

焼却灰とアスベストの反応焼結

守吉 佑介・中瀬 謙一・小松正二郎*・石垣 隆正*・池上 隆康*
(法政大学工学部, *無機材質研究所)

Reaction Sintering Between Burnt Ash and Asbestos

Yusuke MORIYOSHI, Kenichi NAKASE, Shojiro KOMATSU*,
Takamasa ISHIGAKI* and Takayasu IKEGAMI*
(Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Hosei University,
3-7-2 Kajinocho, Koganeishi, Tokyo 184;

*National Institute of Research in Inorganic Materials, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305)

The mixture of burnt ashes and asbestos was sintered in the temperature range from 900 to 1200°C in air. The fracture surfaces of sintered bodies obtained were observed with a scanning electron microscope to clarify the structural features of them. Also, the phases formed during liquid phase sintering were characterized by X-ray diffractometry and EDX analysis. Resultantly, it was shown that gehlenite ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$), akermanite ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$), and a material consisting of Si, Ca, P, and S were formed by the reaction of burnt ashes with asbestos during sintering. The growth of the gehlenite/akermanite grains was expressed in the equation of $D^n - D_0^n = Kt$ ($n=4\sim 5$) in which the rate determining step was the diffusion of ions in liquid phase. The activation energy of the grain growth was $387\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, which was compared with that in diffusion of intermediate and network former ions in glasses.

(Received Feb. 22, 1996)

(Accepted Mar. 27, 1996)

Key words: Burnt ash, Asbestos, Gehlenite, Reaction sintering

1 はじめに

わが国における都市ごみの排出量は年間5000万t余りに達し、ますます増加する傾向にある。その処理方法が大きな社会問題になっており、抜本的な解決策の構築が迫られている。

都市ごみの70%は、焼却処理される。その結果排出される焼却灰もぼう大な量に達する。現在、セメントによる固化、薬剤処理、酸処理などを行った後、棄却される。しかし、焼却灰は微粒子であり、大変にかさばる。粉塵問題も浮上している。そのため、プラズマ熔融して減容化を図り防塵化に資する研究が、最近、試みられている¹⁾。しかしながら、高価な設備と大量の電気を消費するので、とても工業的に採算にあう方法とはおもわれない。

他方、アスベストはこれまで建築材料などとして賞用されていた。しかし、近年、肺ガンの発ガン性が指摘されるに至り、廃材中のアスベストを無害化処理する手法の開発が焦眉の急になっている。

焼却灰の主成分はCa, Si, Al, Mgである。他方、アスベストのそれはMgとSiである。前者には、そのほかにNa, Kなどがかなり含まれており、Si, Ca, Alなどととも容易に液相が生成する組成である。そのため両者の混合物を炉で加熱すれば、比較的低温で液相の生成が予想される。その結果、生成した液相を通しての速い拡散によって、比較的低温で反応と焼結(反応液相焼結、以下たんに焼結と言う)が同時に進むであろう。これによって、アスベストの無害化が図られるとともに、両者の混合物の焼結体が機能性材料や建築材料などに活用しうる可能性が生まれてくる。

われわれはこのような視点に立って、両者の混合物の焼結性、焼結体の微構造、焼結における生成相、生成結晶相の粒成長とその機構などについて研究してきたので、その結果について報告する。

2 実験

焼結に用いた試料の焼却灰とアスベストの混合比は1:1および3:7であった。後者の混合比の試料を主として焼結過程で生成する結晶相の粒成長の測定に用いた。その混合物100 gを500 cm³のビーカーに入れ、蒸留水200 cm²とともに磁性かくはん器で1時間混合した。それを110°Cの乾燥器中で5時間乾燥させた。乾燥物を乳鉢中で20分間粉碎混合して試料とした。

約0.6 gの試料を25 MPaで直径1 cm、厚さ約0.4 cmに成形してアルミナのるつぼに入れ、900°C、1000°C、1050°C、1150°C、1200°Cの温度で2時間空気中で焼結した。粉末試料およびえられた焼結体の断面をSEMで観察して、組織の評価をした。また、X線回折やEDX分析などで、焼結体中の生成物を同定し、生成物の構造や組成をしらべ、その粒成長速度をしらべた。

3 実験結果

重量法で行った焼却灰の分析値を表1に示した。表から明らかなように、焼却灰の主成分はSi, Ca, Alであり、Cl, Mg, Na, K, Feもかなりの量が含まれている。他方、アスベストの主成分はMgやSiで、発光分析の結果、そのほかに少量のNa, K, Feなどが含まれる。しかし、焼却灰中のNa, K, Mgに比べ、アス

Table 1 Chemical analytical data of burnt ashes.

No	分析項目	分析値(wt%)
1	SiO ₂	26.91
2	Al ₂ O ₃	17.37
3	Fe ₂ O ₃	1.27
4	CaO	20.37
5	MgO	4.03
6	Na ₂ O	4.07
7	K ₂ O	3.26
8	Cl ₂	7.24
9	Ig. loss	15.23

ベスト中のそれは無視しうる程度であった。Na⁺, K⁺, Ca²⁺イオンはガラスの修飾体イオンであり、他方、SiO₂は網目形成体、Al₂O₃などは中間体であるから、これらが適量存在すれば高温において容易にガラスを生成する。ガラス相は、NaやK成分の多い焼却灰から生成すると考えるのが妥当であろう。そこで、焼却灰からガラス相が生成する温度をあらかじめしらべ、それをもとに焼結実験の温度を決る目安とするため、焼却灰の示差熱分析(DTA)および熱重量分析(TG)を行なった。

試料のDTAおよびTGの結果を図1に示した。図から明らかなように、500°C付近に減量をともなった鋭い吸熱がある。これは焼却灰中のCaやMgの水和物が脱水してCaOやMgOが生成する反応に対応している。700°Cから1020°Cの間にも大きな減量をともなったただらとした吸熱ピークがある。これは、焼

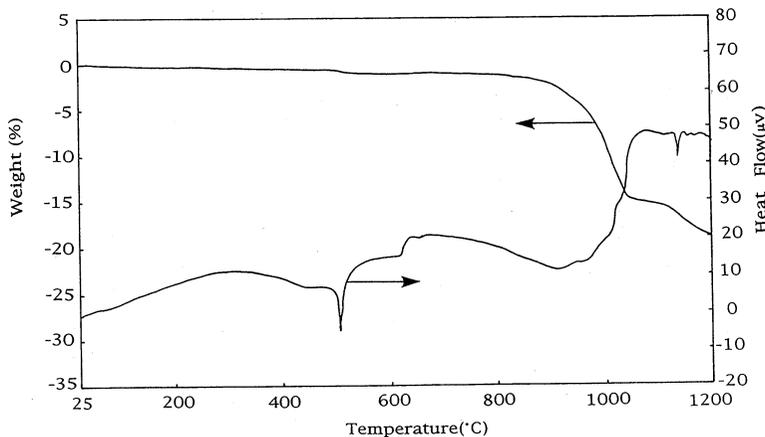


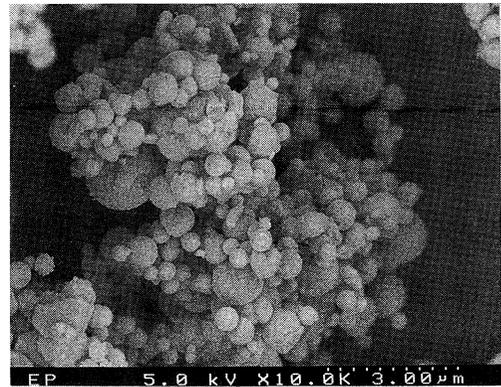
Fig. 1 DTA and TG data of burnt ashes. A heating rate is 5°C/min.

却灰のなかの NaCl や KCl の熱分解で塩素が解離蒸発し、それとともに液相が生成するプロセスに対応していると考えられる。温度が1100°Cに達した時の焼却灰は完全に液相になっているので、この吸熱が始まる700°C付近の温度から液相が生成するものと推定される。そこで本実験では、この DTA と TG の結果をもとに、十分に液相が生成していると推定される 900°C, 1000°C, 1050°C, 1150°C, 1200°C を焼結温度に設定した。図 1 において1160°C付近に鋭い吸熱ピークがある。これがなになにに対応するのか、現在不明であるが、後述するように、EDX の分析から硫黄やリンが検出されるので、これらを含む物質の反応であることが推定される。

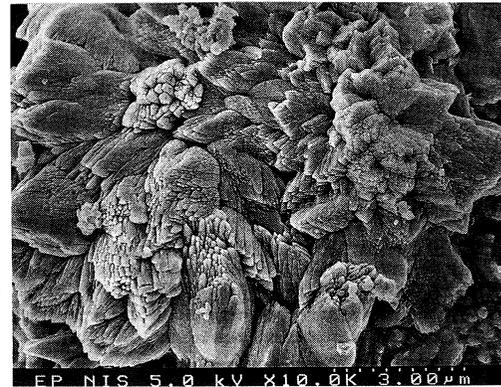
図 2 に焼却灰の SEM 写真を示した。図 2-a から明らかのように、焼却灰のほとんど大部分はこのような球状粒子であった。粒径は0.2-1.2 μm の範囲であった。図 2-b に示すような花弁状の粒子も比較的わずかではあるが存在した。このような花弁状の粒子は、X 線回折の結果(図 3)から推定して、NaCl や KCl の結晶化したものと推定される。すなわち、焼却灰の X 線回折では、NaCl の {200} 面の回折に相当する強いピークと {220} 面の回折による比較的強いピークならびに KCl の {200} 面の回折のピークが同定された。しかし、そのほかには特筆すべき大きなピークはなかった。焼却灰なかに含まれるその他の Si, Al, Mg などは、結晶として存在するのではなく、非晶質として存在することを示すものであろう。

実験に使用したアスベストは、繊維状の結晶である。そのアスペクト比(短軸に対する長軸の比)は30-50のオーダーであった。短軸の直径は0.5-15 μm であった。

試料の焼結における収縮は、900°C, 1000°C, 2 時間の場合、ほとんどみとめられなかった。焼却灰とアスベストの反応生成物がアスベストの仮像をそのまま残しているためと考えられる。1050°C, 2 時間の焼結試料ではわずかな収縮が観測された。1150°C, 2 時間焼



(a)



(b)

Fig. 2 SEM micrographs of burnt ashes. (a) spherical and (b) flowery particles.

結した試料では約 8% の収縮が観測された。1200°C, 2 時間焼結した試料では 9% の収縮が観測された。これらの焼結体の色は、900°C, 1000°C, 1050°C, 1150°C, 1200°C の場合に、それぞれ褐色、褐色、褐色、濃褐色、黒褐色であった。

焼結体の組織は、900°C と 1000°C の場合、多孔質であった。図 4 に示すように、1150°C の焼結体の組織は、ち密な組織のなかに球状の多数の気孔の存在が特

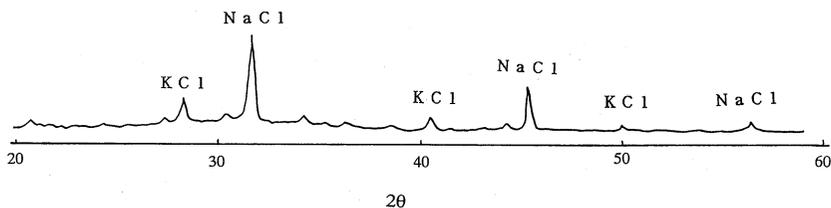


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of burnt ashes.

微的であった。1200°Cで焼結した試料の組織も1150°Cの場合とほとんど同様であり、ち密な組織と球状の気孔が特徴的であった。焼結体のち密な組織の部分の詳細に観察してみると、1辺1μmほどの断面を有する角状粒子が多数存在する。これら角状粒子の大きさは、焼結温度が上昇するにつれて大きくなり、図5に示すように、自形が明瞭になってくる。

アスベストおよび900°C、1000°C、1150°C、2時間焼結した試料のX線回折図形を図6に示した。900°Cから1150°C、2時間焼結した試料のX線回折図形のピーク位置はアスベストのそれに比べて異なっている。こ

れらのピークは、powder diffraction fileを用いて詳細に検討した結果、ゲーレンナイト($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$)のそれとわけてよく一致した。また、ピークのなかにはアケルマナイト($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$)と同定できるピークも確認された²⁾。これは、生成結晶相がゲーレンナイトとアケルマナイトの固溶体であることを示すものである。すなわち、原料組成なかにはAl, Ca, Mg, Siなどゲーレンナイトやアケルマナイトを生成するのに必要な原料が多量に存在すること、ゲーレンナイトもアケルマナイトも正方晶であること、などから両者が固溶体を生成しても決して不思議ではないと考えられる。

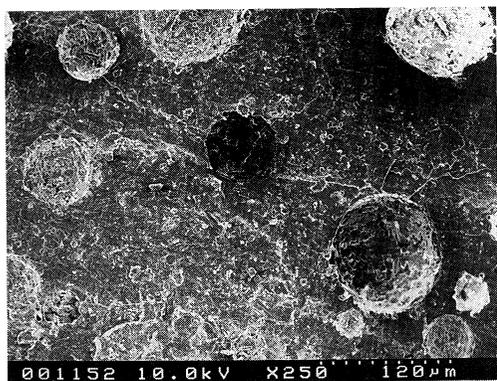


Fig. 4 SEM micrograph of a specimen sintered at 1150°C for 2 h in air.

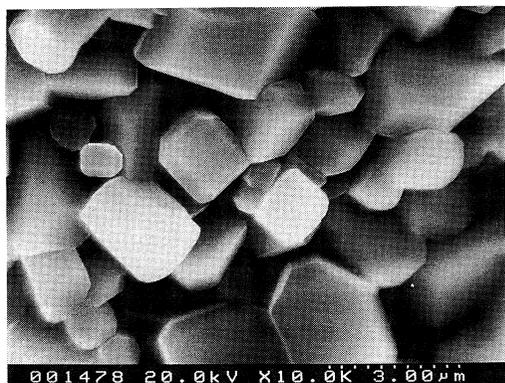


Fig. 5 SEM micrograph of a specimen sintered at 1200°C for 1 h in air.

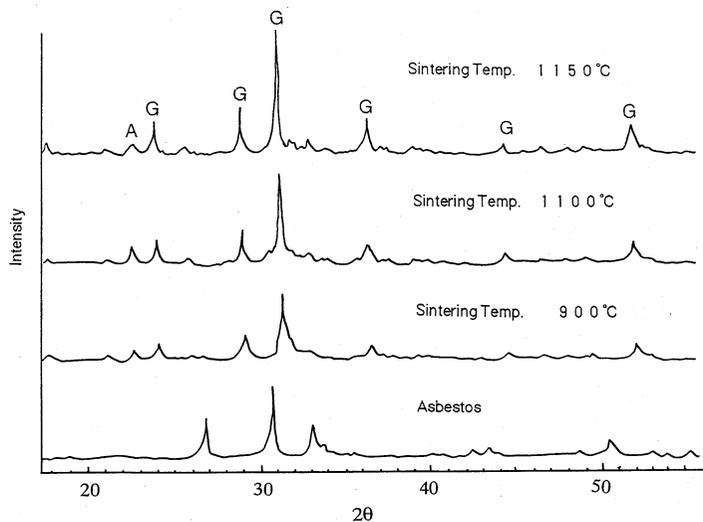


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of asbestos and specimens sintered at various temperatures for 2 h in air. G and A indicate the peaks of gehlenite and akermanite, respectively.

したがって、900°C、1100°C、1150°Cの焼結で生成した角状粒子はゲーレンナイトの純相ではなく、両者の固溶体であると結論される(以下、本稿ではゲーレンナイト/アケルマナイト言うことにする)。なお、X線回折図形の小さなピークの中には、特定の物質に帰属できないピークがいくつか存在している。これらのピークは小さい。その帰属については今後の問題としたい。

図7には角状粒子のEDX分析の結果を示す。図から明らかのように、Ca、Mg、Si、Alなどが検出された。これらの分析結果は、前述したように、角状粒子がゲーレンナイト($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$)とアケルマナイト($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$)の固溶体であることを示している。角状粒子なかには、その他のNa、Kなどは検出されない。これらはガラス相のなかに含まれているのであろう。

ゲーレンナイト/アケルマナイト粒子は、焼結温度が高くなるとともに粒成長する。この粒成長は、液相のなかから核生成し、それが成長するプロセスである。

そこで、900°C、1100°C、1150°Cの温度範囲で時間を変えて焼結した試料について、ゲーレンナイト/アケルマナイト粒子の粒成長を測定した。図8には、一例と

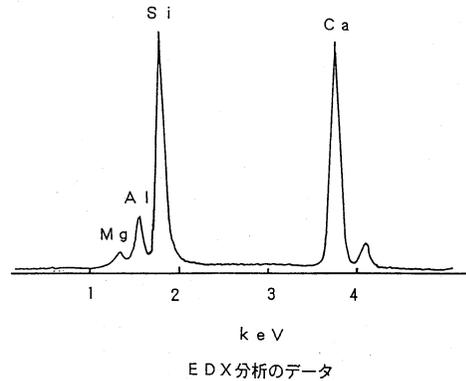


Fig. 7 Analytical data of a gehlenite/akermanite grain in a sintered body at 1150°C for 2 h in air.

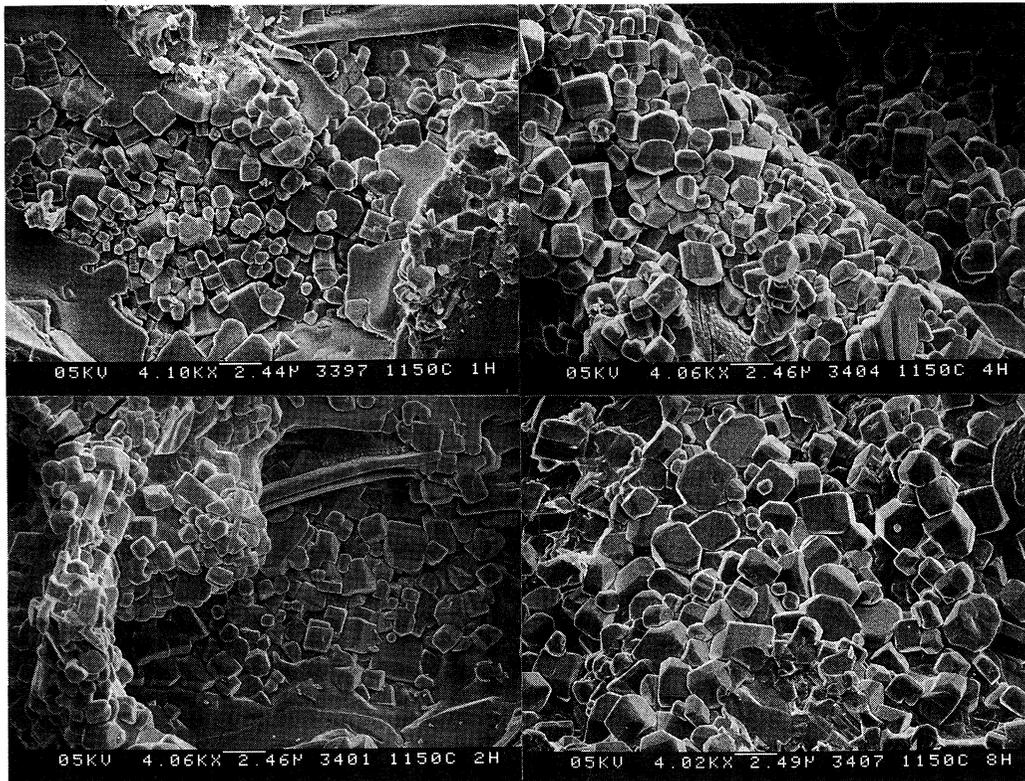


Fig. 8 SEM micrographs of gehlenite/akermanite grains in sintered bodies at 1150°C for various sintering time.

して1150°Cで1, 2, 4, 8時間焼結した試料中のゲーレンナイト/アケルマナイト粒子のSEM写真を示した。焼結時間の増加とともに粒成長が進み、ゲーレンナイト/アケルマナイト粒子はシャープな自形を有するようになる。SEM写真から求めた粒径と焼結時間の両対数プロットを図9に示す。図から明らかのように、この粒成長は次式で良く表され、

$$D^n = Kt \quad (1)$$

ここで $n=4\sim 5$ の値である³⁾。

焼結体の組織のなかには、ゲーレンナイトのように明瞭な自形をもたないものの、ゲーレンナイト/アケルマナイト粒子よりはるかに大きな粒子が混在することがある。その一例を図10に矢印で示した。このような粒子はほとんどの場合、板状である。図10の矢印を付した巨大粒子のEDX分析では、SiとCaのほかにもSとPが検出された。SとPがSi, Al, Ca, Mg, Na, Kなどと共存する場合に考えられる化合物として、 CaSO_4 やリン酸系の物質が考えられる。しかしながら、X線回折データを種々の物質について検討したが、それに該当するような物質は見いだせなかった。この巨大粒子が一体いかなる物質であるのかの解明は今後の問題としたい。

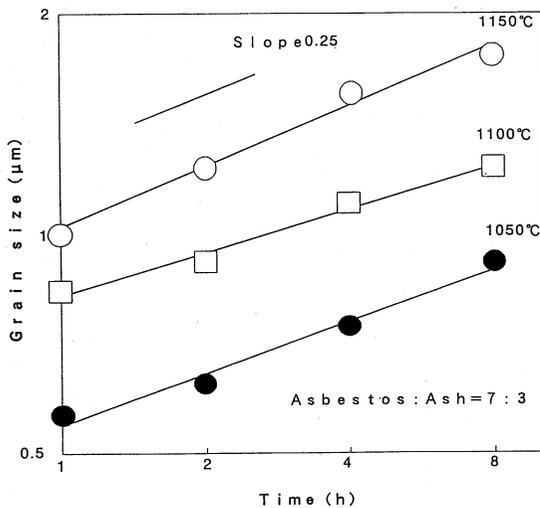


Fig. 9 Log grain diameter versus log time for growth in gehlenite/akermanite grains.

4 考 察

焼却灰だけを1100°C, 2時間加熱しても、ゲーレンナイト/アケルマナイト粒子は生成しない。また、アスベストだけを同一条件下で加熱しても当然のことながらゲーレンナイト/アケルマナイト粒子は生成しない。しかし、X線回折図形が示すように、焼却灰とアスベストの混合物では、900°Cにおいてすでにゲーレンナイト/アケルマナイト粒子が生成している。このことは、ゲーレンナイト/アケルマナイト粒子が焼却灰とアスベストの焼結過程に液相を介した速い反応において生成したことを示している。

図9のゲーレンナイト/アケルマナイト粒子の粒成長の時間依存性から推定するように、900°Cにおける粒成長も1100°Cおよび1150°Cにおける粒成長も、実験の誤差範囲内で同様の時間依存性を示している。こ

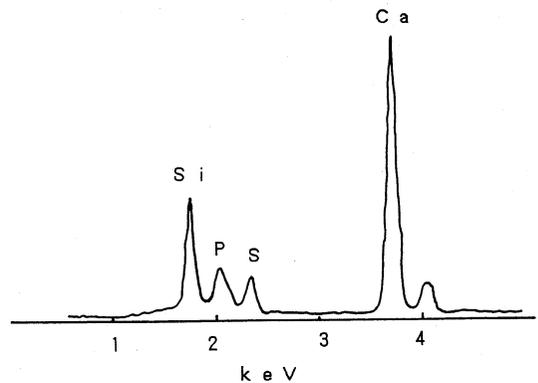
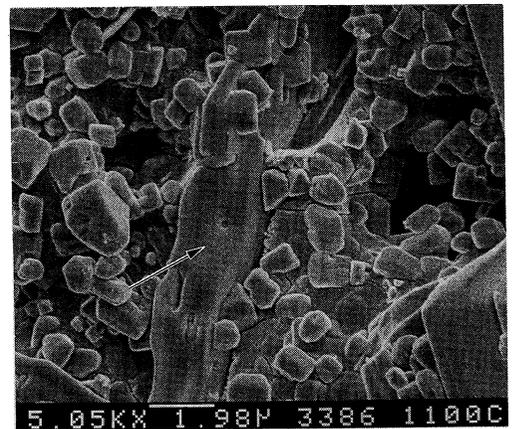


Fig. 10 Analytical data of a large particle indicated by an arrow in a compact sintered at 1100°C for 2 h in air.

のことは粒成長の機構が900°Cから1150°Cの温度範囲では同一であることを示唆している。焼結温度において、すでに液相が生成しているため、粒成長は、液相中における速い拡散によって進行する、と考えられる。

図8に示したように、ゲーレンナイト/アケルマナイト粒子はシャープな自形を有している。このように自形が保持されたまま結晶成長が進行するためには、液相中において、次式で示す過飽和度比 S が適当な値にたもたれていることが必要である⁴⁾。

$$S = \frac{L - L_s}{L_s}$$

結晶成長において、 S が十分小さければ、ゆっくりと結晶成長し、らせん転位のまわりのうずまき成長が起こり、結晶は自形を示す。 S がそれより大きな領域でも、双晶面および結晶表面のステップやキックを利用した成長が起れば、やはりこの場合にも明瞭な自形のある結晶が成長する。 S が非常に大きい場合には、 S を下げる方向に結晶成長がどんどん進み、いわゆるが栗状の結晶が成長する。ここで、 L_s は飽和溶解度、 L は実際の液相中の溶解度である。

SEM 写真で示したように、ゲーレンナイト/アケルマナイト粒子が良く発達した自形をもつことは、 S が決して大きくはなく、適当な値であることを示すもので、自形を保持しつつ成長する適切な過飽和度 S のもとで粒成長していることを示している。このような場合の粒成長プロセスをつぎの三つの素反応に分けて考えることができる。

- 1) イオンが液相中を結晶表面への拡散するプロセス、
- 2) 結晶表面に吸着したイオンが表面の安定位置へ拡散するプロセス、
- 3) イオンが表面の安定位置で格子を形成するプロセス。

結晶成長が、過飽和比 S に依存し、液相を介した粒成長プロセスのなかで上記2)のプロセスが律速過程であると仮定すると、粒成長速度は過飽和比 S と拡散係数 D_s に比例し、結晶成長の進行とともに結晶粒子の表面積 A は増大するので結晶粒子の表面積 A に反比例することになる。したがって、粒成長による粒子の体積の増加速度はつぎのようにあらわせる。

$$dV/dt = K' \cdot D_s \cdot S / A \quad (2)$$

ここで K' は比例定数である。いま、 t 時間後のゲーレンナイトの体積を次式であらわす。

$$V = aX^3 \quad (3)$$

(3)式において、 X はゲーレンナイト結晶粒子の1辺の長さ、 a は結晶が立方体ではなく直方体であることの補正項である。

(3)式を時間 t で微分すると、次式ようになる。ここで dX/dt は粒成長速度である。

$$dV/dt = 3aX^2 dX/dt \quad (4)$$

ゲーレンナイト/アケルマナイト粒子の表面積 A が、 $A = (2b^2 + 4)X^2$ であることを考慮し、(4)式とともに(2)式に代入して積分すると、次式をうる。ここで、 b はゲーレンナイト/アケルマナイト粒子の長軸と短軸の比である。

$$X^5 = [(5K'D_sS) / \{3a(2b^2 + 4)\}]t + C \quad (5)$$

$t=0$ で $X=0$ の境界条件から、積分定数は $C=0$ となるので、(5)式を書き換えて、(6)式をうる。

$$X^5 = (K_1 D_s S) t \quad (6)$$

(6)式において、 $K_1 = 5K' / \{3a(2b^2 + 4)\}$ である。(6)式において $K = K_1 D_s S$ と置いたのが(1)式である。

(6)式は前述の(1)式の時間依存性と比較的良い一致をしており、ここでのとりあつかいが妥当であることを示唆している。図9のプロットの切片から粒成長の速度定数 K が求められる。 K は拡散係数 D_s と過飽和比 S を含んでいるが、 S を粒成長の過程で一定でと考えると、 K に含まれる諸量のうち拡散係数 ($D_s = D_0 \exp(-Q/RT)$) のみが温度に依存することになる。したがって、 K のアレニウスプロット、すなわち K の対数と $1/T$ のプロットをすれば、その勾配から粒成長プロセスを律速する拡散の活性化エネルギー

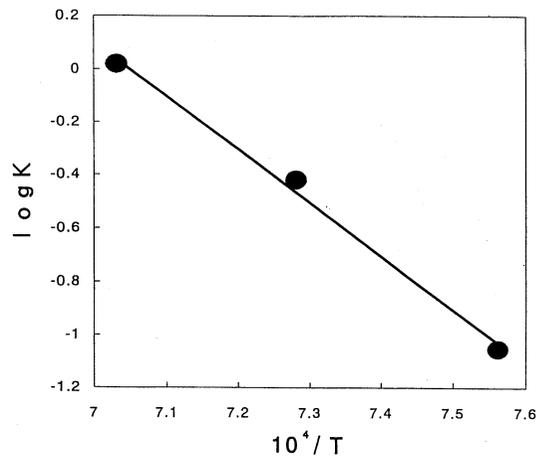


Fig. 11 The dependence of log rate constant on reciprocal temperature in the growth of gehlenite/akermanite grains.

ギーQが求められる。図11に示すように、えられた活性化エネルギーは $387 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であった。

Kingeryら⁵⁾によれば、ガラス中のイオンの拡散の活性化エネルギーは、1価の Na^+ 、 K^+ などの修飾体イオンでは大変小さく、 $62.8\text{--}125.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ の値である。それに対して、2価の Ca^{2+} や3価の Al^{3+} などの中間体イオンや Si^{4+} などの網目形成体イオンでは急に活性化エネルギーが大きくなり、 $418.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ オーダーの値である。なぜこのような大きな値になるかの説明として、修飾体イオンは、イオンの間の相互作用が弱く、ガラス中を比較的自由に拡散できるのに対して、中間体イオンや網目形成体イオンは網目を断ち切って拡散しなければならず、そのためのエネルギーが加算されるためである、と推論されている。また、中間体イオンや網目形成イオンはたんに独で拡散するのではなく、 SiO_4^{4-} イオンのような原子団として拡散するという考えも報告されている⁶⁾。いずれにせよ本実験でえられた活性化エネルギーは、 $418.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ の値に近く、ゲーレンナイト/アケルマナイト粒子の粒成長プロセスが中間体や網目形成体イオンの拡散、ないしはこれらの原子団の拡散によって律速されていることを示唆している。

5 ま と め

焼却灰とアスベストの混合物を $900^\circ\text{C}\text{--}1200^\circ\text{C}$ 空气中で焼結した。焼結は液相を介した反応焼結であった。えられた焼結体の破断面の微構造の特徴をSEMで、焼結体中の生成相をX線回折およびEDX分析でしらべた。焼結過程においてゲーレンナイト/アケル

マナイト粒子とSi, Ca, P, Sからなる化合物が生成することを明らかにした。ゲーレンナイト/アケルマナイト粒子の粒成長は、 $D^n\text{--}D_0^n=\text{Kt}$ ($n=4\text{--}5$)で良く整理でき、液相中のイオンの拡散にもとづく速度式で良くあらわせた。その活性化エネルギーは $387 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であった。この値はガラス中の中間体や網目形成体イオンの拡散の活性化エネルギーと同程度の大きさであった。

文 献

- 1) 日本鉄鋼協会プラズマ研究グループ1月研究会資料, 東京(1996).
- 2) 無機マテリアル学会編, セメント・セッコウ・石灰ハンドブック, 技報堂出版(1995) p. 253.
- 3) 守吉佑介, 小松正二郎, 石垣隆正, 門間英毅, 無機マテリアル, **2**, 486 (1995).
- 4) 瀬戸山克巳, 高橋 聡, 無機マテリアル, **2**, 498 (1995).
- 5) W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", Sd. Edition, 261 (1975). 小松和蔵, 佐多敏之, 守吉佑介, 北沢宏一, 植松敬三, "セラミックス材料科学入門", 内田老鶴圃, 260 (1980).
- 6) H. Towers, J. Chipman, *Trans. AIME*, **209**, 709 (1957).

(1996. 2. 22受付)
(1996. 3. 27受理)