

産業廃棄物を活用したリサイクル製品の開発

志波雄三 堤靖幸 蒲地伸明 吉田秀治 寺崎信

有田焼の製造工程から発生する太白屑、ハマ、素焼屑を合計 **21wt%**使用していわゆるリサイクル磁器素地を開発した。ひとつは配合陶土で焼き腰が現行天草撰中より約 **40%**強く、耐熱性は試験温度差 **180℃**熱衝撃試験を合格できた。二つめは天草陶石使用陶土で焼き腰が現行品よりわずかに強く、耐熱性は試験温度差 **150℃**熱衝撃試験を合格できる前者より低い物性であったが上絵加飾が可能な熱膨張係数 $7.1 \times 10^{-6}/K(30^\circ C - 700^\circ C)$ の素地が得られた。前者の陶土をスケールアップ調製し、製品試作、展示会で発表した。

1.はじめに

地球環境問題は昨今の最大関心事であり、日常生活や産業界にとって避けて通れない重要事項となっている。このため廃棄物の減量化推進とか循環型システムといった取り組みが官民ともに行われている。本県有田町は日本を代表する陶磁器産地であり、この業界も製造工程等から発生する陶磁器屑やハマ等の窯業廃棄物の処分問題が表面化しつつある。また製造商社間では廃棄物を活用したリサイクル製品の必要意識も高まっている。

こうした状況に対応するため大有田焼振興協同組合は環境を配慮しかつ地場産業活性化という目的のもと『循環型社会に対応したリサイクル商品の開発』

という事業を立ち上げた。これは廃棄物を活用して食器を開発するというものである。当センターは開発から製品化まで技術的な支援を担うことになった。本報告では目標素地について開発の着眼点、経緯、素地の物性などについて報告する。

2.製品目標と開発指針

本事業では製品目標として次のようにいくつかの仕様を挙げられた。

- ①産地内廃棄物を配合した白色磁器であること
- ②現行品より焼き腰が強いこと
- ③素地が耐熱性を持つ
- ④現行品と同様に上絵加飾ができること

表1 窯業廃棄物の発生量および処理量¹⁾

廃棄物名称	発生量(kg)	件数	再資源化量		最終処分量	
			(kg)	再資源化率(%)	(kg)	最終処分率(%)
碍子	110,000	1	0	0	110,000	100
磁器屑(上絵無)	183,737	70	51,351	27.9	132,385	72.1
窯道具屑(ハマ)	106,803	59	56,220	52.6	50,044	47.4
素焼屑	86,264	63	26,068	30.2	60,196	69.8
廃土	363,050	14	256,035	70.5	107,015	29.5
底土	258,270	21	255,890	99.1	2,380	0.9
合計	1,108,124	228	645,564	58.3	462,020	41.7

以上の四つの仕様を満足する要件をそれぞれ考えると、まず①については有色の廃棄物は利用できない。廃棄物の配合量の検討データとして佐賀県陶磁器工業協同組合が行った廃棄物調査をもとにした。その結果を表 1 に示す。碓子屑は発生量が多く全て再資源化されずにあるが、色や化学組成の問題から除外した。磁器屑は発生量が碓子屑より多くなっているが下絵加飾を施したものや、有色釉薬のものも含まれている。加飾のない白磁屑はこのうちわずかな量と考えられる。したがって廃棄物の種類と配合割合(陶土中 wt%)は次のように決定した。

- ・ 上絵及び下絵加飾のない磁器屑
(太白屑)-----1wt%
- ・ 有色でない窯道具屑(ハマ)-----10wt%
- ・ 下絵具加飾のない素焼屑-----10wt%

②については天草撰中陶土より強くすることを目標とした。

③について JIS S2400 に熱衝撃強さ 150°C 以上とある。これから試験温度差(加熱温度と水の温度差)150°C の熱衝撃試験において欠点がないことを合格とした。しかしながら耐熱性については製品保証を掲げる予定であるので、さらに温度差を大きくし試験温度差 180°C を合格することも目標とした。

④については素地熱膨張係数が $6.5 \times 10^{-6}/K(30^\circ C - 700^\circ C)$ 程度以上でないと達成できないことから開発素地は、天草陶石を使用しなければならない。天草陶石を用いると予想されることとして素地の焼腰強さは現行品より大きく改善されることはあまり期待できない。また温度差 180°C の耐熱性を合格することも困難と考えられる。

したがって本研究において②、③の仕様は目標設定に差をつけて、ひとつは②、③の仕様についてできるだけ高い目標(耐熱性は試験温度差 180°C)とす

る配合陶土、二つめは②、③の目標を前者より若干低くして、上絵加飾ができる天草陶石使用陶土という、2 種類の素地開発を行うことにした。

3. 実験方法

3.1 使用した窯業廃棄物

前述したように陶磁器の製造工程から発生する廃棄物 3 種類を使用することとした。上絵加飾および下絵加飾のない磁器屑(太白屑)については、製品の裏面に下絵で窯名が書かれている程度は使用可とした。またここで有色でない窯道具とは、本焼成時に製品の変形を防ぐため、製品の素地とほぼ同じ組成で直接製品の下に敷く通称ハマと呼ぶものがある。ハマは 1 度焼成してしまうとその役割は終わり処分されている。

これら廃棄物の化学組成を蛍光 X 線分析(理学電機 ZSX100e)により、また結晶相を X 線回折法(理学電機 RAD-II B)により調べた。

3.2 廃棄物以外の使用原料

廃棄物成分は合計 21wt% と決定した。ほか 79wt% については磁器を通常構成する 3 つの要素成分(骨材、融剤、粘土)となる原料、焼腰と耐熱性向上を目的にアルミナも用いた。骨材成分として珪石、融剤成分として益田長石、粘土成分として本山珪目粘土(特級)、ニュージーランドカオリン(以下 NZ カオリンと略称)、マレーシアカオリン(以下 M カオリンと略称)、アルミナは日本軽金属 A-31 を使用した。また、天草陶石は共立マテリアル天草 2 等石粉砕物を用いた。

3.3 配合試験

配合割合は廃棄物量を固定して 3 要素成分、アルミナ、天草陶石の量を変化させた。配合割合を表 2 および 3 に示す。表 2 は高特性を目標とする素地の

表2 高特性素地の配合比

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
太白屑	1	1	1	1	1	1	1	1
ハマ	10	10	10	10	10	10	10	10
素焼屑	10	10	10	10	10	10	10	10
珪石 [※]	13	8	13	8	0	0	15	20
益田長石	20	25	20	20	20	20	24	19
NZカオリン	18	18	18	18	18	18	20	20
Mカオリン	9	9	9	9	9	9	10	10
本山蛙目粘土	9	9	9	9	9	14	10	10
アルミナ	10	10	10	15	23	18	0	0

※珪石についてNo.1と2は本文説明の粉碎物、No.3と4は5hr粉碎物、No.7と8は未粉碎物

表3 上絵加飾可能素地の配合比

No.	9	10	11	12	13	14	15	16	17
太白屑	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ハマ	10	10	10	10	10	10	10	10	10
素焼屑	10	10	10	10	10	10	10	10	10
天草陶石	74	69	69	64	64	59	64	59	54
益田長石	0	0	5	10	5	5	0	0	0
珪石	0	0	0	0	5	10	5	10	15
本山蛙目粘土	5	10	5	5	5	5	10	10	10

配合比で、表3は上絵加飾可能を目標とする素地で天草陶石使用の配合比である。なお全て重量%である。

各原料の混合はミキサーを用いて行った。このとき粘土以外の原料はあらかじめ20kgボールミルにて10~15hr微粉碎後、200mesh振動篩いを通して。配合量は合計重量が乾粉ベース500gで秤量した。泥しょうは水分率28~30wt%、水ガラス0.2~0.3wt%の条件で調製し、石こう型により20×7×125の成形体を作製した。焼成はSK10還元雰囲気、8~10hr火止めの条件で行った。

表4 窯業廃棄物の化学組成と結晶相

	Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	total	結晶相
太白屑	—	78.40	16.56	0.43	0.02	0.63	0.07	0.44	3.26	99.81	α-石英、ムライト、ガラス相
ハマ	—	71.97	23.86	0.70	0.10	0.18	0.15	0.40	2.24	99.60	α-石英、ムライト、クリストバライト
素焼屑	0.69	75.89	18.54	0.68	0.08	0.15	0.09	0.55	2.91	99.58	α-石英、セリサイト

3.4 焼結体の評価

本研究は2種類の素地開発という指針を掲げた。ひとつは焼腰、耐熱性とも高い目標値の配合陶土とした。焼腰強さはある程度期待できると考えられるが、温度差180℃の熱衝撃試験を合格することは容易ではないと考えられる。このため表2にあたる各焼結体の評価試験は主に熱衝撃試験を重点的に行った。二つめの上絵加飾可能素地は表3であるが、ここではまず焼腰が比較的強い配合割合を見つけ、次に熱膨張係数、結晶相などを調べ適当かどうか判断することにした。また、耐熱性は温度差150℃の熱衝撃試験を合格すればよいこととした。

焼結体の評価項目と測定方法または装置名を次に示す。なお各焼結体について下記全項目の評価は行っていない。

- 耐熱性——温度差150℃または180℃の熱衝撃試験
[温度保持乾燥機に試験体投入1hr→水中に投入→ひび有無のチェック]
- 焼腰強さ——スパン10cmの焼曲試験による焼き下がり量
- 熱膨張率——マックサイエンス TMA4020
- 結晶相——X線回折法 理学電機 RAD-II B
- 吸水率——煮沸法
- 収縮率——石こう型に刻印し焼成後のテストピースを測定
- 白色度——日本電色工業 SZ-Z80-II

4.結果と考察

4.1 窯業廃棄物の諸特性

表4に廃棄物の化学組成と同定された結晶相を示す。いずれの廃棄物も K_2O を 2.2~3.3wt%含有し、太白屑は釉成分から起因すると考えられる CaO が 0.63wt%とやや高い。 CaO は融剤成分としての効果が非常に大きいので、太白屑の多量使用は焼腰を低下させる恐れがある。いずれにしる 1wt%程度の使用量であれば、問題ないと考えられる。ハマの結晶相にクリストバライトが比較的低いピークではあるが生成が認められた。クリストバライトは 200°C付近で異常な熱膨張変化が起こるので、素地中に生成させてはならない。融剤成分の調整に注意を要することが分かった。

4.2 素地開発の経緯と諸特性

4.2.1 高特性素地の開発

表5に各焼結体の諸特性および試験結果を示す。まず No.1~No.6 について、アルミナ添加で耐熱性向上を目指し、珪石と長石の配合量および珪石粒径の影響を調べてみた。結果は No.3~5 が温度差 150°Cを合格したのみで、残り温度差 180°Cは全て不合格であった。No.1、2 から No.3、4 では長石量低減と珪石粒径の粗粒化でガラス相の生成量が低下していると考えられる。このため温度差 150°Cは合格したと思われる。No.5、6 は珪石なしの影響を

表5 各焼結体の諸特性

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
△150°C 熱衝撃試験	×	×	○	○	○	×	○	○	---	---	---	---	---	---	○	---	---
△180°C 熱衝撃試験	×	×	×	×	×	×	×	○	---	---	---	---	---	---	---	---	---
結晶相クリストバ ライトの有無	無し	---	無し	---	無し	---	---	無し	---	無し	---	---	---	---	無し	有り	有り
熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/K(30^\circ C - 700^\circ C)$)	5.9	---	---	---	---	---	5.8	5.9	---	6.6	---	---	---	---	7.1	---	8.2
焼腰強さ スパン10cm 焼き下がり量(mm)	---	---	---	---	---	---	---	4.2	9.6	7.3	10.1	11.9	12.0	12.0	---	---	---
吸水率(%)	---	---	---	---	---	---	---	0.04	---	---	---	---	---	---	0.06	---	---

るため行ったがアルミナ 23wt%含む No.5 でも温度差 180°Cは合格できなかった。そこで No. 7、8 は珪石をさらに粗粒化し、アルミナ無しで調べてみた。その結果、No.7 では温度差 150°Cは合格し、180°Cは不合格であった。No.8 において温度差 150°Cと 180°C両方のとも熱衝撃試験を合格できた。したがってアルミナを使用しなくても珪石の粒径と長石配合量により耐熱性が高い素地を開発できることが分かった。詳しい調査、検討が必要であるが耐熱性が目標に到達できたのは素地中における結晶質相とガラス相の生成割合が影響していると考えられる。No.8 の他の物性について、吸水率は粗粒珪石の使用から 0.10%程度を予想したが、0.04%と十分焼締まっていた。クリストバライトは生成せず、焼腰強さは 4.2mm と天草撰中と比較して約 40%強い素地が開発できた。(天草撰中の焼き下がり量は 7.5~8.0mm)

4.2.2 上絵加飾可能素地の開発

窯業廃棄物の使用で可塑性低下が考えられるので蛙目粘土を添加し、天草陶石、珪石量と長石量の調整でまず焼腰をみることにした。当初の試験が No.9~No.14 でその結果は表5の通りである。No.10 の焼き下がり量が一番小さかった。クリストバライトの生成はなく、熱膨張係数は $6.6 \times 10^{-6}/K(30^\circ C - 700^\circ C)$ と大きな問題はなかったため、この配合比を基準に上絵加飾が十分可能となるよう熱膨張係数を

さらに高めにする配合試験を行うこととした。**No.15~17** がそれである。長石を使用しなかったのはこれ以上焼腰を低下させないためである。**No.16** と **17** には結晶相としてクリストバライトが認められたため、結局 **No.15** の配合比に決定した。熱膨張係数は $7.1 \times 10^{-6}/K(30^{\circ}C-700^{\circ}C)$ であり、上絵加飾が十分可能な素地が開発できた。

4.2.3 開発陶土のスケールアップと素地諸特性

本事業の進行の緊急性から量産可能な陶土の必要性が高まっていた。そこで **4.2.1** で開発した **No.8** について量産化を想定してセンター所有機器で開発陶土をスケールアップ調製した。原料は全て同一であるが、未粉碎物であるので粉碎は材料の硬さの違いから方法を考慮する必要があった。まず窯業廃棄物と益田長石と粘土 **1** 種類のみをマキノ製 **50kg** ボールミルに投入(水は合計重量の **1.2** 倍程度)して、廃棄物類がよく擦れるまで粉碎した。その後残りの粘土類と珪石を投入した。このとき珪石はあまり粉碎は進めず混合程度とした。粉碎終了後は **200mesh** 振動篩いを通過させ、フィルタープレスまたは真空土練機で陶土を調製した。以下、陶土および焼結素地の諸特性を示す。なお耐熱性については温度差 **180^{\circ}C** 熱衝撃試験を **100%**合格できる程度には達成できなかった。

陶土

- ・耐火度-----**SK27**
- ・粒度分布(X線透過式 重量沈降法)----**図 1**

焼結素地

- ・吸水率-----**0.05%**
- ・焼き腰 スパン **10cm** の焼き下がり量----**3.5mm**
- ・結晶相-----クリストバライト生成せず
- ・熱膨張係数----- **$6.2 \times 10^{-6}/K(30^{\circ}C-700^{\circ}C)$**
- ・収縮率-----**11.5%**
- ・温度差 **150^{\circ}C** の熱衝撃試験-----全品ひびなし

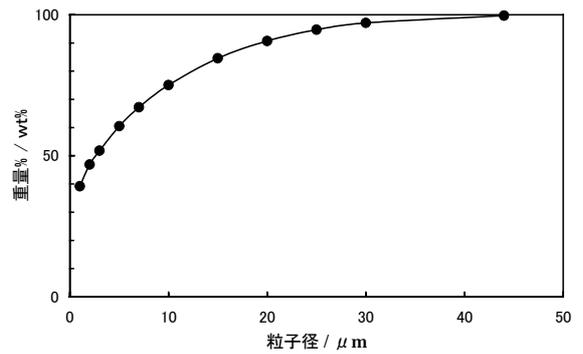


図 1 開発陶土の粒度分布

・白色度(Lab)-----**84.3**

また、この開発陶土でローラーマシンあるいは鋳込み成形により製品を試作し、展示会で発表した。図 **2** にその模様を示す。



図 2 試作品の展示会発表模様

5.まとめ

有田焼製造工程から発生する窯業廃棄物(太白屑、ハマ、素焼屑)を **21wt%**使用して、磁器用陶土を調製し、次の仕様を持つ、いわゆるリサイクル磁器素地が開発できた。

- ①産地内廃棄物を配合した白色磁器であること
- ②現行品より焼腰が強いこと
- ③素地が耐熱性を持つ
- ④現行品と同様に上絵加飾ができること

ひとつは①、②、③のうち②、③が高い特性を持つ配合陶土によるもので、二つめは①、②、③、④を全て満足するが②、③の特性が前者より低く天草

陶石使用による陶土であった。前者については、スケールアップ粉砕して陶土調製、試品試作を行った。

本研究では耐熱性などがテストピースでは達成できたが、スケールアップするとまだ安定的とはいえない。今後はもう一度テストピースレベルで原料の配合比や粒径による焼成素地中の結晶相等の生成量や微構造などの関係を調べ、目標に達成できた要因を解明し、スケールアップしても素地特性が安定化することを目指す。

参考文献

- 1) 大有田焼振興協同組合, 平成13年度佐賀県地場産業等活性化事業報告書, p20(2002)