

# 廃蛍光管から結晶化ガラスの開発

工藤 和彦, 稲野 浩行, 橋本 祐二

## Glass-Ceramics from Waste Fluorescent

Kazuhiko KUDO, Hiroyuki INANO, Yuji HASHIMOTO

### 抄 録

廃蛍光管ガラスを建材に利用することを目的として、 $\beta$ -ウオラストナイト系結晶化ガラスの作製条件を検討した。廃蛍光管カレットに炭酸カルシウムを添加して、熔融・急冷後、再加熱することによって、結晶化ガラスを得ることができた。得られた結晶は、カレット/炭酸カルシウムの配合比、加熱条件によって異なったが、配合比4、加熱1000℃の条件で、 $\beta$ -ウオラストナイト( $\text{CaSiO}_3$ )の明瞭なX線回折ピークが認められた。試作した結晶化ガラススタイルは、十分な曲げ強度を有しており、実用化が可能と考えられる。

### 1. はじめに

近年、増え続ける廃棄物の処理問題は、官民一体となって解決すべき重要な課題となっている。無機系廃棄物の一つであるガラス瓶については、総生産量の約55%が回収され、再利用されている。しかしながら、使用済みの蛍光管については、一部が回収されているものの、その量は年間数千トンにすぎない。回収された蛍光管は、処理工場に運ばれ、水銀や蛍光体を水洗除去後、カレット(くずガラス)は、ガラス繊維用原料として再資源化されている。平成7年度には、廃棄物リサイクル法案が成立し、ゴミの減量化、再資源化が促進される見通しであり、今後、回収ルート確立に伴い、再利用可能な廃ガラスの量が増大することが予想される。これまで、廃びんから、軽量骨材<sup>1)</sup>や舗装材への利用が報告されているが、廃蛍光管の利用については研究例がない。蛍光管ガラスは、基本的にはソーダ石灰ガラスに近い組成である。また、ガラスの肉厚が薄く、粉碎が容易であり、熔融しやすいという利点を有する。

本研究では、廃蛍光管ガラスを建材に利用することを目的として、 $\beta$ -ウオラストナイト系結晶化ガラスの作製条件について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試 料

供試した廃蛍光管カレット(以下、原カレットと記す)は、野村興産(株)イトムカ事業所において、両端の口金を切断し、残りのガラス部を粉碎してから、水銀、蛍光体を水洗除去後、乾燥したものであり、1片が2~3cmである。これを乾式コニカルミルで粉碎し、 $-0.25\text{mm}$ に分級したものをを用いた。

表1に原カレットの主要組成(酸化物換算値)を示す。シリカ( $\text{SiO}_2$ )が主成分であり、そのほかにアルカリ金属などが含まれている。この組成にカルシウム分を添加することによって、 $\beta$ -ウオラストナイト( $\text{CaSiO}_3$ )の生成が期待できる。本実験では、カルシウム分として炭酸カルシウム(試薬特級)を使用した。原カレットと $\text{CaCO}_3$ の配合比(重量比)を1にした場合、化学量論的には100%に近い $\text{CaSiO}_3$ の結晶が得られるはずである。しかしながら、実用化されている結晶化ガラスにおいては、いずれも結晶相とガラス相を併せ持つことにより、新たな特性が生み出されている。そこで、結晶化ガラス中に、30~50%の結晶相を生成するように、原カレ

表1 原カレットの主要組成 (wt%)

$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$
16	3.6	2.2	69	1.5	6.6

\* 蛍光X線オーダ分析値(半定量値)

ト /CaCO<sub>3</sub> の配合比を 2 または 4 に設定し、比較検討した。

## 2.2 結晶化ガラスの作製条件

図 1 に、結晶化ガラス作製のフローを示す。所定比に配合した試料を坩堝に入れ、電気炉内で 1300℃、1 時間溶融後、水中に流下し、新たにカレット化した。このカレット（以下、二次カレットと記す）を乾燥、粉碎、分級（-1、1-2、+2mm）した後、耐火石膏型に詰め、電気炉内で再加熱して、結晶化ガラスを作製した。加熱条件は、150℃/h で昇温し、800、900、1000℃で各 1 時間保持した。一般に、結晶化ガラスは、結晶核形成物質を必要とする体積結晶化とそれを必要としない表面結晶化の 2 種類に分類され、前者の場合、核形成のために特定温度における保持時間を必要とする。β-ウオラストナイトの場合は後者であり、核形成の時間を必要としないが、二次カレットの軟化、融着が進行する温度に保持時間を設定することにより、二次カレットが一体化し、空隙のないガラスが得られる<sup>2)</sup>。そこで、900 及び 1000℃の加熱温度については、800℃で 1 時間の保持時間を条件として加え、比較検討を行った。なお、CaCO<sub>3</sub> 無添加の系についても同様の実験を行った。

## 2.3 熱分析

試料の熱特性を把握するために、示差熱分析（DTA）曲線及び熱重量（TG）曲線を測定した。使用装置は、島津製（DTG-30）で、測定条件は、試料 50mg、標準物質 α-アルミナ（試薬特級）50mg、昇温速度 10℃/min とした。

## 2.4 生成物の同定

生成物の同定には、粉末 X 線回折を行った。装置は、日本

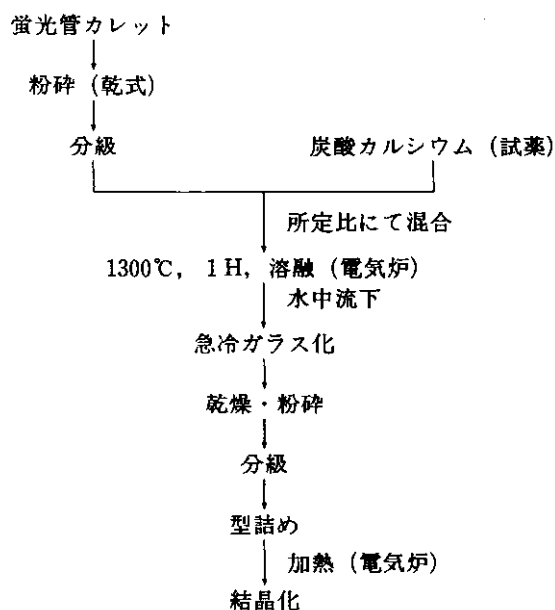


図 1 結晶化ガラスの作製フロー

電子製で、Cu-Kα 線、管電圧 30kV、管電流 20mA で測定した。また、走査型電子顕微鏡（SEM、日立製）による試料の観察も行った。

## 2.5 曲げ強さの測定

試作した結晶化ガラススタイル（幅 6.8cm×長さ 11cm×厚さ 0.8cm）の 3 点曲げ強さを JIS R 2213 に準じて測定した。なお、測定には、オートグラフ（IS5000、島津製）を使用し、スパン 9cm、クロスヘッド速度 1mm/min とした。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 熱特性

図 2 に、分級 -1mm 条件での試料の DTA 曲線を示す。なお、TG 曲線については、試験温度領域において、ほとんど重量減少が見られなかったため図示しなかった。測定試料の DTA 曲線は、いずれも 300℃付近から、吸熱側へと緩やかにシフトしていった。これは試料の軟化、溶融に対応するものと考えられる。無処理の原カレットのこのシフトは 900℃付近で終了し、CaCO<sub>3</sub> 無添加の二次カレットでは、このシフトは 1000℃付近まで続いた。上記 2 試料は試験後、いずれも透明で溶融固化していた。配合比 2 の試料の DTA 曲線では、870℃付近に小さな発熱ピークが見られた。この試料は試験後、白色で溶融固化していた。また、配合比 4 の試料には、明瞭な発熱ピークが見られなかったが、試験後の試料は配合比 2 の場合と同様、白色、溶融固化していた。以上の結果から、870℃付近のピークは、試料の結晶化に対応するものと考えられる。既往の研究<sup>3)</sup>では、β-ウオラストナイトは 1000℃付近で、発熱反応によって生成するが、配合比 2 の発熱ピークは、次項の X 線回折結果から見て、別の物質の結晶化ピークの可能性があり、その同定については検討中である。また、

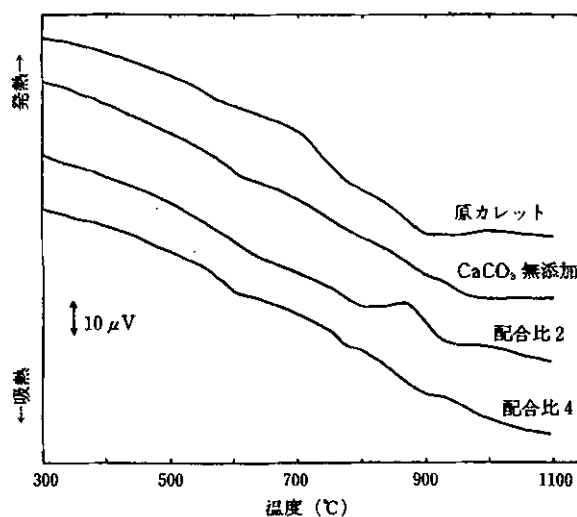


図 2 試料の DTA 曲線

配合比4での結晶化ピークが発現しなかった理由として、生成結晶の量が少なかったためと推測される。

3.2 結晶化試験

配合比、分級・加熱条件の違いによる結晶化の違いを粉末X線回折により検討した。表2に回折結果を示す。

CaCO<sub>3</sub>を添加しない場合については、表記していないが、試料は透明のまま、溶融固化し、X線回折では、ブロードな回折線が得られるだけで、結晶は生成していないと考えられる。CaCO<sub>3</sub>を添加した場合、配合比、加熱条件によって、生成結晶が異なることが分かった。

図3に、配合比2、分級1-2mmでの生成物のX線回折パターンを示す。800℃では、Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>と推定される結晶

表2 粉末X線回折による生成結晶の同定

配合比	分級条件 (mm)	試験温度 (℃)				
		800	900	900(*)	1000	1000(*)
2	-1	N1	W N1	W N1	W N1	W N1
	1-2	N1	W N1	W N1	W N1	W N1
4	-1	N2	N2 W(小)	N2 W(小)	W	W
	1-2	N2(小)	N2 W(小)	N2 W(極小)	W	W
	+2	N2 (極小)	N2	N2	W	W

\*:昇温途中800℃, 1時間保持  
 W:β-ウォラストナイト (CaSiO<sub>3</sub>), N1:Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>と推定  
 N2:Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>

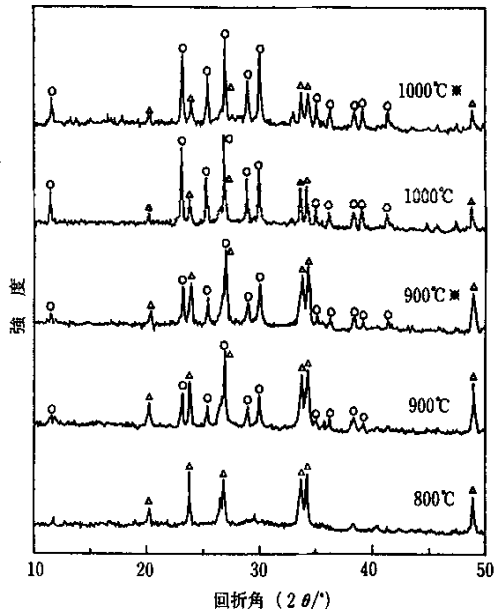


図3 試料の加熱条件別X線回折パターン (配合比2, 分級1-2mm) \*800℃保持時間あり ○;β-ウォラストナイト, Δ;Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>

が同定され、900℃以上になると、この結晶の他に、β-ウォラストナイトが同定された。1000℃の加熱条件では、β-ウォラストナイトの回折ピークが明瞭となるが、Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>結晶も混在した。分級-1mmについては、図示しなかったが、1-2mmの場合と同様の結果が得られた。また、800℃を除いて、加熱条件が同じ場合、1-2mmで分級した方がピーク強度の比較から結晶性が良好と推測された。800℃の場合は、逆に、分級-1mmの条件の方が結晶性は良好となった。これは、低温では、二次カレットの粘性が高いため、溶解性が悪く、粒度が粗い試料は反応性が低くなるためと考えられる。また、この配合比では、1000℃の加熱条件でも、粒子が完全に溶解せず、試験後の試料表面は粒状の形態を残していた。

図4に、配合比4、分級1-2mmでの生成物のX線回折パターンを示す。β-ウォラストナイトとNa<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>の2種類の結晶が同定された。800℃では、Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>結晶のピーク強度は小さく、目視によっても試料はガラス質の部分が多いと推測された。900℃になると、Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>の回折ピークは明瞭になり、一部にβ-ウォラストナイトと思われるピークが現れ始めた。また、1000℃では、β-ウォラストナイト結晶が大部分を占めるようになった。他の分級条件のX線回折パターンについては図示していないが、ほぼ同様の結果が得られた。また、配合比2と同様、800℃を除いて、同一加熱条件では、粒度が粗い方が結晶性が良好であるという結果が得られた。その例として、図5、6に、800℃及び1000℃

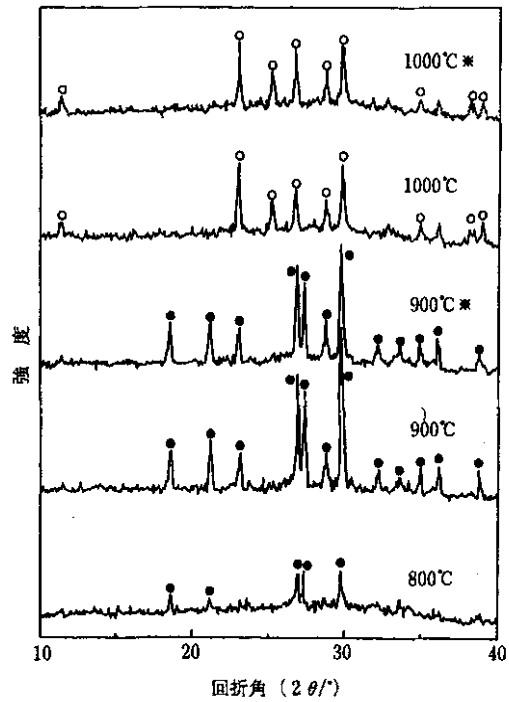


図4 試料の加熱条件別X線回折パターン (配合比4, 分級1-2mm) \*800℃保持時間あり ○;β-ウォラストナイト, ●;Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>

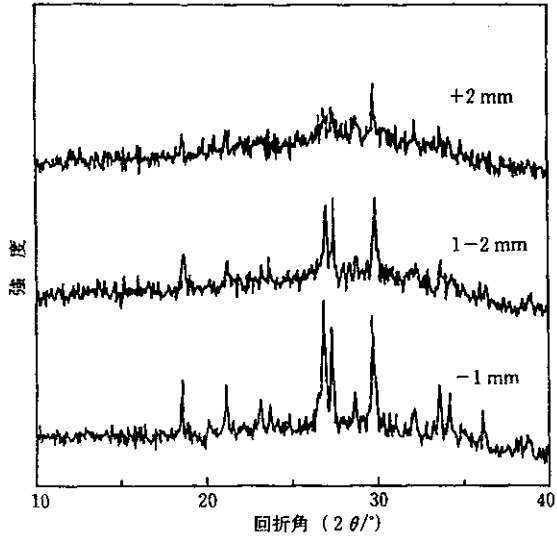


図5 試料の分級条件別X線回折パターン  
(配合比4, 800℃加熱)

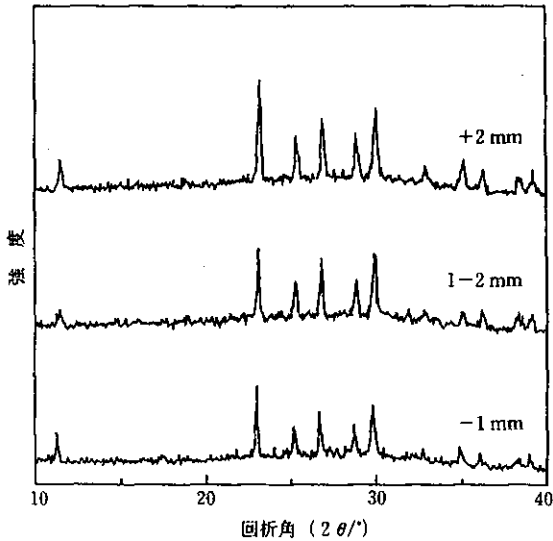


図6 試料の分級条件別X線回折パターン  
(配合比4, 1000℃(800℃保持あり))

(800℃保持あり)でのX線回折パターンを示す。

800℃に保持時間を設けることによって、配合比2,4いずれの場合も、幾分、ピーク強度が大きくなった。目視によると、配合比2の場合、特に粒子間の相互融着は大きくなっているように見られた。

### 3.3 曲げ強さ

上述の結果から、β-ウオラストナイトの結晶化条件として、適当と思われる配合比4,加熱条件1000℃(800℃保持あり)で作製した結晶化ガラススタイル(図7)の曲げ試験を行った。比較のために、CaCO<sub>3</sub>無添加で作製したものについても行った。表3に、結果を示したが、粒度が細かい方が曲げ強さは大きいという結果が得られた。この理由として、粒度が

表3 試作ガラススタイルの曲げ強さ

試料	分級条件 (mm)	曲げ強度 (N/cm <sup>2</sup> )
配合比4	-1	6421
	1-2	5291
	+2	3467
CaCO <sub>3</sub> 無添加二次カレット	+2	4582
市販建材例(ネオバリエ) <sup>2)</sup>		4998
大理石 <sup>3)</sup>		1666

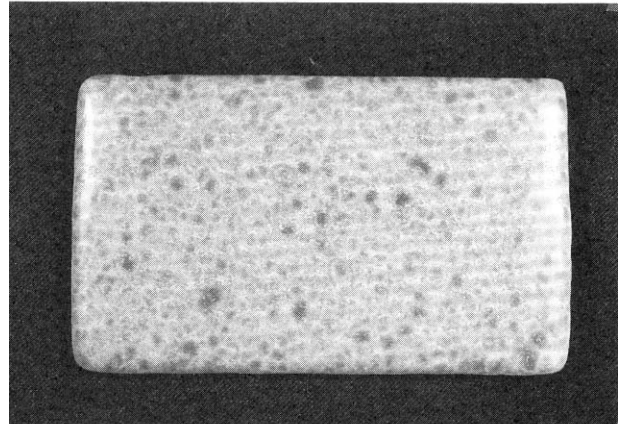


図7 試作結晶化ガラススタイル

※本タイルは表面組織が判別しやすいように、二次カレット作製時にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を2%添加して着色したものである。

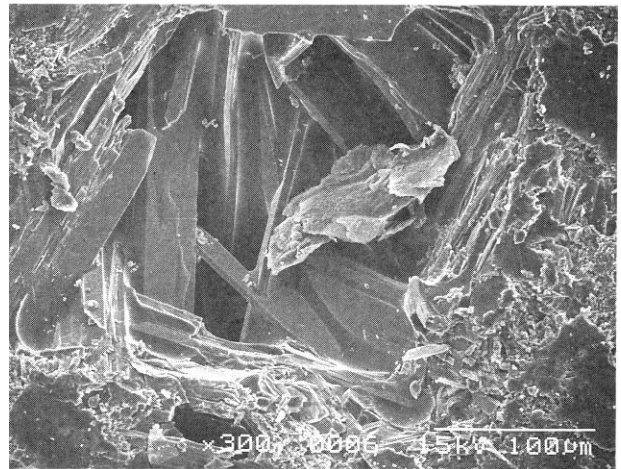


図8 試作結晶化ガラスの破断面のSEM

粗い試料は、図7に見られるように、比較的大きいガラス質の部分タイル内に点在しており、ち密な結晶が得られにくいためと考えられる。分級-1mm,1-2mmの試料は、参考例として併記したβ-ウオラストナイトを主成分とする市販建材を上回る値を示した。また、+2mmの試料でも、大理石の2倍の曲げ強さを有しており、建材として、十分実用化が可能な強度が得られた。

### 3.4 SEMによる観察

図8は、配合比4,分級+2mm,加熱1000℃(800℃保持あり)の条件で作製した結晶化ガラスの破断面のSEM写真である。溶融したガラス質部分の間に、β-ウオラストナイトと思われる針状結晶が見られた。

## 4. まとめ

廃蛍光管ガラスを建材に利用することを目的として、β-ウオラストナイト系結晶化ガラスの作製条件を検討した。得られた結論は以下の通りである。

- (1) 廃蛍光管カレットにCaCO<sub>3</sub>を添加し、溶融・急冷後、再加熱することによって、結晶化ガラスを得ることができた。
- (2) 得られた結晶は、原カレット/CaCO<sub>3</sub>の配合比、加熱条件により異なった。
- (3) 配合比2の場合、β-ウオラストナイトとNa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>と推定される2種類の結晶が同定された。
- (4) 配合比4の場合、生成結晶は、900℃以下では、Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>が優勢であり、1000℃では、β-ウオラストナイトが主であった。
- (5) 900℃以上では、配合比に関わらず、二次カレットの粒度が粗い方が結晶性は良好であった。
- (6) 試作した結晶化ガラススタイルの曲げ強さは、分級条件により異なり、粒度が細かい方が大きかったが、いずれの条件でも建材として十分実用可能な強さと考えられる。

## 参考文献

- 1)山本 達, 環境管理, Vol.31, No.7, 47 - 52 (1995)
- 2)加藤秀夫, セラミックス, 30, 3, 202 - 204 (1995)
- 3)鈴木 蕃, 無機マテリアル, Vol.3, Mar, 125 - 131 (1996)