

## 論文

## 都市ゴミ焼却灰を主原料として用いた建材用結晶化ガラスの開発

田中 実\*<sup>1)</sup> 鈴木 蕃\*<sup>2)</sup> 今井俊多\*<sup>3)</sup> 金子拓己\*<sup>4)</sup>

Glass-ceramics for construction materials synthesized from municipal incinerator residue

Minoru TANAKA, Shigeru SUZUKI, Toshitada IMAI and Takumi KANEKO

**Abstract** Increasing the accumulation of municipal incinerator residue (hereafter called MIR) has become a serious social problem in view of environmental loading, and its reuse or recycling as a starting material for ceramics products is urgently required. Since the glass-ceramics of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system have been considered as promising for use as construction materials, the preparation technique of this glass-ceramics from MIR have been investigated by the bulk crystallization method.

Glass batches were prepared by mixing the various mass ratios in order to get the composition; MIR: SiO<sub>2</sub>: CaCO<sub>3</sub>: FeS: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 100: 10-30: 10-30: 3-5: 0-5. Glass samples were produced by melting the batches at 1450°C, and were reheated at 800°C for 1 h. Further, the glasses were reheated at 1100°C for 2 h, to transform them into glass-ceramics. The results of video microscope photographs, SEM photographs and powder XRD patterns of the obtained glass-ceramics showed the homogeneous precipitations of the prismatic crystals (about 0.5×2 μm) of Anorthite and Wollastonite by the bulk crystallization, accompanied by a small quantity of Gehlenite and/or Nepheline.

**Keywords** Glass-ceramics, Municipal incinerator residue, Construction materials, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Inorganic waste,

## 1. はじめに

都市ゴミ焼却灰（以後、MIR: Municipal Incinerator Residue）は、清掃工場でゴミを焼却した後に、その残渣として国内で年間約 500 万トン排出されている。MIR の量は、その多くは埋め立て処分されているが、近年セメント・コンクリート<sup>1)</sup>の分野や溶融スラグとして土木資材に一部有効利用されている<sup>2)</sup>。しかし増大する MIR の処理と深刻な環境負荷から、更なる利用促進と新たな再資源化技術の開発を行わなければならない。

MIR は、ゴミ焼却プラントの灰バンカーの灰を乾燥、脱鉄後、分級したもので、粒径は 0.5mm 以下である。MIR は、ゴミの排出地域や季節により異なるが、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO に富んだ化学組成であるため、ガラスの原料としての利用が可能である。

結晶化ガラスは、ガラス中に 0.1~20 μm の柱状結晶が析出したもので、表面結晶化または体積結晶化で作製できる<sup>3)</sup>。体積結晶化によりガラス全体に結晶が析出した結晶化ガラスは、高い機械的機能と化学的耐久性をもつ<sup>4)</sup>。また、アノーサイト(CaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2SiO<sub>2</sub>)やウォラストナイト

(CaOSiO<sub>2</sub>)の柱状結晶を析出させた結晶化ガラスは、建材に適した特徴をもっており、建材用結晶化ガラス<sup>3)</sup>といわれている。これらの材料に関しては多くの研究<sup>5-7)</sup>があり、MIR のような大量の無機系廃棄物を利用するためには、建材用結晶化ガラスとしての開発が望まれる<sup>2)</sup>。

我々は、近年 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系の無機系廃棄物および未利用資源を利用した建材用結晶化ガラスを作製するための技術を開発し<sup>8-10)</sup>、ガラス組成と析出結晶の関係、模擬焼却灰(試薬から調製したモデルバッチ)<sup>11)</sup>の利用と体積結晶化法の間接関係を検討してきた。こうした研究をもとに MIR を用いた CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系建材用結晶化ガラスの開発を行ったので述べる。

## 2. 実験

## 2.1 ガラス原料と調合バッチ

原料には、Table 1 に示す化学組成の MIR(都内清掃工場より発生)を用いた。MIR は多量のカーボンを含んでおり、溶融時に強い還元雰囲気をつくり融液中に含まれている鉄分を還元し、金属鉄を析出する。そこで、この還元をさけるために MIR を電気炉中、800°C で 2 時間熱処理を行った。この処理後の化学組成も Table 1(Fig.1 の黒点 1)に示した。この MIR 中の SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO の合計量は 70mass%

\*<sup>1)</sup> 材料技術グループ \*<sup>2)</sup> 相談広報室 \*<sup>3)</sup> 清掃研究所 (現生活文化局) \*<sup>4)</sup> 月島機械株式会社

を越えている。また、ガラス作製に際しシリカ(SiO<sub>2</sub>)、石灰石(CaCO<sub>3</sub>)を CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスの主要成分の調整試薬とした。さらに硫化鉄(FeS)、無水ぼう硝(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)を核形成試薬として用いて、約100種類のバッチを調整した。実験バッチ組成を Fig.1 の網掛け2 に示す<sup>12)</sup>。

Table 1. Chemical Compositions of MIR.

Composition	MIR	MIR (baked) /mass%
SiO <sub>2</sub>	36.5	37.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.6	16.1
CaO	20.8	21.4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.0	7.2
Na <sub>2</sub> O	3.9	4.0
K <sub>2</sub> O	1.5	1.5
MgO	1.8	1.9
TiO <sub>2</sub>	0.2	0.2
MnO	0.1	0.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.2	1.2
ZnO	0.9	0.9
CuO	0.1	0.1
S	2.8	2.9
C	3.7	0.7
Others	4.0	4.0

MIR(baked): MIR is reheated at 800°C.

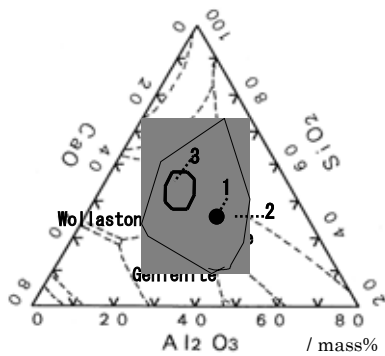


Fig.1. Phase equilibrium diagram of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system<sup>12)</sup>.

1: MIR. 2: Experimental glasses of all. 3: Glasses in Table 2.

### 2.2 ガラス及び結晶化ガラス作製方法

調合した約250gのバッチの内30gをふた付きアルミナルツボ(95% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 130ml)に入れ、シリコニット炉中で10K/minで1400°Cまで昇温後、1時間40分で残バッチを投入した。その後1450°C、2時間保持、融液を鉄板上に流出し成形した(以下、原ガラス)。再び原ガラスを10K/min昇温し、700~900°Cで30分~2時間熱処理をし、900~1200°Cで1~4時間熱処理し、結晶化ガラスを作製した。

### 2.3 観察及び結晶同定

ビデオマイクロスコープ(VMS: Keyence, VMS8000)観察は、原ガラス及び結晶化ガラスを砕き、結晶化の状態、気泡、空隙の有無を調べた。さらに、走査電子顕微鏡(SEM: Hitachi, S-2400)を用いて結晶の形状、大きさを観察した。

結晶の同定は、粉末X線回折装置(XRD: Jeol, JDX-3530, and/or Rigaku, Rint2100 Ultima)を用いて、CuK $\alpha$ X線で測定した。試料は粒径10 $\mu$ m以下の結晶化ガラスとした。結晶相は、ICDD(International Center for Diffraction Data,

Newtown Square, PA)カードとの照合を行った。

### 2.4 物性測定

示差熱分析は、示差熱分析装置(DTA: Mac Science, TG-DTA2000)を用いて行った。1.0mm程度の粒状原ガラス約50mgを10K/minで1300°Cまで昇温した。

熱膨張測定は、熱膨張測定熱機械分析装置(TMA: Mac Science, TD-5010, and/or Rigaku, TMA 8310)を用いて、原ガラスおよび結晶化ガラスの熱膨張係数を調べた。5 $\phi$ ×20mmの円柱状試料に20gの荷重をかけ、10K/minで1000°Cまで昇温した。熱膨張係数 $\alpha$ は、40~400°Cまでの平均線熱膨張係数とした。

強度試験は、試験方法JIS R 1601に準拠し、4×3×60mmの試料を、クロスヘッドスピード0.5mm/min、上部荷重点間距離10mm、下部支点間距離30mmで、万能試験機により四点荷重曲げ試験を行った。

硬度試験は、モース硬度計により滑石(1度)からダイヤモンドペン(10度)の標準鉱物と比較を行った。

耐酸性試験は、10×10×5mmの試料を、1vol%-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液50ml、90°C、24時間処理後、単位面積(1cm<sup>2</sup>)あたりの質量減少量(mg)を調べた。

吸水率測定は、JIS R 2205に準拠して行った。

## 3. 結果

### 3.1 ガラスの作製

Table 2 に原料の調合組成範囲とガラスの化学組成範囲を示す。これらの組成範囲内で約50種類のガラスを作製した。これらはいずれも泡などの無い黒色のガラスであった。この調合組成範囲において、シリカの割合を調整することによりガラスの成形性が良くなったが、SiO<sub>2</sub>が44質量%を越えると、ガラス融液が高粘性となって成形性が著しく困難になった。CaCO<sub>3</sub>の添加はガラスの溶融性に寄与するが、過剰添加はガラス中での泡の発生をもたらした。Fig.1のCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>平衡状態図上に、これらガラスの

Table 2. Batch Compositions and Chemical Compositions of Glasses.

(1)	
Composition	Batch/ mass ratio
MIR	100
SiO <sub>2</sub>	10~30
CaCO <sub>3</sub>	10~30
FeS	3~5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0~5
(2)	
Composition	Glass /mass%
SiO <sub>2</sub>	38.2~43.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0~16.4
CaO	21.7~24.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.0~7.3
Na <sub>2</sub> O	1.7~4.0
K <sub>2</sub> O	1.3~1.6
MgO	1.5~1.9
TiO <sub>2</sub>	0.2~0.3
MnO	0.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.0~1.3
ZnO	0.7~0.9
CuO	0.1
S	2.1~3.0
Others	0.4~0.5

主要三成分の組成範囲を黒線3で示した。

### 3.2 結晶化ガラス作製

Table 2に示したすべての調合組成範囲から均一に結晶が析出した結晶化ガラスを作製することができた。Table 3には代表的なガラスの化学組成例の1つを示す。

Table 3. Chemical Composition of Representative Glass.

Composition	Glass /mass%
SiO <sub>2</sub>	38.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.4
CaO	21.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.2
Na <sub>2</sub> O	4.0
K <sub>2</sub> O	1.5
MgO	1.9
TiO <sub>2</sub>	0.3
MnO	0.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.3
ZnO	0.9
CuO	0.1
S	3.0
Others	3.4

Fig.2(1)に、結晶化ガラスのVMS写真を示す。空隙や泡が無くガラス内部から結晶が均一に析出した。CaCO<sub>3</sub>, FeSやNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を過剰添加した場合には空隙が発生し、添加が少ないと、ガラス表面から内部へ向かって結晶が析出しもろくなった。

Fig.2(2)は、結晶化ガラスの破断面のSEM写真を示す。径0.5μm、長さ2μmの柱状結晶がガラス全体に析出した。しかし、このガラス中には微量の空隙と柱状でない塊状結晶が見られた。

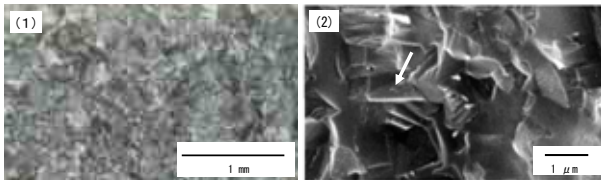


Fig.2. Photographs of VMS and SEM.

(1) VMS photograph of the glass-ceramics, (2) SEM photographs of the glass-ceramics. The arrows(→) are crystallite. The batch composition is given in Table 3.

Fig.2(1)の結晶化ガラスのXRD測定結果、主結晶相は、アノーサイト(CaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2SiO<sub>2</sub>, Triclinic), ウォラストナイト(CaOSiO<sub>2</sub>, Triclinic), ゲーレンナイト(2CaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>, Tetragonal)であり、またネフェリン(Na<sub>2</sub>OAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2SiO<sub>2</sub>, Hexagonal)がわずかに析出することが分かった。

### 3.3 熱処理条件

Table 3の組成のガラスの示差熱分析の結果、ガラスの結晶化の発熱ピーク温度は、910℃(ピーク1, 幅±80K), 1008℃(ピーク2, 幅±50K)であった。ピーク1の温度ではウォラストナイトやゲーレンナイトが析出した。ピーク2の温度ではアノーサイトが析出した。

Table 4は、いくつかの熱処理をしたガラスの状態を示す。結晶化温度が900℃では結晶化は生じなかった。ゲーレンナイトの結晶は1000℃で析出し、ガラス中に多くの空隙が発生した。核形成温度が700℃, 900℃で、結晶化温度が1100℃以上のとき表面から結晶化した。結晶核形成温度が800℃で結晶化温度が1100℃以上の場合、ゲーレンナイトの結晶の析出が抑制され、アノーサイトやウォラストナイトの結晶がガラス内部から析出した。

Table 4. Effects of Heat Treatments.

		Nucleation Temp. /°C (1hr)		
		700	800	900
Crystallization Temp. /°C (2hr)	900	×	×	×
	1000	□	□	□
	1100	△	○	△
	1200	△	○	△

The batch composition is given in Table 3.

○: The prismatic crystals were homogeneously precipitated by the bulk crystallization in glass, △: Crystallized from surface of glass, □: The void in glass, ×: Glass.

この結晶核形成温度800℃での熱処理時間(30分~2時間)の影響を調べた。熱処理時間が30分では結晶核(FeSナノ結晶により導入)<sup>8)</sup>がガラス内部に十分形成しなかった。そのため結晶がガラス表面から発生した。核形成時間が1~2時間の時、結晶は均一に析出したが、有用な結晶化ガラスは1100℃で結晶化時間2時間以上で得られた。

### 3.4 特性試験

Table 3の化学組成の原ガラス及び結晶化ガラスの熱膨張測定の結果、原ガラスはガラス転移点660℃, 屈伏点730℃であった。一方、結晶化ガラスは耐熱性があり1000℃まで縮むことなく伸び続けた。熱膨張係数はそれぞれ83×10<sup>-7</sup>K<sup>-1</sup>と89×10<sup>-7</sup>K<sup>-1</sup>であり違いは無かった。

Table 5には比重、強度試験、硬度試験、耐酸性試験ならび吸水率測定の結果を天然石と比較して示す。その結果、

Table 5. Properties of the Glass-Ceramics and Natural Stones.

	Glass-ceramics	Granite	Marble
Specific Gravity	2.8	2.7	2.7
Bending Strength /MPa	48~60	15	11~17
Mohs Hardness	6	5~6	3~5
Acid Resistance* /mg/cm <sup>2</sup>	12~16	4~6	31
Water Absorption	0	0.35	0.30

\* Weight-loss, 1%-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>aq, 50ml, 90℃, 24hr.

The batch composition is given in Table 3.

曲げ強度が天然石の3~5倍程度高く、耐酸性も比較的良く、吸水率はゼロであった。

#### 4. 考察

##### 4.1 ガラス及び結晶化ガラスの作製

Table 1に見られるようにMIRはSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaOの合計割合が高く、多くのFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、少量のアルカリ金属の酸化物(ガラス化融剤)を含んでいる。さらにカーボンを含むのが特徴である。しかし、アノーサイト結晶などを含む結晶化ガラスをMIRのみで作製するにはSiO<sub>2</sub>などガラスネットワークを構成する成分やCaOなど結晶の構成成分が十分な量含まれていなかった。そこで、SiO<sub>2</sub>とCaOのさらなる添加が必要であった。一方MIR中のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はNa<sub>2</sub>Oのかわりに融剤として利用できた。通常使用されるNa<sub>2</sub>Oを結晶化ガラス作製に使用するとNa<sub>2</sub>Oはアノーサイト結晶中のCaOと置き換わり、ネフェリン結晶の析出を引き起こす。このネフェリン結晶は結晶化ガラス中の空隙の発生や諸特性の低下をもたらす。また、アノーサイトやウォラストナイトの結晶をガラス中に効果的に析出させ、ゲーレンナイトやネフェリンの結晶を析出させないことが建材用結晶化ガラス作製に特に重要であるが、これら副結晶が析出してしまふのは、焼却灰中の第三成分の影響によるものであると考えられる。

MIRを用いたアノーサイトなどの結晶化ガラスの作製には、廃棄物に合わせてガラスの化学組成の調整が必要であることが明らかになった。

##### 4.2 実用的な特性をもつ建材用結晶化ガラス

結晶化ガラスの作製には適量のSiO<sub>2</sub>とCaCO<sub>3</sub>の添加、FeSやNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の少量添加が欠かせなかった。そして機能的な結晶化ガラスを作製するための条件のひとつに、Table 2中のガラスの化学組成範囲にすることが、ガラスの成形性、結晶化を適切に起こすために必要である。

しかし、化学組成だけでなくTable 4のように核形成と結晶化温度の組み合わせも重要であり、体積結晶化を起こす適正条件は結晶核形成温度800℃、結晶化温度1100℃以上であった。これらの温度でそれぞれ1時間以上と2時間以上熱処理したとき、FeSナノ結晶粒子がガラス中に効率よく析出生成し、アノーサイト結晶やウォラストナイト結晶の核形成助剤として働き、体積結晶化が速やかに生じる。FeSナノ結晶析出において、析出(核形成)温度と時間が適切でない、バルク表面から表面結晶化が生じ、強度の著しく低い結晶化ガラスとなった。また、ゲーレンナイト結晶の析出が生じてしまう。原料が適正な組成であっても、熱処理条件により実用的でない結晶化ガラスになることが明らかになった。

さらに、実用性を重んじる上での強度の向上には、体積結晶化により均一にアノーサイトなど柱状結晶を多く析出させることが重要であるが、析出量が極端に多い場合は、

得られた結晶化ガラスの耐熱性や強度が低下した。結晶析出量が多いとガラス比率が少なくなりクラックが入り脆くなるものと考えられる。また、結晶化ガラスの耐酸性や吸水率をゼロとした緻密なものとするためにも、結晶化度を極端に高くするべきではない。ガラス相と結晶相が当量共在することが重要である。

#### 5. まとめ

- (1)無機系廃棄物のMIRを約70質量%を原料に、シリカ、石灰石をバッチに添加して、体積結晶化により結晶化ガラスを作製した。
- (2)結晶核形成剤として、FeS、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を少量バッチに添加し、ガラスを還元雰囲気下で作製した。その原ガラスを800℃1時間、1100℃2時間熱処理し、結晶核形成における起点として働くFeSナノ結晶をガラス中に生成することで、アノーサイトおよびウォラストナイト結晶がガラス中に均一に析出した建材用結晶化ガラスを作製できた。
- (3)空隙などをもたらすゲーレンナイトの結晶析出を抑えることはできなかった。
- (4)得られた結晶化ガラスは高強度、高硬度、耐酸性、吸水率が天然石と同等以上であることを示した。

#### 謝辞

本報文をまとめるにあたり、ご助言を頂いた東京工業大学教授 柴田修一氏、同大学助教授 矢野哲司氏、元理化学研究所研究員 東以和美氏に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1)福原吉和：都市と廃棄物,31,76-87(2001).
- 2)特公平 08-3161.
- 3)作花濟夫,境野照雄,高橋克明編：ガラスハンドブック,朝倉書店,197-217(1975).
- 4)和田正道：セラミックス,21,413-418(1986).
- 5)S.Kawamura,T.Yamanaka,F.Toda,M.Ninomiya and Nakamura:10th Intern. Cong. on Glass,14,68-74(1974).
- 6)特許公報,JP1326874.
- 7)N.M.Pavlushkin:Osnovy Tekhnologii Sitallov (Introduction to Technology of Glass-Ceramics),Stroiizdat,Moscow,126-262(1970).
- 8)M.Tanaka,T.Yano and S.Shibata:Proc. of the 5<sup>th</sup> Inter. Meet. of Pac. Rim Ceram. Soc., 246(2003).
- 9)田中実,鈴木蕃:J. Ceram. Soc. Japan,107,627-632(1999).
- 10)田中実,鈴木蕃:J. Soc. Inorg. Mater.,112,131-137(2005).
- 11)田中実:J. Ceram. Soc. Jpan,112,655-660(2004).
- 12)E.M.Levin,C.R.Robbins,H.F.McMurdie:Phase Diagrams for Ceramists,1,The Am. Ceram. Soc.,Ohio219 (1964).

(原稿受付 平成17年8月2日)