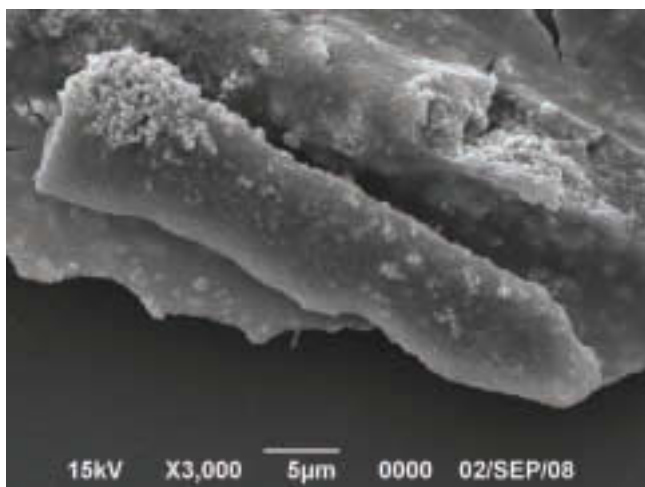
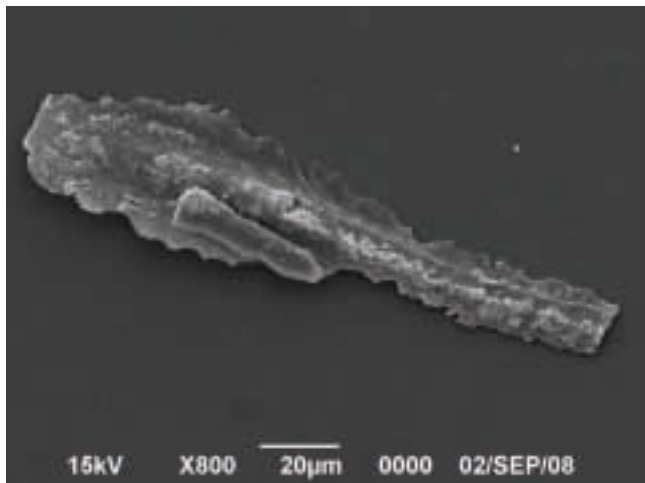


図 14 凍結分離した研磨材 2 次粒子の電子顕微鏡写真

回収した二次粒子の電子顕微鏡像を図 14 に示す。二次粒子は縞状となる氷の層の間に形成されるため、薄片状になっているものが多かった。拡大すると、研磨材の一次粒子と思われる $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の粒子が観察される。二次粒子の最表面に一次粒子が見える領域と、見えない領域とがある。研磨によって生じたガラスの微粒子や溶けていたガラス成分も、研磨材の一次粒子と同様に氷の粒間に濃縮される。これらは研磨材粒子よりも更に小さいため、ガラス成分が多くなった界面では、滑らかな表面となると考えられる。

使用済研磨材スラリーの凝固点は $0.0 \sim -0.15^\circ\text{C}$ であり、凝固点降下はほとんど起こっていない。

使用済スラリーの融点が -0.1°C であり、比熱や凝固熱は水と変わらないと仮定すると、室温 (20°C) から使用済スラリーを凍結させる際には約 $420 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ の熱を取り去る必要がある。

事業所で一日に発生する使用済スラリーが 100 L であるとする、これを凍結するために 43.5 MJ の熱を取り去る必要がある。これを夜間の $8 \sim 12$ 時間で処理するためには、冷却能力が $1 \sim 1.5 \text{ kW}$ ほどの冷却器が必要である。大学の実験室内で使用している循環冷却

装置程度のもので 1 kW の冷凍能力を有しており、あまりスペースを占領するものでもない。凍結による使用済研磨材スラリー中からの微粒子の回収は、小規模事業所でも十分実施可能であると考えている。

回収した固形分を用いての研磨試験は、現時点では実施していない。ガラス成分がそのまま含まれるため、研磨能力には不安がある。凍結解凍による分離は固形分の回収率が高く、透明な上澄みが得られることから、使用済研磨材スラリーの処理技術としての適用も考えられる。排水処理施設での凝集剤使用量を低減できるのみならず、回収した固形分は希土類資源としての活用が期待できる。

6. おわりに

ガラス研磨に使用した酸化セリウム系研磨材スラリーから固形分を回収して再使用することは、資源消費量の削減と廃棄物発生抑制の両面で意義のある取り組みである。今回、事業所から排出されている固形廃棄物を分析し、研磨材粒子の回収による廃棄物削減効果を推定した。また研磨材粒子の回収手法として、自然沈降・電気泳動・凍結解凍分離などを試みた。

自然沈降は簡便であり、ガラス成分は沈降しないために研磨材成分を濃縮できるという利点を持つ。回収したものが研磨能力を持つことも確認されている。一方、研磨材一次粒子は極めて小さいため、沈降速度が遅く、分離に時間を要する。また、沈殿したものは固まりになりやすい。

凍結解凍分離は、凍結にエネルギーを要するが、スラリーによらず迅速に分離できる。適度な強度を持つ二次粒子が形成されるため、分離後の取り扱いが容易となるが、ガラス成分も二次粒子内に取り込まれてしまう。凍結解凍によって分離回収された粒子の研磨能力については、確認を行っていない。

使用済スラリーの性状は、研磨材の銘柄、スラリー濃度、研磨するガラスの種類・枚数などにより、大きく異なっている。実用化に向けては、いずれの分離手法においても更なるデータの蓄積が必要である。また、実際の事業所に導入するためには、分離時間の短縮・手数の削減・消費エネルギー低減などにつながる工夫を加え、安価で信頼性が高い分離回収システムを設計・構築していく必要がある。

本研究の実施にあたり、株式会社オプトネクス滝根工場より、使用済研磨材スラリーおよび排水処理施設からの廃棄物を提供して頂きました。同社、蒲生金太郎様、宗像優博様、坪井忠様に感謝致します。