

## 論文

## 都市廃棄物を利用した建材用結晶化ガラスの開発

小山秀美<sup>\*1)</sup> 田中 実<sup>\*2)</sup> 大久保一宏<sup>\*2)</sup> 鈴木 蕃<sup>\*2)</sup>

Glass-ceramic as building material using municipal solid wastes

Hidemi KOYAMA, Minoru TANAKA, Kazuhiro OOKUBO and Shigeru SUZUKI

**Abstract** Glass-ceramic as building material made using municipal wastes was investigated. Batches were prepared by mixing a mass ratio of 50~80 glass cullet, 20~50 concrete sludge, 0~30 aluminum oxide, 0~4 iron sulfide, 0~4 sodium sulfate, 0~1 graphite, respectively. Black glass was produced by melting the batch at 1450 for 2 hours in a reducing atmosphere, and flowing on a steel plate. To form nucleation, this glass was reheated at 850 for 1 hour, and reheated at 1100 for 2 hours to form glass-ceramic. Results of the SEM photograph and powder X-ray diffraction pattern of a glass-ceramic showed wollastonite ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) to be the main crystal, other crystals were nepheline ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) and gehelenite ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ). The characteristics of the glass-ceramic were studied and compared with those of the marble. Leaching test results of the glass-ceramic satisfied the Japanese regulatory leaching test (JLT-46).

**Keywords** Glass-ceramic, Glass cullet, Concrete sludge, Wollastonite, Wastes

## 1. はじめに

環境への負荷をできるだけ少なく、資源を有効に利用していく循環型社会の構築が強く求められている。しかし、東京都内からは依然として大量の廃棄物が排出されており、最終処分場の不足が大きな社会問題になっている。新たな最終処分場を作ることが非常に難しいことから、処分場問題を含めた廃棄物問題は大きな行政課題になっている。特に建設廃材は、今後戦後に建てられた古い建物の建て替えを控えていることから、大量に廃棄されることが予測されている。また、ガラスびんくずは、廃棄されたものがガラス以外への他用途利用が進まないため大量に埋め立て処分されている。

当所ではこれまで、新島抗火石、下水汚泥焼却灰や石炭灰などを主原料にした  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  三成分系結晶化ガラス<sup>1-3)</sup>の開発を行ってきた。これらの結晶化ガラスは、強度も高く耐候性に優れることから、建材用結晶化ガラスとしての用途が期待されている。これまで取り組んできた技術を応用して、東京都で問題になっている都市廃棄物の中のガラスびんカレットとコンクリートスラッジを主原料に利用した建材用結晶化ガラス(内・外装材及び骨材)の開発を試みたので報告する。

## 2. 実験方法

## 2.1 原料

原料は、廃棄物原料と試薬を用いた。廃棄物原料のガラスびんカレットは、クリスタルクレイ(株)製のクリスタルパウダー(粒径 0.1 mm 以下)をケイ酸原料として、コンクリートスラッジは、都内生コン製造工場から発生したものの(0.5 mm 以下に粉碎)を石灰原料として用いた。化学組成は蛍光X線分析装置で求めた。

試薬として、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、硫化鉄( $\text{FeS}$ )、硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、グラファイト(C)を使用した。ここで、酸化アルミニウムは、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  三成分系結晶化ガラスの成分調整のために、また、硫化鉄は結晶核として働く原料として、硫酸ナトリウム、グラファイトは廃棄物中に含まれる鉄を硫化鉄として析出させるための結晶核形成剤として用いた。

## 2.2 結晶化ガラスの作製方法

結晶化ガラスは、図1に示すようなガラス化工程と結晶化工程により作製した。まず、原料を表1に示すような調合組成範囲で調合量が250gになるように秤量し、アルミナ製自動乳鉢で30分間混合して調合バッチとした。調合バッチの50gをアルミナ製のつぼ(SSA-H, 130ml)に入れ、ふたで密閉し空気を遮断してつぼ内を還元性雰囲気中に保ちながら、シリコニット電気炉で熔融した。熔融のためのプログラムは、毎分10 昇温、1400 に保持して残りのバッチ200gを5回に分けて投入した。その後

\*1) 材料技術グループ(現資源環境技術グループ)

\*2) 材料技術グループ

1450 に昇温後 2 時間保持して調合バッチを溶融した。さらに 1300 で 1 時間清澄した後、1400 に昇温して溶融したガラスを鉄板上に流し出し、徐冷を行って原ガラスを作製した。

図1 結晶化ガラスの作製工程

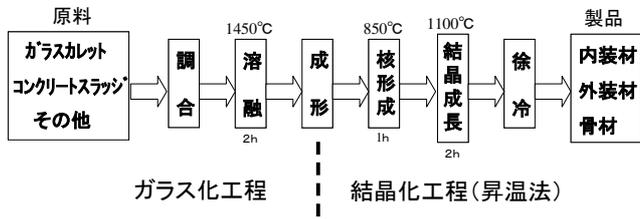


表1 結晶化ガラスの調合組成範囲(mass%)

原料・試薬	調合組成範囲
ガラスカレット	50~80
コンクリートスラッジ	20~50
アルミナ	0~30
硫化鉄	0~4
硫酸ナトリウム	0~4
セラファイト	0~1

2.3 熱処理方法

結晶化を安定に行うためには、結晶核形成、結晶成長を確実に行う必要がある。しかし、熱処理の際の省エネルギーや CO<sub>2</sub> 抑制の問題がある。そこで、溶融したガラスの余熱を利用しながら、直接結晶化できないかを調べるため、通常の昇温過程と新たな降温過程の違いについて検討した。昇温過程による結晶化は、原ガラスをシリコニット電気炉に入れ、850 に 1 時間保持して結晶核形成を行った後、1100 で 2 時間保持して結晶化を行い、徐冷して結晶化ガラスを作製した。降温過程による結晶化は、溶融したガラスを直接結晶化させるために、1450 から毎分 5 で降温し、1100 で 2 時間保持して、結晶核形成・結晶化を行い、徐冷して結晶化ガラスを作製した。図 2 に結晶化工程の昇温及び降温過程の概略を示した。

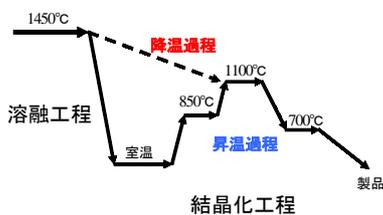


図2 結晶化工程(昇温・降温過程)

2.4 原料分析と評価試験

使用した廃棄物原料の分析、作製した原ガラス及び結晶化ガラスの特性と熱処理方法の違いを評価するために、次の試験・測定を行った。

- 1) 蛍光 X 線分析: 廃棄物原料の化学組成を、蛍光 X 線分析装置(理学電気製, RIX3000)で求めた。
- 2) 光学顕微鏡, 走査型電子顕微鏡観察: 結晶化ガラスをハンマーで碎き、破断面を光学顕微鏡で結晶化の状況及び空隙の有無を観察した。また、破断面に白金蒸着を行い、走査型電子顕微鏡(日立製作所製, S-2400)を用いて、析出結晶の形状と大きさを観察した。
- 3) X線回折: 結晶化の状況を高温型 X 線回折装置(理学電気製, RINT 2000)を用いて測定した。また、析出結晶の同定は結晶化ガラスを粉碎し、パウダー法で行った。
- 4) 強度試験: JIS R1601 に準じて、4(幅)×3(厚さ)×40(長さ)mm の試験片をクロスヘッド速度 0.5mm/min, 支点間距離 30mm の条件で、万能試験機により 3 点曲げ強度試験を行った。
- 5) 熱膨張試験: 原ガラス及び結晶化ガラスの熱膨張測定には、熱機械分析装置(理学電気製 TMA CN8098)を用いた。試料は、5×20mm の円柱状に加工し、毎分 5 昇温で室温から 800 まで測定した。熱膨張係数は、室温から 400 までの平均線膨張係数とした。
- 6) 耐酸性試験: 10×10×5mm の直方体に加工した試験片を 1vol% 硫酸水溶液 50ml, 90 , 24 時間処理後の単位面積あたりの質量減少を調べた。
- 7) 電力量測定: 積算電力計を用いて、溶融工程と結晶化工程の消費電力量(kWh)を測定した。
- 8) 溶出試験: 平成 3 年環境庁告示 46 号に定めた方法に準じ、溶出試験を行った。

3. 結果及び考察

3.1 廃棄物原料の化学組成

蛍光 X 線分析で求めた廃棄物原料のガラスカレットとコンクリートスラッジの化学組成を表 2 に示した。

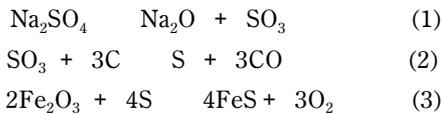
表2 ガラスカレットとコンクリートスラッジの化学組成(mass%)

成分	ガラスカレット	コンクリートスラッジ
SiO <sub>2</sub>	70	21
Na <sub>2</sub> O	13	0.26
CaO	12	65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	4.9
K <sub>2</sub> O	1.2	0.34
MgO	0.52	1.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24	3.8
SO <sub>2</sub>	0.17	2.2
その他	0.67	1.2

3.2 溶融と結晶核形成

表 1 に示すような調合組成範囲において、いずれも泡などのない原ガラスが作製できた。アルミナの配合割合が高いものは、溶融温度が高いため 1500 以上で溶融した。廃棄物のみで核剤も核形成剤も添加しない調合のものは、結晶の析出が表面から進んだ脆いものができた。均一に結

晶化させるためには、廃棄物に含まれる鉄を核剤として有効に働かせるとともに硫化鉄を添加する必要があった。また、結晶化の際に還元性雰囲気を保つことが大切で、酸化雰囲気になると均一に核生成せず表面から結晶が析出した。一方、還元剤を多量に加えると還元されたFeが析出し、つぼを浸食するだけでなく、結晶化ガラスも不均一で品質の悪い物となった。従って、結晶核形成反応は、還元性雰囲気中で廃棄物中のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が次の(1)、(2)、(3)の反応でFeSとして析出することと、添加したFeSが析出するための条件を保つ必要があった。結晶化ガラスの原料組成範囲において、核剤及び核形成剤として、硫化鉄2%、硫酸ナトリウム2%、グラファイト0.5%程度を添加すると結晶化が安定した。



### 3.3 調合組成と析出結晶

ガラスカレットとコンクリートスラッジを主原料とした結晶化ガラスは、どちらもアルミナ成分が少ないため、図3のCaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>三成分系平衡状態図に示されるウォラストナイト結晶の析出が予想される範囲を中心にした組成になった。最適な調合組成範囲は、図3の破線で囲まれた部分であった。この調合組成範囲の結晶化ガラスの析出結晶をX線回折で調べたところ、図4に示したように、ウォラストナイト結晶が析出していることが確認された。また、図5はこの結晶化ガラスの破断面の走査型電子顕微鏡写真で、10μm前後のウォラストナイト結晶が析出していることが確認できた。

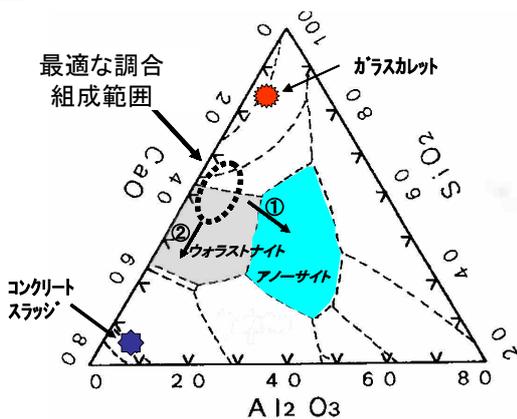


図3 CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>三成分系平衡状態図

廃棄物の有効利用の観点から、廃棄物を95%以上利用した最適な調合組成例を表3に示した。この結晶化ガラスの特性評価を行った結果を表4に示した。表に示されるように大理石と比較したところ建材として十分に利用できる特性を有することが確認された。

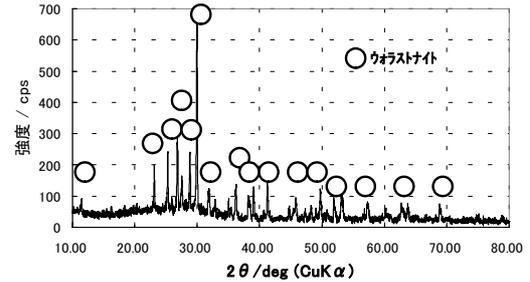


図4 結晶化ガラスの粉末X線回折

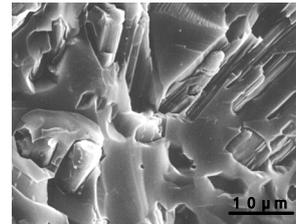


図5 結晶化ガラスのSEM写真

アルミナを添加し、図3の平衡状態図で示されるようにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の割合が高い、より高い強度が期待されるアノサイト結晶を析出させようとしたところ、空隙が発生し、強度が低い結晶化ガラスになった。X線回折で確認したところ、ネフェリン結晶やゲーレンナイト結晶が析出し、アノサイト結晶が析出していない事が分かった。これはガラスびんカレットに含まれるNa<sub>2</sub>Oのためにアノサイト結晶の析出が抑制されたためと考えられる。一方、コンクリートスラッジの割合を高くすると、図3の平衡状態図で示されるようにCaOの濃度が高い組成になる。この調合組成範囲の結晶化ガラスも空隙が発生し強度の低いものとなった。X線回折の結果、ゲーレンナイト結晶が析出していることが確認された。ゲーレンナイト結晶が析出すると、空隙が多く発生し強度の低いものになる傾向は、模擬焼却灰の研究で得られた結果<sup>4)</sup>と一致した。

表3 結晶化ガラスの調合組成例(mass%)

原料・試薬	調合組成
ガラスカレット	67.0
コンクリートスラッジ	28.7
硫化鉄	1.9
硫酸ナトリウム	1.9
グラファイト	0.5

表4 結晶化ガラスの特性値

項目	結晶化ガラス	大理石
曲げ強度(MPa)	28	17
比重	2.7	2.7
耐酸性(mg/cm <sup>2</sup> )	4	31
熱膨張係数(×10 <sup>-7</sup> /°C)	82	80~260
吸水率(%)	0	0.3

3.4 熱処理条件と熱膨張係数

結晶化ガラスを大きなタイル状に製品化すると、結晶化度をどの程度にコントロールするかが重要になってくる。今回の結晶化ガラスの調合組成範囲では、結晶化を進行させすぎると、表面に細かいひび割れが生じる事が確認された。このような結晶化ガラスは、硬さは強くなる反面脆い物になった。結晶化度を正確に求められないため、熱膨張係数の変化から結晶化の進展を判断した。熱処理時間 2 時間にして、熱処理温度を変化させたところ図 6 のように、温度が高くなるに従って、熱膨張係数が下がり、一定値になった。その結果、1100 2 時間で結晶化が完全に進んだと判断した。この結果から、熱膨張係数 85 程度になるように結晶化をコントロールしたところ、ひび割れの無いものが得られた。こうしたひび割れの現象は、調合組成に大きく左右されると考えられる。今回の調合組成が析出したウォラストナイト結晶と残った Na<sub>2</sub>O 成分の割合が高いガラス部分の熱膨張係数差が大きいことが原因ではないかと考えられる。

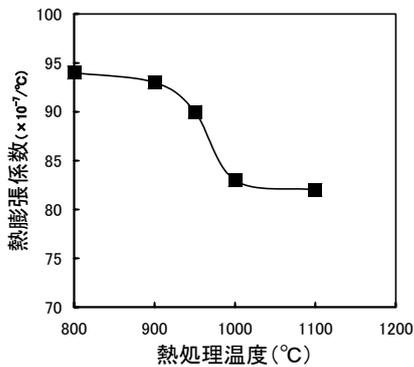


図 6 熱処理温度と熱膨張係数

3.5 降温過程の熱処理

結晶化ガラスの作製工程における消費電力量(kWh)の測定結果を図 7 に示した。この結果から、降温過程は昇温過程に比べ結晶化工程で省エネルギー効果が約 70%あることが分かった。原ガラスを昇温過程で結晶化させ、さらに昇温して 1400 で溶融して結晶を融解させ、降温過程で再結晶化させたところ、図 8 に示したように、降温過程でも昇温過程同様にウォラストナイト結晶が析出していることが X 線回折により確認された。また、表 5 に示したように、環境庁告示第 46 号に定められた方法で行った溶出試験結果は、全ての項目で基準値以下であった。

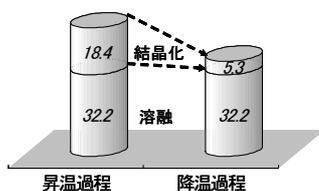


図 7 昇温・降温過程と消費電力量 (kWh)

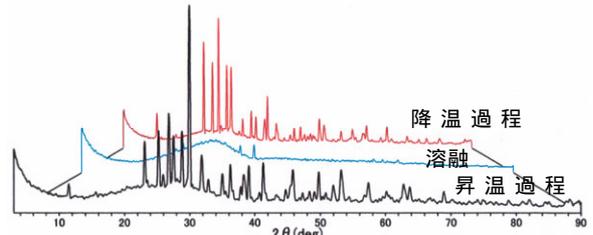


図 8 昇温・降温過程と溶融状態の X 線回折

表 5 溶出試験結果

項目	溶出試験結果	溶出基準
カドミウム	検出せず	0.01mg/l以下
鉛	検出せず	0.01mg/l以下
六価クロム	検出せず	0.05mg/l以下
ヒ素	検出せず	0.01mg/l以下
総水銀	検出せず	0.0005mg/l以下
セレン	検出せず	0.01mg/l以下

4. まとめ

都市廃棄物のガラスカレットとコンクリートスラッジを主原料として利用した建材用結晶化ガラスの開発を CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 三成分系で検討した結果、次の点が明らかになった。

- 1) ガラスカレットとコンクリートスラッジを 95% 以上利用した特性の高い結晶化ガラスが作製できた。
- 2) 結晶核剤・核形成剤として、硫化鉄、硫酸ナトリウム、グラファイトを添加し、還元性雰囲気中で溶融することにより、ウォラストナイトが均一に析出した結晶化ガラスが作製できた。
- 3) 従来の昇温過程だけでなく、降温過程によっても結晶化を行うことができることを確認した。その際結晶化工程での消費電力量を約 70% 削減でき、省エネルギー効果が十分あることが分かった。

参考文献

- 1) 鈴木 蕃, 上部隆男, 向井敬一: 東京都立工業技術センター報告, 20, 49-52 (1991).
- 2) S. Suzuki, M. Tanaka and T. Kaneko: J. Materials Science, 32, 1775 (1997).
- 3) 田中 実, 小山秀美, 鈴木 蕃: 12 年度セラミックス協会秋季シンポジウム論文集, 73 (2000).
- 4) 田中 実, 上部隆男, 小山秀美, 陸井史子, 大久保一宏, 鈴木 蕃: 東京都立産業技術研究所研究報告, 1, 5 -9 (1998).

(原稿受付 平成 14 年 8 月 1 日)