

軟質陶磁器くずのセラミックス原料としてのリユースに関する研究

伊藤隆*，岡本康男*，山本佳嗣*

Study on Reuse of Biscuit Firing Pottery Waste as Ceramic Raw Materials

by Takashi ITO, Yasuo OKAMOTO and Yositsugu YAMAMOTO

The purpose of this study is technical development on the reuse of biscuit firing pottery waste as ceramic raw materials. We use the waste of biscuit firing heat-resistant ware which composes crystalline phase (petalite and quartz et al.) and noncrystalline phase (fired clay). By hammer crushing, ballmilling and sieving this two phases can be separated at some degree. Separated coarse part ($>32 \mu\text{m}$) concentrate petalite much more than fine part ($<32 \mu\text{m}$), can use as raw materials of heat-resistant ware. Fine part concludes noncrystalline phase, zeolite minerals are synthesized by NaOH or KOH treatment.

Keywords: biscuit firing pottery waste, reuse, ceramic raw materials, zeolite

1. はじめに

三重県における産業廃棄物の処分状況を見ると、汚泥、建設廃材以外の部分では、ガラス・陶磁器くず、鉋さいなどの最終処分化率は、他の産業廃棄物に比べて非常に高い。萬古焼、伊賀焼などの県内陶磁器業界から排出される陶磁器くずは、そのほとんどが埋め立て処分されており、萬古焼業界だけでも年間 4,000 トン程度の量がある。最終処分場の容量が限界に近い中、この廃棄物を資源として利用する技術を開発することは緊急の課題であり、社会的ニーズも大きい。

陶磁器くずは、陶磁器製造工程における焼成過程で発生したもの（割れやひずみのある焼成不良品）がかなり多く、陶磁器くずの 70 % 程度を占める。残りは、土や釉薬の残渣、成形用石膏型廃棄物、焼

成用耐火物などである。

この焼成不良品には、1100 以上の高温で焼成した硬質なものと 800 程度の低温での焼成（素焼）で発生した軟質なものがある。前者を「硬質陶磁器くず」、後者を「軟質陶磁器くず」と呼ぶこととする。硬質陶磁器くずと軟質陶磁器くずの割合は、4 : 1 程度である。萬古焼業界では、硬質陶磁器くずは、年間約 2,200 トン、軟質陶磁器くずは、年間約 600 トン排出されていると考えられる。

本研究では、軟質陶磁器くずを資源として活用することを目的とし、軟質陶磁器くずを物理化学的処理を行い、セラミックス原料として再生し、利用する方法について検討した。

2. 実験方法

軟質陶磁器くずは、四日市で製造された市販のペタライト質耐熱陶器用坯土の成形体を約 800 で素

* 窯業研究室応用技術グループ

焼したものでクラックの発生などにより廃棄物となったものを用いた。

この軟質陶磁器くずは、ペタライト、石英などの結晶相とカオリン質粘土が焼成されて生じた非晶質相¹⁾で構成されており、結晶相のペタライトと非晶質相を分離、抽出し、セラミックス原料として再生利用することを検討した。

軟質陶磁器くず中に存在するペタライトは、粘土の焼成物に比べて硬度が高いこと、粒度が粗いことを利用し、ペタライトを主体とした結晶相と粘土焼成物を主体とした非晶質相を分離するため、ハンマークラッシャーとボールミルによる粉碎、所定の目開きのふるい分級を行った。

次に、粉碎し、目開き 32 ミクロンのふるいで分級したものについて、ふるい上の粗粒なものは、陶磁器用原料として利用するため、耐熱陶器素地の組成に基づいた各種調合を行い、焼成して、その物性を測定した。

目開き 32 ミクロンのふるいを通過した微粒なものは、65 で所定濃度の水酸化アルカリ溶液による振とう処理を行い、X 線回折によりゼオライトの生成状況を調べた。

また、これとは別に、粉碎し、目開き 212 ミクロンのふるいを通過させたものについて、同様に陶磁器原料としての利用を検討した。

これらの処理フローを図 1 に示す。

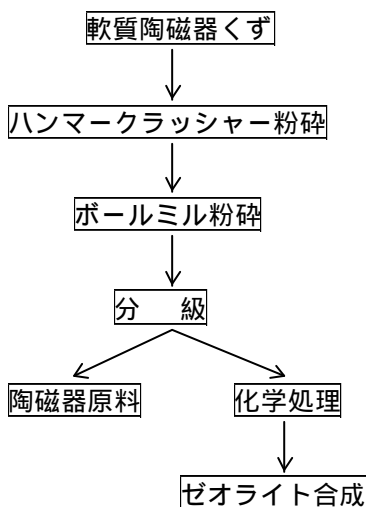


図 1 軟質陶磁器くずの処理フロー図

3. 結果と考察

3.1 粉碎，分級による結晶相と非晶質相の分離

未焼成のペタライト質耐熱陶器素地坯土を湿式ふるい分級し、ふるい上に残留した量を測定した結果を表 1 に示す。

表 1 耐熱陶器素地坯土の粒度

ふるい目開き	ふるい上の量
45 ミクロン	21.3 %
32 ミクロン	26.7 %
20 ミクロン	33.4 %

注) 各ふるい上は、ほとんど同じ組成であり、ペタライトと石英が主体である。

これから、ふるいの目開きが小さいほど、ふるい上の量が多くなることがわかる。耐熱陶器素地に用いるペタライトは、52 メッシュ (290 ミクロン) または 80 メッシュ (177 ミクロン) 通過程度の粗粒のものであることから、20 ~ 50 ミクロン程度のふるいで分級すれば、ふるい上にかなり残留すると考えられる。

そこで、これらふるい上の物質を X 線回折により調べた結果、ペタライトと石英が主体であり、ふるいの目開きによるこれらの量的な違いは、ほとんどなかった。従って、ふるい分級によって、ある程度ペタライトを分離できると考えられる。

目開き 20 ミクロンのふるいは非常に高価であり、コストを考慮して、目開き 32 ミクロンのふるいをを用いて以後の処理を行うこととした。

ハンマークラッシャーによる軟質陶磁器くず粉碎物 1kg に水 1 リットルを入れ、容量 5 リットルの磁器製ボールミル(かさ体積 2 リットル分の玉石使用)で所定の時間粉碎した。また、同様に水を使用せず

乾式によるボールミル粉碎を行った。これらの粉碎物を目開き 32 ミクロンのふるいで湿式分級した。32 ミクロン以上（32 ミクロンふるい上）の粒子の量を表 2 に示す。

これから、湿式ボールミル粉碎は乾式に比べ、粉碎が進みやすく、4 時間以上粉碎すると、ペタライト自体も粉碎されると考えられる。乾式ボールミル粉碎は、時間をかけても一定以上に粉碎されにくいことから、ペタライトの分離手段としては有効と考えられるが、工業的に行うにはやや困難さが伴う。従って、ここでは、4 時間程度の湿式ボールミル粉碎を行うこととした。

4 時間湿式ボールミル粉碎で、32 ミクロン以上のもの（ふるい上残留物）に含まれる酸化リチウム（LiO）の量を原子吸光分析法により調べた結果、2.51%であった。通常、ペタライトの LiO 含有量は約 4%であり、軟質陶磁器くず中の LiO 含有量は 1.77%であったことから、粉碎、分級により、ある程度ペタライトを濃集させ、分離することができたといえる。

32 ミクロンのふるい上(> 32 ミクロン)とふるい下(< 32 ミクロン)の物質について、X線回折測定結果を図 2 に示す。これから、ふるい下は、CuK α 2 θ = 20 $^\circ$ 付近のハローが大きく、非晶質が多いことを示している。

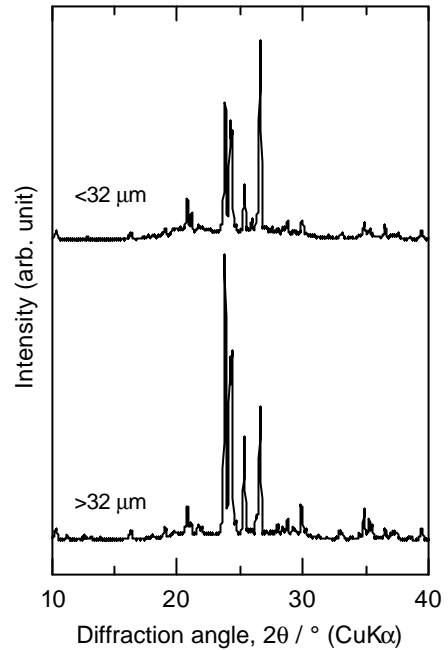


図 2 X線回折測定結果

注) < 32 μ m は、> 32 μ m に比べて、2 θ = 20 $^\circ$ 付近のハローが大きく、非晶質が多い。

表 2 ボールミル粉碎条件と粒度

湿式ボールミル 粉碎	粉碎時間（時間）	0.5	2	4	6	20
	32 ミクロン以上	59.0 %	41.9 %	20.9 %	9.8 %	0.1 %
乾式ボールミル 粉碎	粉碎時間（時間）	6	12	24	48	
	32 ミクロン以上	28.9 %	25.9 %	25.7 %	23.8 %	

注) 湿式ボールミル粉碎は乾式に比べ、粉碎が進みやすく、時間とともに粒子は細くなっていく。乾式ボールミル粉碎は、時間をかけても一定以上には粉碎されにくい。

3.2 陶磁器原料としての利用

3.1で分離した湿式ボールミル粉碎 32 ミクロン以上の物質(試料 A)及び湿式ボールミル粉碎を 4 時間行い、目開き 212 ミクロンのふるいを通過させた物質(試料 B)を用いて、表 3 の調合を行った。この中で、S は、耐熱陶器の標準的な調合である。成形性を考慮して、木節粘土、蛙目粘土の量はすべて同じにした。

調合物を湿式ボールミル 30 分混合し、石膏型上での脱水、押し型成形、乾燥後、電気炉により焼成(昇温速度 200 時、1200 30 分保持)した。各素地の乾燥収縮、1200 焼成収縮、1200 焼成全収縮及び吸水率測定結果を表 4 に示す。

これから、乾燥収縮は、いずれも 4 ~ 5 % であり、大きな差はないが、焼成収縮は、標準的な耐熱陶器素地(S)が約 4.5%であるのに比べて、全体的にやや大きな値を示している。焼成全収縮も同様の傾向である。また、吸水率は、A 系は S に比べてやや大きい、B 系は、B1 ~ B3 が S に比べて小さく、焼結が進んでいる。

これは、軟質陶磁器くず粉碎物及び粉碎分級物がペタライトに比べて粒子が細かいことによると考えられる。しかし、一部のものを除いて、焼成全収縮で 1 ~ 2 % 大きい程度であり、耐熱陶器素地として利用するうえでほとんど問題はない。

1200 焼成物の室温 ~ 600 における熱膨張測定結果を表 5 に示す。

これから、標準的な耐熱陶器の組成(S)と同等の熱膨張を示すものは、A5 と B4 である。A4、A8 及び B3 も 3×10^{-6} (/) 以下で、低熱膨張性であることから、これらは、耐熱陶器素地として利用できる可能性がある。つまり、軟質陶磁器くずの粉碎分級物、粉碎物をペタライト及びろう石の代わりに用いることが可能で、ペタライトの使用量を現在の 1/2 程度にまで削減できると考えられる。

また、A9、A10 及び B5 は、S よりもさらに低熱膨張性であり、より耐熱衝撃性の優れた素地ができる。従って、ろう石の代わりに軟質陶磁器くずの粉碎分級物、粉碎物を用いることで、従来の素地よりも高品質のものが作製可能である。

表 3 調合表

(単位：%)

試料名	S	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
試料 A	0	40	50	60	50	40	40	30	30	30	20
ろう石	20	20	10	0	0	0	10	20	10	0	0
木節粘土	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
蛙目粘土	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ペタライト	40	0	0	0	10	20	10	10	20	30	40
試料名	B1	B2	B3	B4	B5						
試料 B	60	50	40	30	20						
ろう石	0	0	0	0	0						
木節粘土	20	20	20	20	20						
蛙目粘土	20	20	20	20	20						
ペタライト	0	10	20	30	40						

注) ろう石は、HW クレーの名称で市販されているものを用いた。ペタライトは、# 52 の名称で市販されているものを用いた。S は、耐熱陶器の標準的な調合である。成形性を考慮して、木節粘土、蛙目粘土の量はすべて同じにした。

表4 乾燥収縮，焼成収縮，焼成全収縮及び吸水率測定結果 (単位：%)

試料名	S	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
乾燥収縮	4.74	4.62	4.68	3.92	4.28	4.34	5.10	4.94	4.72	4.30	4.48
焼成収縮	4.53	6.67	7.22	7.47	6.62	6.15	6.55	7.30	5.77	5.35	4.86
焼成全収縮	9.06	10.98	11.56	11.10	10.62	10.22	11.32	10.68	10.22	9.42	9.12
吸水率	8.89	9.31	10.14	11.20	12.02	11.59	11.64	9.30	10.76	12.97	13.80
試料名	B1	B2	B3	B4	B5						
乾燥収縮	4.44	4.36	4.42	4.52	4.62						
焼成収縮	10.03	8.80	7.91	6.83	5.54						
焼成全収縮	14.02	12.78	11.98	11.04	9.90						
吸水率	6.12	6.78	7.83	9.31	11.22						

注) 乾燥収縮は、いずれも4～5%であり、大きな差はないが、焼成収縮は、標準的な耐熱陶器素地(S)が約4.5%であるのに比べて、全体的にやや大きな値を示している。焼成全収縮も同様の傾向である。また、吸水率は、A系はSに比べてやや大きい、B系は、B1～B3がSに比べて小さく、焼結が進んでいる。これらは、一部のものを除いて、焼成全収縮で1～2%大きい程度であり、耐熱陶器素地として利用するうえでほとんど問題はない。

表5 熱膨張測定結果 (単位：/)

試料名	S	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
熱膨張係数 ($\times 10^{-6}$)	1.97	6.09	4.36	3.15	2.34	1.82	3.62	5.02	2.55	1.53	1.09
試料名	B1	B2	B3	B4	B5						
熱膨張係数 ($\times 10^{-6}$)	5.15	4.37	2.67	1.88	1.18						

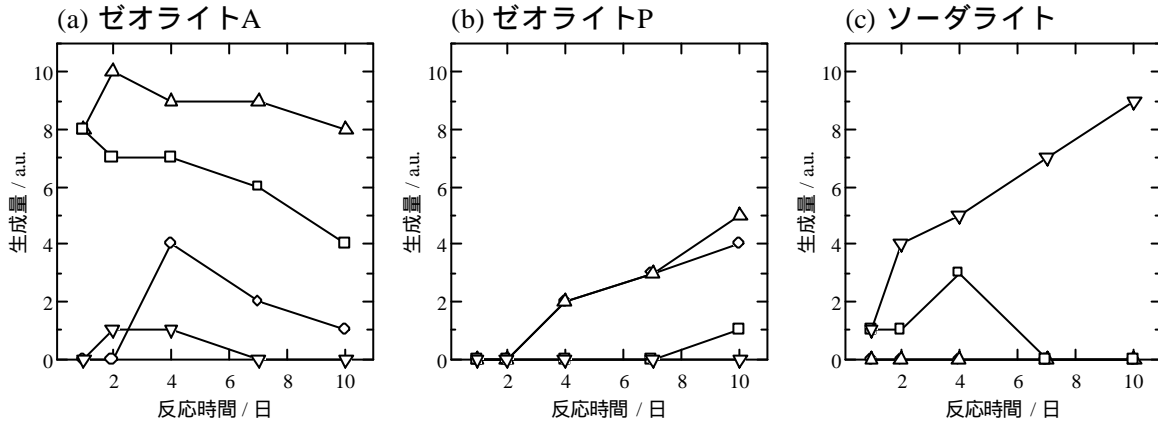
注) 標準的な耐熱陶器の組成(S)と同等の熱膨張を示すものは、A5とB4である。A4、A8及びB3も 3×10^{-6} (/) 以下で、低熱膨張性であることから、これらは、耐熱陶器素地として利用できる可能性がある。

3.3 ゼオライトの合成と利用

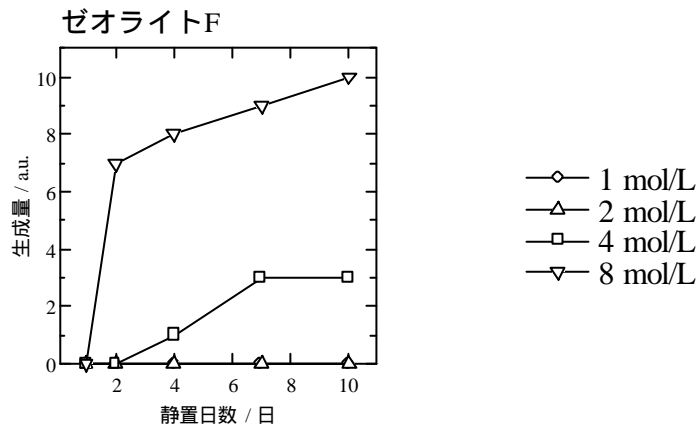
3.1で分離した 32 ミクロン以下の物質にはカオリン質粘土の焼成物である非晶質アルミノケイ酸塩が多く含まれており、これをアルカリで処理すれば、ゼオライトの合成が可能と考えられる²⁾。

分離した 32 ミクロン以下の物質を乾燥し、試料として用いた。試料 30 g に各種濃度の水酸化アル

カリ溶液 300ml を加え、三角フラスコに入れて、65℃、150 回/分で振とう攪拌した。所定の日数経過後、取り出して、十分水洗を行い、ろ紙上で風乾し、これらの結晶組成を X 線回折により調べた。図 3 に化学処理条件と X 線回折ピーク強度から求めたゼオライトの生成状況を示す。ただし、これは、ゼオライトの種類間の量的な割合を示すものではない。



NaOH処理によるゼオライト合成結果



KOH処理によるゼオライト合成結果

図 3 化学処理条件とゼオライトの生成状況

注) NaOH については、2N 程度の濃度で処理すると、1 ~ 2 日で A 型のゼオライトがかなり生成する。NaOH での処理は、濃度や時間によって生成するゼオライトの種類や量が複雑に変化する。KOH による処理は、8N 程度の高濃度で行うことにより、ゼオライト F が生成する。

これから，NaOH については，2N 程度の濃度で処理すると，1 ～ 2 日でA型のゼオライトがかなり生成する．NaOH が 8N 程度の高濃度になると，ソーダライトを生成する．2N 以下の濃度で処理すると，4 日経過以降ゼオライト P が生成するようになる．このように NaOH での処理は，濃度や時間によって生成するゼオライトの種類や量が複雑に変化するが，コスト等を考慮すると，比較的low濃度の NaOH で短期間に処理できるゼオライト A の合成を行うことが良いと考えられる．

KOH による処理は，8N 程度の高濃度で行うことにより，ゼオライト F が生成する．農業用土壌改良材などとして用いるにはカリウムを含むゼオライト F は有効であるが，高濃度での処理であるため，十分な洗浄が必要となる．

2N の NaOH で 65 ℃ に保持して処理し，合成したゼオライト A を 600 ～ 800 ℃ で焼成した結果，700 ℃ 以下であれば，ゼオライトの構造を維持しているが，800 ℃ では完全に構造が破壊されることがわかった．従って，合成したゼオライト A を粘土などと混ぜて成形し，600 ～ 700 ℃ 程度で焼成すれば，ゼオライトを含む多孔質セラミックスが作製可能である．

また，合成したゼオライトとセメントなどを混ぜ，成形して水熱処理を行えば，ゼオライトを含む珪酸カルシウム系材料の作製が可能と思われる．

4．まとめ

耐熱陶器の素焼くずである軟質陶磁器くずを資源

として再利用するため，軟質陶磁器くずを構成するペタライトなどから成る結晶相と粘土焼成物から成る非晶質相との分離，分離した結晶相と非晶質相のセラミックス原料としての利用を検討した．その結果，以下のことが明らかになった．

(1)軟質陶磁器くずをハンマークラッシャー及び所定時間のボールミル粉碎後，目開き 32 ミクロン程度のふるいで分級することにより，結晶相主体の粗粒物と非晶質相主体の微粒子にある程度分離することができる．

(2)分離した結晶相主体の粗粒物には，ペタライトが多く含まれており，これを耐熱陶器素地の原料として 20 ～ 50%用いることで，従来の耐熱陶器と同等以上の物性を有する素地が作製可能である．また，軟質陶磁器くずを粉碎しただけのものでもある程度は利用できる．

(3)分離した非晶質相主体の微粒子を 65 ℃ で所定濃度の NaOH，KOH による処理を行うことによりゼオライトを合成できる．ゼオライト A は，2N の NaOH により 1 ～ 2 日処理することでかなりの量が生成する．この合成したゼオライトは 700 ℃ まで安定であり，調湿材料などへの利用が可能と考えられる．

参考文献

- 1) 白水晴雄：“粘土鉱物学”．朝倉書店．p 129 (1988)
- 2) 富永博夫：“ゼオライトの科学と応用”．講談社サイエンティフィック．p 71 - 116(1987)