

廃ガラスを主原料に用いた結晶化ガラスの作製

朝日 太郎 中山 享

Preparation of crystallized glass from waste glass by heat treatment of matrix glass

Taro ASAHI Susumu NAKAYAMA

Waste glass powder was prepared using raw materials and reagents. Glass-ceramics are one of the targets of the recycle products such as construction materials. In this study, the glass-ceramics in the $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ systems based on inorganic waste were prepared and crystallizations were investigated using powder X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The glass matrix samples were produced by melt quenching method the waste glass powders adding CaCO_3 at 1400°C for 1h in the air. In addition, the obtained glass were reheated at $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ for 4h to form glass-ceramics. The result of the powder X-ray diffraction and SEM photographs showed that the main crystalline phases of Wollastonite ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) and Devitrite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$) were precipitated homogeneously.

1. 緒 言

近年、人間のさまざまな生産活動により多量の廃棄物が排出されることで、周辺環境への負荷が増大し、その影響が懸念されている。この事態を受けて、我が国においても平成 9 年に容器包装リサイクル法が施行されて以来、家電リサイクル法、食品リサイクル法、建設リサイクル法といった各種リサイクル法の施行並びに資源有効利用促進法の改正など、排出廃棄物に係る再資源化等の対策が国を挙げて進められている。このため、わが国においてもリサイクル等に関連する法律が多数整備されるようになり、回収した資源の新しい有効活用法の開発も必要とされている。その中で、容器包装リサイクル法は家庭から出るごみの約 6 割（容積比）を占める容器包装廃棄物のリサイクル制度を構築することにより、一般廃棄物の減量と資源の有効活用の確保を図る目的で制定されたものであるが、廃棄物の回収と再利用が制度化されたため、使用済みガラス瓶などの容器包装廃棄物の新たな処理・再利用方法の開発が必要となっている。

使用済みガラスは、平成 22 年度の統計から、約 150 万トンが回収され、ガラスびん、ガラス繊維の原料に再利用されるものを除いて、年間約 50 万トンを越える量が再利用されずに廃棄処分されている。最終的にゴミとして廃棄されるガラスのうち、その大部分を占めるガラス瓶の主成分であるシリカ (SiO_2) は、窯業原料として重要な物質で、再熔融することなどによって容易に再資源化が可能となる。ガラス瓶の製造量は、2003 年度のガラス瓶全製品量 182 万 t のうち 21 万 t はリターナルビンとして完全再使用されている。同じく 80

万 t はカレット（ガラス破片）にされて、新しいガラス瓶の原料としてリサイクルされている^[1]。その他の用途としては発泡体、グラスウール、人工大理石などへの変換がある。発泡体は、廃ガラスを粉砕し、粉末にしてから発泡剤を添加、焼成したものである。軽石のように軽くて、かさばる性質から埋め戻し材、路床材として利用されている。粒状発泡体をセメントで板状に固めて、鉄道沿線の遮音壁としても使用されている。グラスウール、人工大理石は、すでに商品として市場に出回っているものもあり、廃ガラスを再利用する技術が様々な方面で開発されている^{[2]~[5]}。

一方、近年の建設リサイクル法の施行の影響もあり、建設廃材等から発生する廃ガラス以外の陶磁器、タイル、貝殻などといった無機系廃棄物の回収・再資源化の必要も出てきている。しかし、これらの無機系廃棄物は廃ガラス同様、破碎技術等の処理工程が適切に確立されているとは言い難く、またこの無機系廃棄物を利用した再資源化製品にあっても、品質やコストの問題、加工又は製品の標準化、環境安全性及び安定供給体制の確立といった多くの問題を有しているのが実状である。そのため、従来の廃ガラスだけでなく、陶磁器、タイル、磚子等の無機系廃棄物全般に係る処理技術の確立と用途の拡大が必要であると考えられる。

無機系廃棄物を高温状態で未熔融物が残らない程度に均質にガラス化すれば、構造的に強度が高くなり路盤材や骨材への積極的な利用も可能となる。さらに、これらのガラス内部に均一に結晶質を析出させることが出来れば、一層機械的強度が向上した高付加価値な製品となることも予想される。無機系廃棄物は成分として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO を多く含んでいるため、これらを析出結晶構成成分として利用することが

平成 28 年 9 月 20 日受付 (Received Sep. 20, 2016)

* 新居浜工業高等専門学校環境材料工学科 (Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, 792-8580 Japan)

** 新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, 792-8580 Japan)

可能である。今回の実験では、ガラス内部に析出させる結晶としてβ-ウォラストナイト(CaO・SiO₂)結晶質に注目した。ウォラストナイト結晶質の特性として高強度であることがあげられ、ウォラストナイト結晶を含有した結晶化ガラスは一般的なガラスと比べると、曲げ強度や引張強度に優れていることが判明している。本研究では、廃ガラスの再利用・新規の用途開発を目指して、廃ガラスを原料にウォラストナイト結晶質を含有した結晶化ガラスの作製を試み、作製条件によるガラスの結晶化過程の変化について検討を行った。

2. 実験方法

2-1 試料の作製

実験に使用した廃ガラスは、県内の自治体から回収されたもので、主として無色のカレットに緑、青系の有色カレットが混入されたものを粗粉碎した粉末(≦0.5mm)である。

この廃ガラス粉の蛍光 X 線分析の結果を表 1 に示した。測定は全自動型蛍光 X 線分析 (SHIMADZU 製 EDX-700) を使用し、標準試料を用いないファンダメンタルパラメーター法によりオーダー分析を行い、原子番号が Na 以上の元素について分析結果を酸化物 mass% に換算した。

表 1. 廃ガラスの組成分析結果

component	contents / mass%
SiO ₂	71.2
CaO	9.2
Na ₂ O	13.1
Al ₂ O ₃	1.7
MgO	3.9
K ₂ O	0.6
others	0.3

組成分析の結果から、ソーダ、石灰、シリカが主成分として検出され、鉛などの重金属成分は含有していないことが判明した。酸化物換算でのガラス組成は一般的なソーダ石灰ガラス組成と類似しており、測定サンプル毎による主要組成の変動も少なく、ほぼ同一な成分構成比であることが判明した。

この廃ガラス粉にはウォラストナイト結晶の構成成分である CaO 成分が約 10 mass% 含まれているが、作製したガラス中に効率的に結晶質成分を析出させるために、廃ガラス粉に炭酸カルシウム(和光純薬製、特級試薬)を添加し、母体ガラスを作製することとした。廃ガラス粉/CaCO₃=4~8(質量比)の配合比となるように、バッチを調製した。

図 1 に試料作製のフロー図を示した。用意した廃ガラス粉に炭酸カルシウムを所定の重量比でバッチ総量が 10g になるように秤量して、混合の際にアルミナ乳鉢でさらに粉砕した。混合したバッチを白金坩堝に移して、大気雰囲気下の電気炉内で 1400℃、1 時間の条件で熔融した後、坩堝を取り出し、底部を水冷することで急冷し、母体ガラスを作製した。この母体ガラスを 5℃/min で所定の温度まで昇温し、4 時間保持して、結晶化ガラス試料を作製した。作製した試料の一部は、電子顕微鏡にて微細組織観察を行った。さらに、カルシウム源として廃貝殻を用いて、同様の過程で結晶化ガラス試料を作製し、試薬を用いて作製した試料との比較・検討を行った。

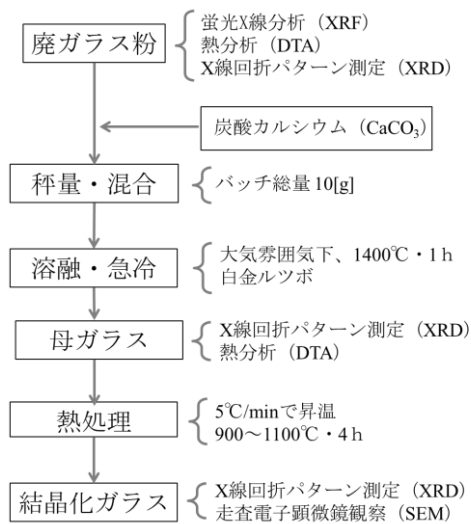


図 1. 試料作製のフローチャート

2-2 ガラス試料の熱分析

ガラス化が確認された試料の熱特性を把握するため TG-DTA 測定を行った。測定は熱分析装置 (RIGAKU 製 TG-8120) を使用して、α-アルミナを参照物質として、微細粉末化したガラス試料 20mg を用いて、50 ml / min の乾燥空気流通下で 10℃ / min の昇温速度で室温~1000℃までの範囲で測定を行い、ガラス転移温度や結晶化開始温度を算定し、ガラス試料の熱的安定性について検討を行った。

2-3 X 線回折パターン測定 (XRD)

原料に用いた廃ガラス粉、作製した母ガラス、熱処理を施した結晶化ガラスをアルミナ乳鉢にて微細粉末化したものを XRD パターン測定用サンプルとし、X線回折装置 (RIGAKU 製 RINT 2000) を用いて、Cu-Kα 線による管電流 20mA・管電圧 40kV、走査範囲 2θ=10°~80°の測定条件で回折パターン測定を行った。観測される回折パターンから、ガラス状態の確認及び析出結晶相の同定を行った。

3. 結果および考察

3-1 作製した母ガラスの性状分析

原料に用いた廃ガラスと炭酸カルシウムを添加して作製した母ガラスの相状態を確認するため XRD パターン測定を行った。その結果を図 1 に示す。15°~35°にかけて 25°付近を頂点とするブロードなピークが見られた。これは不規則網目構造を持つガラスに特有のハローパターンであり、その他には、結晶質に起因する回折ピークは見られなかった。そのため、今回使用した廃ガラスと、炭酸カルシウムを添加して作製した母ガラスは非晶質成分のみで、結晶相の析出に伴う不均一相は無いことが判明した。

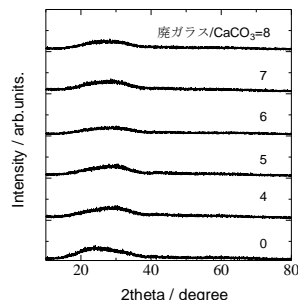


図 2. 作製した母ガラスの XRD 測定

また、作製した母ガラスのガラス転移と結晶化開始温度領域の分析のため DTA 測定を行った。その結果を図 3 に示す。炭酸カルシウムを添加していない廃ガラスのみ (: 図中「0」) の DTA 曲線では、600°C 付近に吸熱ピークがみられ、この温度領域がガラス転移に相当するものだと考えられる。この温度領域から DTA 曲線は吸熱側へとシフトしていくが、これはガラスの軟化溶解に起因するものだと考えられる。750°C 付近に発熱ピークが、900°C 付近にも吸熱ピークが見られる。炭酸カルシウムを添加して作製した母ガラスの DTA 曲線においても 600°C 付近に吸熱ピークがみられ、750°C 付近に発熱ピークが見られ、これは原料とする廃ガラス粉のみの測定結果とほぼ同じ温度領域にあることから、廃ガラス粉と同様に、前者はガラス転移に、後者はガラスの軟化溶解に相当するシグナルであると考えられる。炭酸カルシウムを添加して作製した母ガラスにおいては 850~900°C 近傍に新たな発熱ピークが観測されるようになり、ガラス内部に結晶質成分が生成していることが示唆される。これらの結果から、母ガラスの熱処理温度を決定した。

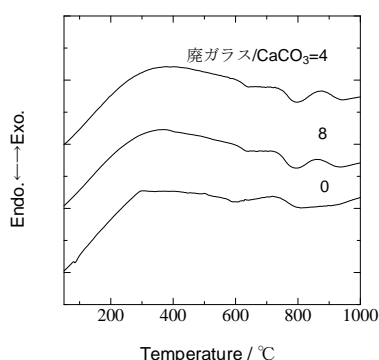


図 3. 作製した母ガラスの DTA 測定

3-2 作製した母ガラスの結晶化

廃ガラス粉 / $\text{CaCO}_3 = 4$ の配合比で作製した母ガラスを 5°C/min で所定の温度まで昇温し、4h 熱処理した結晶化ガラス試料の XRD 測定の結果を図 4 に示した。先の DTA 測定の結果を受けて、900°C 以上の各温度で検討を行った。熱処理温度で 900°C ではデビトライト結晶質 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$) が析出しているが、950°C 以上ではウォラストナイト結晶質 ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) が主に析出していることが判明した。デビトライト結晶質に帰属される回折ピークは、温度の上昇に伴い観測されなくなっている。これは、デビトライト結晶質に含まれる Na_2O 成分が熱処理温度の上昇に伴い結晶質から溶け出し、ガラス成分になったためだと考えられる。その他の配合比で作製した母ガラスを熱処理して作製した結晶化ガラスについても同様の傾向が見られた。

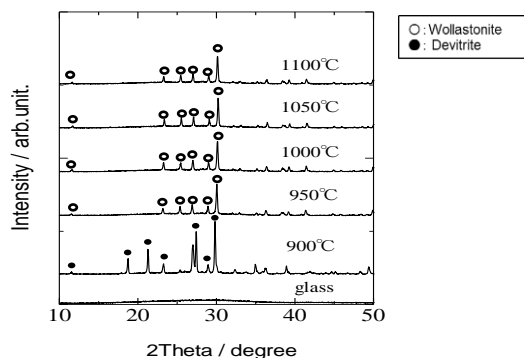


図 4. 熱処理を施した母ガラスの XRD 測定
(廃ガラス/ $\text{CaCO}_3 = 4$)

同一条件 (950°C · 1h) で熱処理を施した結晶化ガラス試料の X 線回折パターン測定から得られる回折ピーク強度を比較し、配合比率による析出結晶量の変化について検討を行った。その結果を図 5 に示した。含有する炭酸カルシウム量が多い母ガラスを熱処理した方が、回折ピーク強度も強くなっていることがわかる。炭酸カルシウム含有量が多い母ガラスを熱処理すると、析出結晶量も増加することが考えられる

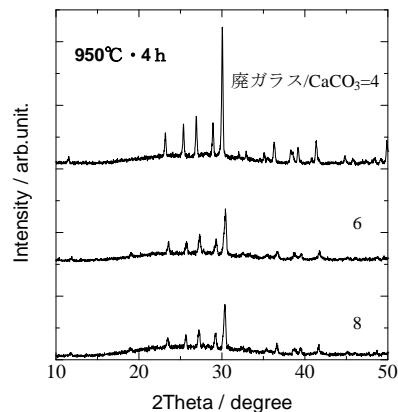


図 5. 同一条件で作製した結晶化ガラスの XRD 測定

廃ガラス粉 / $\text{CaCO}_3 = 4$ の配合比で作製した母ガラス (図中(a)) と、1100°C · 4h 熱処理して作製した結晶化ガラス (図中(b)) の SEM 写真を図 6 に示した。熱処理前の母ガラスでは全面において濃淡がなく非晶質体であるが、結晶化ガラスにおいては結晶質が隙間なく均一に析出している様子が観察できる。このため、結晶化ガラス試料はガラス試料と比較して高密度となり、強度や高度が大きくなっていることが予想される。

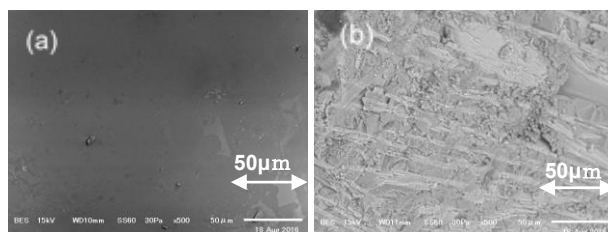


図 6. 母ガラスと結晶化ガラス試料の SEM 反射電子像
(a) 母ガラス、(b) 結晶化ガラス

3-3 廃貝殻を用いた結晶化ガラスの作製

カルシウム源として、廃貝殻を用いて作製した母ガラスをもとに、ウォラストナイト結晶質を含有した結晶化ガラスを作製できないか検討した。廃ガラス / 廃貝殻 = 4 の比率でパッチを作製し、炭酸カルシウム試薬を用いた場合と同様の実験を行った。熱処理温度を 950°C · 1h として作製した結晶化ガラス試料の X 線回折パターン測定の結果を図 6 に示した。熱処理温度が 950°C 以上になると、ウォラストナイト結晶に起因する回折ピークが出現し、結晶質を含有した結晶化ガラスが生成していることが判明した。廃貝殻を用いた場合でも、試薬を用いた場合と同様の結晶化ガラスを得られることが判明した。

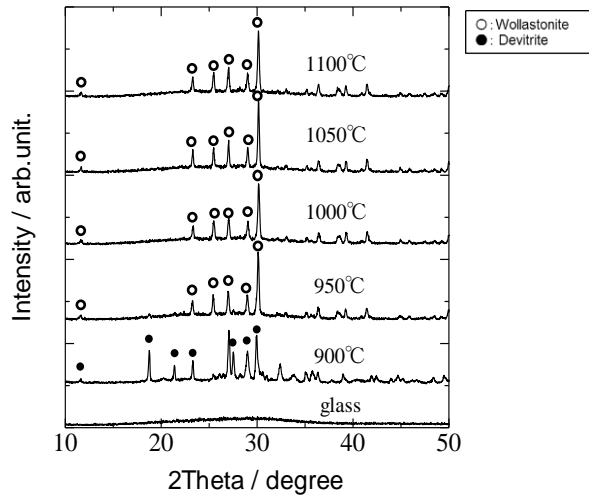


図 6. 廃貝殻を用いた母ガラスから作製した結晶化ガラス試料の XRD 測定

廃貝殻は主成分が炭酸カルシウムであるが、他にもミネラル成分を含有していることが予想される。しかし、それらの成分はガラス化には影響しないことが判明した。この結果から、水産業界で産業廃棄物として多量に廃棄処分されている廃貝殻も、結晶化ガラスの原料として活用できることが示唆される。

4. 結 論

今回の実験により、以下のことが判明した。

1. 容器ガラスに由来する廃ガラス粉に炭酸カルシウムを添加して作製した母ガラスを熱処理することによって、結晶化ガラスを作製することが可能である。
2. 母ガラスの熱処理温度によって異なる結晶相が析出する。950°C以上の熱処理では、主にウォラストナイト結晶質を含有した結晶化ガラスが得られることが判明した。
3. 熱処理して得られる結晶化ガラス試料中の析出結晶量は、母ガラス中のカルシウム成分含有量に比例して増大する。
4. 母ガラスの Ca 源に廃貝殻を用いても、試薬の場合と同様にウォラストナイト結晶質を含有した結晶化ガラスが作製できる。

謝 辞

試料の SEM 観察は、新居浜高専技術室の塩見正樹 様にご協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 日本ガラスびん協会, <http://www.glassbottle.org/>
- [2] 工藤和彦, 廃ガラスの再利用技術, 北海道立工業試験場技術情報 Vol23, No.1, pp.6
- [3] 富田正一, 小野素子, 造粒廃ガラスからの軽量材の製造, NEW GLASS, Vol21 No.4
- [4] 朝日太郎, 中山 享, 大森大輔 新居浜工業高等専門学校紀要、第 46 号、p.47-50(2010)
- [5] 朝日太郎, 日野孝紀 新居浜工業高等専門学校紀要、第 50 号、p.21-24(2013)