

研究論文

微粉碎廃ガラス入り低温焼成素地の実用化研究

福原 徹*¹、棚橋伸仁*²、稲吉辰夫*³、鈴木一正*³

Practical Study of Low-Temperature Firing Bodies using Fine-Milled Waste Glass

Toru FUKUHARA*¹, Nobuhito TANAHASHI*², Tatsuo INAYOSHI*³ and
Kazumasa SUZUKI*³Tokoname Ceramic Research Center*^{1,2},Takahama Industry Co.,Ltd.*³

廃棄されるガラス瓶を乾式で平均粒径 $10\mu\text{m}$ 程度まで微粉碎化する技術を開発した。三河粘土に平均粒径 $11.3\mu\text{m}$ の乾式微粉碎廃ガラスを20%配合した素地を用いて、直径18cmの標準植木鉢を試作する実用化試験を行った。その結果、植木鉢を生産している企業のカス炉で、現状の 1130°C よりも 130°C 低温の 1000°C で焼成することが可能であった。 1000°C 焼成時のLPGガス使用量は現状よりも約55%削減でき、省エネルギーに効果があることがわかった。

1. はじめに

環境低負荷型の生産技術が社会的に重要な課題となっており、陶磁器製造業界では低温焼成技術による省エネルギーの取り組みが行われている。廃棄物として埋立処分している色付きの廃ガラスを用いた低温焼成技術は古くから検討されているが、ガラス粉末の粒子が粗く(平均粒径が $50\mu\text{m}$ 程度)低温焼結が進まないこと¹⁾、湿式粉碎を行うと Na^+ 、 Ca^{2+} が溶出してアルカリ性を呈すること²⁾⁻⁴⁾などにより、実用化があまり進んでいない。

また、我々は廃棄瓦を破碎・微粉碎し、瓦原料の一部としたリサイクル瓦の開発を行っており⁵⁾、その中で廃棄瓦シャモットを平均粒径 $10\mu\text{m}$ 程度まで乾式で微粉碎化する技術を有している。

本研究は廃棄処分される色付き廃ガラスを乾式で微粉碎処理し、原料の粘土に配合して低温焼成可能な素地を開発し、企業での実用化試験を行った。

2. 実験方法

2.1 廃ガラス瓶の調査

一般家庭より廃棄されたガラス瓶の回収や利用状況をトーエイ(株)(阿久比郡東浦町)から聞き取り調査した。廃ガラスの化学組成を蛍光X線分析装置で分析した。

2.2 微粉碎廃ガラスの作製方法

トーエイ(株)から入手した廃ガラスを高浜工業(株)の縦型ボールミル(図1)により乾式微粉碎処理した。微粉碎廃ガラスは、2種類の粒度(目標とする平均粒径 $10\mu\text{m}$ と $20\mu\text{m}$)に調整した。粉碎したガラスの粒度は、 $45\mu\text{m}$ 以上は湿式ふるい分け法により測定し、 $45\mu\text{m}$ 未

満は粒度分析装置((株)島津製作所製:SA-CP3L)により測定し、粒度分布を求めた。



図1 縦型ボールミル

2.3 低温焼成素地の作製方法

三河粘土に乾式粉碎した廃ガラスを0,10,15,20%添加して混合した。微粉碎廃ガラスは粒径の異なる2種類を使用した。そして真空押出成形機により、棒状試験片($50\times 10\times 120\text{mm}$)を成形した。乾燥後、 1050°C で焼成した。なお、三河粘土単味の試験片を現状の焼成温度である 1130°C で焼成し、比較試料とした。温度履歴はメジャーリングLTH((株)リードハンマー・ジャパン製)により実測した。焼成品の物性評価として焼成収縮率、吸水率、曲げ強度を測定した。焼成収縮率は乾燥後と焼成後の試験片寸法を測定して算出した。吸水率は1時間煮沸法により測定した。曲げ強度は瓦曲げ試験機(オリエンテック(株)製:RTF-2325)を用い、3点曲げ法により

*¹ 常滑窯業技術センター 材料開発室 *² 常滑窯業技術センター 材料開発室 (現共同研究支援部 計測分析室)*³ 高浜工業株式会社

測定した。

2.4 植木鉢の試作

三河粘土に微粉碎廃ガラスを20%配合し、成形助剤を添加・混合した後、ローラーマシンにて成形し、植木鉢（6号：直径18cmの標準鉢）を成形した。微粉碎廃ガラスは平均粒径11.3μmのものを使用した。成形助剤は、有機系のリグニン（日本製紙(株)製）と無機系のベントナイト（ホーゲン(株)製）を使用した。

三河地区で植木鉢を製造している企業のガス炉を調査した結果、(株)井澤製陶（碧南市）のガス炉は、内容積10m³、窯詰め重量2500kg、辰巳製陶所（高浜市）のガス炉は、内容積2m³、窯詰め重量500kgであった。今回の焼成は辰巳製陶所のガス炉を使用し、標準サイズである植木鉢（6号：重量は約1250g）400個焼成することとした。なお、燃料はLPGで、焼成時のガス使用量を測定し、現状と低温焼成時の比較を行った。

焼成品の特性として、吸水率（1時間煮沸法）と気中凍結気中融解法による耐凍害性試験（試験回数は100サイクル）を実施した。凍結温度は-20℃である。また、焼成した植木鉢の表面を観察し、白華発生状況を調べた。

3. 実験結果及び考察

3.1 廃ガラスの調査と微粉碎廃ガラスの作製

一般家庭から廃棄されたガラス瓶は色別に分類され、透明や茶色のものは元のガラス瓶を再生する原料（カレット）として回収される。しかし、緑色や黒色のガラス瓶は屋外貯蔵場所に保管され（図2）、一部は粉碎処理して路盤材などに再利用されるが、多くは再生利用が困難なために産業廃棄物として埋立処分されることとなる。



図2 廃棄ガラスの保管状況（トーエー(株)）

トーエー(株)では、廃棄ガラス瓶をハンマークラッシャーで破碎し、ふるい分け処理し、0~5mmと5~10mmの廃ガラス破砕品を製品化している。0~5mmの廃ガラス破砕品の粒度測定を行った結果（図3）、平均粒径が約930μmであった。この廃ガラス破砕品を高浜工業(株)

の縦型ボールミルにより乾式微粉碎処理し、微粉碎廃ガラスを作製した（図4）。

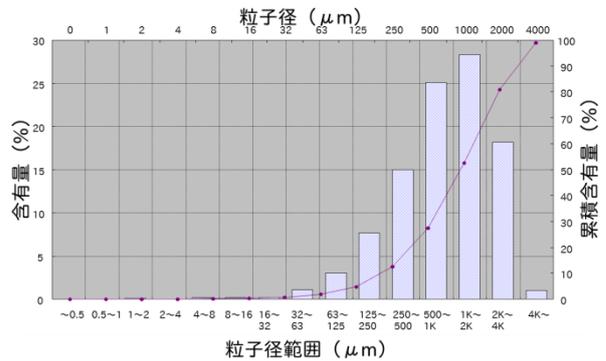


図3 廃ガラス破砕品(0~5mm)の粒度測定結果



図4 廃ガラス破砕品（左）と微粉碎廃ガラス（右）

製造時期の異なる微粉碎廃ガラスを1000℃で加熱処理した結果（図5）、表面がマット状（ロットA）と光沢（ロットB）となり、熔融状態が異なっていた。蛍光X線分析を行った結果（表1）、表面がマット状となったロットAではAl₂O₃量が多く、2%程度の陶磁器屑の混入が予想された。実際に陶磁器屑と思われる白色の粒を除去した試料を分析すると、Al₂O₃量が2.41wt%から2.27wt%に減少しており、陶磁器屑混入には注意する必要がある。



図5 微粉碎廃ガラスの1000℃加熱品

表1 微粉碎廃ガラスの化学組成 (wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃
ロットA	66.75	2.41	0.32	0.00	14.92	0.69	12.50	1.80	0.21
ロットB	66.32	2.08	0.40	0.07	14.69	0.91	12.46	1.91	0.10

次に、微粉碎廃ガラスの粒度測定結果を図6に示す。目標とする平均粒径10μm及び20μmに対して、平均粒

径 $11.3\mu\text{m}$ と $19.6\mu\text{m}$ となっていた。つまり、廃ガラスを乾式で平均粒径 $10\mu\text{m}$ 程度まで微粉碎化することが可能となった。

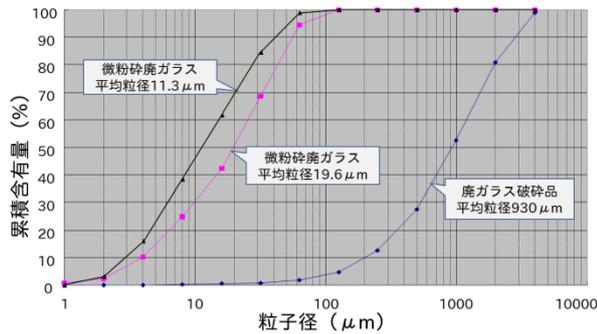


図6 微粉碎廃ガラスの粒度測定結果

3.2 低温焼成素地

三河粘土に上記微粉碎廃ガラス2種類を添加し、押出成形・乾燥後、 1050°C で焼成して低温焼成素地を作製し、各種物性を評価した。三河粘土単味で 1130°C 焼成した場合の物性は、焼成収縮率 4.0% 、吸水率 9.0% 、曲げ強度 $19.2\text{N}/\text{mm}^2$ であり、この値を目標値とした。

1050°C で焼成した素地の焼成収縮率の結果を図7に示す。微粉碎廃ガラスを添加すると焼成収縮率は大きくなり、平均粒径 $11.3\mu\text{m}$ の微粉碎ガラスを用いた方が焼成収縮率は大きかった。平均粒径 $11.3\mu\text{m}$ の微粉碎廃ガラスを用いた場合、ガラス添加量 15% では焼成収縮率は目標値程度であった。ガラス添加量 20% では焼成収縮率が目標値を上回っているため、 1000°C で焼成した場合、目標値程度の収縮率になると推測された。

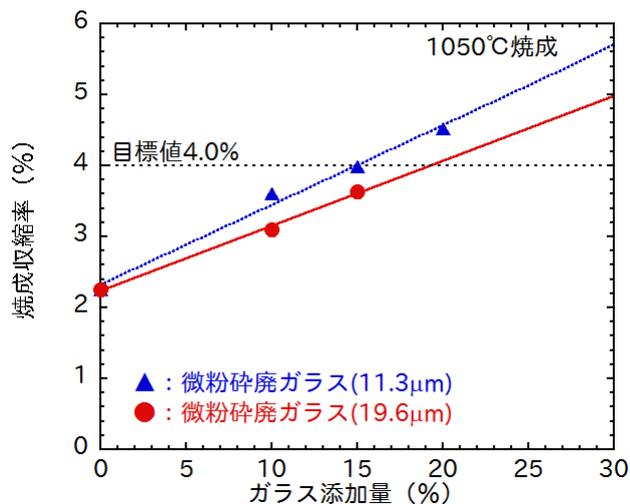


図7 1050°C で焼成した素地の焼成収縮率

1050°C で焼成した素地の吸水率の結果を図8に示す。微粉碎廃ガラスを添加すると吸水率は低くなり、細かい

微粉碎廃ガラスを用いた方が吸水率は小さかった。平均粒径 $11.3\mu\text{m}$ の微粉碎廃ガラスを用いた場合、ガラス添加量 15% では吸水率は目標値程度であった。ガラス添加量 20% では吸水率が目標値 9.0% をクリアした結果を示したことから、 1000°C でも十分焼成可能と推測された。

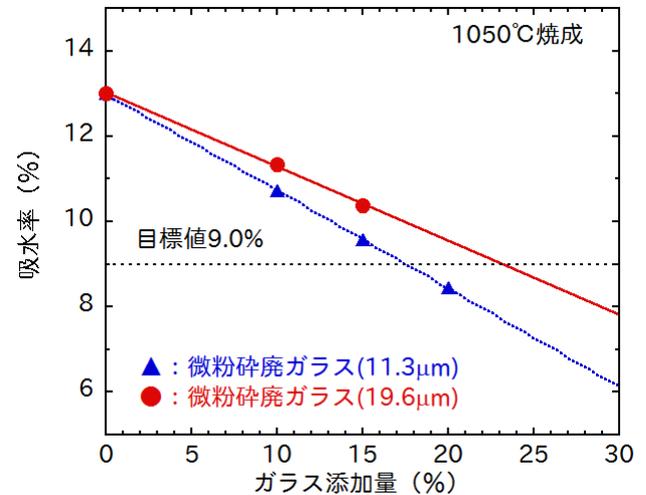


図8 1050°C で焼成した素地の吸水率

1050°C で焼成した素地の曲げ強度の結果を図9に示す。微粉碎廃ガラスを添加すると曲げ強度は大きくなり、細かい微粉碎ガラスを用いた方が曲げ強度は大きかった。平均粒径 $11.3\mu\text{m}$ の微粉碎廃ガラスを用いた場合、ガラス添加量 $15\sim 20\%$ で曲げ強度は目標値程度となった。しかし、平均粒径 $19.6\mu\text{m}$ の微粉碎廃ガラスでは、ガラス添加による曲げ強度の増大が少なく、ガラス添加量を多くしても曲げ強度の目標値まで達しないと思われた。つまり、曲げ強度を大きくするには、平均粒径 $11.3\mu\text{m}$ の微粉碎廃ガラスを用いることが必須である。

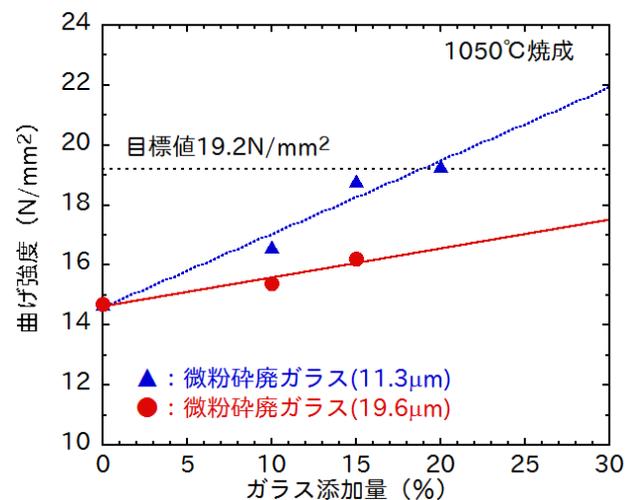


図9 1050°C で焼成した素地の曲げ強度

3.3 植木鉢の試作

辰巳製陶所のガス炉で6号植木鉢400個を現状の1130℃と1000℃で焼成し、LPG量を測定した(図10)。現状及び低温焼成の試験条件と試験結果を表2に示す。三河粘土に平均粒径11.3 μ mの微粉砕廃ガラスを20%配合した素地を1000℃で低温焼成すると、LPG使用量を約55%削減できることがわかった。

また、低温焼成素地を使用した植木鉢の吸水率は現状品とほぼ同等で、気中凍結気中融解法による耐凍害性試験(100サイクル)でも異常は認められなかった。



図10 植木鉢試作に使用したガス炉

表2 現状及び低温焼成の試験条件と特性

	現状	低温焼成
設定温度	1130℃	1000℃
実測温度(メジャーリング)	1169℃	1018℃
焼成時間	18.5時間	13.2時間
最高温度保持時間	2.5時間	3.0時間
LPG使用量	137.1kg	61.7kg
吸水率(1時間煮沸法)	9.9%	10.2%
耐凍害性試験(100サイクル)	異常無し	異常無し

試作した植木鉢(現状品と低温焼成品)を図11に示す。低温焼成品の表面は、白く粉を吹いた状態であった。植木鉢表面の蛍光X線分析を行った結果(表3)、白色部は正常部と比較してCaOとSO₃が多くなっており、白華の原因である硫酸カルシウム(CaSO₄)が生成していることがわかった。これはリグニンに含まれる硫黄分(S)と廃ガラスに含まれるカルシウム分(Ca)に起因する。そこで、リグニンを添加せずにベントナイト単味で試作した。その結果、成形不良や乾燥切れがなく、白華も発生しないことから、本研究で使用する成形助剤はベントナイト単味で十分であることがわかった。



図11 試作した植木鉢

表3 低温焼成植木鉢表面の化学分析結果(wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
正常部	60.64	22.13	3.77	0.74	3.25	1.01	3.84	4.14	0.20
白色部	60.20	20.97	3.50	0.67	7.85	0.94	3.28	2.24	0.32

4. 結び

三河粘土に平均粒径11.3 μ mの乾式微粉砕廃ガラスを20%配合した素地を用いて、直径18cmの標準植木鉢を試作する実用化試験を行った。その結果、現状の1130℃よりも130℃低温の1000℃で焼成することを可能とした。1000℃焼成時のLPGガス使用量は現状よりも約55%削減でき、省エネルギーに効果があることもわかった。

謝辞

廃棄ガラス瓶の提供及び技術情報収集を行うにあたりトーエイ(株)、(株)井澤製陶、辰巳製陶所に協力いただきました。ここに深く感謝いたします。

付記

本研究の一部は、平成24年度愛知県環境部の補助金(循環ビジネス事業化検討事業)により高浜工業(株)が行い、同社とあいち産業科学技術総合センター常滑窯業技術センターとの共同研究により実施した。

文献

- 1) 永柳辰一, 福原 徹, 小谷 勇: 愛知県常滑窯業技術センター報告, **25**, 7(1998)
- 2) 永柳辰一, 光松正人, 田中正洋: 愛知県常滑窯業技術センター報告, **26**, 11(1999)
- 3) 宮田昌俊, 永柳辰一, 田中正洋: 愛知県常滑窯業技術センター報告, **27**, 7(2000)
- 4) 福永 均, 加藤勝正, 山本紀一: 愛知県常滑窯業技術センター報告, **27**, 13(2000)
- 5) 特許第5145579号: シャモット及びシャモットを配合した粘土瓦