

## 4) 産業廃棄物を活用したリサイクル製品の開発

志 波 雄 三

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%使用して強化磁器用陶土を開発した。アルミナ、アルミナ系廃棄物などを使用し、様々な配合試験の結果、焼成素地の3点曲げ強度が200MPa以上の素地を開発できた。これは現行強化磁器焼成温度帯より低い温度での達成である。配合比(wt%)は太白屑：1、ハマ：15、素焼屑：5、益田長石：23、ニュージーランドカオリン：7、マレーシアカオリン：9、本山蛙目粘土(特級)：16、アルミナ(日本軽金属A-31)：24であった。

## 1. はじめに

環境問題は昨今の最大関心事であり、我々の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。平成13年度より大有田焼振興協同組合は環境をキーワードとして有田焼業界の振興と活性化を目的とする事業を行ってきた。当センターには技術的な支援要請があり、平成13年度は窯業廃棄物(太白屑、ハマ、素焼屑)を21wt%使用した磁器素地の開発を行い、窯元等と協力しリサイクル食器「エコポーセリン21」を製品化・販売することができた。

このような経緯後、上記組合から「強化磁器食器も廃棄物を使った製品を」という要望があがってきた。当センターとしては前年度同様、素地開発を主眼に技術的支援を担うことになった。本報告では目標素地の開発経過および物性などについて報告する。

開発の最重要項目は焼成素地の3点曲げ強度である。業界で主に流通している強化磁器の曲げ強度200MPa程度を目標とした。また現行強化磁器はSK11程度の焼成で高強度を発現するようになっている。しかしながら現状業界の焼成温度帯はSK10程度であるので、この温度帯で高強度化することを目指し

た。

使用する廃棄物は「エコポーセリン21」事業が継続されていることもあり前年度報告と同一の窯業系廃棄物を使用した。また素地を高強度化するにはアルミナが必要である。県内企業にアルミナを多量含有する産業廃棄物(以後アルミナ系廃棄物と表記)を排出するところがあり、廃棄物使用量を増やす意味もあり使用してみることにした。このアルミナ系廃棄物は該当企業で10ton/月排出され、品質の変動が少ないとされている。

## 2. 実験方法

## 2. 1 使用原料

窯業廃棄物成分は合計21wt%とし、アルミナ系廃棄物は最大30wt%用いた。他の原料は融剤成分として益田長石、粘土成分として本山蛙目粘土(特級)、ニュージーランドカオリン(以後NZカオリンと略称)、マレーシアカオリン(以後Mカオリンと略称)、天草撰中陶土、アルミナは日本軽金属A-31(カタログ中心粒径：5 $\mu$ m)を使用した。

アルミナ系廃棄物については化学分析をICP発光分光分析装置(島津製作所ICPS2000)により、また結晶相をX線回折法(理学電機 RAD-B)により調べた。

表1 配合比 (wt%)

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
太白屑	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1
ハマ	15	15	15	0	15	15	15	15	15	15	15
素焼屑	5	5	5	0	5	5	5	5	5	5	5
天草陶土	0	0	0	0	27.5	27.5	0	0	0	0	0
益田長石	17	19	19	25	14	14	21	23	26	29	32
NZカオリン	16	8	8	15	0	0	7	7	7	7	7
Mカオリン	8	8	8	10	0	0	7	9	9	9	9
本山蛙目粘土	8	16	16	20	10	10	16	16	16	16	16
アルミナ	30	28	18	0	27.5	0	28	24	21	18	15
アルミナ系廃棄物	0	0	10	30	0	27.5	0	0	0	0	0

## 2. 2 配合比およびテストピース作製方法

当所ではこれまで天草陶土をベースにした強化磁器の研究<sup>1)</sup>を行っており、このときのアルミナの使用量は陶土中10～50wt%である。そこで本研究ではアルミナ使用量は概ね30wt%を目安に配合することにした。

廃棄物配合割合は昨年度のエコポーセリン21では

太白屑：ハマ：素焼屑 = 1：10：10

としていた。しかしながら排出される現状をみると素焼屑はそれほど多くない。したがって、本研究では3種類の廃棄物割合を

太白屑：ハマ：素焼屑 = 1：15：5

として配合試験を行うこととした。表1に配合表を示す。なお全て重量%である。1および2はこれまでの研究からまずアルミナ30wt%程度の配合を行った。3はアルミナ系廃棄物を併用したものの、

4は窯業廃棄物を全く使用せず廃棄物はアルミナ系廃棄物を配合したものである。5および6は天草撰中陶土を併用したものである。7～11は

1～6の結果をふまえて益田長石とアルミナの量を変動させたものである。

原料の混合はポットミルを用いて行った。窯業廃棄物および益田長石はあらかじめ20kgボールミルにて10～15hr微粉碎後、200mesh振動篩いを通過させたものを、粘土類、アルミナ系廃棄物、アルミナおよび天草撰中陶土は入手状態のまま用いてポットミルに投入した。このとき配合量は合計重量が乾粉ベース500gになるようにして水分率30wt%、水ガラス0.3wt%添加して6hr程度混合した。ポットミルから取り出した泥しょうは約20min真空脱法して、石こう型により概寸法厚さ6×幅10.5×長さ80mmの成形体を作製した。焼成はガス炉によりSK10還元雰囲気、で8～10hr火止めの条件で行った。このとき試験体は故意に炉内で温度が高くなる（リファサーモタイプMで約1290）と予想される位置に置いた。

## 2. 3 焼成体の評価

焼成素地の3点曲げ強度の測定は島津製作所製オー

表2 廃棄物の化学組成と結晶相

(Wt%)	太白屑	ハ マ	素焼屑	アルミナ系 廃 棄 物
LOI	-	-	0.69	0.60
SiO <sub>2</sub>	78.40	71.97	75.89	17.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.56	23.86	18.54	47.86
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.43	0.70	0.68	0.15
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.10	0.08	1.42
CaO	0.63	0.18	0.15	0.17
MgO	0.07	0.15	0.09	0.21
Na <sub>2</sub> O	0.44	0.40	0.55	0.03
K <sub>2</sub> O	3.26	2.24	2.91	0.09
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	32.76
total	99.81	99.60	99.58	100.44
結晶相	- 石英 ムライト ガラス相	- 石英 ムライト クリストバライト	- 石英 セリサイト	コランダム ジルコン

トグラフAGS-5kNDによりスパン30mm、クロスヘッドスピード0.5mm/minの条件で行った。吸水率およびかさ密度は煮沸法、またいくつかの試験体について白色度はX-Rite社X-Rite528により、熱膨張率はマックスサイエンス TMA4020により測定した。

比較のため、現在業界で流通している強化磁器素地も上記試験を同様に行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 廃棄物の諸特性

表2に廃棄物の化学組成と特定された結晶相を示す。窯業廃棄物は昨年度報告<sup>2)</sup>と同一のものであるので詳細は省略する。

表3 焼結帯の諸特性

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	現行品
3点曲げ強度 (MPa)	140.5	160.8	157.0	163.9	142.2	133.9	154.9	214.5	197.2	158.1	161.2	160.2
吸水率 (%)	0.12	0.12	0.08	0.06	0.12	0.10	0.07	0.05	0.04	0.06	0.04	0.05
かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.69	2.71	2.73	2.86	2.65	2.71	2.74	2.73	2.70	2.66	2.63	2.77
白色度W (Lab)	-	-	84.4	80.2	-	-	-	88.1	-	-	-	88.2

アルミナ系廃棄物の化学組成と結晶相を同じく表2に示す。酸化アルミニウムと酸化ジルコニウムが主成分であり、アルミナ成分の補給材料として期待できる。結晶相はアルミナ (コランダム) とジルコンが明瞭に認められた。

#### 3.2 素地開発の経緯と諸特性

表3に各焼結体と現行強化磁器の諸特性を示す。まず1および2は曲げ強度は200MPaに達成しなかった。吸水率が0.12%であり、焼き不足気味のようなのである。3は2からアルミナ系廃棄物を10wt%添加しその分アルミナを減らしたところ、強度はほぼ同等であった。4は窯業廃棄物を使用せずアルミナ系廃棄物を30wt%配合した。これも強度向上は認められなかった。かさ密度を見ると4が2.86g/cm<sup>3</sup>と際だって高かった。これは益田長石を25wt%と他のよりも多く用いたため焼き締まり、窯業系廃棄物より高比重と考えられるアルミナ系廃棄物(アルミナ比重:約4.0、ジルコン比重:約4.7)の特性が出ているようである。1および2はアルミナの使用割合に比べて長石量が少なかったため焼き締まらなかったと考えられる。SK11程度で焼成すれば焼き締まり、もう少し高強度化できることが予想される。3はアルミナ量が減ったため若干の比重上昇、吸水率が低下し焼き締まっているが前述したように強度は向上していない。4も強度は同程度である。さらに3および4の白色度W(Lab)を測定したが、現行品に比べ4~10%程度低かった。これは化学組成を見ると分かるようにFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0.15

wt%、TiO<sub>2</sub>が1.42wt%と有色成分となる元素が非常に多いためである。このため本研究においてアルミナ廃棄物はリサイクル原料には適さないと考えられる。

5および6は以前の研究<sup>1)</sup>において天草陶土ベースで実験された経緯もあって、天草陶土を使用した試験を行った。曲げ強度は1程度およびそれより低いレベルであった。これは以前の研究<sup>1)</sup>でも言及されていたが、天草陶土中の含まれる粒子径20 μm以上の石英粒子の存在が高強度化を阻害していると考えられる。またアルミナ量に対する長石量も少なかったため焼き締まっていないようである。

そこで7~11は益田長石とアルミナ量の変動による影響を調べるために行った配合試験である。まず、7は曲げ強度160MPa以下であった。8の配合比で200MPa以上を達成することができた。9でも200MPaに近かった。10および11では強度は低下した。ここで長石配合量と曲げ強度、かさ

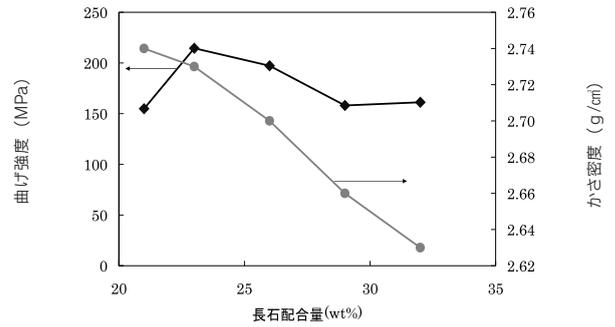


図1 長石配合量と曲げ強度およびかさ密度の関係

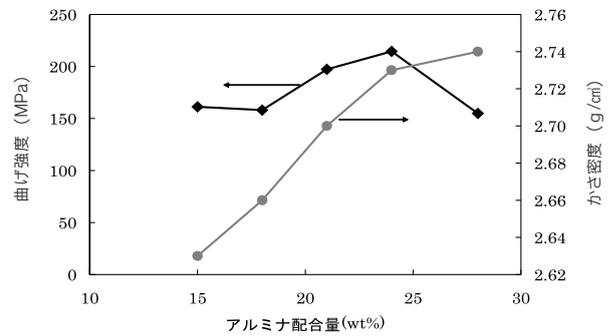


図2 アルミナ配合量と曲げ強度およびかさ密度の関係

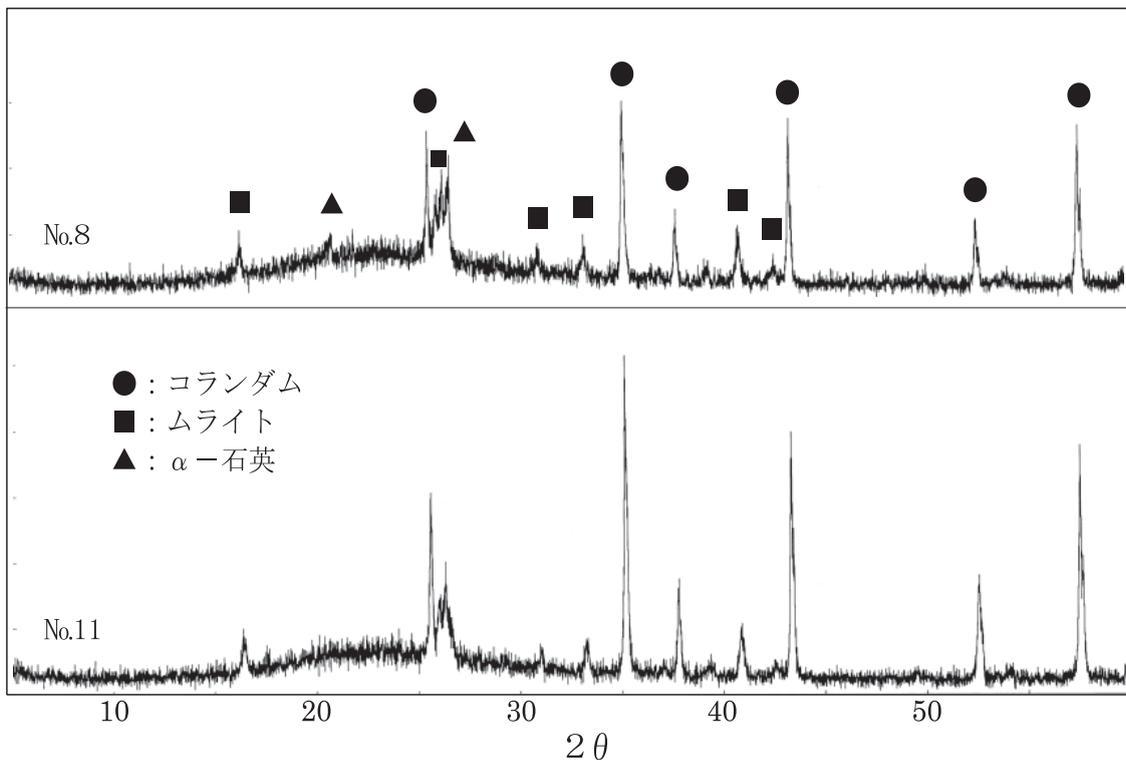


図3 No.8とNo.11のX線回折線

密度および吸水率の関係、またアルミナ配合量と同一特性の関係を図1および図2に示す。これより長石配合量23～26wt%、アルミナ配合量21～24wt%で曲げ強度200MPa程度を達成できることが分かる。かさ密度は長石量減、アルミナ量増に伴って上昇している。表3より吸水率はこの配合条件内では最大0.07%でほぼ焼き締まっているようだが、7の低強度はまだ焼き締まる余地があるように思われる。

8～11で強度が低下しているが、これは長石配合量を増やしたため、ガラス相の増加が考えられる。ここで図3に示すようにNo.8とNo.11のX線回折線を比較してみた。ガラス相に起因する $2\theta = 20^\circ \sim 25^\circ$ のブロードなピークに違いが見られ、8より11の方がピークの膨らみが大きいのが分かる。現行品の強度は160MPa程度であった。焼成温度をSK11に合わせているためと考えられる。このように現行強化磁器より低い焼成温度帯で200MPa以上の高強度を達成することができた。また8の白色度は88.1と現行品と同等であった。

さらに8の全収縮率は14.2%、素地の熱膨張係数は $5.6 \times 10^{-6}/K$ (30～700)であった。

#### 4. 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、焼成素地の3点曲げ強度が200MPa以上の強化磁器用陶土をSK10(リファサーモタイプMで約1290)の焼成で開発できた。現行強化磁器焼成温度帯より低い温度での達成は意義があると考えられる。

今後はスケールアップした陶土調製を行い製品形状での成形性のチェック、適合釉薬の検討、さらには衝撃試験を行って現行品と遜色ない製品開発を行う。

#### 参考文献

- 1) 寺崎信ほか, 昭和62年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会用テキスト, (1988)
- 2) 志波雄三ほか, 佐賀県窯業技術センター平成13年度業務報告書, 104-105 (2002)