

廃ガラスを利用したれんがの開発

福永 均 加藤 勝正 山本 紀一

Utilization of Waste Glass for Common Bricks

by

Hitoshi FUKUNAGA, Katsumasa KATO and Kiichi YAMAMOTO

陶磁器産業で使用する燃料と二酸化炭素排出量を低減し、併せて家庭から排出されるガラス瓶の再資源化を目的として、れんが土にガラス瓶を微粉碎して添加し、現行の製品品質を低下することなく低温で焼成できるれんが素地の開発を試みた。

れんが土に45 μm 以下に全通した廃ガラスを30%添加し、1000 $^{\circ}\text{C}$ で焼成した素地の吸水率は7.4%で、1150 $^{\circ}\text{C}$ で焼成したれんが素地と同程度の性能を示し、150 $^{\circ}\text{C}$ の温度低下が可能となった。

1. はじめに

平成11年4月地球温暖化対策推進法が施行され、燃料消費が多い陶磁器産業においては二酸化炭素の低減化対策が求められている。三河地区れんが業界では、年間約10万トンの原料粘土を使用し1130~1180 $^{\circ}\text{C}$ で焼成している。排ガスの利用や台車の軽量化、炉内・配管の断熱化等省エネルギー対策は充分に行われているが、使用原料を変えることなく焼成温度を下げることは難しい。

一方、家庭より排出されるガラス瓶は色別に分別粉碎されガラス原料として再利用化が図られているが、道路舗装や建築材料などの原材料としても活用されている。ガラス瓶は有害物質の溶出もなく、化学的に安定した安全な材料で、低温焼結材として植木鉢等への製品化¹⁾が検討されている。二酸化炭素を低減し、環境負荷を少なくするため、れんが土に廃ガラスを添加して、製品品質を低下することなく低温で焼成できるれんが素地開発を行った。

2. 実験方法

2.1 使用原料の特性

表1に使用したれんが土及び廃ガラスの化学分析値と耐

火度を示す。れんが土は三河粘土を主原料にしており、 α -石英、長石、カオリン鉱物、雲母を含有する。カオリン鉱物は10 μm 以下、雲母は10~20 μm 、 α -石英及び長石は20 μm 以上に多く含まれている。耐火度はSK 17で一般に1130~1180 $^{\circ}\text{C}$ で焼成されており、1200 $^{\circ}\text{C}$ 以上では変形・発泡することが多い。

廃ガラスは廃棄回収されたガラス瓶を粉碎したもので粒度1mm以下の透明系ガラス粉を使用した。これをポットミルで湿式粉碎し、れんが土と同程度の粒度を示すもの(A)、れんが土より細かく45 μm 以下をほぼ全通するもの(B)、Bよりさらに細かいもの(C)の3種類に粒度調整して使用した。なお廃ガラスA、B、Cの耐火度測定及びボタン試験を行い軟化温度、溶融状態を比較したが、特に顕著な違いは認められなかった。表2にれんが土及び粒度調整した廃ガラスの粒度分布を示す。

れんが土はカオリン鉱物を多く含有する10 μm 以下の粒

表2 使用原料の粒度分布

| 試料名 | 粒 子 径 (μm) | | | | | |
|-------|-------------------------|------|-------|-------|--------|------|
| | <5 | 5~10 | 10~20 | 20~45 | 45~250 | 250< |
| れんが土 | 16.1 | 15.7 | 16.4 | 12.6 | 29.0 | 10.2 |
| 廃ガラスA | 3.7 | 13.8 | 29.1 | 24.2 | 29.2 | 0 |
| * B | 14.1 | 22.0 | 33.9 | 28.3 | 1.7 | 0 |
| * C | 12.0 | 30.6 | 40.8 | 15.2 | 1.4 | 0 |

表1 使用原料の化学分析値及び耐火度

| 試料名 | 化学分析値及び耐火度 (%) | | | | | | | | | |
|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|-------------------|------------------|---------|--------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | Ig.loss | 耐火度 |
| れんが土 | 65.3 | 18.2 | 4.08 | 0.55 | 0.79 | 0.56 | 1.80 | 2.61 | 5.99 | SK 17 |
| 廃ガラス | 73.8 | 1.77 | 0.06 | 0.03 | 10.6 | 0.32 | 11.5 | 1.10 | 0.63 | SK 016 |

表3 廃ガラス添加素地の物理的特性

| 素地名 | 成形水分 (%) | 乾燥収縮率 (%) | 乾燥曲げ強さ (MPa) | 焼成収縮率 (%) | | | | | 吸水率 (%) | | | | | 曲げ強さ (MPa) | | | | |
|------|----------|-----------|--------------|-----------|------|------|------|------|---------|------|------|------|------|------------|------|------|------|------|
| | | | | 950 | 1000 | 1050 | 1100 | 1150 | 950 | 1000 | 1050 | 1100 | 1150 | 950 | 1000 | 1050 | 1100 | 1150 |
| れんが土 | 20.9 | 7.1 | 4.0 | 0.7 | 1.6 | 2.7 | 3.5 | 3.8 | 15.8 | 14.1 | 11.6 | 9.5 | 7.6 | 6.3 | 6.3 | 7.4 | 10.6 | 11.3 |
| A1 | 19.7 | 6.1 | 4.0 | 1.2 | 2.1 | 3.1 | 4.2 | 5.9 | 13.6 | 12.2 | 10.4 | 7.1 | 1.8 | 6.7 | 7.3 | 8.5 | 12.6 | 19.2 |
| A2 | 19.3 | 5.8 | 4.0 | 1.7 | 2.7 | 3.3 | 3.6 | 3.9 | 12.0 | 10.7 | 9.6 | 8.3 | 4.4 | 8.1 | 8.7 | 10.0 | 11.5 | 15.2 |
| A3 | 18.4 | 4.9 | 4.3 | 2.9 | 3.3 | 3.6 | 3.8 | 3.6 | 9.3 | 8.8 | 7.9 | 4.1 | 1.0 | 10.6 | 10.9 | 11.8 | 13.5 | 16.6 |
| B1 | 19.8 | 6.3 | 4.9 | 1.7 | 2.5 | 3.0 | 3.8 | 6.6 | 12.9 | 11.1 | 9.7 | 6.8 | 1.3 | 7.6 | 8.0 | 9.2 | 11.3 | 18.4 |
| B2 | 19.5 | 5.8 | 4.8 | 2.7 | 3.2 | 3.4 | 3.5 | 3.5 | 10.8 | 9.9 | 9.5 | 8.5 | 4.0 | 10.3 | 10.3 | 11.1 | 11.6 | 15.3 |
| B3 | 18.2 | 4.6 | 4.7 | 3.7 | 4.3 | 4.3 | 4.5 | 4.3 | 8.9 | 7.4 | 5.3 | 1.3 | 0.7 | 11.9 | 14.4 | 14.4 | 14.4 | 11.5 |
| C1 | 19.9 | 6.2 | 5.2 | 1.8 | 2.8 | 3.7 | 5.4 | 7.3 | 13.0 | 11.3 | 9.6 | 5.9 | 1.5 | 8.4 | 8.6 | 9.5 | 13.1 | 18.3 |
| C2 | 19.5 | 5.2 | 5.4 | 3.2 | 3.5 | 3.5 | 3.7 | 4.4 | 10.5 | 10.1 | 9.8 | 8.6 | 1.7 | 10.2 | 10.9 | 11.4 | 11.5 | 15.2 |
| C3 | 18.4 | 4.3 | 5.4 | 2.5 | 2.9 | 3.1 | 4.1 | 4.1 | 10.8 | 8.3 | 3.9 | 1.0 | 0.6 | 12.1 | 13.2 | 14.0 | 14.1 | 9.8 |

子を31.8%含んでおり、10~45 μ mのシルト分を29.0%、45 μ m以上の砂分を39.2%含んでおり平均粒子径(50%値)は15.6 μ mである。廃ガラスAの平均粒子径は22.7 μ mとれんが土とほぼ同程度の粒度を示し、Bの平均粒子径は13.5 μ mとれんが土に比べて細かく、Cは平均粒子径11.3 μ mとBに比べてさらに細かい。

2.2 成形及び焼成試験

れんが土に対して粒度調整した3種類の廃ガラスを10~30%添加し、坯土の硬度をれんが土に合わせて水分調整した後、押出成形によりW30×T15×L150mmの試験体を作製した。乾燥後、電気炉で昇温速度60℃/hにより、950~1150℃(最高温度で1時間保持)で焼成した。焼成後の試験体を用いて、吸水率や曲げ強さなど物性試験を実施した。

2.3 クリストバライト生成量の評価方法

廃ガラス添加素地から生成するクリストバライトの量的変化の把握方法についてX線回折により検討した。れんが土に含有する α -石英量は約30%であるため、残り70%を廃ガラスで置換して基準試料を作製した。すなわち廃ガラス70%に福島珪石30%を調合し、2℃/minで1100℃焼成した後、自然冷却して基準試料を得た。この基準試料はクリストバライトとわずかにトリジマイトを含んでおり、 α -石英は含有していない。この基準試料に1150℃で焼成したれんが素地を5~30%加えて希釈し、101面のX線ピーク高さにより廃ガラス添加素地のクリストバライト量を算出した。またX線回折で作製した基準試料と同様の原料を円柱状(ϕ 10×L50mm)に成形し、2℃/minの昇温速度で1100℃焼成したものを熱膨張用試料とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 廃ガラス添加素地の基礎性状

表3に廃ガラスを添加した素地の物理的特性を示す。素地名のA、B、Cは粒度調整した廃ガラスの種類を示すもので、1、2、3は添加量10、20、30%を示す。

廃ガラスをれんが土に添加すると成形水分量の低減化が図られると共に乾燥収縮率は小さく、乾燥曲げ強さは大きくなり、粒度が細かい方がより強くなる。この原因として湿式粉碎の場合、粉碎時間の経過に伴い、廃ガラス中に含まれるナトリウム分やカルシウム分の溶出量が多くなり、これらが結合剤の働きをしたため強度が向上したものと考えられる。

焼成収縮率について、添加量が10%及び20%の場合、焼成温度の上昇に伴い、収縮率も増加する。粒度が細かいほど収縮率が大きくほぼ一定の割合で収縮する。添加量が30%の場合、1100℃以上の焼成温度では収縮率はほとんど変化がない。

吸水率について、廃ガラス添加量が増加すると焼結性が良くなり、吸水率が低下した。

A素地の場合、焼成温度の上昇に伴い、曲げ強さが大きくなるが、B及びC素地の場合、10%、20%添加ではA素地と同様の傾向を示すが、30%添加では1050~1100℃で最大値を示し、1150℃では曲げ強さは低下した。

3.2 廃ガラスの粒度と焼結性

廃ガラス30%添加物(A3、B3、C3素地)の物性を比較し、廃ガラスの粒度の違いが焼結性に及ぼす影響について検討した。

1050℃以上の焼成温度ではC3素地が吸水率が小さく、焼結性に優れているが、1000℃以下の焼成温度ではC3素地よりB3素地のほうが小さく、焼結性が良かった。また曲げ強さに関して、A3素地は焼成温度と比例して強度が大きくなるが、B3及びC3素地は1050～1100℃で最大値を示し、1150℃焼成では発泡により強度は低下した。廃ガラスの粒度により軟化温度、溶融状態に顕著な違いがないことから、素地との反応性の違いにより焼結性に差異が生じたものと思われる。

廃ガラス添加素地の焼結性を検討するため、X線回折により、れんが土とB3素地の1100℃焼成後の結晶相を比較した。れんが土では焼成後にムライトが生成しているが、廃ガラスを添加したB3素地ではムライトは生成せず、クリストバライトが生成した。れんが土の焼結は長石が融剤になり、粘土鉱物が分解してムライトが生成するが、廃ガラス添加ではガラスが融剤となり焼結するものと考えられる。

廃ガラスの粒度分布がれんが土と同程度か細かい場合、添加量が増加するに伴い、焼結性が良くなり吸水率が低下する。45μm以下を全通した廃ガラスを30%添加し、1000℃で焼成したB3素地の吸水率は7.4%で、1150℃で焼成したれんが素地の吸水率7.6%と同程度の性能を示し、150℃の温度低下が可能となった。

3.3 焼成素地中のクリストバライト生成

廃ガラスを添加し、焼成素地中に生成したクリストバライトについて検討した。図に焼成温度と基準試料に対するクリストバライトの生成量の関係を示す。クリストバライトの生成量は素地の焼結状態により異なってくる。1000℃以下の未焼結の状態においては廃ガラス添加量が多いほど生成量が多くなっていくが、焼結が進むにつれてほぼ一定の生成量となった。このことは長石が溶融しない低温段階では廃ガラスと石英が反応してクリストバライトが生成されるが、温度が高くなり長石が溶融されるとガラスとの反応

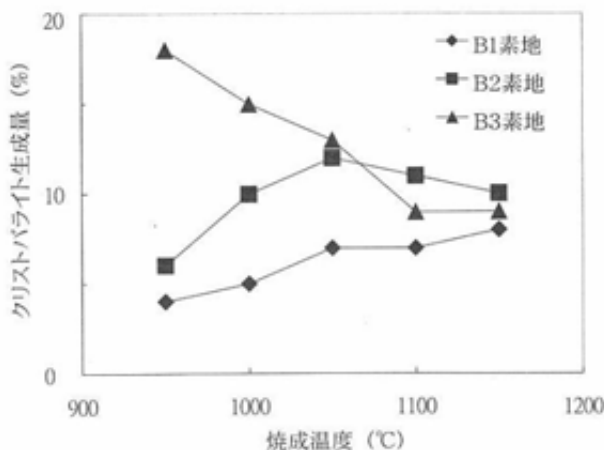


図 廃ガラス添加素地のクリストバライト生成量

表4 廃ガラス添加素地の熱膨張率 (%)

| 素地名 | 200～250℃ | 20～450℃ |
|--------------|--------------|--------------|
| れんが土 (1150℃) | 0.024 (4.8) | 0.200 (4.7) |
| B1 (1000℃) | 0.023 (4.6) | 0.227 (5.3) |
| B2 (1000℃) | 0.034 (6.8) | 0.303 (7.0) |
| B3 (1000℃) | 0.035 (7.0) | 0.333 (7.7) |
| 基準試料 | 0.201 (40.2) | 0.717 (16.7) |

() は熱膨張係数×10⁻⁶

が促進され、生成量が一定になるものと思われる。

焼成後の素地について熱膨張率を算出し、クリストバライトの転移膨張について検討した。クリストバライトは220℃²⁾でα型からβ型に転移し、その際長さで2%膨張する。表4に廃ガラス添加素地の熱膨張率を示す。廃ガラス添加量が多くなると熱膨張率は大きくなるが、熱膨張係数で比較するとクリストバライトの転移により生ずる200～250℃間の値は20～450℃間の値に比べて小さくなっていった。また基準試料の200～250℃間の熱膨張率は0.20%で純粋なもの1/10程度であった。

3.4 試作品の作製

B3素地を用いて、W60×T60×L210mmのヨーカン状れんがを試作した。19.0%の成形水分で真空押出成形機により成形した後、素地表面に廃ガラスをコーティング加飾して1000℃で焼成した。なお廃ガラスは碧南市で回収されたガラス瓶を粉砕して用いた。表5に試作れんがの圧縮強さ及び吸水率を示す。比較として三河地区で製造されている普通れんがの平均的な値及びJIS規格値を示す。試作れんがの吸水率は7.7%、圧縮強さは7890N/cm²で既存製品の値とほとんど変わらず、JIS規格値をクリアしており150℃の焼成温度の低下が期待できる。

3.5 廃ガラス粉砕時の留意事項

微粉砕化した廃ガラスをれんが土に添加すると低温焼結材として優れた効果を発揮する。本実験では陶磁器業界において、一般的に原料粉砕に使用されている湿式ボットミル方法により廃ガラスを粉砕したが、ガラス粉砕時

表5 試作品の物性値

| 品名 | 圧縮強さ (N/cm ²) | 吸水率 (%) |
|---------------|---------------------------|---------|
| 試作品 (1000℃) | 7890 | 7.7 |
| 普通れんが (1150℃) | 8023 | 7.3 |
| 規格値 (4種) | 2942以上 | 10以下 |

にナトリウム分やカルシウム分が溶け出すため溶液はアルカリ性を示す。表6に廃ガラス粉碎時溶液（水道水）のpH変化を示す。廃ガラスを入れた時点で、pHは9.5とアルカリ性を示し、時間の経過に伴い、粉碎され、可溶性塩類の溶出によりpHは増加する。乾燥時にこの溶液を除去すると焼結性は悪くなるため、溶液と共に乾燥して試験に供した。コスト面や作業時間を考慮すると実用段階では乾式粉碎方法により行うことが望ましいが、大量の原料を微粉碎化するためには機械設備費にコストがかかるものと思われる。廃ガラスの粒度は細かいほど焼結性は良くなり、低温度での焼成が可能となるため、使用量やコスト面を考慮して最適な粉碎方法を選ぶことが必要である。

表6 廃ガラス粉碎時のpH変化 (pH値)

| 水道水 | 粉 碎 時 間 (時間) | | | | | | |
|-----|--------------|------|------|------|------|------|------|
| | 0 | 1 | 3 | 7 | 24 | 48 | 96 |
| 7.5 | 9.5 | 10.3 | 10.4 | 10.7 | 11.3 | 11.9 | 12.0 |

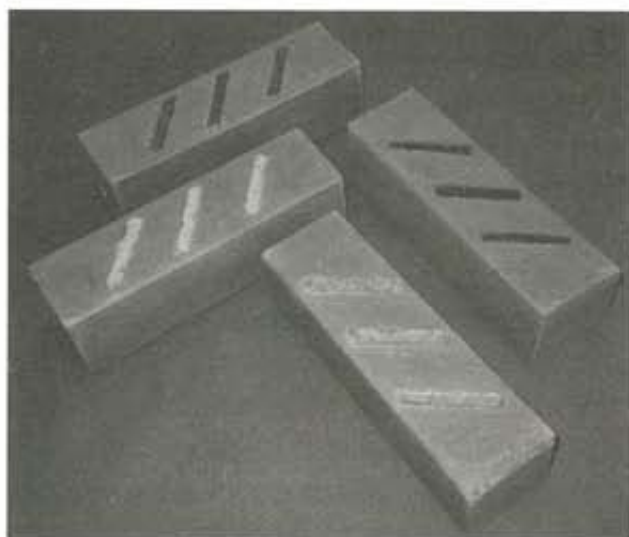


写真 試作れんが

4. まとめ

れんが土に廃ガラスを添加し、低温度で焼成できる素地開発を行った結果、以下のことが判明した。

- (1) 廃ガラスを添加すると成形水分量の低減化が図られると共に乾燥収縮率が小さくなり、廃ガラス中に含まれるナトリウム分やカルシウム分の影響により乾燥曲げ強さが増加した。
- (2) 45 μ m以下を全通した廃ガラスを30%添加し、1000 $^{\circ}$ Cで焼成した素地の吸水率は7.4%で、1150 $^{\circ}$ Cで焼成したれんが素地の吸水率7.6%と同程度の性能を示し、150 $^{\circ}$ Cの温度低下が可能となったが、1150 $^{\circ}$ Cで焼成すると発泡により軟化変形し、曲げ強さが低下する。
- (3) 廃ガラス添加素地を焼成するとクリストパライトが生成するが、30%添加までは転移に伴う熱膨張率は素地膨張に伴う膨張率より小さかった。
- (4) 45 μ m以下を全通した廃ガラスを30%添加し、1000 $^{\circ}$ Cで焼成した W60 \times T60 \times L210mmのヨーカン状れんがの吸水率は7.7%、圧縮強さは7890 N/cm 2 で、既存の普通れんがの値と変わらず、JIS規格値もクリアしている。

文 献

- 1) 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、11~17(1999)
- 2) 素木洋一、セラミック外論(3) 社団法人窯業協会 110~114 (1967)