

無機系廃棄物を用いた建材用結晶化ガラスの展開

東京都立産業技術研究所

田中 実

Application in Glass-Ceramics for Construction Materials Synthesized from Inorganic Waste

Minoru Tanaka

The Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute

1. はじめに

我々は、生産活動に伴い多量の廃棄物を排出している。こうした廃棄物は地球環境に多大なる負荷を与えているが、その排出は避けられない問題である。よって、その廃棄物をいかに資源化してゆくかが重要である。廃棄物は産業廃棄物と一般廃棄物に分けられる。産業廃棄物は、「事業活動に伴って発生するもの」であり、一般廃棄物は産業廃棄物以外のもので、「主に家庭などで個人が発生させるゴミ」である¹⁾。産業廃棄物は、我が国での年間排出量が約4億トンであり、その大部分は中間処理により減容化され、また一部は再生利用されているが、約5千万トンが最終処分されている²⁾。一方、一般廃棄物は年間排出量が約5千万トンであり、最終処分量は約1千万トンである³⁾。よって廃棄物全体として、年間約6千万トンが最終処分されている。この内産業廃棄物の種類別排出量を見ると、汚泥や燃え殻、動物のふん尿、がれ

き類、鉱さいの順に高く、合計で約90%になる。また廃棄物を異なった視点で分けると、水分、有機分、無機分の3つに分類できる。これらを資源化し再利用してゆくためには、水分は水として、有機分はエネルギー源として、無機分は窯業原料として活用してゆくことが良いと考えられる。この無機分の廃棄物に占める割合は、実に約8割を超えるとされ、その化学成分はCaO、Al₂O₃、SiO₂を多く含んでいる。

これまで無機系廃棄物の資源化利用として、セメント、陶磁器、レンガ、ガラスなどが考えられている。セメントへの利用は、セメントの配合割合にかなりの許容幅があるため非常に多くの廃棄物を取り込み、廃棄物処理問題に大きく貢献している。ただし、セメント需要の限度から現状以上は望めない状況にある。その他への利用は、下水汚泥やゴミ焼却灰などをプレス成形した後、焼成したインターロッキングレンガ、発泡剤を加えて造粒・焼成した軽量材、廃ガラス微粉を配合して低温焼成した化粧タイルや陶器である。しかしいずれも低価格品のためコストが高く廃棄物の利用量は限られている。また、下水汚泥やゴミ焼却灰などを旋回溶融炉

〒115-8586 東京都北区西が丘3-13-10
TEL 03-3909-2151
FAX 03-3909-2590
E-mail: tanaka.minoru@iri.metro.tokyo.jp

で溶融スラグとし、路盤材や骨材への利用が試みられている。しかし、半溶融状態であり強度をはじめとする諸望の特性が得られないものが多く、埋め立て処分されているのが現状である。

以上の資源化利用はひとつの選択肢として有効であるが、さらに利用促進してゆくには新たな利用法が求められる。そこで、無機系廃棄物を高温状態で未溶融物が残らない程度に均一な溶融、ガラス化し、構造的に強度が高くなれば路盤材や骨材への積極的な利用が可能となる。更に人工的に結晶化させられれば、一層強度などの特性が向上した高付加価値な結晶化ガラスを作製できる。この結晶化ガラスは建材として建築物の内外壁材に利用でき、従来物のコンクリート、モルタル、陶磁器タイル、装飾ガラス、天然石(御影石、大理石)と比較して強度、耐久性、加工性、コスト面、装飾性で劣らないことが期待できる。

2. 建材用結晶化ガラス

結晶化ガラスの作製方法は2通り有り、型に入れた粗目状ガラス片を焼成しガラス表面から核形成と結晶析出させる方法(表面結晶化)と、ガラスを塊のまま熱処理し、ガラス中に均一に結晶核を形成し、結晶を析出成長させる方法(体積結晶化)^{4, 5)}である。一概に言えないが、

体積結晶化で作製したものは均一かつ緻密で強度が高くなる傾向がある。結晶化ガラスに高い強度を付与できれば建材に利用できる。また表面結晶化の粉碎・焼成と違い、体積結晶化はバルクのまま結晶化するため、焼成後の気孔が残存しない。

ところで、無機系廃棄物はCaO, Al₂O₃, SiO₂の各成分を多く含むため、これらを結晶構成成分に利用することが有効であり、アノサイト(CaOAl₂O₂2SiO₂), ウォラストナイト(CaOSiO₂)の結晶析出がよい。ネオパリエ(日本電気硝子)⁵⁾やスラグシタール(ロシア)⁶⁾の既往例でもこれら結晶は結晶化ガラスに利用され、その柱状結晶が、高強度化に貢献している。これら結晶構造はそれぞれケイ酸塩骨格状と鎖状のネットワーク構造である。その結晶がガラス中に絡み合って析出すると一層強度が高くなる。力学的強さ以外にも、結晶の融点がいずれも1500℃以上の耐熱性があり、熱膨張係数が約60×10⁻⁷℃⁻¹以下と小さく結晶化ガラスの耐熱衝撃性を高くする。また核剤にはFeSが都合良く有効に働く。無機系廃棄物の中には鉄や硫黄を含むものが多く、それらが核形成剤の構成成分となる。先のスラグシタールでも、ガラス中にFe, Mn, S, Cなどが存在し、還元雰囲気ではS²⁻の形で硫黄が溶存し、FeやMnが硫化物の形で結晶化に寄与するのではと考えられた。

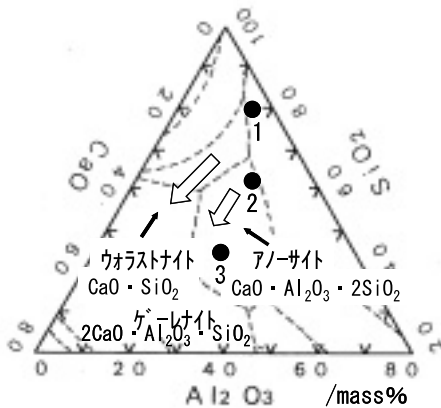


図1 CaO-Al₂O₂-SiO₂ 平衡状態図

1 : 御影石廃石 2 : 石炭灰 3 : ゴミ焼却灰

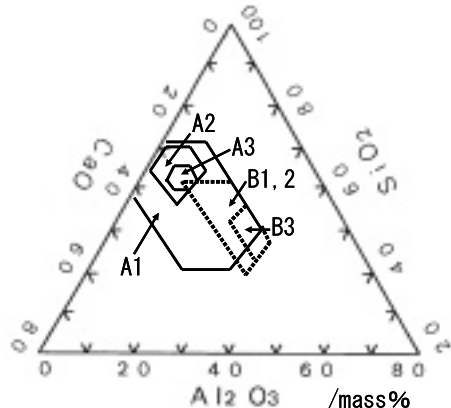


図2 CaO-Al₂O₂-SiO₂ 平衡状態図

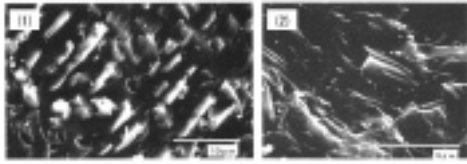


図3 結晶化ガラスのSEM写真

(1) ウォラストナイト結晶化ガラス, (2) アノーサイト結晶化ガラス

表1 調合組成

Composition	A1	A2	A3 /mass ratio
SiO ₂	52~85	73~85	73~79
Al ₂ O ₃	0~36	3~15	9~15
CaCO ₃	40~110	50~80	60~70
Na ₂ CO ₃	20	20	20
Fe	1	1	1
Na ₂ SO ₄	4	4	4
C	1	1	1

Composition	B1	B2	B3 /mass ratio
SiO ₂	52~73	52~73	52~61
Al ₂ O ₃	15~36	15~36	27~36
CaCO ₃	40~60	40~60	40~50
Na ₂ CO ₃	9~20	10	10
Fe	1~5	1~2	1~2
Na ₂ SO ₄	4	4	4
C	1	1	1
[Ca ₃ (PO ₄) ₂] ₃ ·Ca(OH) ₂	0~6	0~2	0~2

表2 結晶化ガラスと天然石の特性

	Wollastonite	Anorthite	Granite	Marble
Specific Gravity	2.7	2.6	2.7	2.7
Bending Strength /MPa	70	80	15	11~17
Mohs Hardness	6	6	5~6	3~5
Acid resistance * /mg/cm ²	10	6	4~6	31
Water Absorption	0	0	0.35	0.30

*重量減, 1%-H₂SO₄aq, 50ml, 90°C, 24hr.

3. ウォラストナイト, アノーサイト析出結晶化ガラスを試薬から作製

CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三成分平衡状態図 (図1)⁷⁾を参考にし, ウォラストナイトやアノーサイトの結晶がガラス中に析出することを想定し, 調合, 熔融, CaO-Al₂O₃-SiO₂系結晶化ガラスを作製した⁸⁾. また, 図1には, 後で紹介する無機系廃棄物 (一例) の主要三成分を重ねて示した. 原料には, ガラス相及び結晶相の形成主要

三成分であるケイ砂 (SiO₂), アルミナ (Al₂O₃), 石灰石 (CaCO₃), 融剤にソーダ灰 (Na₂CO₃), 結晶核形成剤には鉄 (Fe) 粉末, 無水ほう硝 (Na₂SO₄), グラファイト (C), 更にリン酸カルシウム・水酸化カルシウム ([Ca₃(PO₄)₂]₃·Ca(OH)₂) の試薬を用いて, バッチ組成 (表1) 範囲内においてそれぞれ数十種類作製した. バッチはふた付きアルミナルツポに入れ, 添加したグラファイトによる還元雰囲気のもと1450°C, 2時間熔融し, 熔融ガラスを鉄板上に流し出して成形した. 再びこれらガラスを, ウォラストナイト: 800°C, 1時間, 1050°C, 2時間, アノーサイト: 850°C, 1時間, 1100°C, 2時間熱処理し, 結晶化ガラスを作製した.

表1の調合組成において, いずれも泡などの無い均質なガラスが作製できた. 表1のAシリーズはウォラストナイトが, Bシリーズはアノーサイトがそれぞれ析出することを想定したガラス調合組成である. 図2の三成分図にこれらの組成の領域を示した. いずれのガラスの色もガラス中に残存してる有色成分である鉄, イオウにより黒色となった. 図2中のA2領域のガラス組成範囲では, ガラス中に結晶が均一に析出した結晶化ガラスとなった. 破断面を観察したところ, 空隙の無い緻密な結晶化ガラスであった. さらにA3領域では, ウォラストナイト (Triclinic, S.G.P-1(2)) が単一相として析出した. A3領域を除くここではウォラストナイト以外にパラウォラストナイト (CaOSiO₂, Monoclinic, S.G.P 21/a(14)), アルミナ分が多い場合にネフェリン (Na₂OAl₂O₃2SiO₂, Hexagonal, S.G.P 6₃(173)), カルシウム分が多い場合にはゲーレンナイト (2CaOAl₂O₃SiO₂, Tetragonal, S.G.P-421m(113)) の析出を確認した. ゲーレンナイトなどの生成には空隙の発生を伴うことがあった. 図2中のB2領域のガラス組成範囲においても, ガラス中に結晶が均一に析出した結晶化ガラスを作製した. 破断面を観察したところ, 空隙の無い緻密な結晶化ガラスであった. B3領域では, アノーサイ

ト (Triclinic, S.G.P-1(2)) が単一相として析出した。B2 領域を除くところではアノーサイト以外にウォラストナイト, アルミナ分が少なくアルカリ分が多い場合はネフェリン, ゲーレンナイトがそれぞれ析出した。図3には, ウォラストナイト及びアノーサイトが単一相として析出した結晶化ガラスの破断面のSEM写真を示す。(1)の破断面には空隙の発生は無く, 径2×長さ10µm程度のウォラストナイト柱状結晶がガラス中に見られる。このように空隙が無く均一に柱状結晶が析出すると高強度になる。(2)の破断面も同様に, 径1×長さ5µm程度のアノーサイト柱状結晶が見られる。ウォラストナイトの場合と比較して, 結晶サイズは小さいものであった。表2には, 強度試験, 硬度試験,

耐酸性試験と吸水率測定を行った結果を天然石と比較して示す。曲げ強度は大理石や御影石に比べ約5倍程度高かった。

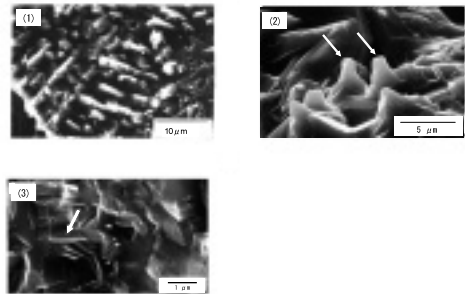


図5 結晶化ガラスのSEM写真

- (1)御影石廃石利用, (2)石炭灰利用,
- (3)ゴミ焼却灰利用

表4 無機系廃棄物結晶化ガラスの調合組成

Composition	Waste Granite Glass-Ceramics	Coal Ash Glass-Ceramics	Municipal Incinerator Residue Glass-Ceramics
	/ mass ratio		
Inorganic Waste	100	100	100
CaCO ₃	50~60	20~40	10~30
Na ₂ CO ₃	10		
Na ₂ SO ₄	4	0~4	0~5
C	1	0~1	
SiO ₂		0~12	10~30
FeS		0~3	3~5
ZnO	0~4		

表5 無機系廃棄物結晶化ガラス

と天然石の特性

	Waste Granite Glass-Ceramics	Coal Ash Glass-Ceramics	Municipal Incinerator Residue Glass-Ceramics	Granite	Marble
Specific Gravity	2.7	2.8	2.8	2.7	2.7
Bending Strength /MPa	70~80	46~52	48~60	15	11~17
Mohs Hardness	6	6	6	5~6	3~5
Acid resistance /mg/cm ² *	10	13~15	12~16	4~6	31
Water Absorption	0	0	0	0.35	0.30

*重量減, 1%-H₂SO₄aq, 50ml, 90°C, 24hr.

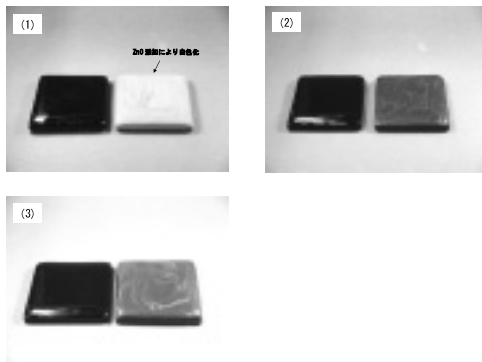


図4 ガラス及び結晶化ガラスの写真

左:ガラス, 右:結晶化ガラス

- (1)御影石廃石利用, (2)石炭灰利用,
- (3)ゴミ焼却灰利用

表3 無機系廃棄物の化学組成

Composition	Waste Granite	Coal Ash	Municipal Incinerator Residue
	/mass%		
SiO ₂	69	54	35
Al ₂ O ₃	15	21	19
CaO	2	10	20
Fe ₂ O ₃	4	7	6
Na ₂ O	4	2	3
K ₂ O	5	1	2
MgO	1	2	2
TiO ₂	<1	1	<1
MnO ₂	<1	1	<1
P ₂ O ₅		1	2
ZnO			1
SO ₃			1
C			5
Others			4

4. 実際の廃棄物を用いた建材用結晶化ガラス

4-1 御影石廃石から結晶化ガラス

御影石（花崗岩）は瀬戸内海をはじめ全国各地に分布し産出する天然石であり、火成作用によってできた粗粒結晶質からなる酸性深成岩である。御影石の用途は広いが、採石および加工時に大量の廃石が発生し、採石量（約100万トン/年）の半分以上が埋め戻されているのが現状である。そのため、その膨大な廃石の新たな用途開発が望まれている。その御影石廃石の組成（表3）は、産地により多少異なるが、ガラス形成成分の SiO_2 に富んだ化学組成であり、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系無機系廃棄物中でも SiO_2 を多く含むものである。まず廃石のブロックにサーマルショックを与え、脆くなった廃石を約 $500\mu\text{m}$ 以下に粉砕した。ガラスバッチは廃石微粉末に対して、石灰石、ソーダ灰、無水ほう硝、グラファイト、亜鉛華のそれぞれを調合（表4）し、その際 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系平衡状態図上のウォラストナイト結晶析出領域を参考にして石灰分などを調整した。作製したガラスは結晶化するための適正な熱処理条件で処理した。図4(1)、5(1)のような観察と粉末X線回折の結果、主結晶はウォラストナイトであり、結晶がガラス全体に均一に絡み合って析出した。またこの結晶化ガラスは、天然石と比べ高強度で、耐候性に優れていることが明らかになったが、耐酸性はあまり良くなかった（表5）。結晶化ガラスの工業意匠的な価値を高めるため、亜鉛華を添加することで黒色から白色化した。以上御影石廃石を原料の60%に有効利用して、結晶化ガラス⁹⁾ができた。

4-2 石炭灰から結晶化ガラス

石炭灰は、石炭火力発電所等で石炭を燃焼した後に、その残渣として排出（約80万t/年）されるものである。主にフライアッシュと呼ばれるものが、灰全体の約9割を占めている。そ

の粒状はガラス質であり、粒径は 0.1mm 以下の微粉末である。その化学組成は石炭の産地等により多少異なるが、御影石廃石の場合と同様に SiO_2 、さらに Al_2O_3 に富んだ組成（表3）であり、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系無機系廃棄物中でも SiO_2 、 Al_2O_3 を多く含むものである。御影石廃石との違いは、相対的に SiO_2 が少なく、 Al_2O_3 と CaO が多いことである。石炭灰は近年大部分がセメント・コンクリートの分野で原料として利用されているが約4割が廃棄処分されている。ガラスバッチは種々の質量比で、石炭灰に対して、シリカ、石灰石、硫化鉄、無水ほう硝、グラファイトを調合（表4）した。その際 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系平衡状態図上のアノーサイト結晶析出領域を参考にした。ガラスは、結晶化ガラスとするための適正な熱処理条件で処理し、図4(2)、5(2)のような観察と粉末X線回折の結果、アノーサイトの柱状結晶が均一に析出した。またこの時、副結晶としてネフェリンそしてゲーレンサイトの結晶もわずかに析出した。この結晶化ガラスも耐酸性は悪いが、比較的高強度、耐候性に優れていた（表5）。石炭灰を原料の80%に用いたアノーサイト結晶析出結晶化ガラス¹⁰⁾が作製できた。

4-3 ゴミ焼却灰から結晶化ガラス

廃棄物がゴミ焼却プラントなどで焼却されたとき排出される都市ゴミ焼却灰（MIR）の日本において排出される焼却灰の量は、年間約1000万トンである。灰の大部分は埋め立てられているが、一部はセメント・コンクリート製造の原料として利用され、土木工事ではスラグとして利用が試みられている。廃棄物焼却プラントの灰バンカーからの焼却灰は乾燥と脱鉄後に分級され、その粉体の粒径が 0.5mm アンダーのものを利用した。この焼却灰の化学組成（表3）は、それが排出される場所や季節によって多少異なるが、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO を多く含んでいる。しかし、他成分の割合も多くガラス形成成分が不足しているため、ガラス化する

場合シリカ等を補充する必要がある。また、焼却灰には未燃分のカーボンが多く含まれ、ルツボの浸食や強い還元を防ぐためカーボンを減らす前処理が必要である。バッチは種々の質量比で、MIR (減炭)、シリカ、石灰石、硫化鉄、無水ほう硝を開始原料として調合 (表4) し、アノーサイトが析出した結晶化ガラスの作製を試みた。この図4(3)、5(3)のような観察と粉末X線回折の結果、アノーサイトやウォラストナイトの柱状結晶が混合した均一な結晶を析出した。しかしながら焼却灰が多成分組成であることも影響して、ネフェリンやゲーレンナイトが少量析出した。このような副結晶の析出が強度や耐酸性の低下を招いてしまう (表5)。MIRを原料の70%に利用した結晶化ガラス¹¹⁾が作製できた。

5. まとめと展望

本研究の目標は、無機系廃棄物を資源化利用できるように用途開発することにある。無機系廃棄物を結晶化ガラスに利用する場合、原料に様々な成分が混入することが想定される。また、廃棄物組成の変動、硫化鉄などの核形成剤の生成やはたらきを阻害する問題が起こりうる。このことが、強度をはじめ建材の諸特性の低下など影響を及ぼす。廃棄物に応じてこうした要因がどの程度ガラス作製やガラス特性に影響を及ぼすか、結晶化ガラスが実用に適合した機能性・特性を得るように実用的な研究を進めなければならない。また、結晶化ガラスの機能

にあった適材適所での利用方法も考える必要がある。例えば、高い強度が望めなければ、外壁材に比べ強度特性があまり求められない路盤材の骨材として利用する方法がある。ところで、開発した結晶化ガラスを普及するためには、本報文で提示した結晶化ガラス作製方法が現状のガラスやセラミックスの製造工程に取り入れられるかという問題があるが、ガラス工場の設備でも結晶化ガラスの作製は可能である。特殊な設備を必要とせず、既存設備・技術の中で廃棄物利用を実現できることが、資源有効利用を推進してゆく中で、非常に重要となってくる。

参考文献

- 1) ㈱全国産業廃棄物連合会編, 産業廃棄物ガイドブック, 2003年.
- 2) 厚生省, 産業廃棄物年間発生量しらべ, 2000年.
- 3) 環境省, 一般廃棄物の排出処理状況報告, 2001年.
- 4) 作花済夫, 境野照雄, 高橋克明編, ガラスハンドブック, 朝倉書店 (1975) 197-217.
- 5) 和田正道, セラミックス, 21 (1986) 413-418.
- 6) N. M. Pavlushkin, *Osnovy Tekhnologii Sitallov (Introduction to Technology of Glass-Ceramics)*, Stroiizdat, Moscow (1970).
- 7) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists", *The Am. Ceram. Soc.* (1964) 219.
- 8) 田中実, *J. Ceram. Soc. Japan*, 112 (2004) 655-660.
- 9) 田中実, 鈴木蕃, *J. Ceram. Soc. Japan*, 107 (1999) 627-632.
- 10) 田中実, 鈴木蕃, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, 12 (2005) 131-137.
- 11) M. Tanaka, S. Suzuki, T. Imai, T. Kaneko, *J. Ceram. Soc. Japan*, 113 (2005) 573-578.