

平成 11 年度 新エネルギー・産業技術総合開発機構委託

CO₂ 排出抑制型廃ガラス高度利用システムの研究開発

成果報告書
(公開用)

平成 12 年3月

委託先 クリスタルクレイ株式会社

目 次

第 1 章	CO ₂ 排出抑制型廃ガラス高度利用システムの研究開発及び成果の概要	
第 1 節	実施計画の細目	1
I	目的	1
II	研究開発の概要	1
III	平成 11 年度実施内容	2
IV	研究場所	3
第 2 節	委託期間	4
第 3 節	実施計画日程	4
第 4 節	研究体制	5
第 5 節	平成 11 年度の研究成果の概要	6
第 6 節	平成 11 年度の研究成果の報告活動	7
	*Summary	10
第 2 章	A. LCA 設計された廃ガラス再資源化供給システム技術の研究開発	
第 1 節	緒言	13
第 2 節	研究開発の成果	13
I	廃ガラスの受入手順の確立	13
II	各種要素技術の研究	15
第 3 節	目的に照らした達成状況	32
第 4 節	用途開発のための適用検討	32
第 3 章	B-1. 陶長石の人工合成に関する研究開発	
第 1 節	緒言	34
第 2 節	研究開発の成果	34
I	合成陶長石の製造	34
II	合成陶長石の特性	34
III	食器・衛生陶器の製造	38
第 3 節	目的に照らした達成状況	42
付録-1	日本セラミックス協会 2000 年年会予稿	43
付録-2	Proceeding for Am. Ceram. Soc. 2000 Annual meeting in St. Louis Symposium B5-049	44

第4章	B-2. 廃ガラスの水熱固化材料への利用に関する研究開発	
第1節	緒言	55
第2節	研究開発の成果	55
	Ⅰ クリスタルパウダーの水熱固化挙動	55
	Ⅱ 屋外暴露試験	56
第3節	目的に照らした達成状況	59
第5章	B-3. エコガラスブロックの製造に関する研究開発	
第1節	緒言	60
第2節	研究開発の成果	60
	Ⅰ 最適製造条件の設定	60
	Ⅱ エコガラスブロックの試作	60
第3節	目的に照らした達成状況	61
第6章	B-4. 多機能ハイブリッド素材を用いた環境調和システムの研究開発	
第1節	緒言	66
第2節	研究開発の成果	66
	Ⅰ 軽量タイルの開発	66
	Ⅱ 透水性ブロックの開発	70
	Ⅲ 廃ガラス再生タイルのLCA評価	72
第3節	目的に照らした達成状況	73
付録-3	欧州視察報告	74

第1章 CO₂排出抑制型廃ガラス高度利用システムの研究開発及び成果の概要

第1節 実施計画の細目

I 目的

循環型リサイクル社会を実現するためには、廃ガラス利用のマテリアルリサイクルを促進し、CO₂削減、資源の有効活用を進める必要がある。

再生品の原料としての廃ガラスに要求される品質は、粒度組成・異物の混入率であり、これらは再生商品ごとに異なる。一方、現状の粉碎システムは水洗浄、多段粉碎が主流で、粒度による収率にも偏りが大きく、需要に見合う供給ができず大きな問題となっている。例えば、タイル等の窯業原料を調整する場合には粒度分布が最も重要で、タイルの強度と形状は、素地を構成する粒子の粒度分布によって大きな影響を受ける。また、陶磁器製品の性質は、骨格となる珪石の粒度によって大きく影響され、その粒度分布のコントロールが重要である。

そこで、本研究開発では、廃ガラスを再生商品に要求される粒度組成に分級して、全てが原料として低コストで供給され、かつCO₂排出量・消費エネルギーの少ない供給システムの開発を目的とする。さらにそのシステムによって破碎・分級されたガラスカレットの利用技術として、陶長石の人工合成、廃ガラスの水熱固化材料への利用、エコガラスブロックの製造及び多機能ハイブリッド素材を用いた環境調和型システムを開発することを目的とする。

II 研究開発の概要

A. LCA設計された廃ガラス再資源化供給システム技術の研究開発

- ①洗浄水を使わない乾式システムでの数 μ mm レベルの高効率粉碎が可能な微粉碎システムの技術開発
- ②多段粉碎によらず、一段粉碎にて目標粒度を達成でき、かつ耐久性に優れた粉碎機の開発
- ③紙・金属等との分離、選別可能な異物分離、品質評価技術開発
- ④製品別の必要粒度範囲に調整する粒度分布調整技術開発

B-1. 陶長石の人工合成に関する研究開発

- ①廃ガラス、廃アルミナ等を出発原料にしたときの粉碎・混合プロセス技術開発
- ②用途（タイル、衛生陶器、食器等）ごとの調合、合成炉、合成条件最適化のための製造プロセス技術開発
- ③合成後、原料として利用するための粉碎・分級技術開発
- ④人工陶長石の原料としての特性評価技術

B-2. 廃ガラスの水熱固化材料への利用に関する研究開発

- ①廃ガラス-水酸化カルシウム系のオートクレーブ処理による固化技術開発
材料強度発現のための調合・オートクレーブ処理条件の最適化

- ②廃ガラス、水酸化カルシウムを出発原料としたときの混合、乾式プレス成形等の原料調製、成形技術開発
- ③材料使用後リサイクルするための粒度・調合最適化技術開発
- ④使用空間部位における耐久性評価

B-3. エコガラスブロックの製造に関する研究開発

- ①溶解性が良くガラスブロックの性能に影響を及ぼさない廃カレットのカレットサイズやカレット率の検討
- ②廃カレットの使用率を高めても、性能の良いガラスブロック作製の製造条件並びに性能評価技術の確立
- ③リサイクルガラスブロック、エコガラスブロックの特性評価、信頼性評価技術の確立

B-4. 多機能ハイブリッド素材を用いた環境調和システムの研究開発

- ①軽量ガラス骨材と少量の粘土質原料（ガラス粉）を用いた造粒体製造技術開発
- ②材料の機能、強度発現のための調合最適化設計
- ③材料の機能、強度発現のための製造プロセスの最適化設計
- ④機能評価と実環境システム設計・評価

III 平成11年度実施内容

A. LCA設計された廃ガラス再資源化供給システム技術の研究開発

- ①高効率粉砕の研究（粉砕機の改良）
- ②高効率乾燥の研究（乾燥特性の把握）
- ③高効率分級の研究（篩分機の研究）
- ④異物除去の研究（風力選別の研究）

上記①～④についての試験計画、各種調査、社内試験、設備調整、現地試験、報告書作成等

B-1. 陶長石の人工合成に関する研究開発

- ①粉砕・混合プロセス技術開発
- ②用途（タイル、衛生陶器、食器等）ごとの調合、合成最適化のための製造プロセス開発
- ③合成後の利用粉砕・分級技術開発
- ④特性評価研究

上記①～④についての試験計画、各種調査、社内試験、設備調整、現地試験、報告書作成等

B-2. 廃ガラスの水熱固化材料への利用に関する研究開発

- ①廃ガラス-水酸化カルシウム系のオートクレーブ処理による固化技術開発
材料強度発現のための調合・オートクレーブ処理条件の最適化
- ②廃ガラス、水酸化カルシウムを出発原料としたときの混合、乾式プレス成形等の原料調製、成形技術開発

③材料使用後リサイクルするための粒度・調合最適化技術開発

④使用空間部位における耐久性評価

上記①～④についての試験計画、各種調査、社内試験、設備調整、現地試験、報告書作成等

B-3. エコガラスブロックの製造に関する研究開発

①溶解性が良くガラスブロックの性能に影響を及ぼさない廃カレットのカレットサイズやカレット率の検討

②廃カレットの使用率を高めても、性能の良いガラスブロック作製の製造条件並びに性能評価技術の確立

③リサイクルガラスブロック、エコガラスブロックの特性評価、信頼性評価技術の確立

上記①～③についての試験計画、各種調査、社内試験、設備調整、現地試験、報告書作成等

B-4. 多機能ハイブリッド素材を用いた環境調和システムの研究開発

①軽量ガラス骨材と少量の粘土質原料（ガラス粉）を用いた造粒体製造技術開発

②材料の機能、強度発現のための調合最適化設計

③材料の機能、強度発現のための製造プロセスの最適化設計

④機能評価と実環境システム設計・評価

上記①～④についての試験計画、各種調査、社内試験、設備調整、現地試験、報告書作成等

IV 研究場所

A. LCA設計された廃ガラス再資源化供給システム技術の研究開発

川崎重工業株式会社 環境装置第二事業部 千葉県八千代市上高野 1780 番地

東陶機器株式会社 タイル・建材事業部 岐阜県土岐市下石町字西山 304-701

多治見工業株式会社 恵那工場 岐阜県瑞浪市釜戸町 2100 番地

クリスタルクレイ株式会社 ましこ工場 栃木県芳賀郡益子町大字塙字上西谷 3721-6

クリスタルクレイ株式会社 つくば工場 茨城県稲敷郡新利根町伊佐津字富士台 7-2

B-1. 陶長石の人工合成に関する研究開発

株式会社イナックス 建材技術研究所 愛知県常滑市久米字鎗場 36 番地

クリスタルクレイ株式会社 ましこ工場 栃木県芳賀郡益子町大字塙字上西谷 3721-6

B-2. 廃ガラスの水熱固化材料への利用に関する研究開発

株式会社イナックス 建材技術研究所 愛知県常滑市久米字鎗場 36 番地

クリスタルクレイ株式会社 ましこ工場 栃木県芳賀郡益子町大字塙字上西谷 3721-6

B-3. エコガラスブロックの製造に関する研究開発

日本電気硝子株式会社 開発推進室 滋賀県大津市晴嵐 2-7-1

クリスタルクレイ株式会社 ましこ工場 栃木県芳賀郡益子町大字塙字上西谷 3721-6

B-4. 多機能ハイブリッド素材を用いた環境調和システムの研究開発

東陶機器株式会社 タイル・建材事業部 岐阜県土岐市下石町字西山 304-701

株式会社イナックス 建材技術研究所 愛知県常滑市久米字鎗場 36 番地

クリスタルクレイ株式会社 ましこ工場 栃木県芳賀郡益子町大字塙字上西谷 3721-6

クリスタルクレイ株式会社 つくば工場 茨城県稲敷郡新利根町伊佐津字富士台 7-2

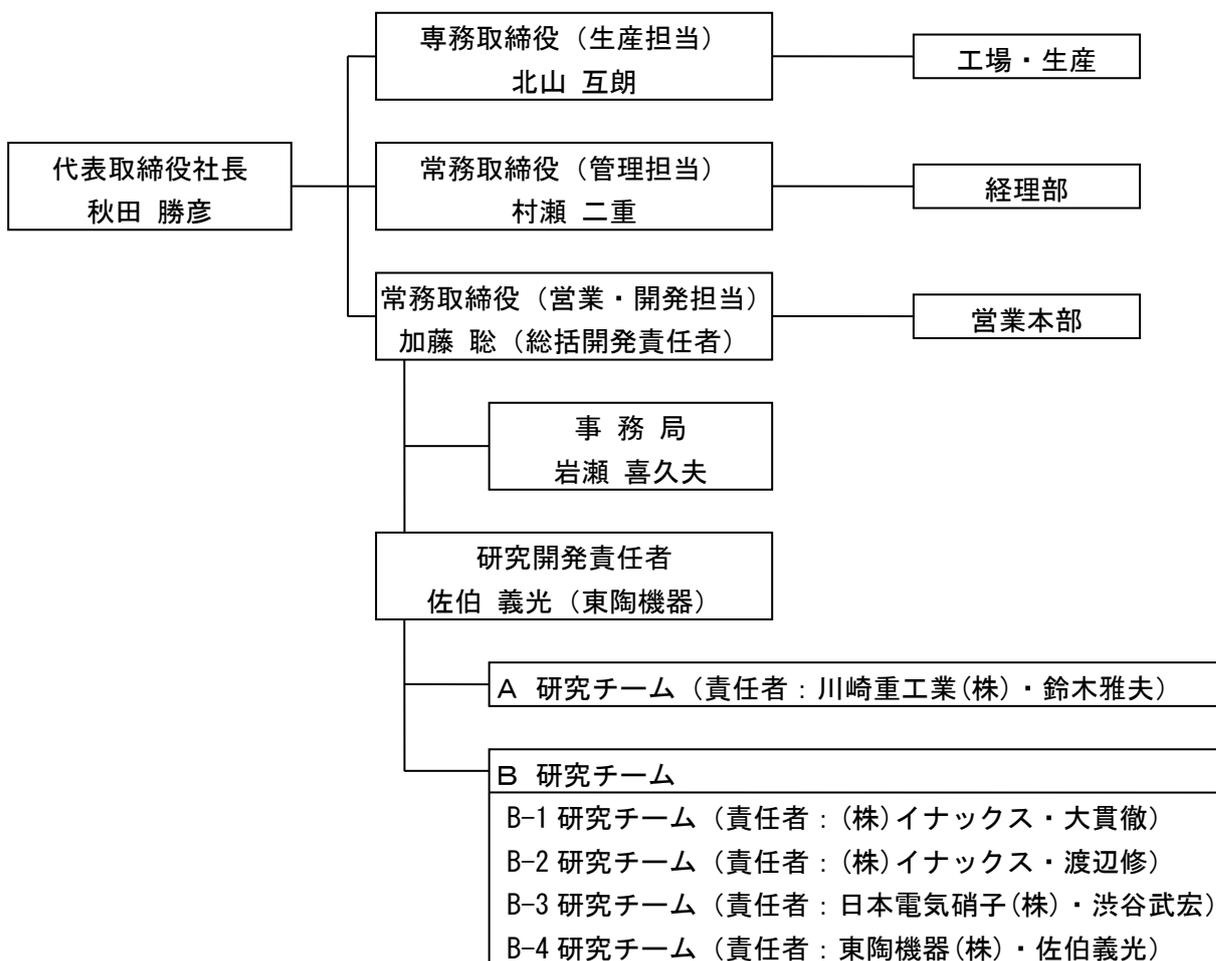
第2節 委託期間

平成 11 年 4 月 1 日から平成 12 年 3 月 31 日まで

第3節 実施計画日程

研究開発項目	年 月	
	平成 11 年 4	平成 12 年 12 / 1 3
A. LCA 設計された廃ガラス再資源化供給システム技術の研究開発	→	
B. 用途開発	→	
1. 陶長石の人工合成に関する研究開発	→	
2. 廃ガラスの水熱固化材料への利用に関する研究開発	→	
3. エコガラスブロックの製造に関する研究開発	→	
4. 多機能ハイブリッド素材を用いた環境調和システムの研究開発	→	

第4節 研究体制



第5節 平成11年度の研究成果の概要

期間（平成11年4月1日～平成12年3月31日）

A. LCA設計された廃ガラス再資源化供給システム技術の研究開発

①ガラスの受入手順

- ・廃ガラス再資源化供給システムのLCA化のため、原料管理の徹底を図るべく原料の受入手順を明確にした。

②原料及び製品の品質管理

- ・廃ガラスを再資源化する上で重要とされる成分分析・微量分析を輸入びん及び液晶ガラスについて実施した。
- ・再資源化者の要求色に対して、色差計により調合色を簡易的に測定することができることを確認した。
- ・標準ガラス組成をもとに検量線の作成を行い、ポータブル蛍光X線分析器の設置を完了し、これによって各種廃ガラス化学成分を短時間に分析できる体制を確立した。

③要求製品粒度に対する最適運転条件の検討

- ・粉砕機の回転数変更による製品粒度及び生産量への影響を調査した。

④用途開発のための適用検討

- ・クリスタルファイン、クリスタルパウダーの粒形状分析を実施した。
- ・廃ガラスのクレイ調合焼成及び溶出試験を行い、高温焼成した磁器タイルでは重金属が溶出しないことを確認した。
- ・クリスタルパウダーのビーズ化試験を行い、粒状化することを確認するとともにその粒度を分析した。
- ・各種クリスタル製品の工芸での利用の可能性検証のため、多目的電気炉を導入した。

B-1. 陶長石の人工合成に関する研究開発

- ・陶長石合成のスケールアップとして、Gパウダーと水酸化アルミニウムを分散混合し、1100℃で仮焼することによる100kgの合成を試み、これまでとほぼ同一のものが得られることを確認した。
- ・合成した人工陶長石を用いて粘土と配合し溶化挙動を検討した。緻密化の温度及び得られた素地の熱膨張はほぼ天然長石と同一であったが、耐変形性については改善が得られなかった。
- ・衛生陶器・食器など複雑形状製品に対する適用性を確認するため鑄込み成形・機械ろくろ成形により成形性能の評価を実施した。クリスタルファイン単体では10%程度しか添加できないが、合成陶長石では30%(ガラス分として21%に相当)までは通常の素地と同様な成形特性が得られることが確認できた。
- ・試作品として、コーヒー碗皿・湯飲み・灰皿を調製した。

B-2. 廃ガラスの水熱固化材料への利用に関する研究開発

- ・クリスタルパウダー(150 μ m以下)の水熱固化挙動を検討し、Gパウダー、クリスタルフ

ァインよりも良好な結果を示した。

- ・ 耐候性試験として、Gパウダー-消石灰-石膏系水熱固化体の屋外暴露試験を実施した。夏季には白華は発生しないが、気温の低下と共にガラス中の Na 成分の溶出に伴う炭酸ナトリウム析出による白華が発生した。
- ・ 白華防止の目的で吸水防止処理を実施した。冬季における暴露開始一ヶ月は吸水防止効果による白華の抑制が見られたが、2ヶ月後には吸水防止層が剥離した。
- ・ ガラス成分を反応させない使用方法として、Gパウダーより粗粒のクリスタルファインを10%添加した試作品を調製し、暴露試験した結果白華が発生せず、他の問題もないことを確認した。

B-3. エコガラスブロックの製造に関する研究開発

エコガラスブロックの試作を行い、最適製造条件として次の項目が設定できた。

- ・ 使用する廃ガラスびんのカレットは、茶瓶カレットが最適である。
- ・ 茶瓶カレットのカレット率は60%程度が妥当である。
- ・ 熔融ガラスの粘性を下げてプレス成形性を良くするためには補正バッチは少量の硼酸添加とアルカリリッチとし、さらにエコガラスブロックの着色レベルを下げるため、補正バッチに酸化材を導入する。

B-4. 多機能ハイブリット素材を用いた環境調和型システムの研究開発

軽量タイル、透水性ブロックの実用化に向けた製造プロセスの確立及び製品品質・機能効果の評価検討を実施し、次の結果を得た。

- ・ 原材料調合、製造条件の最適化及び製造プロセス・設備仕様を設定できた。
- ・ 目標とした物性・機能を満足する試作品ができた。
- ・ 実使用環境下での機能効果を確認できた。
- ・ 製造プロセス系におけるLCA評価を実施し、LC-CO₂等の低減量を定量把握した。

第6節 平成11年度の研究成果の報告活動

- ・ 「廃ガラスを用いた再資源化タイルの開発」

廃ガラス再資源化タイル開発及びNEDO「CO₂排出抑制型廃ガラス高度利用システム研究開発」概要を報文掲載

セラミックス34(1999)No. 5、日本セラミックス協会

平成11年5月 佐伯 義光

- ・ 「CO₂排出抑制型廃ガラス高度利用システム研究開発」

テーマA及びB-4の平成10年度成果について報告

ガラス再資源化協議会第1回技術部会

平成11年9月29日 佐伯 義光

- ・「CO₂排出抑制型廃ガラス高度利用システム研究開発」
 テーマB-1、2、3の平成10年度成果について報告
 ガラス再資源化協議会第1回技術部会
 平成11年9月29日 渡辺 修
- ・「環境配慮型セラミックス製品開発」
 廃ガラス再資源化タイルの開発及びNEDO「CO₂排出抑制型廃ガラス高度利用システム研究開発」
 ファインセラミックスシンポジウム '99、(財)ファインセラミックスセンター
 平成11年10月13日 佐伯 義光
- ・「廃ガラスを用いた再資源化タイルの開発」
 廃ガラス再資源化タイルの開発及びNEDO「CO₂排出抑制型廃ガラス高度利用システム研究開発」概要を報文掲載（優秀賞受賞論文）
 建設新技術フェア関東 '99 実行委員会
 平成11年11月 佐伯 義光
- ・「廃ガラスを用いた再資源化タイルの開発」
 廃ガラス再資源化タイルの開発及びNEDO「CO₂排出抑制型廃ガラス高度利用システム研究開発」概要を報告
 エコプロダクト1999 併設シンポジウム、エコマテリアル研究会
 平成11年12月11日 佐伯 義光
- ・「循環型廃ガラス再資源化環境技術の現状と開発研究の方向」
 廃ガラス再資源化タイルの開発及びNEDO「CO₂排出抑制型廃ガラス高度利用システム研究開発」概要を報文掲載
 建設物価1999.12、日建工学株式会社
 平成11年12月 加藤 聡
- ・「ガラスリサイクルの現状と今後の展望」
 廃ガラス再資源化タイルの開発及びNEDO「CO₂排出抑制型廃ガラス高度利用システム研究開発」概要を報告
 (社)日本珪瑯工業会 技術委員会 技術講習会
 平成12年3月3日 加藤 聡
- ・「CO₂排出抑制型廃ガラス高度利用システム研究開発」
 平成11年度成果について途中経過を報告
 ガラス再資源化協議会第2回技術部会
 平成12年3月21日 渡辺 修

- ・「粘土-長石-びんガラス廃材系素地の緻密化挙動」
びんガラス廃材を陶磁器用原料として用いたときの挙動について報告
日本セラミックス協会
平成 12 年 3 月 22 日 渡辺 修
- ・「CO₂排出抑制型廃ガラス高度利用システム研究開発」
研究開発成果を報告
日仏産業技術シンポジウム
平成 12 年 3 月 22 日 加藤 聡

Project Entrusted by NEW ENERGY AND INDUSTRIAL TECHNOLOGY
DEVELOPMENT ORGANIZATION (NEDO)

“ Development for an Advanced Application System for Glass Waste
with CO₂ Emission Reduction ”

*Summary (term: April 1, 1999 to March 31, 2000)

A. Research and development of the supply system for recycled glass waste with LCA design

① Receiving procedure for glass waste

* A receiving procedure for glass waste has been clearly established for thorough control of the quality of incoming raw materials, so that the supply system for recycled glass meets LCA requirements.

② Quality control of raw materials and products

* Compositional analysis and microanalysis are considered important in recycling waste glass. Therefore, these analyses were conducted on imported bottles and glass used in liquid crystal products.

* It was confirmed that the color blended to meet color requirements of users of recycled materials can be measured by using a color difference analyzer.

* A portable fluorescent X-ray spectrograph has been set up for quickly analyzing the composition of various waste glasses by preparing a calibration curve using a standard glass composition.

③ Study on optimization of operating conditions to obtain the required product particle sizes

* A study was conducted to determine the effect of changing rotational speed of the pulverizer on product particle size and production volume.

④ Study on application development

* Particle shape of crystal fine and crystal powder were analyzed.

* Waste glass was sintered with clay and subjected to an elution test. It was confirmed that porcelain tiles with highly densified state did not elute heavy metals.

* A bead formation test was made on crystal powder and formation of beads was confirmed. Particle size was measured.

* A multi-purpose electric furnace was procured to study the possibility of using various crystal products for art and craft materials.

B-1 Research and development on synthesis of pottery stone

* Scaled-up synthesis of 100 kg of pottery stone material was attempted by blending G powder and aluminum hydroxide followed by calcining at 1100°C. It was confirmed that the same quality of material can be obtained under scaled-up conditions as that obtained previously on a smaller scale.

* The synthesized pottery stone material was formulated with clay to observe its vitrification behavior. The densification temperature and thermal expansion of the resultant material were found to be nearly equal to those of natural pottery stone, but no improvement in deformation resistance was observed.

* To study the applicability of the material for products of complex shape, such as sanitary ware and tableware, molding characteristics were tested by casting and by turning on a potter's wheel. It was confirmed that up to 30% of the synthetic pottery stone could be added to the pottery mix (corresponding to 21% glass content) and still maintain similar molding characteristics as conventional material. On the other hand, only up to 10% of the crystal fine could be added.

* Trial prototypes were a coffee cup and saucer, a teacup, and an ashtray.

B-2 Research and development concerning the use of glass waste for hydro-thermally solidified materials

* The hydrothermal solidification behavior of crystal powder (150 μ m) was studied and found to be better than G powder and crystal fine.

* As a weathering test, an outdoor exposure study was conducted on a G powder-slaked lime-gypsum system. Efflorescence was not observed in summer, but as temperature decreased, elution of the sodium components in the glass occurred, resulting in efflorescence due to deposition of sodium carbonate.

* To prevent efflorescence, the system was given a water-proofing treatment. In winter, suppression of efflorescence was observed one month after exposure, but delamination of the surface treatment layer occurred after two months.

* As a method of avoiding reaction of the glass component, a trial prototype was prepared by 10% addition of crystal fine, which has larger particles than G powder. An exposure study of the resultant material showed no efflorescence or other problems.

B-3 Research and development concerning production of eco-glass block

Eco-glass block prototypes were made and optimum production conditions determined as listed below.

* The best cullet is produced from brown bottles.

- * The recommended proportion of brown bottle cullet is roughly 60%.
- * To improve press moldability by means of reducing the viscosity of the fused glass, a small amount of boric acid must be added to a supplementary batch to keep the pH of the batch sufficiently alkaline. Further, the supplementary batch must be treated with an oxidizing agent so that the color of the eco-glass block becomes light.

B-4 Research and development of an environmentally friendly system using multi-functional hybrid material

Processes for commercial production of lightweight tile and porous permeability block were developed, and product quality and performance evaluated. The following are results from this study.

- * Raw material formulations and production processes have been optimized. Production processes and production equipment specifications have been established.
- * Trial prototypes which meet targeted physical properties and performance have been successfully made.
- * Prototype performance under actual conditions of use has been confirmed.
- * The production process system was evaluated by LCA and quantitatively measured to determine reduction of LC-CO₂ and other elements.

第2章 A. LCA設計された廃ガラス再資源化供給システム技術の研究開発

第1節 緒言

廃ガラス再資源化率を拡大していくために、市場のニーズの発掘とそれに合わせた製品品質を確保するために以下の開発を実施した。

- ① 廃ガラス受入手順の確立
- ② 原料及び製品の品質管理
- ③ 要求製品粒度に対する最適運転条件の検討
- ④ 用途開発のための適用検討

第2節 研究開発の成果

I 廃ガラスの受入手順の確立

再資源化製品の品質を維持することは、廃ガラスの再資源化を図る上で重要な課題である。そのためにはまず、受入れ前に、異物の混入の程度、廃ガラスの組成等を明確にし、ハンドリング上の問題点の有無、再資源化製品の品質維持管理の可否を判定することが必要不可欠と考える。表 第 2. 2-1 は廃ガラス受入手順（案）を定めたものである。今後、この手順を運用しながらその適合性評価を行い最適なものとしていく。

表 第 2. 2-1 廃ガラス受入れ手順

No.	受入手順	確認内容
1	廃ガラス排出業者からの処理委託内容の確認	廃ガラス受入れに先立ち以下の項目の提示を求める。(表 第 2. 2-2 ジェ-マテリアル管理表の提出) ①廃ガラス種別・組成確認書 ②異物混入割合 ③処理委託量 ④搬入時の荷姿
2	廃ガラス受入可否確認	廃ガラス排出業者から受領の「表 第 2. 2-2 ジェ-マテリアル管理表」の内容を確認し受入れの可否を判定する。
3	廃ガラスサンプル分析	サンプルより以下の分析を行う(表 第 2. 2-3 参照)。 ①ガラスの種類 (ソーダ石灰、硼珪酸、無アルカリ、鉛、石英、その他) ②形態(形状、寸法、含有水分) ③熔融状態 ④化学組成 ⑤異物の混入 ⑥溶出分析
4	廃ガラスのランク付け	以下の評価項目に従って受入れする廃ガラスのランク付けを行うとともに定期的に評価する。

表 第2. 2-2 ジーマテリアル管理表

受付日									
マテリアル No.									
ガラスの用途分類	GMB	GMA	GMV	GMF	GML	GMO	GME	GMM	その他
ガラスの種類	ソーダ 石灰	硼珪酸	無アルカリ	鉛	石英	その他			
ガラス製造者									
ジーマテリアル発生事業所						発生量	t / 月		
ジーマテリアル搬入者									
ジーマテリアルの形態	形状	粒度	水分	異物	荷姿	その他			
軟化点 (°C)									
化学組成 (mass%)									
SiO ₂	Na ₂ O	Sb ₂ O ₃	ZrO ₂	Cl					
Al ₂ O ₃	K ₂ O	SrO	CoO	B ₂ O ₃					
Fe ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	CuO	RO					
CaO	MnO ₂	PbO	ZnO	R ₂ O					
MgO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	Ig. loss					
環告 46 号溶出分析 (mg/l)									
Cd	Pb	六価 Cr	As	総 Hg	Se				
備考									

なお、上記表中のガラスの用途分類に記載されている記号の内容は以下に示す通りである。

GMB	ビンガラス	GMO	光学用ガラス
GMA	建築用ガラス	GME	電子管ガラス
GMV	自動車用ガラス	GMM	医療用ガラス
GMF	蛍光灯ガラス	GMP	工芸用ガラス
GML	液晶板用ガラス	GMC	セラミック用ガラス

II 原料及び製品の品質管理

廃ガラスを再資源化処理するためには、その再資源化製品を利用する事業者の要求品質に合わせた品質基準を規定し、その基準をもとに維持管理することが重要である。

表 第2. 2-3 は、廃ガラスの品質管理（案）について示したものである。

表 第2. 2-3 廃ガラスの品質管理(案)

原料品質管理	①廃ガラスの各種色の配合 ②異種ガラスの配合	処理後の色彩の調整 処理製品の化学特性の調整
製品品質管理	CS-CFTM-A 粒度分析 CS-CFTM-B 水分分析 CS-CFTM-C 色差分析 CS-CFTM-D 化学組成分析 CS-CFTM-E 第3者微量分析試験 CS-CFTM-F 熔融試験 CS-CFTM-G クレイ調合焼成試験 CS-CFTM-H タイル化試験	

1 品質管理項目の評価方式の検討

1. 1 色差分析

再資源化製品の色は、それを用いて作られる最終製品の色を決定する重要なファクタとなるため、再資源化製品の色差を出荷時に管理することが必要不可欠である。本来、出荷時に再資源化製品をその都度熔融してその色を判別する方法が最も確実であるが、長時間を要するといった欠点がある。そのため、最終製品の色の簡易的判別方法として再資源化製品の色差測定が有効か評価することを目的として、色差測定器による測定値のバラツキ及び再資源化製品の色とその熔融品の色との相関を求めた。表 第2. 2-4 はクリスタルファインの色差測定結果を、第2. 2-1 図はクリスタルファインの色差測定値と熔融後の色の相関を示したものである。

表 第 2. 2-4 クリスタルファイン色差測定結果

1. 測定方法

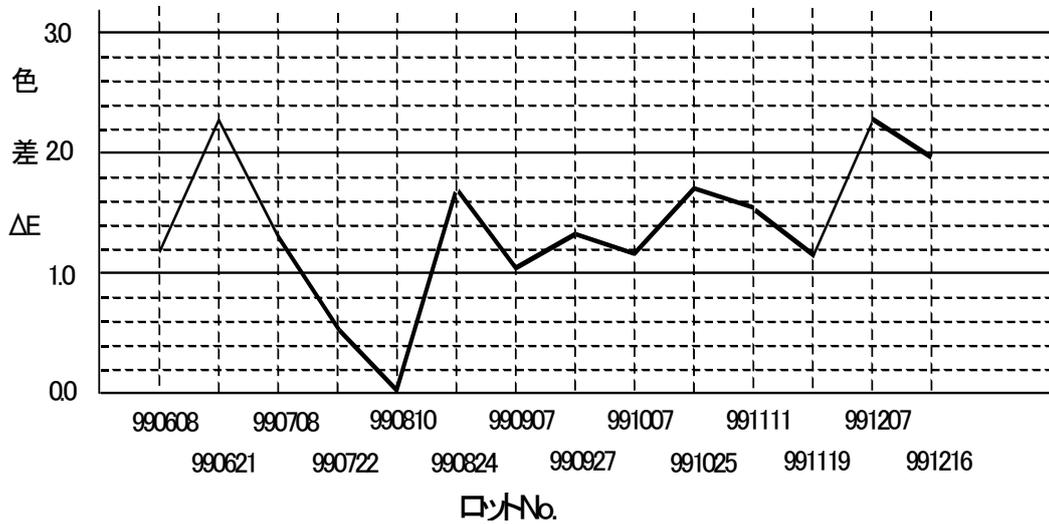
①200ml ビーカにクリスタルファインを層厚 20mm 程度になるように採取し、
ビーカ底部に色差計の測定ヘッドを接触させて測定を行った。

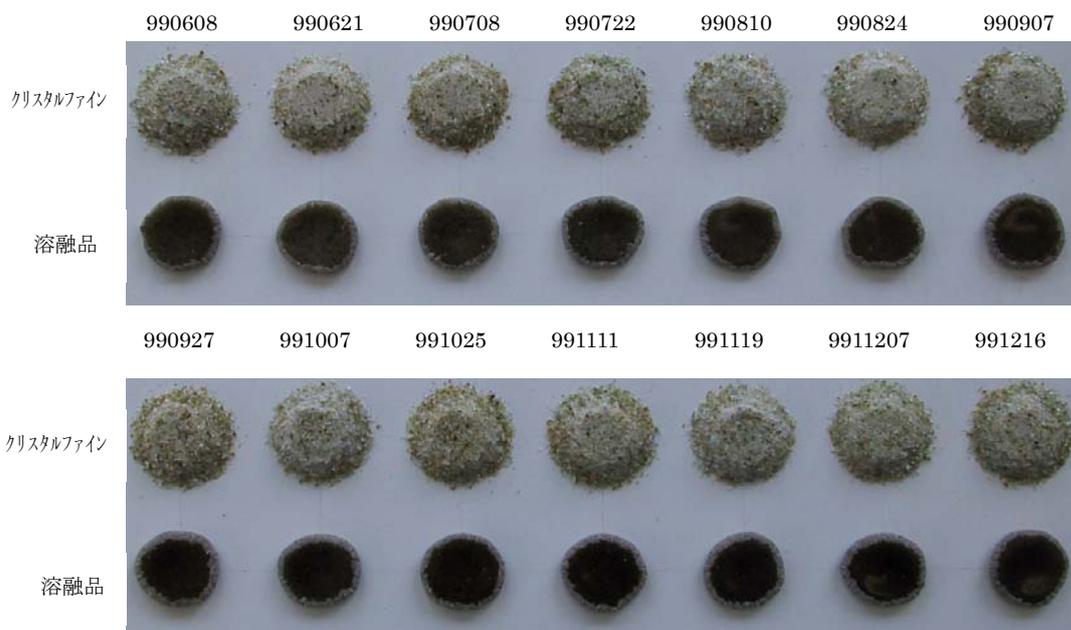
②ロット No. 990810 のサンプルを便宜上仮の標準品と定め、基準値 0.00 とし
てロット No. 順に他サンプルの測定を行った。

2. 色差測定結果

ロット No.		990608	990621	990708	990722	990810	990824	990907
色差 ΔE	測定値①	1.49	1.85	1.34	0.31	0.00	1.77	1.22
	測定値②	0.87	2.44	1.23	0.73	0.00	1.55	0.83
	平均値	1.18	2.15	1.29	0.52	0.00	1.66	1.03
色		その他						

ロット No.		990927	991007	991025	991111	991119	991207	991216
色差 ΔE	測定値①	1.56	1.33	1.62	1.40	1.37	2.19	1.74
	測定値②	1.03	0.98	1.73	1.72	0.95	2.26	2.16
	平均値	1.30	1.16	1.68	1.56	1.16	2.23	1.95
色		その他						





第 2. 2-1 図 クリスタルファインの色差測定値と溶融後の色の相関

1. 2 化学組成分析

標準ガラス組成をもとに検量線の作成を行い、ポータブル蛍光 X 線分析器の設置を完了し、これによって各種廃ガラス化学成分を短時間に分析できる体制を確立した。検量線は表 第 2. 2-5 のソーダ石灰ガラス市販標準試料 (R-1、NBS621、R1103) を基準として分析した表 第 2. 2-6 (B1~B11) の各種ビンガラスの蛍光 X 線用標準ガラス組成、及び表 第 2. 2-7 の着色成分の湿式分析結果をもとに作成している。

表 第 2. 2-5 ソーダ石灰ガラス市販標準試料 (単位 : mass%)

	R-1	NBS621	R1103
SiO ₂	72.23	71.1	70.9
Al ₂ O ₃	1.75	2.76	1.93
TiO ₂	0.032	0.014	0.314
CaO	6.72	10.7	11.3
MgO	4.01	0.27	1.4
Na ₂ O	13.79	12.74	12.4
K ₂ O	0.84	2.01	0.81
As ₂ O ₃	0.067	0.03	
SO ₃	0.2	0.13	0.49
P ₂ O ₅			0.016
Cl			0.03
SrO			0.015
BaO		0.12	
ZrO ₂		0.007	0.029
ZnO	0.018		
Fe ₂ O ₃	0.082	0.04	0.087

表 第 2. 2-6 蛍光 X 線用標準ガラス組成分析結果 (単位 : mass%)

	B1	B2	B3	B5	B7	B8	B9	B10	B11	P1	P2
	濃青	淡青	淡青	淡青	黒	黒	緑	緑	無色	無色	無色
SiO ₂	71.7	65.8	72.9	72.9	72.5	70.4	71.1	69.9	72.6	49	61.7
Al ₂ O ₃	1.81	6.88	1.86	1.88	2.03	1.80	2.38	3.34	1.55	-	0.2
TiO ₂	0.05	0.11	0.02	0.02	0.02	0.08	0.08	0.15	0.04	-	-
CaO	10.3	7.61	11.1	11.1	11.0	10.3	10.0	8.95	8.54	-	3.3
MgO	2.15	0.42	0.14	0.15	0.19	2.50	1.11	1.70	3.96	-	-
Na ₂ O	12.9	15.3	12.7	12.7	12.8	13.00	13.6	12.8	12.5	3	10.6
K ₂ O	0.71	2.86	0.91	0.94	1.16	0.88	1.14	1.08	0.53	7	2.6
As ₂ O ₃		<0.01						0.04			0.8
Sb ₂ O ₃										0.2	
SO ₃	0.13	0.03	0.26	0.24	0.14	0.01	0.1	0.08	0.16		
P ₂ O ₅	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01		
Cl	0.02	0.04	0.02	0.01		0.01	0.01	0.01	0.01		
SrO	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.25	0.01		
BaO						0.16	0.08	1.16	0.07		0.1
PbO										40	20.1
ZrO ₂	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.01		
MnO											0.2
ZnO	0.03	0.04				0.04		0.15	0.03		
SnO ₂											0.4
Fe ₂ O ₃	0.16	0.92	0.04	0.04	0.14	0.72	0.34	0.42	0.06		0.04

表 第 2. 2-7 着色成分の湿式分析結果 (単位 : mass%)

着色成分	B1	B5	B7	B9
	濃青	淡青	黒	緑
Cr ₂ O ₃	0.004	<0.001	0.293	0.160
MnO ₂	0.009	0.003	0.162	0.009
Fe ₂ O ₃	0.152	0.031	0.155	0.319
CoO	0.042	<0.001	0.002	0.001
NiO	<0.001	<0.001	0.010	<0.001
CuO	0.001	<0.001	0.011	0.006

1. 3 ガラス微量分析

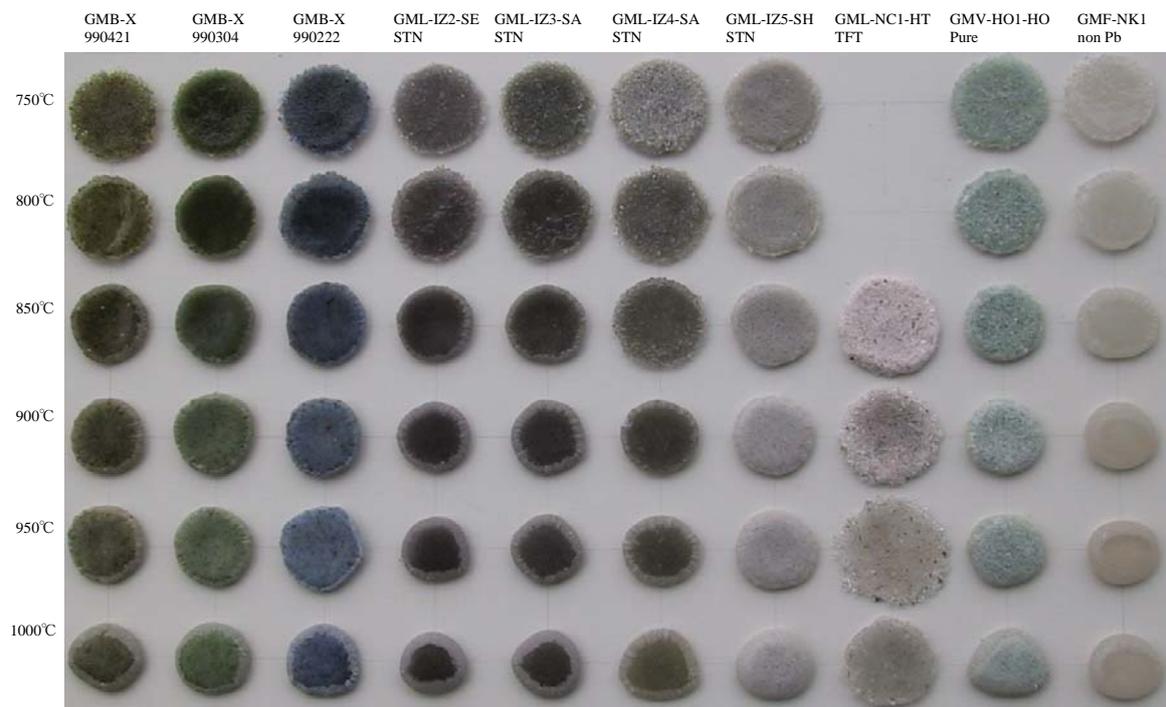
各種廃ガラス中の重金属含有量とクリスタルファイン及び窯業製品を中心とする各種応用製品における溶出分析値との相関を把握するため、Cd、Pb、Cr、As、Hg、Se の 6 成分について第 3 者機関による含有量分析を実施した。

1. 4 溶融試験

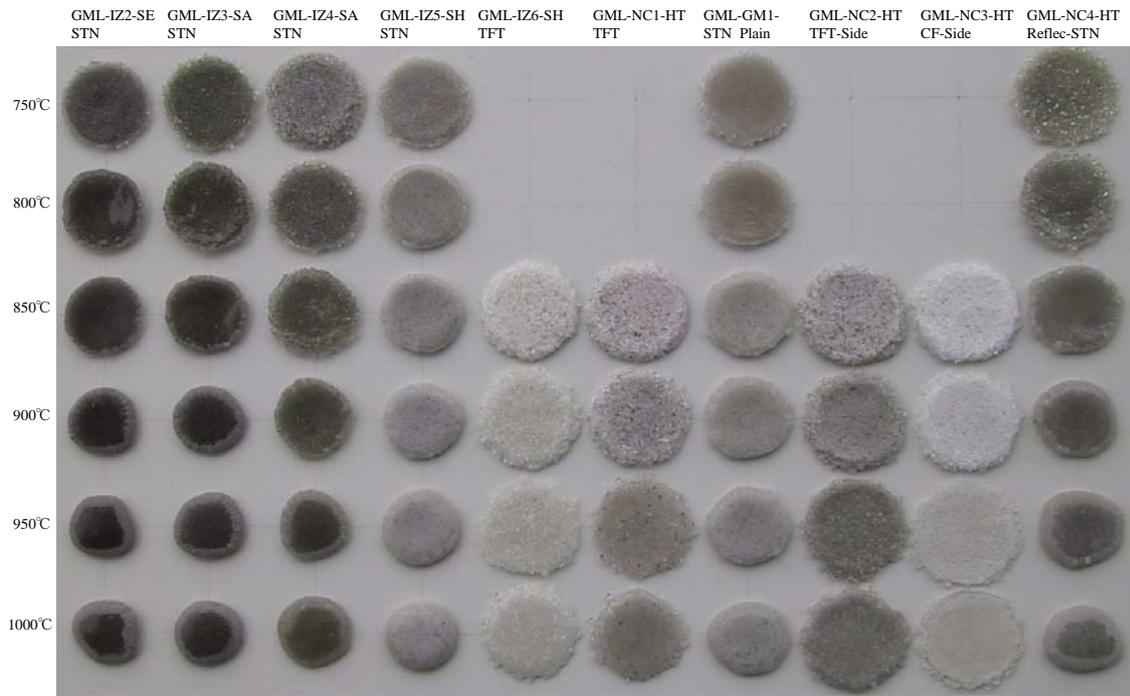
各種廃ガラスの溶融状態を相対比較するとともに、その組成が軽量骨材あるいはタイル化に適しているものかを判別する一つ的手段として、クリスタルファインのチップを 700℃から最高 1150℃まで 50℃づつ温度を上げ各温度における溶融状態を確認した。第 2. 2-2~4 図は各種廃ガラスの溶融状態を示したものである。



第 2. 2-2 図 各溶融温度における各種廃ガラスの溶融状態



第 2. 2-3 図 各溶融温度における各種廃ガラスの溶融状態



第 2. 2-4 図 各熔融温度における各種廃ガラスの熔融状態

1. 5 クレイ調合焼成試験

各種廃ガラスについて重金属の溶出量を粘土と1：1混合により磁器化させたサンプルの状態を確認した。粘土として一里塚水簸蛙目を用い、1：1の割合で混合し、30MPaで一軸加圧成形後、1050℃で焼成した。その試料を環告46号の方法に従って重金属の溶出量を測定した。その結果、磁器化させたサンプルの重金属溶出量はいずれも検出限界以下であり、環告46号の基準を満足することを確認した。

表 第2. 2-8 は廃ガラスの化学組成を、表 第2. 2-9 は重金属含有量を、表 第2. 2-10 は重金属溶出量を示したものである。

表 第2. 2-8 廃ガラスの化学組成(単位：mass%)

試料	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	K ₂ O	Na ₂ O
GML-IZ4	70.0	11	5.6	0.9	1.4	0.2	2.8	1.4	5.5
GML-IZ5	69	—	2.5	—	9.4	4.4	—	1.0	14
GML-NC1	58.7	—	8.4	0.1	3.0	1.4	22.6	0.2	0.1

表 第2. 2-9 重金属含有量(単位：mass ppm)

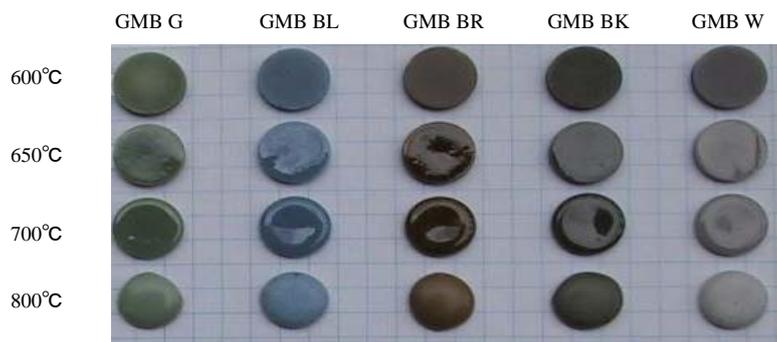
試料	Cd	Pb	Cr	As	Se
GML-IZ4	<0.5	<1	52	190	<0.5
GML-IZ5	<0.1	<2	9.4	<0.4	<0.1
GML-NC1	<0.1	4	2.9	<0.4	<0.1

表 第2. 2-10 重金属溶出量(単位：mg/l)

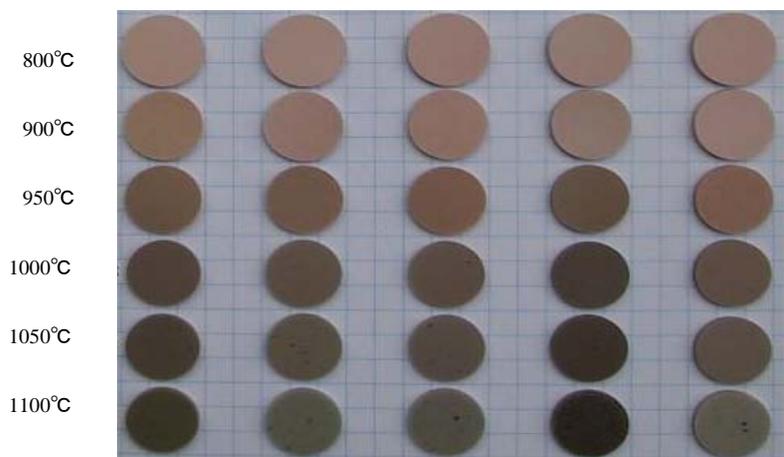
試料	Cd	Pb	Cr	As	Se
GML-IZ4	<0.01	<0.008	<0.007	<0.006	<0.004
GML-IZ5	<0.01	<0.008	<0.007	<0.006	<0.004
GML-NC1	<0.01	<0.008	<0.007	<0.006	<0.004
基準値	0.01	0.01	0.05	0.01	0.01

また、第2. 2-5 図、第2. 2-6 図はクレイ調合焼成試験結果を示したものである。

単味

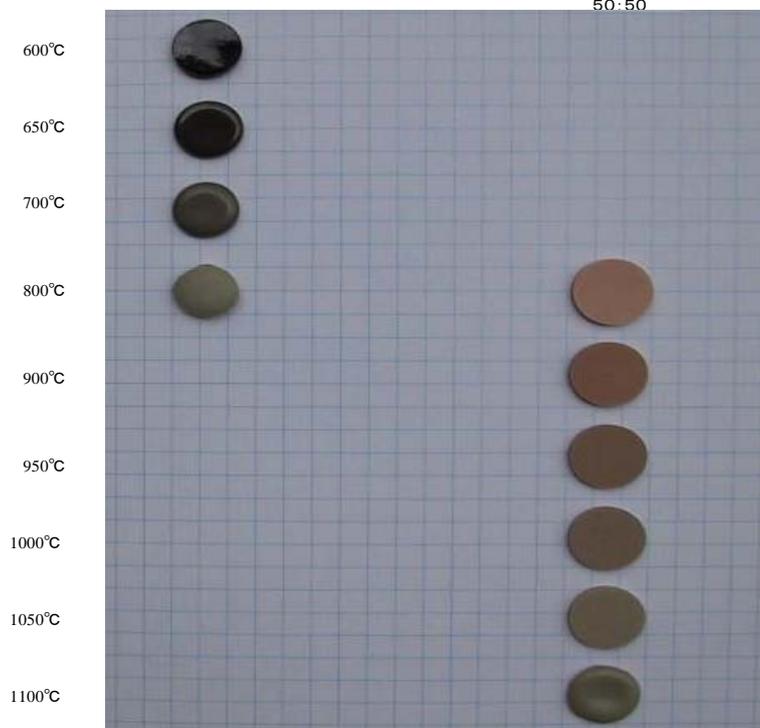


調合
GMB:一里塚蛙目
50:50

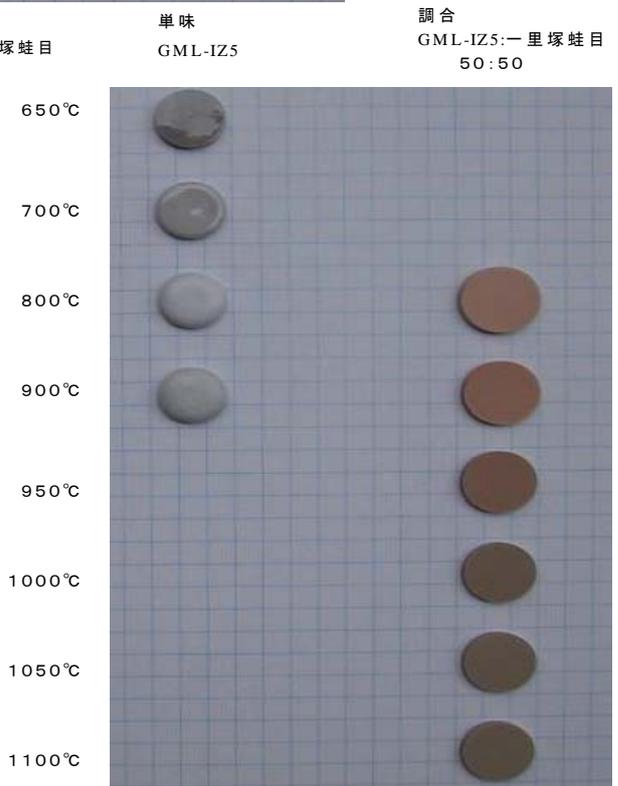


単味
GMA-TD2

調合
GMA-TD2:一里塚蛙目
50:50



第 2. 2-5 図 クレイ調合焼成試験 (1)



第2. 2-6 図 クレイ調合焼成試験 (2)

2. 受入基準

廃ガラスビンをはじめ、各種の廃ガラスの有効利用を図る場合、設備上の制約からくる受入基準の規定、及びそれらの組成成分を確認しておく必要がある。

表 第 2. 2-11 は種類別の受入れ基準を定めたもの(案)、表 第 2. 2-12~15 は各種の成分分析の例を示したものである。

表 第 2. 2-11 原料受入基準 (案)

各種の廃ガラスを、資源として再利用を計る為に、それぞれ次の基準を満足するように選別を行う。

1. ガラスびん及びカレット

(1) 形状 一升ビン(105^φ×400^l)以下の大きさとする。

但し、異物については 50mm 以下で 100 g r 以下とする。

(2) 異物の混入割合については以下の通り。

(単位：%以下)

異物の区分	異物の名称	規格
金属類	鉄	0.1
	アルミニウム	0.1
	その他(銅・鉛・真鍮等)	0.1
陶磁器類	陶器・磁器	0.02
石類	クロマイトなどの鉱石類	0.01
	難溶耐火物	0.01
	その他(コンクリート・土砂・瓦礫類)	0.01
異質ガラス	結晶化ガラス(耐熱ガラス)	0
	その他(クリスタルガラス、光学ガラス、硼酸ガラス、玉等)	0.01
有機物	プラスチック・紙・木片等	0.05
	プラスチックコートガラスびん	0.05

注：空き瓶に付いているラベルや、外れにくいキャップ・中栓等は異物の対象にはなりません。

2. フロントガラス類(自動車用)

(1) 形状 300×400mm以下(300[□]以下が望ましい)の大きさとする。

但し、異物については 50mm 以下で 100gr 以下とする。

(2) 異物の混入割合については以下の通り。

(単位：%以下)

異物の区分	異物の名称	規格
金属類	鉄	0.1
	アルミニウム	0.1
	その他(銅・鉛・真鍮等)	0.1
石類	土砂・瓦礫・陶磁器類	0.05
ゴム類	ゴム	0.01
有機物	プラスチック・ウレタン等	0.5

3. 板ガラス類

(1) 形状 300×400mm以下 (300[□]以下が望ましい) の大きさとする。

但し、異物については 50mm 以下で 100gr 以下とする。

(2) 異物の混入割合については以下の通り。

(単位：%以下)

異物の区分	異物の名称	規格
金属類	鉄	0.1
	アルミニウム	0.1
	その他 (銅・鉛・真鍮等)	0.1
石類	土砂・瓦礫・陶磁器類	0.05
ゴム類	ゴム	0.01
有機物	プラスチック・紙・木片等	0.5

4. 液晶ガラス類

(1) 形状 300×400mm以下 (300[□]以下が望ましい) の大きさとする。

但し、異物については 50mm 以下で 100gr 以下とする。

(2) 異物の混入割合については以下の通り。

(単位：%以下)

異物の区分	異物の名称	規格
金属類	鉄	0.1
	アルミニウム	0.1
	その他 (銅・鉛・クロム等)	0.1
石類	土砂・瓦礫類	0.05
有機物	プラスチック等	0.5

5. 蛍光管類

(1) 性状 破碎後、水銀等の有害物を完全に除去したもの。

(2) 形状 50×100mm 以下。

但し、異物については 50mm 以下で 100gr 以下とする。

(3) 異物の混入割合については以下の通り。

(単位：%以下)

異物の区分	異物の名称	規格
金属類	鉄	0.1
	アルミニウム	0.1
	その他 (銅・鉛・真鍮等)	0.1
石類	土砂・瓦礫類	0.05
有機物	プラスチック等	0.5

表 第 2. 2-12 各種成分分析例

化学成分	GML (STN) 化学組成							mass%	
	GML-IZ2-SE	GML-IZ3-SA	GML-IZ4-SA	GML-IZ5-SH	GML-IZ8-MA	GML-IZ12-MA	GML-NC4-HT		
SiO ₂	71.4	70.5	70.0	70.3	70.1	70.0	71.8		
Al ₂ O ₃	1.9	2.1	5.6	1.9	2.1	1.9	1.8		
Fe ₂ O ₃	0.2	0.2	0.9	0.3	0.1	0.1	0.1		
B ₂ O ₃			11.0						
CaO	8.2	8.5	1.4	8.5	8.1	8.2	8.5		
MgO	3.7	3.4	0.2	3.6	3.8	3.5	3.7		
Na ₂ O	12.5	12.0	5.5	12.8	12.0	11.9	11.5		
K ₂ O	1.1	0.9	1.4	1.0	1.2	1.3	0.8		
TiO ₂	0.0	0.6	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1		
BaO	0.1	0.0	2.8	0.1	0.1	0.1	0.1		
Other	0.5	0.3	0.5	0.6	0.4	0.3	1.2		
Total	99.6	98.5	99.4	99.2	98.0	97.3	99.6		

化学成分	GML (TFT) 化学組成							mass%	
	GML-IZ6-SH	GML-IZ7-TO	GML-IZ10-SE	GML-IZ11-MA	GML-IZ13-SA	GML-NC1-HT	GML-NC2-HT	GML-NC3-HT	
SiO ₂	57.0	57.4	62.5	58.1	57.6	58.7	57.4	56.6	
Al ₂ O ₃	7.9	14.0	15.2	14.2	8.4	8.4	8.3	7.9	
Fe ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	
B ₂ O ₃		11.0	6.0	9.0	5.0		9.0	12.0	
CaO	2.9	4.2	5.4	4.3	2.9	3.0	2.9	2.9	
MgO	1.2	1.4	0.3	1.5	1.4	1.4	1.5	1.5	
Na ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	
K ₂ O	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	
TiO ₂	0.8	0.5	0.2	0.7	0.9	1.0	0.9	0.9	
SrO	3.0	1.2	4.0	1.2	3.0	3.0	3.0	3.0	
BaO	23.3	8.8	0.0	9.6	19.2	22.6	15.4	13.7	
ZrO ₂	0.1	0.0	2.4	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	
ZnO	0.0	0.0	2.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
Other	0.8	0.9	0.4	1.1	0.4	1.0	0.4	0.4	
Total	97.2	99.5	99.1	99.9	99.1	99.6	99.1	99.1	

表 第 2. 2-13 各種成分分析例

GMM 化学組成					mass%				
化学成分	GMM-SY1 -SN W-Am	GMM-SY2 -SN BR-Am	GMM-SY3 -SN W-Vi	GMM-GK1 -GK W-Am					
SiO ₂	76.2	71.5	73.6	72.6					
Al ₂ O ₃	7.8	6.0	7.3	7.8					
Fe ₂ O ₃	0.1	0.7	0.1	0.1					
B ₂ O ₃	6.0		7.0	8.0					
CaO	1.0	1.3	1.1	1.2					
MgO	0.2	0.1	0.2	0.2					
Na ₂ O	5.8	5.6	5.6	5.2					
K ₂ O	2.7	2.4	2.0	1.9					
TiO ₂	0.0	0.9	0.2	0.1					
BaO	0.0	11.2	1.8	2.3					
Sb ₂ O ₃	0.0	0.0	0.3	0.0					
Other	0.1	0.3	0.0	0.1					
Total	99.9	100.0	99.2	99.5					

GMV 化学組成								mass%	
化学成分	GMV-TO2 -TO ASR	GMV-TO3 -TO PSR	GMV-HO1 -HO Pure	GMV-HE1 -HO Bst	GMV-HG1 -HO R-Pure	GMV-HG1 -HO R-Blind	GMV-HG2 -HO F-Pure		
SiO ₂	69.8	69.1	68.1	70.9	68.4	67.9	69.6		
Al ₂ O ₃	1.7	2.0	1.6	1.7	1.8	1.8	1.8		
Fe ₂ O ₃	0.2	0.3	0.6	0.1	0.6	0.6	0.5		
B ₂ O ₃	2.0	3.5	4.5	1.0	4.5	4.5	2.5		
CaO	8.5	8.5	8.0	9.1	8.1	7.9	8.4		
MgO	3.8	3.4	3.5	3.3	3.5	3.4	3.7		
Na ₂ O	12.5	11.4	11.8	12.2	11.4	11.4	11.6		
K ₂ O	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7	0.6	0.7		
TiO ₂	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
BaO	0.0	0.1	0.5	0.1	0.3	0.5	0.3		
PbO	0.2	0.2	0.0	0.2	0.0	0.4	0.1		
Cr ₂ O ₃	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.4	0.1		
Sb ₂ O ₃	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0		
CuO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0		
Other	0.0	0.3	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1		
Total	99.6	99.7	99.6	99.7	99.6	99.9	99.5		

表 第 2. 2-14 各種成分分析例

化学成分	GMF . GME 化学組成				mass%				
	GMF-NK1 non Pb	GMF-SY1 -MA non Pb	GMF-SY2 -MA con.Pb	GMF-SY3 -MA non Pb		GME-ID1	GME-ID2	GME-NC1 Braun Panel	GME-NC2 Braun Funnel
SiO2	68.8	63.7	61.5	66.9		62.9	61.0	62.4	58.7
Al2O3	1.5	1.2	1.0	1.7		0.9	0.9	1.6	2.8
Fe2O3	0.1	2.1	0.1	0.6		0.0	0.0	0.4	0.4
B2O3		2.0		1.0				4.0	
CaO	5.6	5.2	0.4	4.9		0.3	0.3	1.3	2.4
MgO	3.3	3.1	0.1	3.5		0.1	0.1	0.2	1.7
Na2O	15.8	13.3	7.3	13.9		6.4	7.4	7.1	4.7
K2O	1.3	1.1	1.9	1.3		1.9	1.9	5.5	4.7
TiO2	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1	0.7	0.1
SrO	0.0	0.4	0.0	0.2		0.0	0.0	3.8	0.2
BaO	0.2	0.5	1.2	0.3		0.3	1.4	8.4	0.9
PbO	0.1	0.1	25.1	0.1		26.2	25.8	0.2	22.0
Cr2O3	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.1	0.0
Sb2O3	1.8	2.3	0.3	2.9		0.2	0.2	0.8	0.2
ZrO2	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.4	0.0
ZnO	0.3	0.0	0.1	0.4		0.0	0.0	1.3	0.2
P2O5	0.0	4.2	0.1	1.4		0.0	0.0	1.2	0.1
Cl	0.0	0.1	0.2	0.0		0.2	0.1	0.0	0.1
Other	0.1	0.2	0.0	0.1		0.0	0.0	0.0	0.1
Total	99.0	99.6	99.4	99.3		99.5	99.2	99.4	99.3

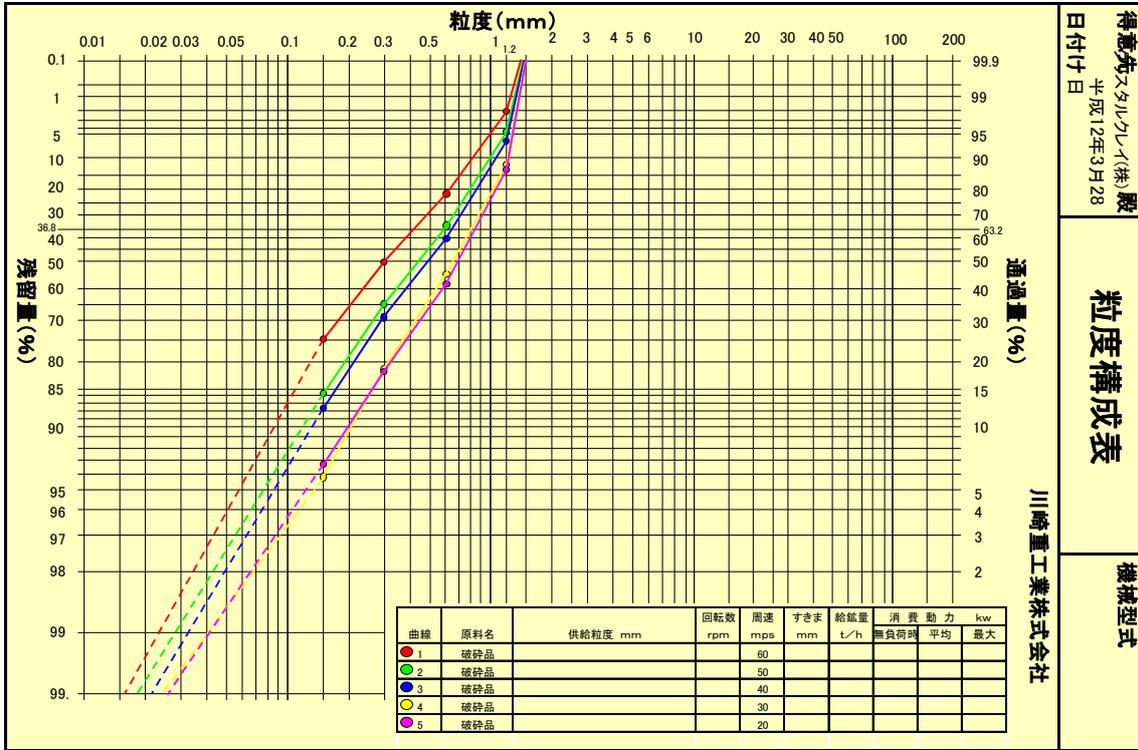
化学成分	GMA. GMO. GMP. GMC 化学組成					mass%			
	GMA-IO1	GMA-NI4	GMA-TD2 GW	GMO-ES1 OptFib	GMO-ES2 Humu	GMP-FD1	GMP-FD2	GMP-ST1	GMC-IZ1 -SE
SiO2	70.8	70.5	65.4	97.5	97.0	37.1	65.8	67.3	98.0
Al2O3	1.7	2.0	2.1	1.6	1.2	0.4	0.5	0.4	1.2
Fe2O3	0.2	0.1	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	9.5	8.5	10.4	0.2	0.2	7.7	1.9	1.8	0.2
MgO	3.8	3.9	3.8	0.5	0.3	0.2	0.1	0.1	0.5
Na2O	12.2	12.5	15.0	0.0	0.0	19.6	5.2	7.2	0.0
K2O	0.7	1.1	1.2	0.2	0.1	16.6	7.1	6.9	0.2
TiO2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.3	0.1	0.1	0.0
SrO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
BaO	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	5.6	0.5	0.1	0.0
PbO	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	17.6	14.7	0.0
Sb2O3	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	4.7	0.4	0.6	0.0
ZnO	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	7.5	0.1	0.3	0.0
Other	0.3	0.2	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Total	99.5	99.1	99.7	100.1	98.8	99.9	99.3	99.5	100.1

表 第 2. 2-15 各種成分分析例

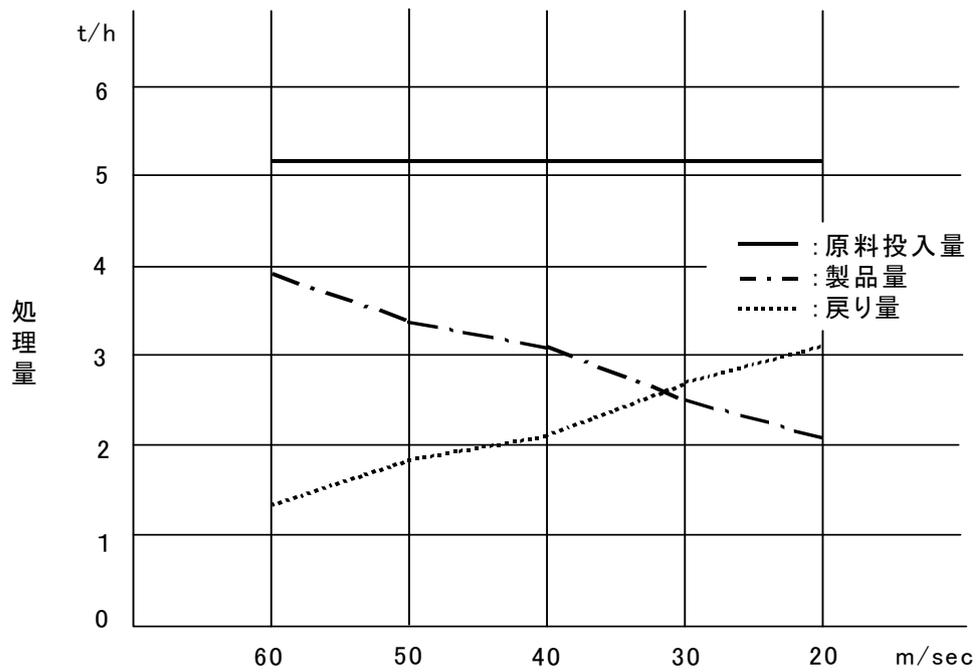
化学成分	GMB 化学組成								
	GMB W	GMB BR	GMB W-TS High Strength	GMB BL GER	GMB BK JPN	GMB G CHL	GMB G SPA	GMB X	GMB ECO
SiO ₂	71.5	72.0	71.5	71.6	71.1	69.8	70.8	71.1	70.7
Al ₂ O ₃	2.1	2.7	2.0	1.8	2.3	3.8	2.2	2.3	2.2
Fe ₂ O ₃	0.0	0.3	0.1	0.2	0.2	0.4	0.3	0.2	0.2
CaO	11.2	11.0	10.4	9.8	10.6	10.2	9.9	10.9	10.6
MgO	0.5	0.2	0.1	3.2	0.3	0.5	2.4	0.6	0.9
Na ₂ O	12.8	12.2	14.4	12.4	11.8	13.5	12.4	12.6	13.3
K ₂ O	1.1	1.1	0.9	0.6	1.3	1.3	1.0	1.1	1.1
TiO ₂	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1
SrO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
BaO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
PbO	0.3	0.0	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1
Cr ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1
Sb ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CoO	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SO ₃	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
Other	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
Total	99.8	99.8	99.8	100.2	98.2	100.0	99.3	99.3	99.5

3 要求製品粒度に対する最適運転条件の検討

要求粒度に合わせ、製品粒度（クリスタルファイン）の調整可能な範囲を把握するため、原料供給量を一定とし粉砕機の回転数変更による製品粒度の変化を調査した。第 2. 2-7 図は、粉砕機の回転数と製品粒度（振動篩の 1.2mm 網目で篩ったもの）の関係を示したものである。図に示す通り、粉砕機の周速 60~30m/s の間では回転数が遅くなるに従い粒度は粗くなるが、30~20m/s の間ではほとんど変化が無いことを確認した。第 2. 2-8 図は、原料供給量を一定として、粉砕機の回転数を変化させた場合の製品量との関係を示したものである。図に示すように粉砕機回転数の減速に伴い、製品量は減少し、戻り量が増加していることがわかる。

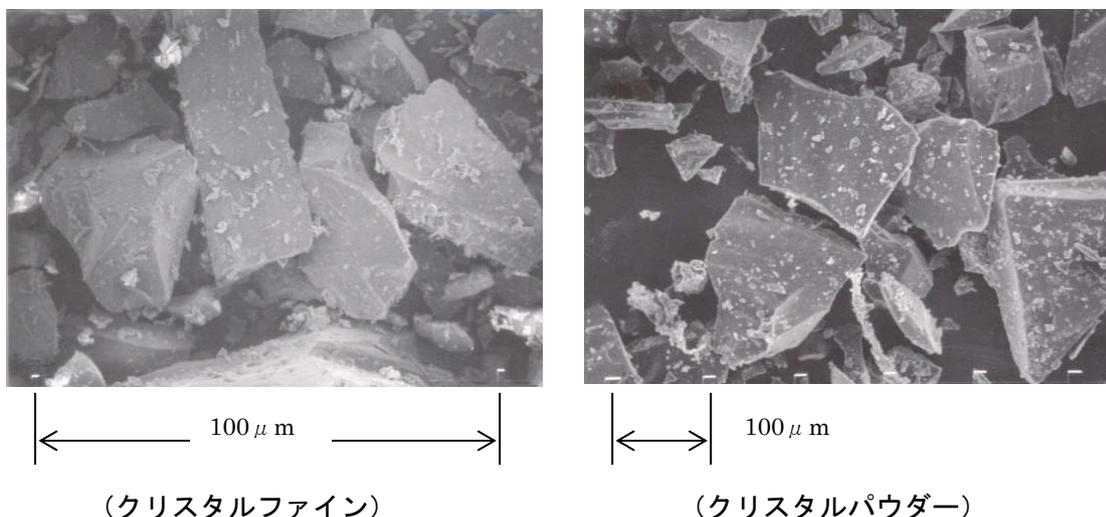


第2. 2-7 図 粉砕機の周速とクリスタルファインの粉砕粒度の関係



第 2. 2-8 図 粉砕機の周速と製品量(クリスタルファイン)の関係

また、第 2. 2-9 図はクリスタルファイン、クリスタルパウダーの粒形を調べるため、走査電顕観察結果を示したものである。



第 2. 2-9 図 クリスタルファイン・クリスタルパウダー走査電顕観察結果

第 3 節 目的に照らした達成状況

廃ガラスの再資源化のためには、要求粒度の製造及び製品の品質管理を維持することが重要であることから、廃ガラスの受入から製品とするまでの運用・管理方式について検討するとともに評価を行い、ほぼ実用化できることを確認した。以下にそれらの内容を示す。

- ・ 廃ガラスの再処理製品の品質維持を目的として廃ガラスの受入手順を明確にした。
- ・ 廃ガラスを再資源化するため必要条件として、原料及び製品の品質管理（案）を提示するとともに、評価方式の検討を行った。
- ・ クリスタルファイン色差測定結果は N=2 の平均を採用したため、バラツキが大きく相関性の評価は困難と判断し、次年度に試験方法の再検討を含め継続して評価試験を実施することとした。
- ・ ニーズに合わせた製品粒度の調整の必要から、粉砕機の回転数変更に対する製品粒度分布と製品量との関係を定量的に確認した。

第 4 節 用途開発のための適用検討

平成 11 年度の実績と試験結果を踏まえ、平成 12 年度は以下のテーマについて継続して研究を進めていく予定である。

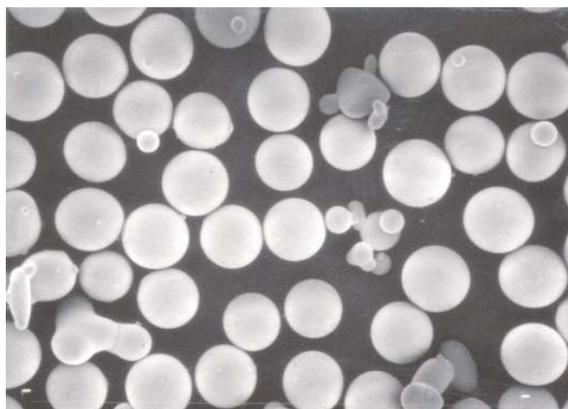
- ・ 廃ガラスの陶素材への活用検討
廃ガラス（クリスタルパウダー）の陶素材への活用検討のため、益子の 3 種類の粘土に対してそれぞれ廃ガラスの混入率、焼成温度、成形方法等を変化させて焼成品の収縮率、強度、釉薬との相性等の試験を実施する。
- ・ 廃ガラスのガラス工芸素材への活用検討

廃ガラスのガラス工芸への活用検討のため、廃ガラスの粒度分布、焼成温度、透光性等の試験を実施する。

・ 廃ガラスのショットピーニング材への活用検討

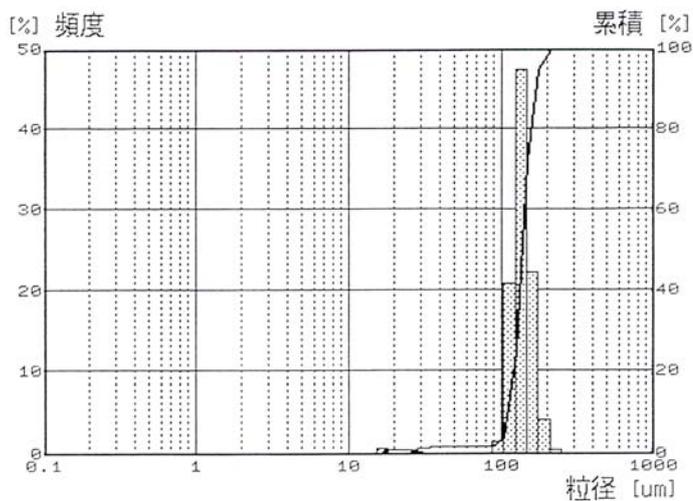
廃ガラス（クリスタルパウダー）を球状化することによりショットピーニング材への活用検討を実施中。廃ガラスの種類、粒度、設備の運転条件等の試験を実施する。

第 2. 4-1 図はクリスタルパウダを用いて試験的に球状化したもので、第 2. 4-2 図はその粒度構成を示したものである。



← 100 μ m →

第 2. 4-1 図 クリスタルパウダによる球状化試験結果



第 2. 4-2 図 球状化粒子の粒度構成

第3章 B-1 陶長石の人工合成に関する研究開発

第1節 緒言

昨年度の成果としてガラスの加熱過程における特性を把握し、改質方向としてアルミニウム成分を添加することが有効であること、アルミニウム成分として水酸化アルミニウムを選定し、配合比、仮焼温度・時間を決定し、合成品のサンプルを調製し、天然の長石と比較してほぼ同様の挙動を示すことを確認するところまで達成できた。

この成果を受け、今年度は合成品のロットを大きくし、確認できていない焼成時の荷重軟化試験などについて評価検討をすると共に大型タイルや衛生陶器、食器への応用についても検討する。

第2節 研究開発の成果

I 合成陶長石の製造

これまでの結果をもとに以下の条件で人工長石を合成した。

- ・廃ガラス(G パウダー)60%と水酸化アルミニウム(昭和電工製ハイジライト H-42)40%を合計で 3kg になるように秤量した。
- ・アイリッヒミキサーにより 2 分間混合攪拌した。
- ・サヤ(耐火物容器)に入れ電気炉にて 1100°C で 1 時間保持した。

このようにして得た人工長石について X 線回折により結晶の生成状態を確認したところ、これまでのものと同等であると判断できた。

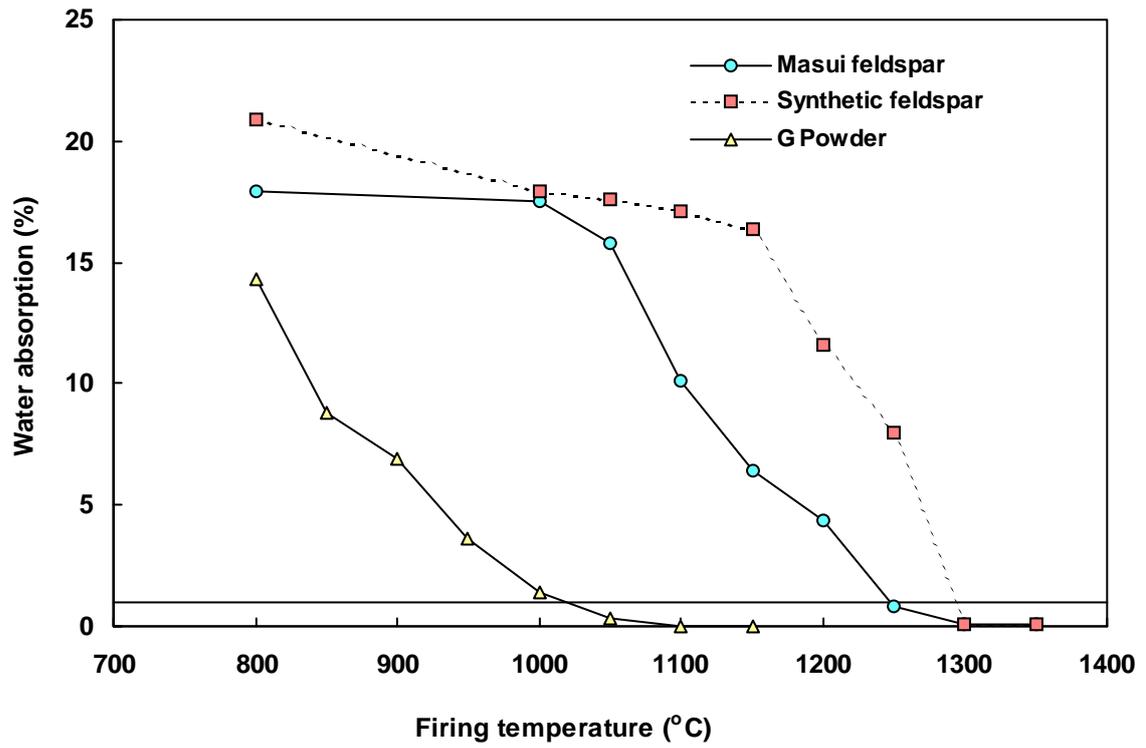
II 合成陶長石の特性

この合成長石 60%と小松水簸粘土 40%を 3kg になるよう秤量配合した。また比較として天然の長石とガラスについても同様の配合で調製した。表 第 3.2-1 にフラックス成分の組成を示す。これらをポットミルを用いて 16 時間湿式粉碎し、泥漿を乾燥後含水率 7%になるように加水しネットデシンにより造粒した。得られた坯土を 100x30x15mm に成形圧力 30MPa に一軸加圧成形し、80°C で 24 時間乾燥後、電気炉を用いて所定の温度で焼成した。室温まで冷却した後、収縮率、嵩密度、見かけ密度、吸水率、曲げ強度、ベンド量を測定した。尚、密度はアルキメデス法により、曲げ強度はスパン 80mm、クロスヘッドスピード 2mm/min で測定し、ベンド量については 800°C で予め仮焼し試料厚さを 6.2mm に揃えた後、スパン 80mm で測定した。

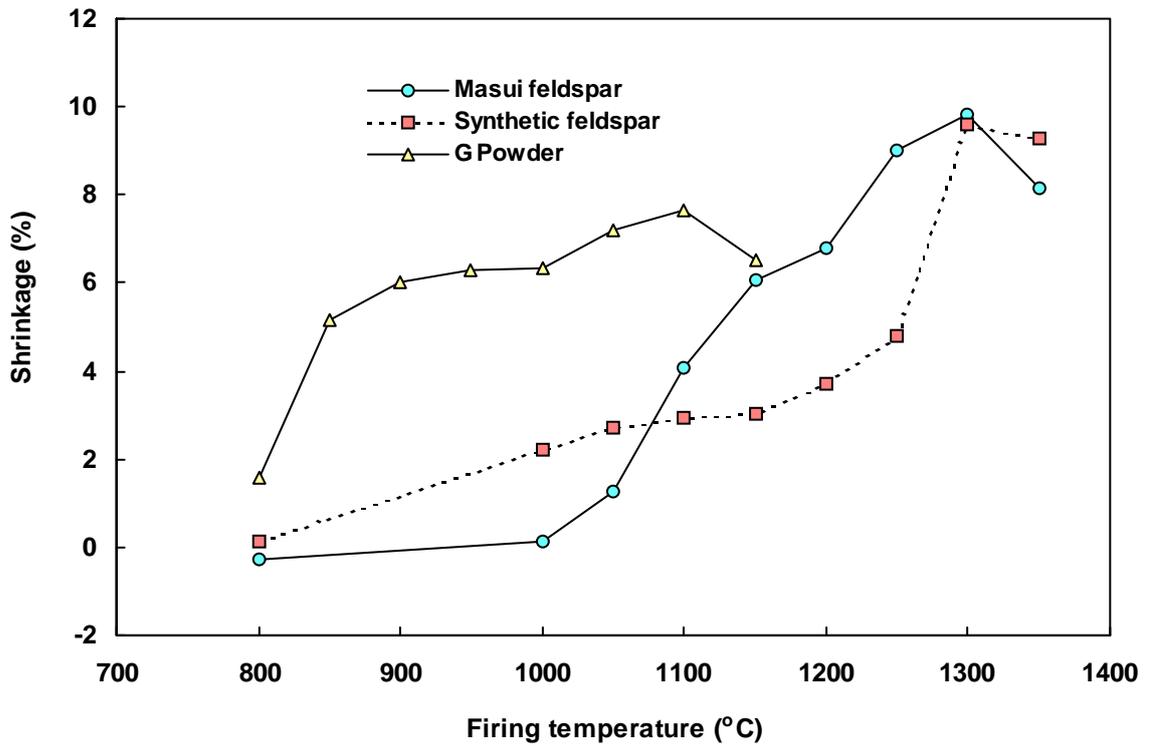
表 第 3.2-1 Chemical compositions for starting materials in mass%.

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Ig-loss	Total
G Powder	70.0	2.1	0.2	12.0	0.4	1.0	14.0	-	0.3	100.0
Synthetic Feldspar	48.9	31.9	0.1	8.4	0.3	0.7	9.8	-	-	100.0
Masui Feldspar	78.5	12.0	0.1	0.7	-	6.0	2.3	-	0.3	99.9
Komatsu G. Clay	54.5	29.7	1.1	0.2	0.2	2.3	0.2	0.4	10.3	98.9

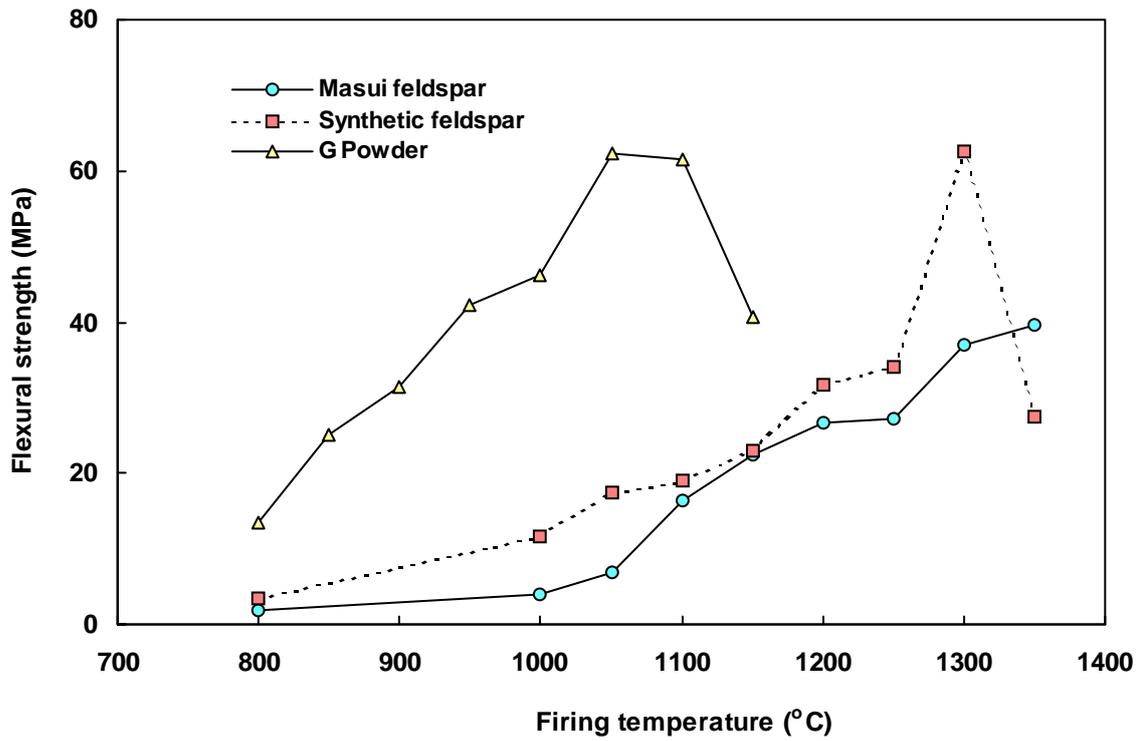
第 3.2-1 図に吸水率の焼成温度に対する変化を、第 3.2-2 図に収縮率、第 3.2-3 図に曲げ強度、第 3.2-4 図にベンド量、第 3.2-5 図に嵩密度および見かけ密度の変化を示す。ガラス(GP)の場合には 800°C で既に緻密化が始まっており 1050°C でほぼ緻密化が完了している、天然長石(増井)は 1000°C で緻密化が開始され、1300°C で終了する。それに対して合成長石では緻密化が始まるのが 1100°C 付近であり、天然長石よりもやや緻密化する温度が高いことがわかる。よって水酸化アルミニウムとの配合比、仮焼条件を変化させることにより、緻密化温度の制御が可能であり、さらに天然長石の特性に合わせるができることがわかった。



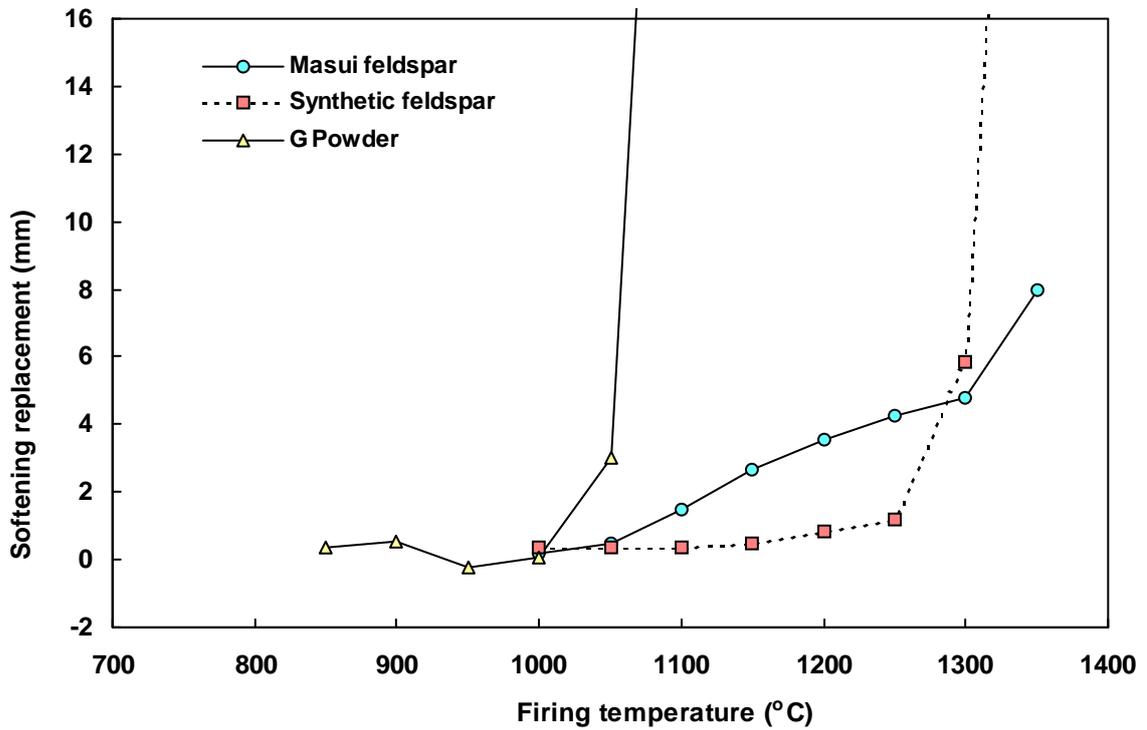
第 3.2-1 図 Change in water absorption as a function of temperature.



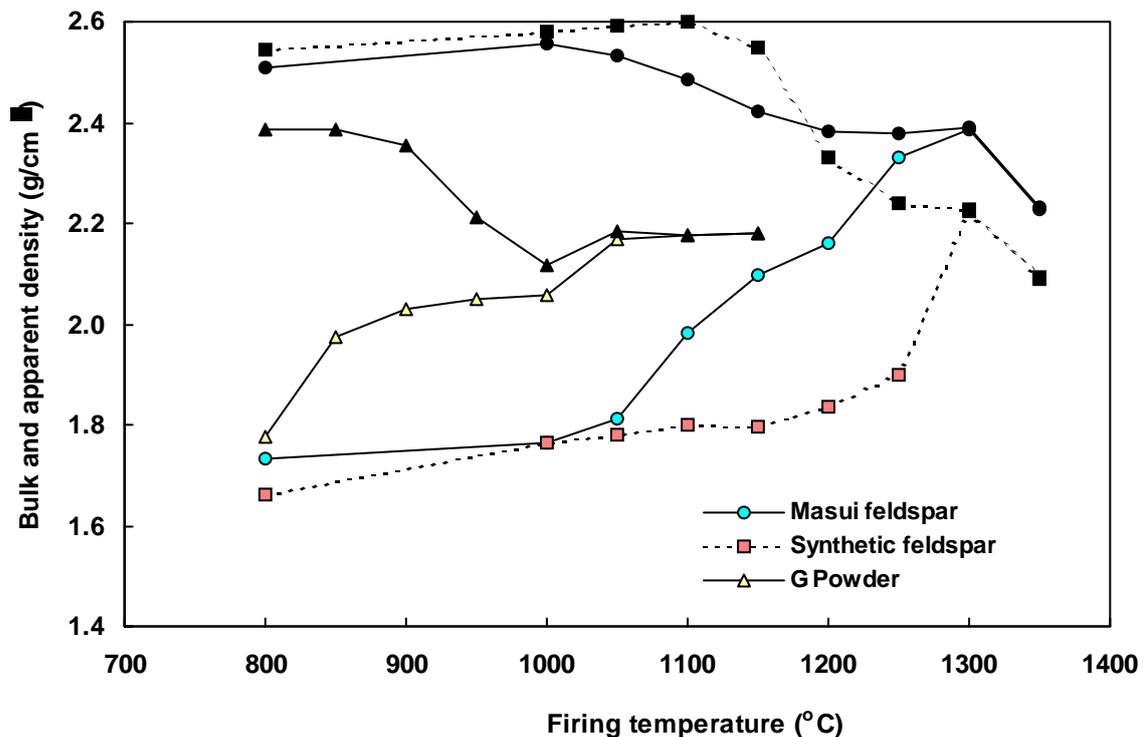
第 3.2-2 図 Change in shrinkage as a function of temperature.



第 3.2-3 图 Change in flexural strength as a function of temperature.



第 3.2-4 图 Change in softening replacement as a function of temperature.



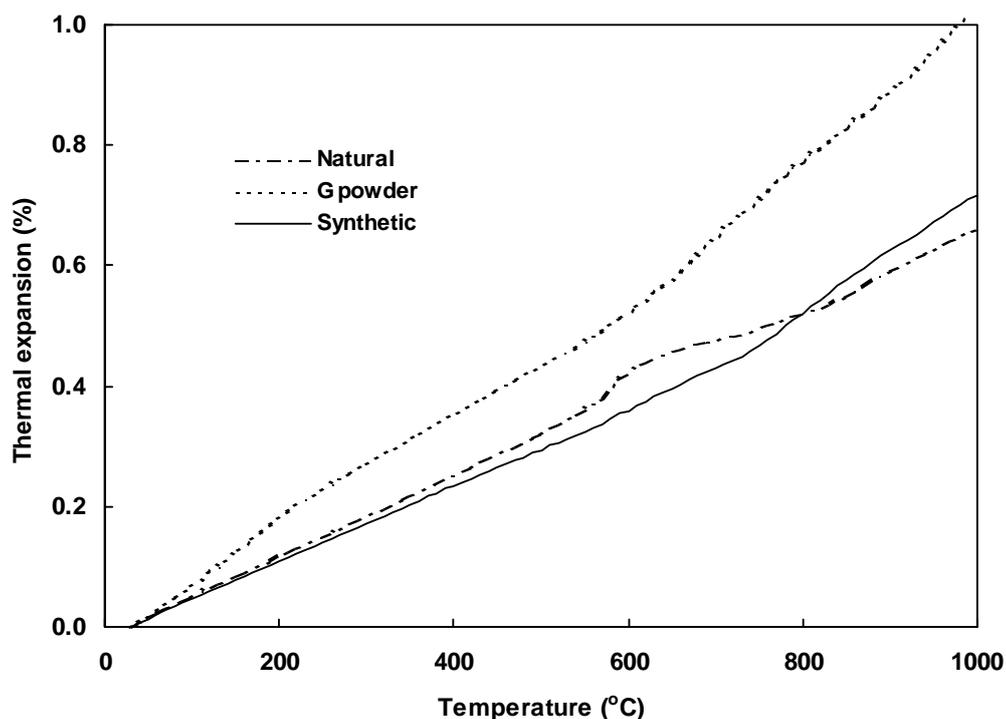
第 3.2-5 図 Change in bulk and apparent density as a function of temperature.

曲げ強度については天然長石よりもガラス(G パウダー、合成長石)の方が高い。ベンド量についてはガラスを用いた場合は天然長石に比べて吸水率が 1%を下回ると急激に大きくなってしまった。水酸化アルミニウムにより人工的に長石化させた場合、焼成温度は天然長石に近づけられるものの、変形のしやすさについてはやや傾きは小さくできるものの基本的な傾向は変わらないことがわかった。第 3.2-5 図に示した嵩密度および見かけ密度の変化からガラスの場合には天然長石と比べて緻密化しても密度はそれ程高くはならない。これは閉気孔が多く形成されていることを示しており、この閉気孔量の違いが変形のしやすさに影響しているとも考えられる。

人工陶長石化の効果として得られた磁器素地の熱膨張について測定した。測定した試料はそれぞれのガラス、長石成分 60%と粘土 40%の配合において磁器化温度に達した温度で焼成したものとした。第 3.2-6 図に室温から 1000°Cまでの熱膨張曲線を示す。また表 第 3.2-2 には室温から 400°Cまでの平均の熱膨張係数(a)、300~400°Cの平均の値(b)、およびその差(c)を示す。

ガラスを用いたものは熱膨張が長石を用いたものと比べて高いことがわかる。特に 200°Cまで急激に膨張していることがわかる。X 線回折結果からクリストバライトが認められており、200°C付近で転移し、その際に大きな膨張を示すことからクリストバライトの存在が熱膨張の高い原因の一つと考えられる。但し(b)の値自体も高いことからガラス自体の熱膨張を反映してしまっていることがわかる。

それに対して人工長石を用いた場合には天然の長石と同程度の熱膨張係数を示しており、この点においては人工長石化の効果が認められる。熱膨張があまりに大きいと焼成途中(冷却中)で割れたり、施工後でも割れが発生する可能性があるため、この結果は望ましい方向であると言えることができる。



第 3.2-6 図 Thermal expansion for fired samples.

表 第 3. 2-2 Thermal expansion coefficient.

Sample	Firing temp. (°C)	Thermal expansion coefficient ($10^6 \cdot ^\circ\text{C}^{-6}$)		
		a:RT-400°C	b:300-400°C	c:a-b
Natural	1250	6.81	6.89	-0.08
G powder	1050	9.52	8.12	1.40
Synthetic	1250	6.34	6.10	0.24

III 食器・衛生陶器の製造

合成した長石を食器原料として使用可能か見極めるために試作を実施し、評価を行った。

評価は合成長石、クリスタルファインを用いてそれぞれ所定量配合し、普及品クラスの磁器素地と比較した。今回は狙いの焼成条件で焼成できるよう添加量を調整した。G パウダーについても予備試験を行ったが、ポットミルにて微粉碎するための時間が短縮できるものの、泥漿特性、焼成特性についてはクリスタルファインと特に顕著な差は認められなかったため割愛した。評価項目としては鑄込み泥漿特性、焼成特性で、焼成に関しては酸化条件(温度 1250°C)と還元条件(1300°C)で行った。また、焼成時には酸化条件では石灰釉、還元条件ではタルク釉を施釉した。

結果を表 第 3. 2-3 に示す。この結果から次のことがわかる。

- ・ ガラスからのアルカリ成分の溶出により泥漿粘度が低下する。長石化してもアルカリ成分の溶出抑制効果は見られていない(ガラスの配合量としては同一)。
- ・ 鑄込み成形能としては着肉速度は大きいですが、脱型性がやや悪い。
- ・ 焼成収縮率はやや小さくなる。
- ・ 白色度はガラス中の着色成分の影響であまり高くはならない。
- ・ 抗折強度、熱膨張係数、耐熱衝撃性は通常磁器と差がない。

表 第 3.2-3 評価試験結果

サンプル		合成長石		クリスタル ファイン		比較磁器
配合率	(%)	30		18		-
比重	(g/cm ³)	1.48		1.50		1.40
pH	-	9.25		9.79		8 ⁺
電導度	(mS/cm)	0.96		1.05		0.4-0.5
粘度指数	-	52		48		60-70
鑄込成形能		やや難あり		やや難あり		
耐火度	SK	28		27 ⁺		
		OF	RF	OF	RF	
白色度	-	80	78	84	75	
透光性		無		無		-
線収縮率	(%)	12.0	11.5	11.7	11.3	12.0-12.5
抗折強度	(MPa)	89		81		80-120
冷熱試験		150-170°C clear				

以上、今回の結果からは残念ながら人工長石化するメリットは特には見いだされなかった。但し、今回評価できなかった機械ろくろでの成形性については差があるのではないかとの感触を得た。

クリスタルファインおよび合成長石を用いカップ&ソーサーを成形したときの特性を表 第 3.2-4 に示す。その際の配合はクリスタルファイン 16%の他に、粘土(カオリン含)50%、珪砂 32%、アルミナ 2%であり、また合成長石の場合は合成長石 30%、粘土 35%、珪砂 30%、長石 5%であった。第 3.2-7 図に合成長石を用いたものの写真を、第 3.2-8 図にクリスタルファインを用いた場合の写真を示す。

表 第 3.2-4 評価試験結果

サンプル		クリスタル ファイン		合成長石	
配合率	(%)	16		30	
pH	-	9.1		8.9	
鑄込成形能		やや難あり		やや難あり	
Ig-loss	(%)	7.5		5.0	
耐火度	SK	27 ⁺		27	
		OF	RF	OF	RF
白色度	-	84	73	86	78
透光性		無		無	
線収縮率	(%)	12.2	11.6	9	10
熱膨張係数*	(10 ⁶ ・°C ⁻¹)	5.7	4.7	-	5.2
抗折強度	(MPa)	80		90	
冷熱試験		150°C clear			

*: 室温~700°C

表 第3.2-4よりクリスタルファインの場合は前回より配合量がやや少なく他の特性は前回の結果と大差はない結果であり、また還元焼成品については若干の自己施釉性(即ち過焼状態にある)が認められる(第 3.2-9 図)。それに対し合成長石では過焼も見られず、良好な状態が得られていることがわかった。

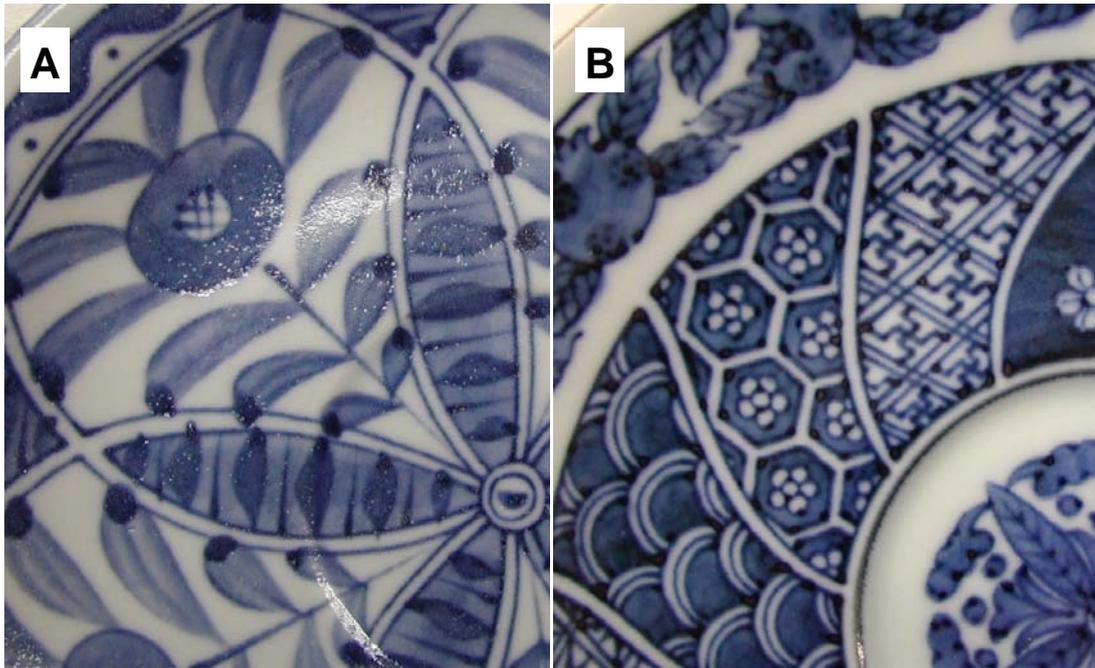
またクリスタルファインを用いて衛生陶器サンプルの試作も試みた。その写真を第 3.2-10 図に示す。このサンプルではクリスタルファインを 12%使用している。表面には特にカップ&ソーサーに見られたような過焼状態を示す兆候は見られていない。



第 3.2-7 図 合成長石を 30%使用した試作品.



第 3.2-8 図 クリスタルファインを 16%使用した試作品.



第 3.2-9 図 試作品の拡大写真(A:クリスタルファイン 16%使用品,
B:合成長石 30%使用品)



第 3.2-10 図 クリスタルファイン 12%使用した試作品.

合成長石中にはガラス成分として約70%含まれている(配合時には60%であるが、水酸化アルミニウムが有する水分のため、加熱処理後には相対的な割合が増えている)ことから、結果的にガラスは21%が配合されていることになる。一方、クリスタルファインの場合では16%でも過焼状態にあり、衛生陶器の試作時においても12%であったことから、クリスタルファイン単独では10%程度、多くても12%程度が限度であると判断できる。

従って従来の焼成条件を変えずにガラスを多く使用するという長石合成の目的に関しては、一応の成果が見られたと判断できる。

第3節 目的に照らした達成状況

前年度の成果に基づきロットを大きくして廃ガラスと水酸化アルミニウムを用いて長石の合成し、その特性を把握すると共に、食器、衛生陶器の試作を実施し、以下の結論を得た。

- ・100kgレベルの試作においてはほぼ設計通り合成が可能であった。
- ・合成された長石は天然長石と比較してほぼ同一の緻密化特性を示すことが分かった。
- ・曲げ強度はガラスの持つ特性が反映され高い値を維持した。
- ・耐変形性についてもガラスの特性が維持され緻密化後、急激に変形した。
- ・熱膨張係数は天然品とほぼ同一な値までに低下した。
- ・食器、衛生陶器の試作より、現行と同一の製造条件ではクリスタルファインのままでは10%程度しか使用できないのに対し、合成長石化することにより長石としては30%、すなわちガラス分として21%添加することが可能であった。

次年度は水酸化アルミニウム成分をアルミスラッジなどバイプロ品に置換して、同様の特性を持つ合成長石が得られるかの確認を実施する。

1F20

粘土-長石-びんガラス廃材系素地の緻密化挙動

(株INAX)○渡辺修・(クリスタルクレイ(株)加藤聡

Vitrification Behavior for the Body Composed of Recycled Glass Bottle, Feldspar and Clay /○O. Watanabe (INAX Corporation), S. Kato(CRYSTAL CLAY CORP.)/ The vitrification behavior of the ceramic bodies using recycled glass bottle as a flux source was discussed under the clay(40%)-flux(60%,feldspar-glass) system. With the increases of the substitution ratio of recycled glass bottle, vitrification temperature of the body decreased and lowered over 200°C when fully substituted and flexural strength of the fired specimens became higher.

問合せ先: E-mail osamu-w@i2.inax.co.jp

現状ではびんへリサイクルできない着色びんガラス廃材のリサイクル方法として、陶磁器原料としての可能性を長石-粘土系磁器素地を用いて検討した。びんガラスの組成は Na_2O と CaO 成分を共に 10%以上含有するソーダ石灰ガラスである。愛知県瀬戸市産水簾粘土を 40%に固定し、残り 60%を愛知県瀬戸市産長石とびんガラスの配合割合を No.1(60:0)、No.2(40:20)、No.3(20:40)、No.4(0:60)とした 4 種の配合について、緻密化挙動および得られた焼結体の特性を調べた。

試料はポットミルにより 16 時間湿式粉碎し、泥漿を乾燥後含水率 7%になるよう加水しネットデシにより造粒、その粉体を成形圧力 30MPa で一軸加圧成形により 100x30x7mm に成形し、電気炉を用いて所定の温度に焼成することにより得た。

図 1 に焼成温度に対する吸水率の変化を示す。フラックス成分を長石からガラスに置換するに従って緻密化する温度は低下し、完全に置換することによって 200°C 以上低くなることわかる。また緻密化が開始する温度は長石のみの場合は 1000°C 以上であるのに対し、ガラスを使用することにより 800°C で既に緻密化が開始しており、フラックス成分の熔融特性が反映されている。

図 2 に焼成温度に対する曲げ強度の変化を示す。いずれも緻密化の進行に伴って曲げ強度は高くなり、ガラスの配合量が多いほど曲げ強度の極大値は高くなった。ガラスを用いることにより、緻密化した試料にはアノーサイト、ネフェリン等が生成しており、ガラスと粘土中のカオリナイトが反応していること、また破壊源となる粗粒石英がガラスを用いることにより減少することが曲げ強度の向上をもたらしていると考えられた。

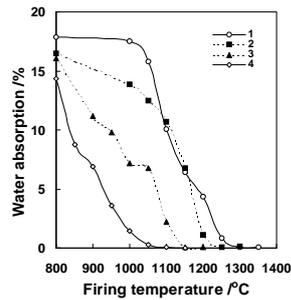


Fig.1 Change in water absorption as a function of firing temperature.

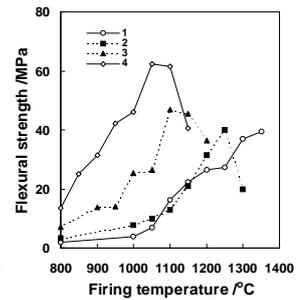


Fig.2 Change in flexural strength as a function of firing temperature.

付録-2. Proceeding for Am. Ceram. Soc. 2000 Annual meeting in St. Louis

Symposium B5-049:

“Waste Management Science and Technology in the Ceramic and Nuclear Industries”

VITRIFICATION BEHAVIOR FOR THE BODY COMPOSED OF RECYCLED GLASS BOTTLE, FELDSPAR AND CLAY

Osamu Watanabe
Tech. Res. Lab. for Bldg. Matls.
INAX Corporation
36, Yariba, Kume, Tokoname, Aichi
479-0002, Japan

So Kato
CRYSTAL CLAY CORP.
Dainichi Bldg, 3F, 5-11-11
Nishinippori, Arakawa-ku, Tokyo
116-0013, Japan

ABSTRACT

It is difficult to recycle colored glass bottles except for transparent and brown colored to bottles. As an effective way of re-using glass bottles, the possibility of its addition to ceramic ware was evaluated through study of the vitrification behavior of ceramic bodies with recycled glass bottle as a flux source in the clay(40%) - flux(60%, feldspar-glass). With increase in the substitution ratio of feldspar by the recycled glass, the vitrification temperature of the body decreased and was lowered by more than 200°C when the feldspar was fully substituted. The flexural strength of the fired bodies became higher with increasing firing temperature, reached a maximum and then decreased sharply. The maximum flexural strength attained was higher as the substitution ratio of feldspar by glass increased. In the glass-substituted bodies, anorthite and nepheline were formed on vitrification, indicating that the glass had reacted with the kaolinite in the clay. In addition, the amount of coarse quartz particles that are considered to be sources of rupture also decreased. This appears to be the reason for the higher flexural strengths reached by the glass-substituted bodies.

INTRODUCTION

The recycling rate of glass bottles in Japan has been rising year by year. The amount of cullet utilized in 1998 was as high as 73.9% with respect to total glass bottle production of 1.98 million tons¹. However, glass bottle production

has decreased after reaching its peak in 1990. Therefore, any significant increase in the amount of cullet utilized for producing glass bottles cannot be expected in the future. In addition, because of the recent wine boom, the import of colored glass bottles has been increasing. Since recycling of colored glass bottles is difficult, there is anxiety that the amount of glass waste requiring disposal by land reclamation would increase. For this reason, development of new technologies that allow the utilization of cullets is considered to be an urgent and important target.

Methods of utilizing cullet for producing heat insulating materials, foamed light weight aggregate, aggregate for road paving, ceramic tiles etc., have been investigated and some of these have been commercialized. The authors have been carrying out research and development on advanced utilization of glass bottles², funded by the New Energy and Industrial Technology Development Organization in Japan (NEDO).

Little research seems to have been carried out regarding the use of glass cullet for producing ceramic ware, except for the undermentioned works. Vangordon³ investigated the effect of glass cullet additions up to 40% on the water absorption of clay-wollastonite-talc and clay-feldspar-flint bodies, and observed lowering of the sintering temperatures. Youssef et. al⁴ have reported on the optimum mixing proportions when glass cullet additions of up to 50% are made to feldspathic porcelain bodies.

This paper reports the results of investigation of the sintering characteristics of feldspar-clay porcelain bodies in which the feldspar was fully or partially substituted by bottle glass cullet. The physical properties of the sintered products are also reported.

EXPERIMENTAL

Bottle glass is soda-lime glass containing more than 10 % of both Na₂O and CaO as shown in Table I. The table also shows the compositions of elutriated clay and feldspar (both from Seto City, Aichi Prefecture, Japan) used for the current experiments. Table II shows the batch compositions studied. The clay content was kept fixed at 40% and the proportions of feldspar and glass were varied to obtain the 4 batches shown in the table.

Powder X-ray diffraction and norm calculations indicated that the elutriated clay was composed of approximately 65 % kaolinite (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O), 15% quartz (SiO₂), 5% muscovite (K₂O·3Al₂O₃·6SiO₂) and 10% microcline (K₂O·Al₂O₃·6SiO₂). The feldspar contained 55% microcline, 40% quartz and 4% muscovite 4%.

Table I Chemical compositions for starting materials in mass%.

	Glass	Feldspar	Clay
SiO ₂	70.0	78.0	54.5
Al ₂ O ₃	2.1	12.5	29.7
Fe ₂ O ₃	0.2	0.1	1.1
CaO	12.0	0.7	0.2
MgO	0.4	tr.	0.2
K ₂ O	1.0	6.0	2.3
Na ₂ O	14.0	2.3	0.2
TiO ₂	tr.	tr.	0.4
Ig-loss	0.3	0.3	10.3
Total	100.0	99.9	98.9

Table II Batch compositions for specimen in mass%.

	1	2	3	4
Glass	0	20	40	60
Feldspar	60	40	20	0
Clay	40	40	40	40

Each mixture was wet ground for 16 hours using porcelain balls in a ceramic pot mill. Measurements of the grain size distributions with a laser diffraction grain size distribution meter (LA-500, HORIBA, Japan) showed that the D50 mean grain size was almost the same for all 4 mixtures and was around 15 μ m.

The slurries were dried at 80°C for 24 hours after filter pressing. Water was then added to make the water content 7% followed by granulation through the net crepe de Chine method. 100x30x7mm specimens were obtained by uniaxial pressing using a compacting pressure of 30MPa, and dried at 80°C for 24 hours.

Sintering of the specimens were carried out in an electric furnace. The heating rate was 2°C/min and the holding time at the specified temperature was one hour. The firing shrinkage, water absorption, bulk density, apparent density, true density and flexural strength were measured after the specimens had cooled to room temperature. The bulk and apparent densities were measured by the Archimedes method and the true density by the pycnometer method.

Three point bending tests with a universal testing machine (TENSILON UTM-I-2500, A&D, Japan) were used to measure the flexural strength of the specimens under the following testing conditions: support distance = 80 mm, cross head speed = 2mm/min, number of specimens = 5.

Powder X-ray diffraction analysis (RAD-A, RIGAKU, Japan) was carried

out to determine the phases in the sintered specimens, and their microstructures were observed through a scanning electron microscope (JSM-5400, JEOL, Japan). The compositions of a part of the specimens were examined by EPMA (JXA-8800RL, JEOL, Japan).

RESULTS AND DISCUSSION

Fig.1 shows the variation of water absorption of the specimens with sintering temperature. It is evident that densification (vitrification) begins at about 1000°C for specimens containing only feldspar (No.1) as the flux component, compared to 800°C for those containing glass (Nos.2, 3 and 4). Furthermore, the vitrification temperature is lowered with increasing glass content. It can also be noticed that in the case of mixture Nos. 2 and 3, the vitrification seems have been arrested temporarily in the 1000-1100°C range. The vitrification temperature of the specimen in which the feldspar was completely substituted by glass (No.4) is lower than that of the specimen with feldspar only (No.1) by more than 200°C.

The variation of firing shrinkage with sintering temperature is illustrated in Fig.2.

In all specimens, the shrinkage increases with progress of vitrification, reaches a maximum and then decreases. As the quantity of glass used increased, the firing shrinkage at vitrification became smaller. It reached a minimum value when the glass substitution ratio was 40%, but increased again as the glass substitution ratio was further increased to 60%.

The results of X-ray diffraction analysis of the specimens (No. 4 mix) that contained the most amount of glass after they were sintered at 850, 950, 1050 and 1150°C are shown in Fig.3. In addition to quartz and cristobalite (SiO_2), β -wollastonite ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), and devitrite ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$) are recognized in the specimen fired at 850°C. Out of these phases, quartz is originally present in the clay. From the Na_2O - CaO - SiO_2 phase equilibrium diagram, it appears that the other phases observed were crystallized from the soda-lime glass⁵. Therefore, it can be inferred that at this temperature, the glass has not reacted with the kaolinite dehydrate in clay.

When the firing temperature attains 950°C, the amount of cristobalite and β -wollastonite increase and devitrite disappears, being replaced by nepheline ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) and anorthite ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$). These are phases containing Al_2O_3 that appear to have formed by the reaction of glass either with the Al_2O_3 or with the Al_2O_3 and SiO_2 supplied from the kaolinite dehydrate. On further increase of the firing temperature to 1050°C, the amounts of nepheline

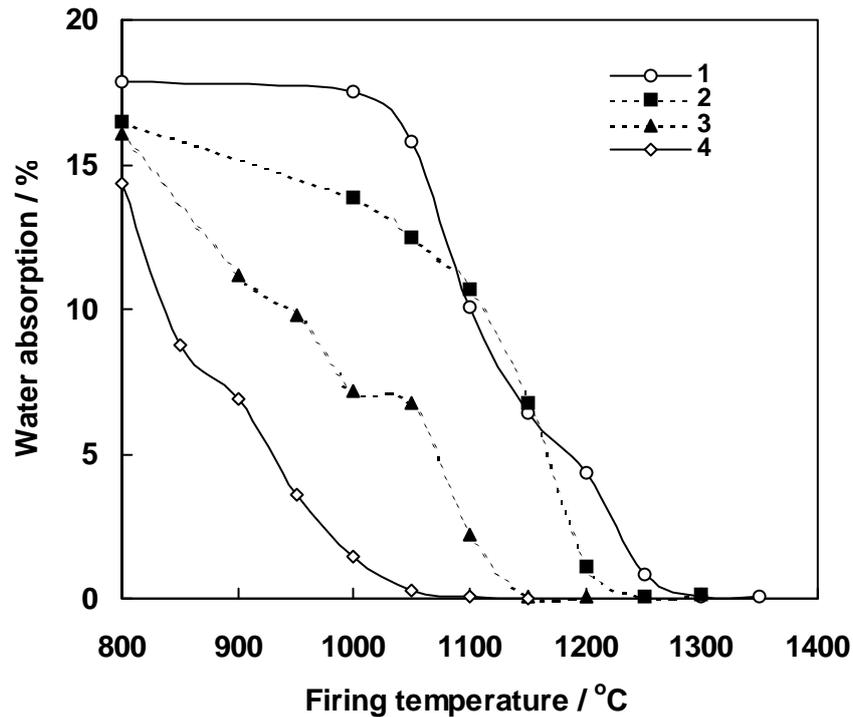


Fig.1 Change in water absorption as a function of firing temperature.

and cristobalite decrease while anorthite is seen to increase. However, if the temperature is increased to 1150°C, the degree of crystallization decreases.

Fig.4 shows schematically the variation of the crystal phases and their relative intensities with firing temperature for all four mixtures. In the case of mixture No.1 that does not contain glass, feldspar decreases from about 1000°C because of melting, and mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) begins to form. When the mixture contains 20% or more glass (Nos.2, 3 and 4), formation of mullite is not recognized. Instead, formation of anorthite is observed. Formation of cristobalite too is recognized. In mixture No.3, the amounts of cristobalite, and anorthite have increased and the formation of β -wollastonite and nepheline too becomes evident. Compared to No.3, the amount of anorthite in the No.4 mix is slightly less but the amount of β -wollastonite is higher.

It has been reported that formation of anorthite is accompanied by large expansion⁶. This is believed to be the reason for the temporary arrest in the water absorption and shrinkage trends in the midst of vitrification as seen earlier

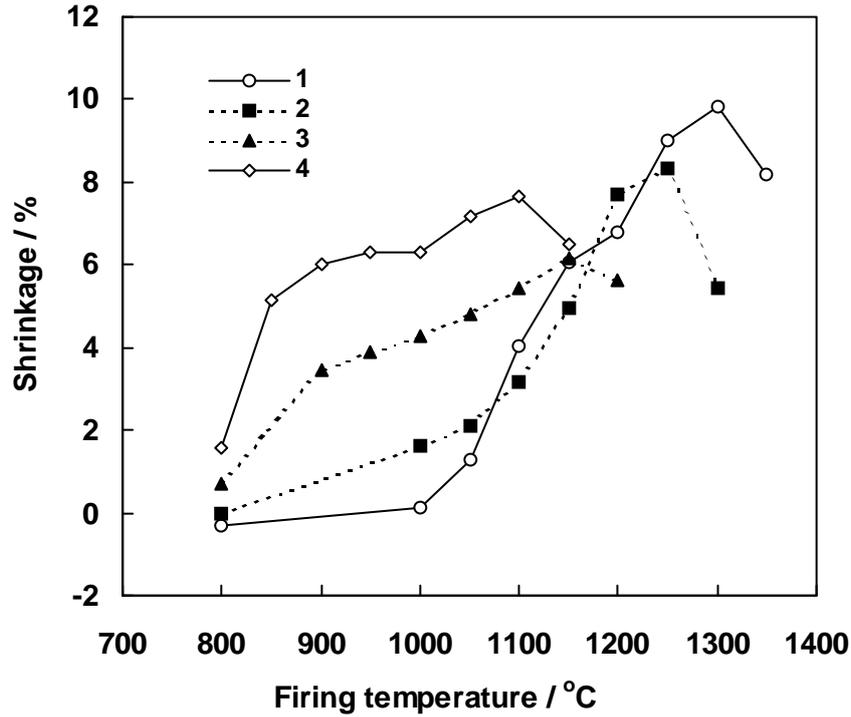


Fig.2 Change in shrinkage as a function of firing temperature.

in figures 1 and 2. The small shrinkage exhibited by the No.3 mixture can also be attributed to this expansion caused by anorthite formation.

The variation of flexural strength with sintering temperature is illustrated in Fig.5. For all specimens, the flexural strength increases with the progress of vitrification, reaches a maximum value and then decreases. Also, as the quantity of glass increases, higher strengths are obtained at the vitrification stage.

In order to obtain higher flexural strengths, it is necessary that the body be homogeneous and approach the theoretical density as far as possible. In addition, generation of internal stresses through the addition of constituents with differing thermal expansion coefficients is considered to be effective in increasing the flexural strength through a pre-stressing mechanism. From the density data, the filling factor at the time of vitrification is 93.4% for the specimen that does not contain glass (No.1). As the amount of glass added increases, the filling factor falls to 92.9%(No.2), 84.7%(No.3) and 84.9%(No.4). Therefore, the filling factor cannot be the reason for the higher flexural strengths of the glass-substituted specimens.

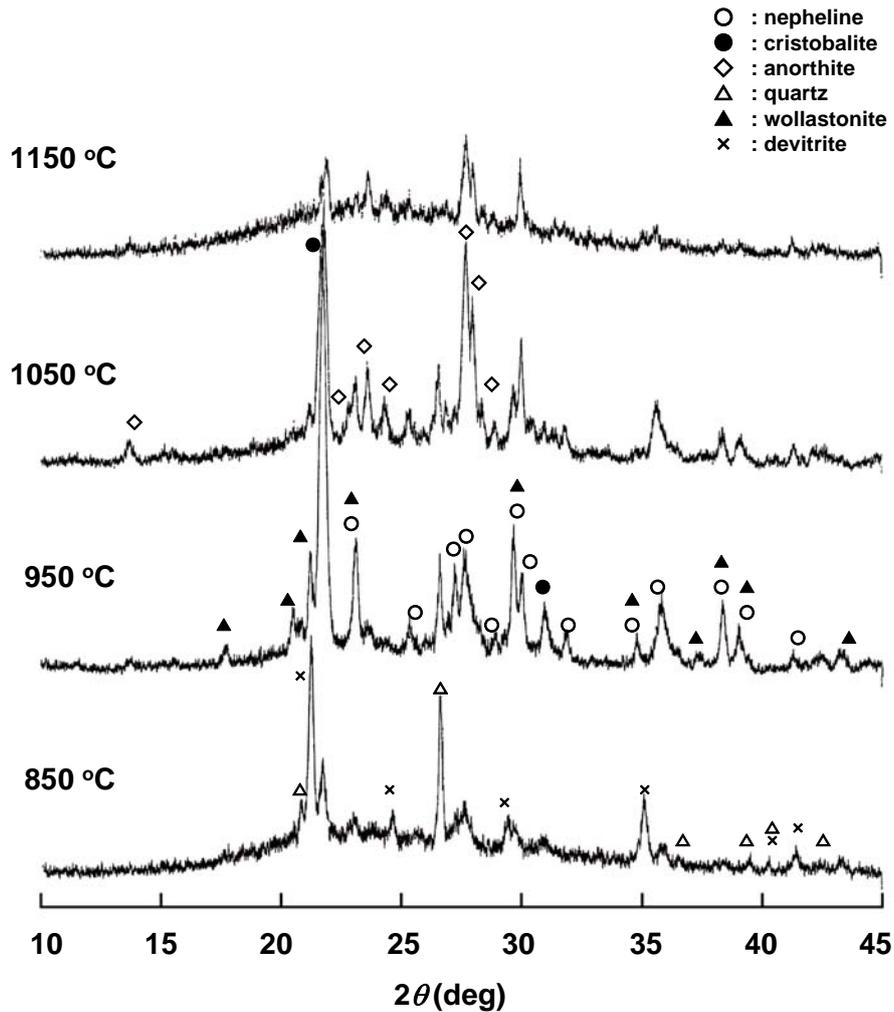


Fig.3 X-ray diffraction patterns for No.4 body.

Fig.6 shows the results of SEM observations of No.1 and No.4 specimens that were judged to have been vitrified by sintering at 1250°C and 1050°C, respectively. The microstructure of the No.1 specimen is not homogeneous. Quartz particles 30, 40µm in size are observed in this specimen together with regions containing long acicular crystals of mullite. In other regions, short but densely distributed mullite crystals are present. In contrast, quartz particles are not seen in the case of the No.4 specimen and the entire matrix is homogeneous. Spherical particles less than 1µm in diameter are observed and these were confirmed to be anorthite by EPMA. It has been shown in Fig.4 that the amount

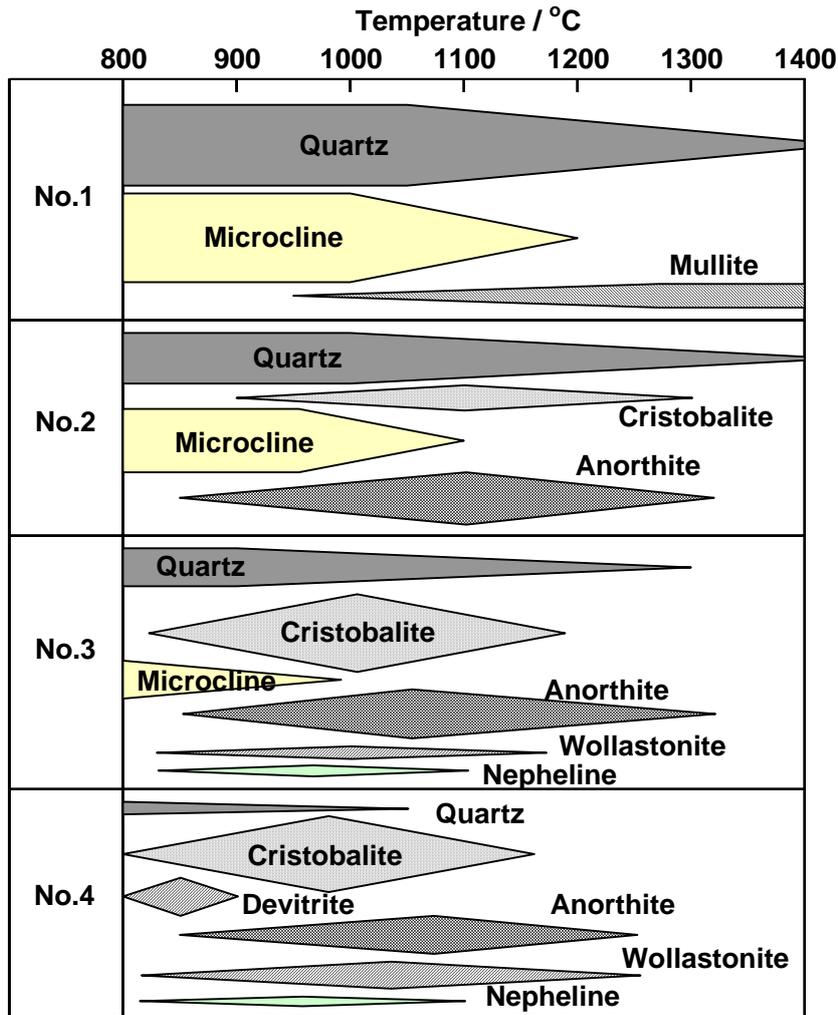


Fig.4 Schematic diagram for variation of phase composition.

of quartz in the body decreases with increase in the amount of glass. This is because feldspar contains 40% quartz and the amount of feldspar used in the mixture is decreased with increase in the amount of glass used.

Hamano et al.⁷ have investigated the influence of quartz particles size on the strength of kaolin-feldspar-quartz porcelains. They have reported that when coarse particles larger than 20 μ m are present, cracks are formed within the particles and in their vicinity, and that the strength is lowered with increasing amounts of quartz. Similarly, Kobayashi et al.⁸ who examined the effect of quartz on the flexural strength of kaolin-feldspar-quartz porcelains have found

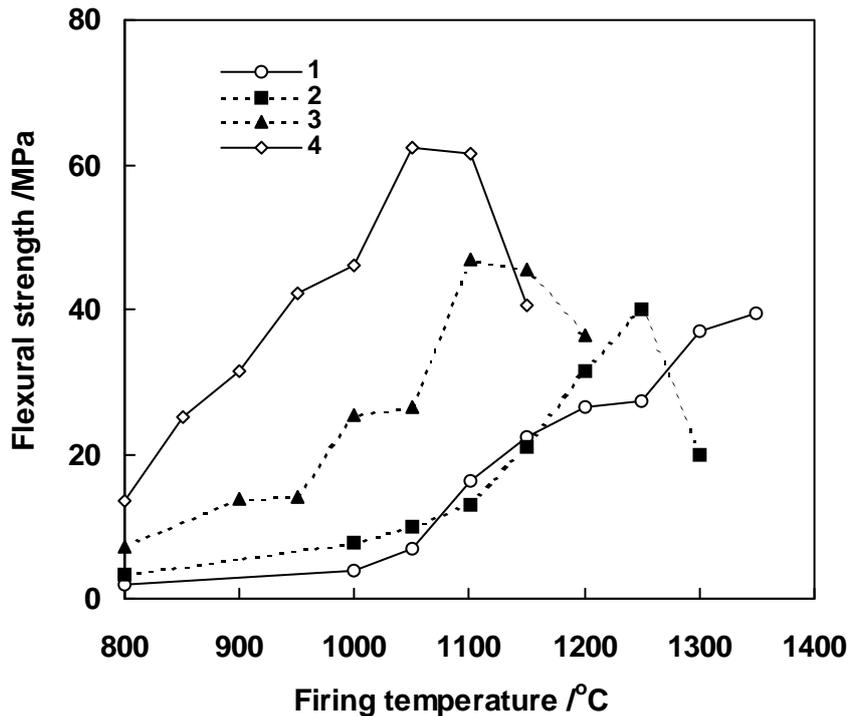


Fig.5 Change in flexural strength as a function of firing temperature.

that even particles with maximum diameters of 10 to 30 μm become sources of fracture and cause strength decrease. Furthermore, it has been reported by Kawamura et al.⁹ that in porcelains of the kaolin-lime-quartz system, the flexural strength becomes higher with decreasing amounts of silica sand.

Therefore, it is believed that the higher flexural strength observed in bodies with higher glass content in the present study is due to the greater homogeneity of the matrix. It is unlikely that the higher strength was caused by pre-stressing effects of internal stresses.

CONCLUSIONS

The vitrification behavior and physical properties of sintered clay-feldspar bodies in which the feldspar was partially or fully substituted with bottle glass was examined. The main conclusions obtained are as follows.

By utilizing glass in the mixture, vitrification begins at 800°C. The vitrification temperature is lowered by more than 200°C compared to that when only feldspar is used.

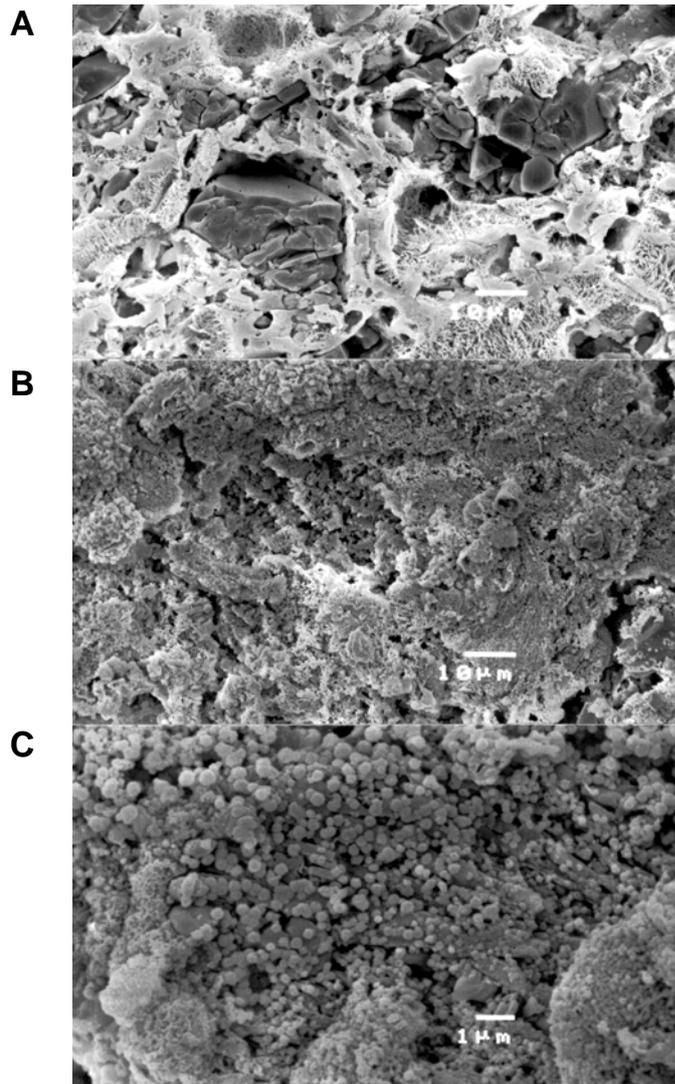


Fig.6 SEM photographs of after etching by 10% HF solution for 15 min. (A): No.1 body fired at 1250°C, (B) and (C): No.4 body fired at 1050°C.

The SiO_2 , CaO and Na_2O contained in the glass react with the Al_2O_3 and SiO_2 of the kaolinite in clay, producing anorthite, nepheline and β -wollastonite. The expansion behavior that accompanies the formation of anorthite results in increased porosity of the sintered bodies. Also, the redundant SiO_2 in the mixture is crystallized to form cristobalite.

The flexural strength of the vitrified bodies increases with increasing glass content of the mixture. This is believed to be due to the fact that feldspar contains coarse quartz particles that are sources of fracture. Increasing the glass content of the mixture results in a reduction of such coarse quartz particles and improves the homogeneity of the sintered bodies, thus yielding higher strength.

REFERENCES

- ¹“Glass Bottle Recycling”, Japan Glass Bottle association(1999)
- ²Yoshimitsu Saeki, “Development of Eco Tile Using Waste Glass”, *Bull. Ceram. Soc. Japan*, **34** [5] 344-348 (1999)
- ³D. V. Vangordon, “Recovered Soda-Lime Glass as a Ceramic Body Flux”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **4** [11/12] 1056-1066 (1983)
- ⁴N. F. Youssef, M. F. Abadir and M. A. O. Shater, “Utilization of Soda Glass (Cullet) in the Manufacture of Wall and Floor Tiles”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **18** 1721-1727 (1998)
- ⁵E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, “Phase diagrams for Ceramists”, Ed. by M. K. Reser, *Am. Ceram. Soc.* (1979) p.175
- ⁶Yonezo Imoto, “Thermal Expansion Characteristics of Limestone-containing Green Bodies for Earthenware”, *J. Ceram. Soc. Japan*, **79** [5] 156-163 (1971)
- ⁷Kenya Hamano, Yueh-Hong Wu, Zenbe-e Nakagawa and Minori Hasegawa, “Effect of Coarse Quartz Grains on Mechanical Strength of Porcelain Body”, *J. Ceram. Soc. Japan*, **99** [11] 153-157 (1991)
- ⁸Yuichi Kobayashi, Osamu Ohira, Tomohisa Satoh and Etsuro Kato, “Effect of Quartz on the Sintering and Bending Strength of the Porcelain Bodies in Quartz-Feldspar-Kaolin System”, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102** [1] 99-104 (1994)
- ⁹Sukezo Kawamura and Riichi Kurokawa, “Structure and Mechanical Strength of the Kaolin-Limestone-Quartz Porcelains”, *Report of National Industrial Research Institute of Nagoya*, **31** [4] 111-116 (1982)

第4章 B-2 廃ガラスの水熱固化材料への利用に関する研究開発

第1節 緒言

廃ガラスの水熱固化に関しては、昨年度の成果として G パウダー、クリスタルファイン共に満足な固化体が得られず、石膏を添加することにより改善できることがわかった。

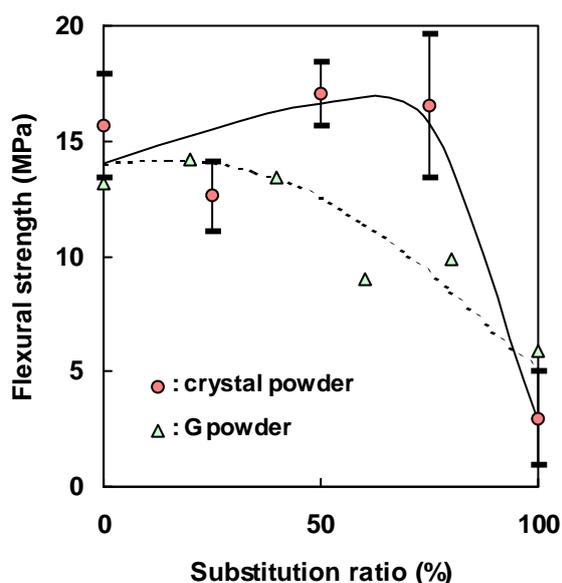
今年度は同じく昨年度の成果として調製が可能になったクリスタルパウダーを用いての水熱固化特性を把握すると共に、G パウダー-消石灰-石膏系水熱固化体の暴露試験を行った。

第2節 研究開発の成果

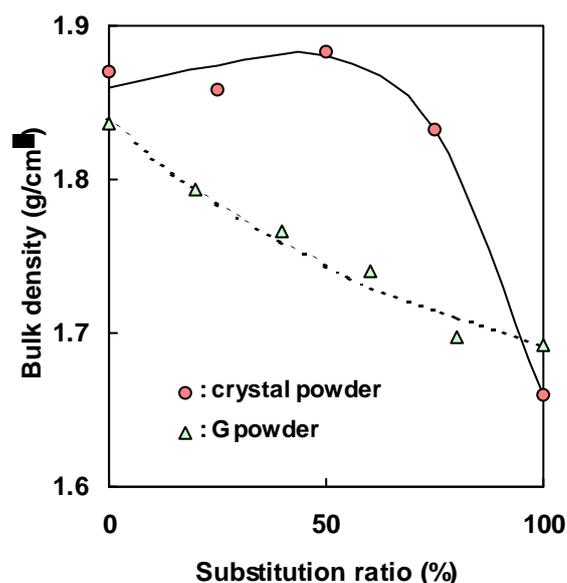
I クリスタルパウダーの水熱固化挙動

珪石粉末(N90)-消石灰系において、配合比を 80-20 とし、珪石粉末を G パウダーおよびクリスタルパウダーに置換して坯土を調製した。それを油圧プレスにより成形圧力 30MPa にて一軸加圧成形し 110x110x15mm の成形体を得、180°C で6時間オートクレーブ内で養生した。

第 4.2-1 図に固化体の曲げ強度の結果を、第 4.2-2 図に嵩密度の結果を示す。既に報告したように G パウダーに置換するにつれて嵩密度が低下し、曲げ強度についても 30%以上の置換で低下していくのに対し、クリスタルパウダーを使用した場合には曲げ強度は置換率が 75%までは高くなり、嵩密度についても置換率が 75%ではやや低下するものの、50%までは高くなることがわかった。100%置換では固化体は大きく膨張してしまっており、そのため曲げ強度、嵩密度共に大きく低下してしまった。

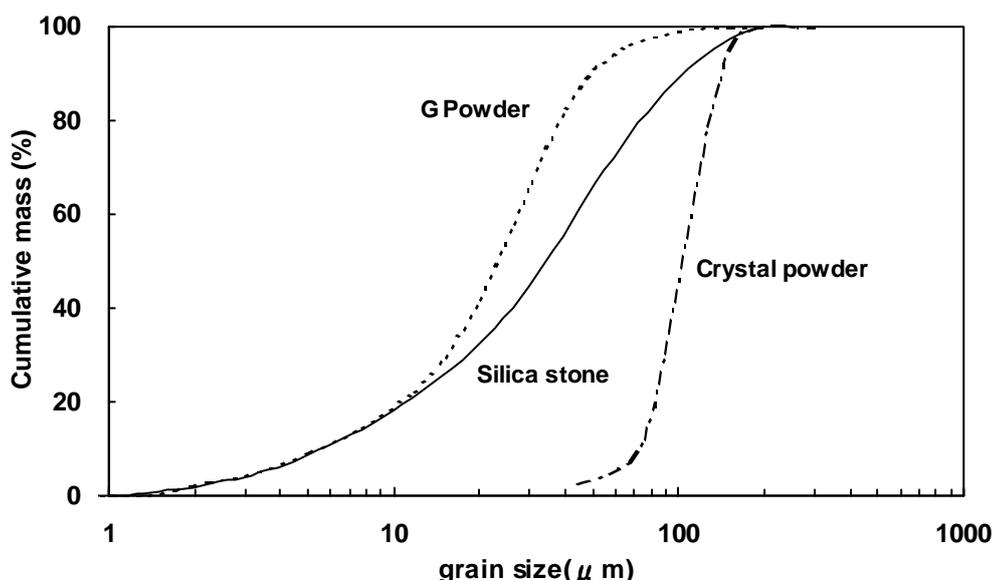


第 4.2-1 図 Change in flexural strength as a function of glass materials.



第 4.2-2 図 Change in bulk density as a function of glass materials.

この結果の違いを検討するためにそれぞれの粒度分布を比較した(第 4.2-3 図)。図より G パウダー及びクリスタルパウダーは珪石粉末に比べ狭い粒度分布を示していることがわかる。水熱固化時に発生するクラックや膨張などの問題が粒度のみに起因するとは限らないものの、珪石粉末のみが問題なく水熱固化できていることを鑑み、G パウダーとクリスタルパウダーを混合して広い分布を持たせることにより、水熱固化材料として改善できるのではないかと考えられる。



第 4.2-3 図 Particle size distributions.

II 屋外暴露試験

前年度の成果として得られたガラスを 80%使用した水熱固化体配合を用いて試作品(110x110x15mm)を調製し、暴露試験を実施した。表 第 4.2-1 に示す。これに白華発生がわかりやすくするために顔料を 2.4% 添加し、サンプルの色を赤くした。また白華発生を危惧し、その抑制効果を期待して吸水防止剤(水性アルキルシラン系モノマー)を塗布した。暴露は愛知県常滑市の(株)INAX 建材技術研究所敷地内で行った。

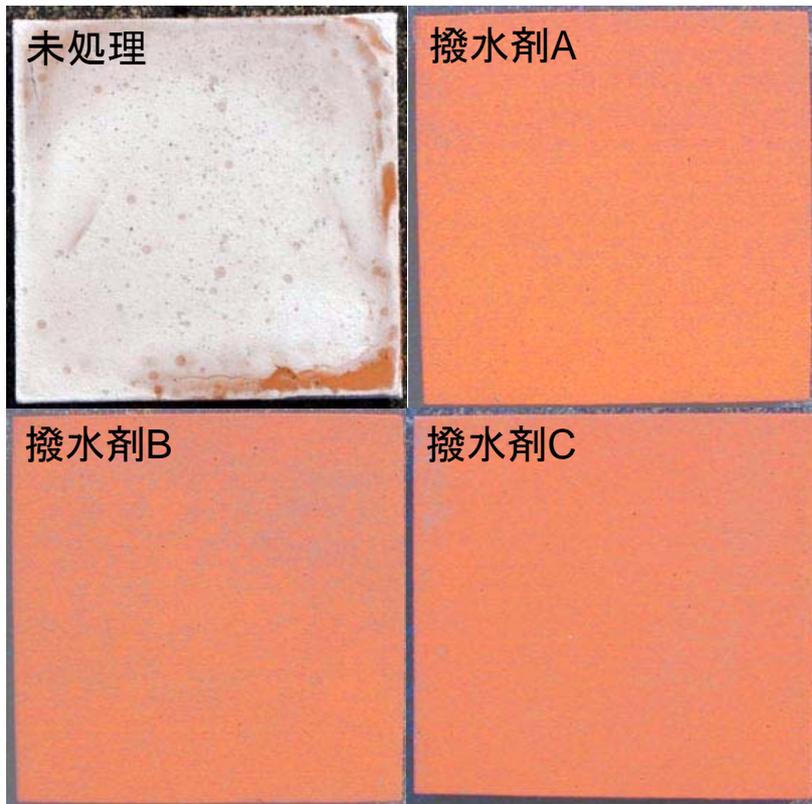
表 第 4.2-1 Batch composition in mass%.

G powder	80
Gypsum	10
Portlandite	10

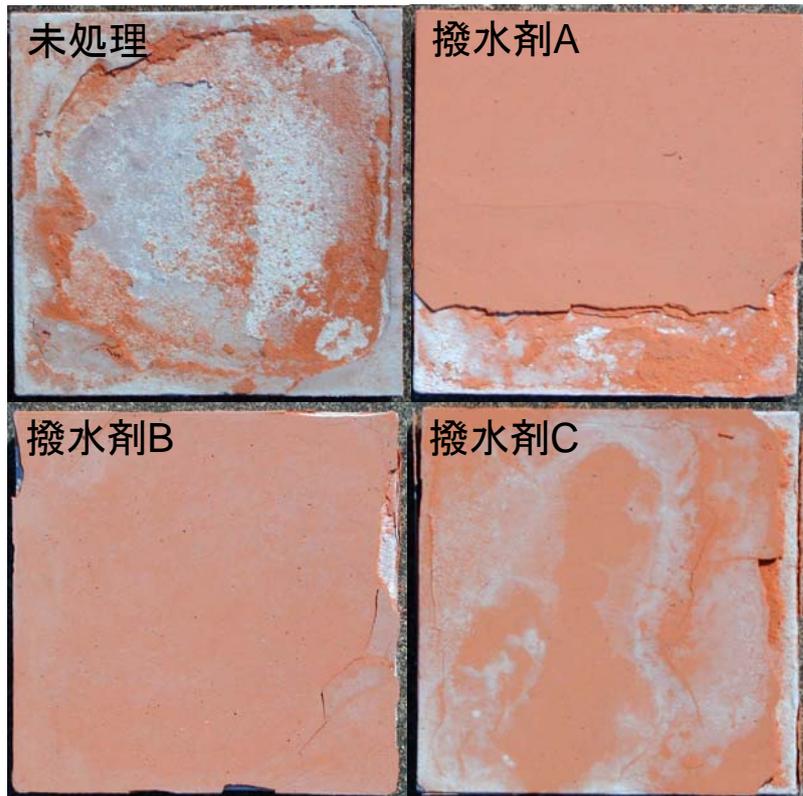
先ず夏季に行ったところ、当初は特に大きな変化は見られなかった。しかし、1 ヶ月経過後より白華は見られないものの、クラックの発生が見られる。そして 3 ヶ月経過し、11 月になり気温が低下してきて初めて白華の発生が見られるようになった。また吸水防止剤の効果が見られず、塗布しないものと差が認められなかった。

白華の発生には気温が関係していると考えられること、吸水防止剤の効果が見られないことから、再度冬季に吸水防止剤の種類を変えて暴露を実施した。吸水防止剤は A(水性フッ素シラン系)、B(溶剤シリコン系)、C(水性アルキルシラン系オリゴマー)の 3 種を塗布した。第 4.2-4 図に約 1 ヶ月経過後の暴露状況を示す。夏季に比べ 1 ヶ月で既に吸水防止処理をしていないものには白華が見られている。白華の発生には気温が大きく関与していることが考えられる。また今回用いた吸水防止剤は 3 種いずれも 1 ヶ月の時点では白華防止効果を示していることがわかる。発生した白華の成分を分析したところ、炭酸ナトリウムであった。

従って白華発生のメカニズムは次の様に考えることができる。水熱処理によりガラス中の SiO₂、CaO 成分が消石灰(Ca(OH)₂)と反応し、珪酸カルシウム水和物(C-S-H ゲル)を生成する。それによりガラス構造が破壊され、ガラス構成成分である Na₂O 成分がフリーの状態になる。この Na₂O 成分が雨水等に溶解し、乾燥していく際に基材表面に移動し、空気中の炭酸ガス(CO₂)と反応して炭酸ナトリウムとなり、析出した白い結晶が白華として現れるのである。炭酸ナトリウムは水溶性であるため雨が降ると白華は見えなくなる



第 4.2-4 図 曝露 1 ヶ月経過後の状況写真



第 4.2-5 図 曝露 2 ヶ月経過後の状況写真

が、雨が止み乾燥することにより再び析出することになる。吸水防止剤を塗布することにより白華発生が抑制されたのは吸水防止効果により基材が濡れず、基材中の Na_2O 成分の表面への移動が抑制されているためと考えられ、潜在的には白華発生の可能性をはらんでいる。従ってさらに長期の暴露状況を観察する必要がある。

第 4.2-5 図に 2 ヶ月経過後の状況を示す。吸水防止処理をしていないものは表面が全面に渡って剥がれてしまい新たに露出した表面に白華が一面に発生している。また吸水防止剤処理品においても表面が一部剥がれている状況が見て取れる。この剥がれた部分は吸水防止剤による吸水防止層が形成されている部分であり、それが剥がれた部分には白華が発生している。吸水防止剤を塗布したとしても完全に水の進入を防ぐことはできず、僅かに進入した水の乾湿による移動により吸水防止層の境界付近に Na_2O 成分が濃集し基材劣化が起り剥離に至ったのではないかと考えられる。ガラス成分を反応させるほどフリーな Na_2O 成分を発生させることになり、白華の発生を防止できないばかりか、基材自体をも破壊してしまうと考えられる。

よってガラス成分をあまり反応させない使用方法を検討した。水熱処理における反応性は粒子の形状が小さいほど大きいことから、大きな粒子を用いてみた。第 4.2-6 図にその試作品の写真を示す。基材の基本配合は当社土系舗装材ソイルセラミックスであり、そこには 2~5mm 程度の粗粒珪砂が 20% 添加されている。その粗粒珪砂の半分(10%)をクリスタルファインに置換し調製した。大きさは 300x300x60mm である。第 4.2-6 図の背景はこの試作品の表面であるが、黒く斑点として点在しているのが、粗粒骨材であり、クリスタルファイン粒子である。これを茨城県土浦市の当社土浦工場敷地内に暴露した。第 4.2-7 図に 3 ヶ月経過後の状況写真を示す。写真中央部の 9 枚が試作品であるが、汚れはついているものの白華の発生は見られていない。最終的にはさらに長期の暴露による変化を確認する必要があるが、ガラスを反応させずに水熱固化体中に存在しているため、Na 成分の溶出がなく、その結果引き起こされる白華現象が現れていないものと考えられる。



第 4.2-6 図 クリスタルファイン 10% 添加試作品



第 4.2-7 図 クリスタルファイン 10%添加試作品の曝露状況写真(3 ヶ月経過)

第 3 章 目的に照らした達成状況

昨年度の成果として得られた水熱固化体の製造条件に基づいて試作を実施し、曝露試験により建築・土木材料としての使用に耐えうるかを確認した。

その結果、ガラス成分を G パウダーとして 80%と大量に使用した場合には水熱処理によりガラス中の SiO_2 成分が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応しガラスの構造が破壊される。そのためガラス成分である Na が溶出し、表面に移動し空気中の炭酸ガスと反応して炭酸ナトリウムとして析出し、白華現象を引き起こす。この量はかなり多いため撥水剤を表面に塗布し、吸水防止処理を行っても抑えられない。

ガラス成分を反応させない添加方法として G パウダーより粗粒のクリスタルファインを材料表面の意匠付与の目的で 10%添加した場合は、3 ヶ月ではあるが曝露期間において白華現象は見られなかった。

さらに長期の曝露状況を確認する必要があるものの、水熱処理による建築・土木材料としてガラス(クリスタルファイン)を 10%使用できる可能性を見出すことができた。

次年度は曝露試験の継続と粗粒分として最適な粒子径の確認、およびソーダ石灰ガラス以外のガラス、例えばホウ珪酸ガラスなどを用いて水熱固化挙動を検討する。

第5章 B-3 エコガラスブロックの製造に関する研究開発

第1節 緒言

ガラスブロックは、採光、断熱、遮音性に優れ、光あふれる快適な居住空間を提供する機能性建材である。

1年目に実施したエコガラスブロックの製造に関する研究開発を通じて、次に示す項目が明らかにされた。

- ① 使用する廃ガラスカレットのカレットサイズは5～10mm位が適当である。
- ② 込みガラスカレットを用いて、カレット率80%で試作したエコガラスブロックの機械的特性は、市販されているガラスブロックの性能と同等であった。

表 第5. 1-1 エコガラスブロック試作品の特性評価結果

評価項目	目標値	試作エコガラスブロック	標準ガラスブロック
圧縮強度	4.4N/mm ²	合格	合格
冷熱抵抗強度	温度差40℃以上	合格	合格

しかしながら、次のような問題点も明らかになった。

- ① 廃ガラスカレットのカレット率80%では熔融ガラスの粘性が高く、泡切れ及びエコガラスブロックのプレス成形性が悪い。
- ② コミカレットを使用したエコガラスブロックの着色レベルは、緑色の着色が強すぎて、熱的特性に問題を生ずる恐れがある。

従って2年目の研究開発は、上記問題点を解決すべく、エコブロック試作時における「最適製造条件の設定」、「エコガラスブロックの着色レベルの低減」を重点項目として遂行した。

第2節 研究開発の成果

I 最適製造条件の設定

- ① カレット率を60%にし、エコガラスブロックの組成に少量の硼酸を添加しさらに少量のアルカリを増やすことで、ガラス粘性を下げ泡切れを良くすると共にプレス成形性の向上を図れた。
- ② 込みカレットの代わりに茶瓶カレットを使用し、熔融雰囲気酸化性をすることで、エコガラスブロックの着色レベルを要求レベルにまで下げられることが分かった。

II エコガラスブロックの試作

2000年3月13日第3回エコガラスブロックの試作を行った。

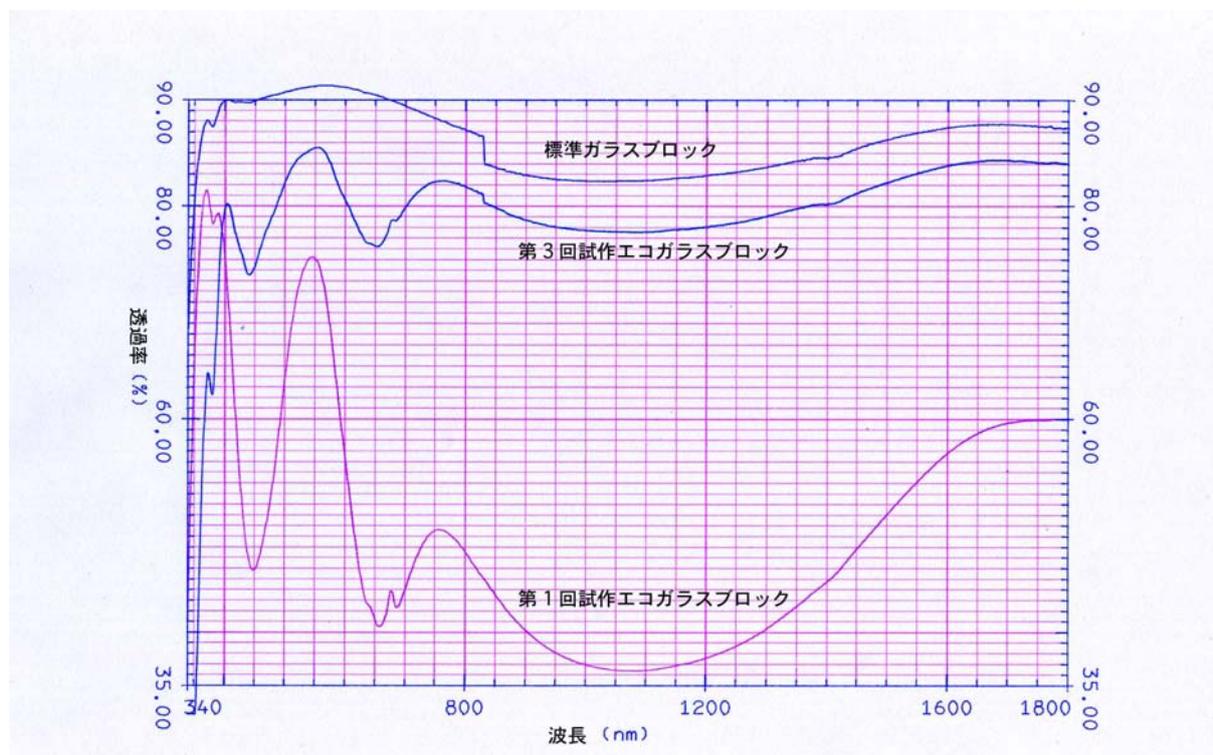
試作は 230Kg/Pot のネコツボ 2 基を使用し 190mm 角のガラスブロックを製造したところ、溶融ガラスの粘性、エコガラスブロックの着色レベルはほぼ目標通りとなり、約 100 個のエコガラスブロックを製造して、第 3 回エコガラスブロックの試作は成功裏に終了した。

第 3 節 目的に照らした達成状況

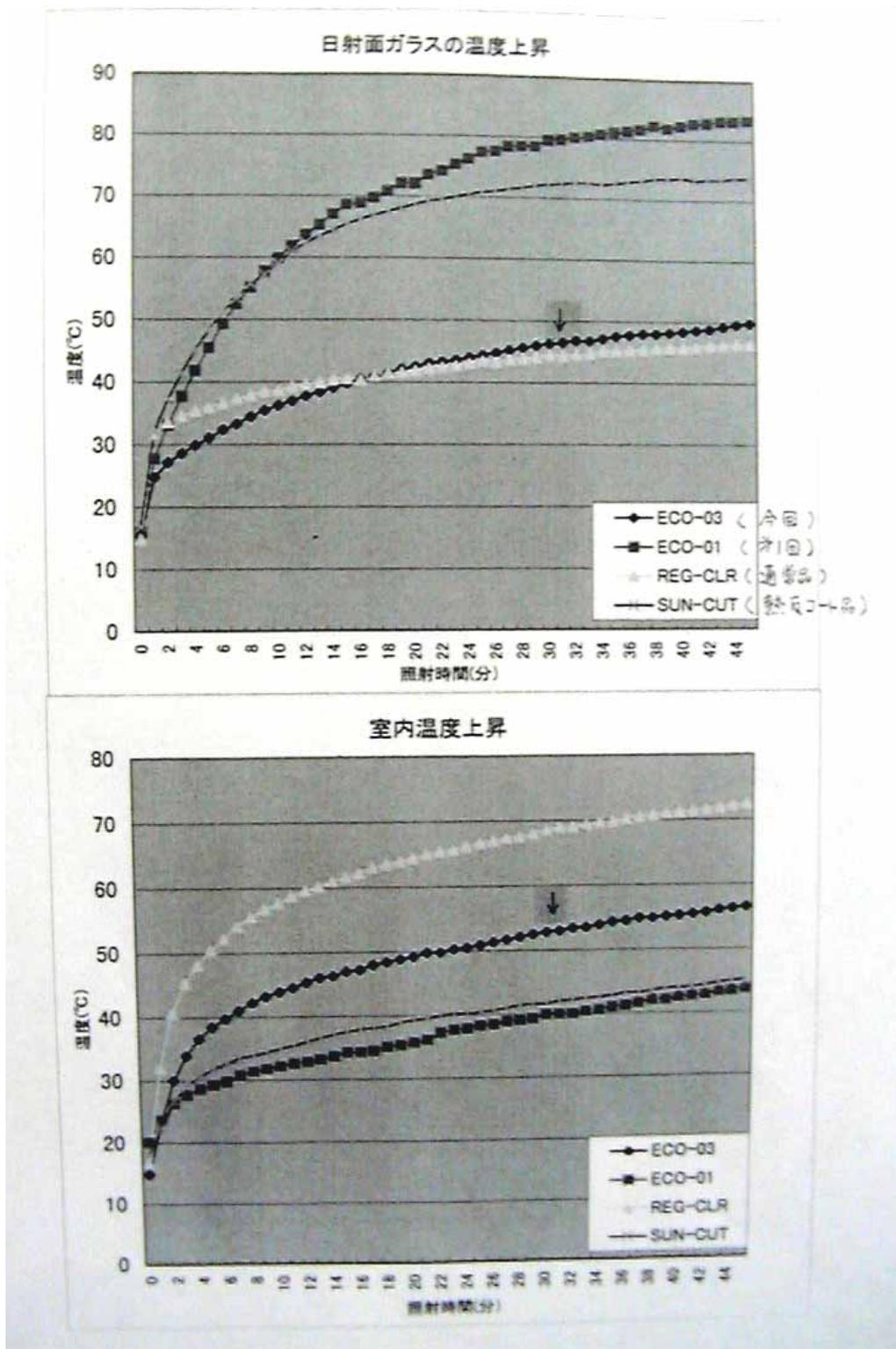
2 年度の研究成果として、エコガラスブロックの試作を行う最適製造条件として次の項目が設定できた。

- ① 使用する廃ビンガラスのカレットは、茶瓶カレットが最適である。
- ② 茶瓶カレットのカレット率は 60%程度が妥当である。
- ③ 溶融雰囲気酸化性を酸性にする。

第 3 回エコガラスブロックの試作を行い、着色レベル、性能が市販ガラスブロックとほぼ同等の性能を有するエコガラスブロックの製造に成功した。



第 5. 3-1 図 エコガラスブロックの透過率



第5. 3-2図 日射による温度上昇シミュレーション
 実験条件：人工太陽灯照度 30万LUX 20A 距離 1m

第3回試作エコガラスブロック
茶瓶カレット 60%



第1回試作エコガラスブロック
込みカレット 80%



第5. 3-3図 エコガラスブロックの色調

第1回試作エコガラスブロックを屋内2物件に直接施工し、エコガラスブロックの機械的特性および施工上において何ら問題のないことを確認した。



第5. 3-4図 施行物件1 クリスタルクレイ株式会社 益子工場



第5. 3-5図 施行物件2 栃木県益子町 七井駅（真岡鉄道）

第6章 B-4 多機能ハイブリット素材を用いた環境調和システムの研究開発

第1節 緒言

廃ガラスを原料とした再商品の利用拡大のためには、単に商品素材への廃ガラス利用率を高めるだけでなく、市場ニーズに合致した機能を有した差別化商品に仕上げるのが重要である。

省エネ・環境保全への関心が高まる中、タイル・ブロック等の窯業製品には、以下の様な機能が求められている。

- ・軽量性（輸送コスト低減、施工作業性の向上）
- ・透水・保水性（歩行安全、ヒートアイランド現象抑制、雨水再利用）
- ・吸音性（騒音対策）
- ・断熱性（省エネ促進）など

本テーマの目標は、タイル・ブロック等の窯業製品を廃ガラスの高度利用を図ると共にこれらの機能を兼ね備えたものにするための技術開発及び機能効果のLCA的な評価技術開発を図ることである。

1998年度は、軽量タイル、透水性ブロックのラボ試作評価を実施し、基礎的材料調合及び基本的な製造条件の範囲を明確にした。1999年度は、実用化に向けた製造プロセスの確立及び製品品質・機能効果の評価検討を実施した。具体的な検討項目は以下の通りである。

- ①原材料調合、製造条件の最適化及び製造プロセス・設備仕様の検討
- ②物性・機能の信頼性試験（耐久性、安全性の確認）
- ③実使用環境下での機能効果の確認（フィールド試験の実施）
- ④LCA評価検討（LC-CO₂低減効果の各段階での評価）

第2節 研究開発の成果

軽量タイル、透水性ブロックとしての原材料調合、製造条件の最適化を実施し、製造プロセス・設備仕様を設定した。試作品の物性・機能評価及び実使用環境下でのフィールド試験を実施した結果、目標を満足するものが得られた。

I 軽量タイルの開発

1. 1 原材料調合、製造条件の最適化

従来のセラミック軽量体は、タイル、瓦、碍子屑等を粉砕整粒したメインとなる骨材と少量のガラス質フラックス（融点が低い）を混合、成形、焼成して作られている。廃ガラスの高度利用を目指す目的からGライト及びフラックス成分組成からなる原材料調合を設定した。

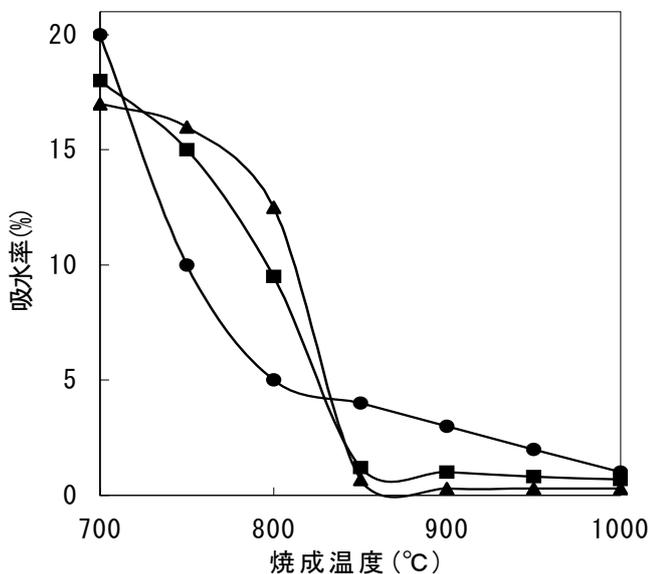
軽量タイルのポイントは、成形体の骨材となるGライトを内部気孔を破壊せず保持した状態で焼成成形体にあることである。したがって、Gライトの熔融温度より低温で熔融化する結合材との調合が重要である。'98年度の開発として、Gライトの粒径・粒配調整の軽量タイルへの影響を検討し、軽量タイルとしての骨材としてGライト粒径は0.15～0.3mmが最適との結果を得ている。この結果をベースにして、Gライト以外の原材料調合の最適化を実施した。

表第6. 2 - 1に最適化した原材料調合を示す。軽量タイルの物性に及ぼす影響は、原材料調合と焼成温度が密接に関連する為、表第6. 2 - 1に示した原材料を調合し、乾式加圧成形機にて成形後、乾燥・焼成を実施して焼成温度の最適化を実施した。第6. 2 - 1図に最適化した原材料調合で試作した軽量タイルの焼成温度と吸水率の関係を、第6. 2 - 2図に同じく最適化した原材料調合で試作した軽量タイルの焼成温度と嵩比重の関係を示す。

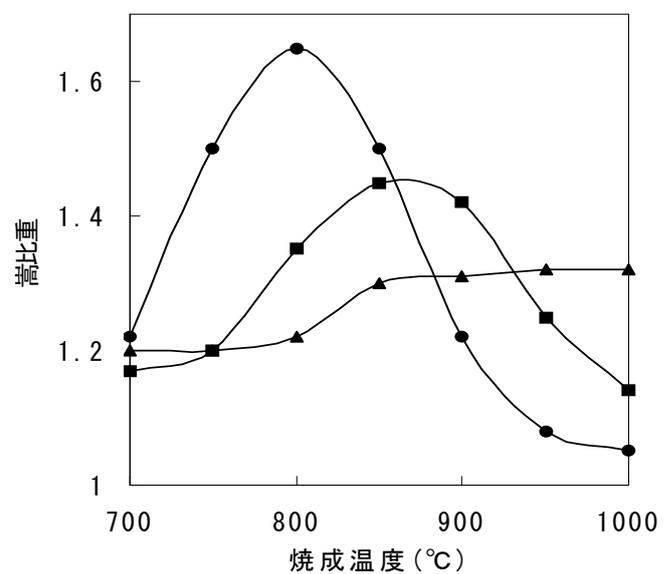
表 第6. 2 - 1 最適化した原材料調合

原 材 料 (粒 径)	期 待 作 用 (溶 融 点)	調 合 比 率
G ライト (0.15~0.3mm)	成形体の骨材 (約 800℃)	70%
フリット (150 μ m以下)	溶融結合材 (約 650℃以下)	12%
ベントナイト (5 μ m以下)	焼成前の形状保持材	18%

●	G710 100
■	G710 : フリット : ベントナイト = 70 : 18 : 12
▲	G710 : フリット : ベントナイト = 70 : 12 : 18



第6. 2-1図 焼成温度と吸水率の関係



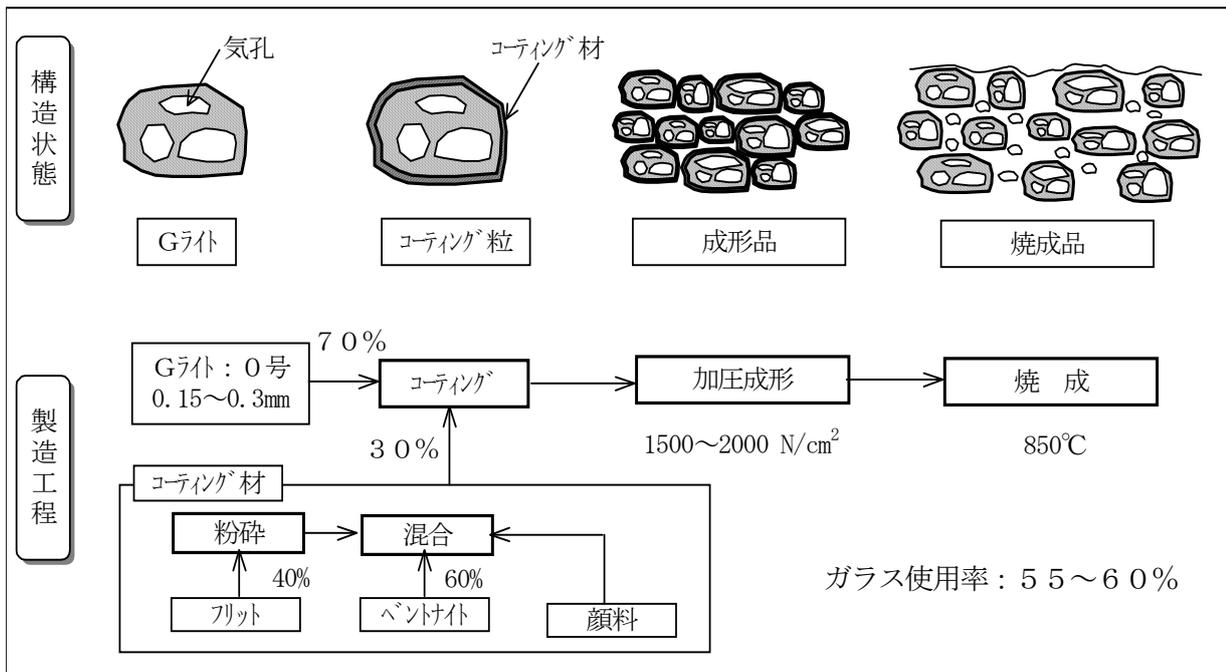
第6. 2-2図 焼成温度と嵩比重の関係

表第6. 2-1及び第6. 2-1図、第6. 2-2図より、Gライト単体では約750°Cより溶化を開始し、強度の増大、内部気泡破裂による嵩比重が増大するが、約800°Cをピークとして成形体からの脱ガスが開始し微細な連通気孔が形成される為、吸水率及び嵩比重が急激に低下する。一方、調合品では、Gライト単体と比較して焼成温度に影響を受けず、安定した低嵩比重化と曲げ強度を得ることが出来ることを確認した。また、表第6. 2-1に示す原材料調合系では約850°C前後が最適な焼成温度であることが判明した。

1. 2 製造プロセス・設備仕様の検討

通常タイルの製造プロセスをベースに軽量タイルの製造プロセスを検討した。第6. 2-3図に構造モデル及び製造プロセスで設定した最適な条件範囲を示す。表第6. 2-2に各工程での設備仕様・操作方法について示す。本製造プロセスでのポイントは、コーティング（Gライトとの混合及びGライト表面へのコーティング材の均一被覆）工程である。今回は、実機レベルの特殊ミキサーを使用して、量産試作まで実施し、安定な生産を確認した。

今後は、本製造プロセスの実用化に向け、品質の安定性・製造コストの妥当性・生産性の向上等の詳細を確認することが課題である。



第6. 2-3図 軽量タイルの造状態モデル及び製造プロセス

表 第6. 2-2 各工程の設備仕様・操作方法

製造工程	設備仕様	運転条件・操作方法
コーティング材 調合	・ ボールミル ・ 乾式粉碎機 (パワーミル)	フリット/ベントナイトを調合してボールミルで共摺後、乾燥後 150 μ m以下に粉碎する。
コーティング	・ 軸装備の攪拌ミキサー	Gライト/水を投入・攪拌し、Gライト表面を濡らした後、コーティング材を添加し攪拌させて均一にコートする。(含水率管理：6~7%)
加圧成形	・ 乾式プレス機	プレス成形圧力：1500~2000 N/cm ²
焼成	・ RHK ガス炉	焼成条件：850 $^{\circ}$ C-60min

1. 3 軽量タイルの物性・機能評価及び実使用環境下での機能効果確認

軽量タイルの品質評価結果を表第6. 2-3に示す。目標とした品質を満足したのがあることを確認した。

表 第6. 2-3 軽量タイルの品質評価

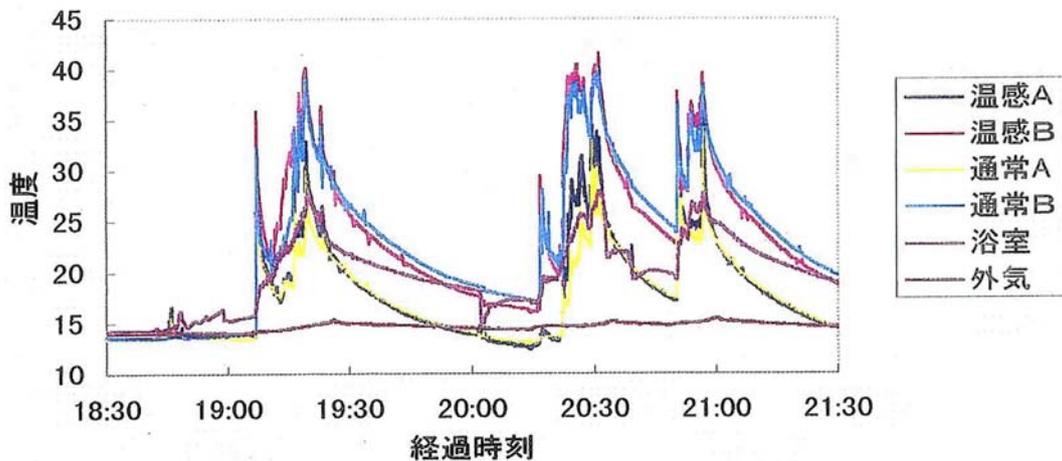
品質項目	目標値	軽量タイル	通常磁器タイル
嵩比重	1.4以下 (30%軽量)	1.3	2.0~2.4
曲げ強度 [N/cm ²]	1500以上	2000	2000
吸水率 [%]	1.0以下 (低汚染)	0.3	0.1~0.6
熱伝導率 [W/m·K]	0.5以下 (50%断熱)	0.55	1.1~1.3
耐滑り性 [BPN]	40以上 (床材の場合)	55	40以上

また、軽量化・保温性(断熱性)の実使用環境下での効果を確認する為、浴室に軽量タイルと通常タイルを施工し、実際の使用時のタイル表面温度測定及び入浴時の温冷感評価(官能評価)を実施した。表第6. 2-4にその試験結果を、第6. 2-4に浴室床面の温度測定結果を示す。

この試験結果より軽量タイルは保温性に優れていることを確認した。今後、本実使用環境下での試験を継続し、耐汚染や耐割れ等の耐久性を確認する。

表 第6. 2-4 浴室環境下での保温効果確認試験

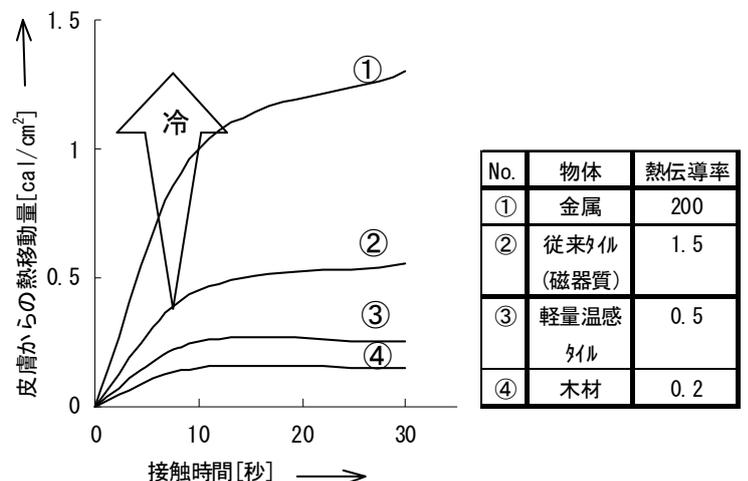
入浴環境 (1日3人の入浴)	軽量タイル施工	通常タイル施工
環境1: 床面は濡れてなく、初めて入浴する状態 室外温度: 14°C 室内温度: 16°C	入室時表面温度: 17°C (やや冷たい) 退室時表面温度: 23°C (暖かい)	入室時表面温度: 14°C (冷たい) 退出時表面温度: 17°C (やや冷たい)
環境2: 前の入浴から1時間経過後入浴する状態 室外温度: 15°C 室内温度: 20°C	入室時表面温度: 19°C (やや暖かい) 退室時表面温度: 23°C (暖かい)	入室時表面温度: 14°C (冷たい) 退出時表面温度: 17°C (やや冷たい)
環境3: 前の入浴の直後に入浴する状態 室外温度: 15°C 室内温度: 20°C	入室時表面温度: 23°C (暖かい) 退出時表面温度: 23°C (暖かい)	入室時表面温度: 17°C (やや冷たい) 退室時表面温度: 17°C (やや冷たい)



第6. 2-4 図 浴室環境下での試験結果

また、軽量タイルの保温性能の位置付けを把握する為、金属、木材、樹脂、天然石との熱移動量推移を測定して比較した。

第6. 2-5 図にその結果を示す。図より軽量タイルは木材より熱移動量は大きいですが、通常タイル、天然石、金属と比べ保温性が明らかに優れていることを確認した。今後は、この軽量タイルを使用することによる、LC-CO₂低減等の定量的なLCA評価を実施する。



第6. 2-5 図 移動熱量の推移測定結果

II 透水性ブロックの開発

2. 1 原材料調合、製造条件の最適化

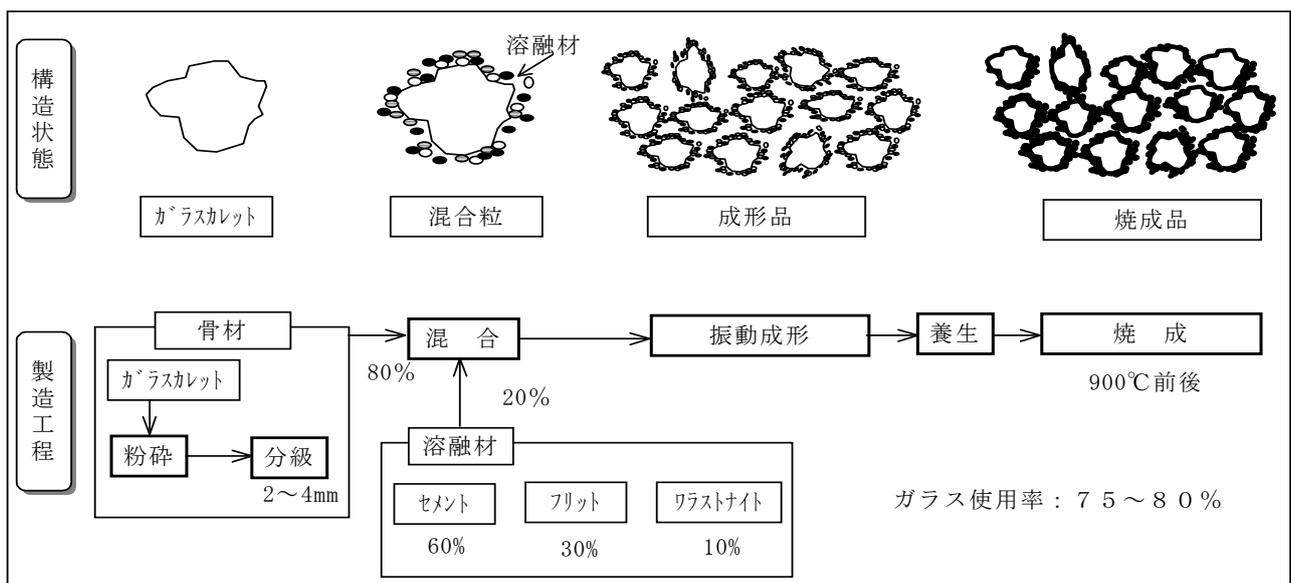
透水性・保水性を確保すると共に軽量であることは材料内の連通孔が多くなり強度的に弱くなる方向にある。したがって、機能と材料強度共に満足する調合、製造プロセス設計が重要である。骨材として各種粒径のGライト及び廃ガラス粒を使用し、フラックス成分との調合試験を実施した。示した調合で原料を乾式混合し、振動プレス成形、焼成を実施した。表第6. 2-5に最適化原材料調合結果を示す。実用での耐久性を考慮するとガラス粉(2~4mm) : フラックス体積が80 : 20或いはガラス粉(2~4mm) : Gライト2号 : フラックス体積が50 : 30 : 20の調合が最適と考えられ、今後、製造安定性、品質、価格面より調合範囲を詳細検討し決定する。

表 第6. 2-5 最適化した原材料調合

期待作用	原材料	調合比率
成形体の骨材	Gライト(2号) ガラス粉(2~4mm)	成形体体積比率： 80%
フラックス (保形・接着作用)	セメント フリット ワラストナイト	成形体体積比率： 20%

2. 2 製造プロセス・設備仕様の検討

第6. 2-6に構造モデル及び製造プロセスで設定した最適な条件範囲を示す。表第6. 2-6に各工程での設備仕様・操作方法について示す。本製造プロセスでのポイントは、透水機能を発現する粒間空隙を残存させて所望形状に成形する工程である。今回は、振動成形機を使用して、量産試作まで実施し、安定な生産を確認した。今後は、本製造プロセスの実用化に向け、品質の安定性・製造コストの妥当性・生産性の向上等の詳細を確認することが課題である。



第6. 2-6 図 透水性ブロックの構造モデル及び製造プロセス

表 第6. 2-6 各工程の設備仕様・操作方法

製造工程	設備仕様	運転条件・操作方法
混合	軸装備の攪拌ミキサー	骨材と溶融材を投入・攪拌する。 (含水率管理：6～7%)
振動成形	振動乾式プレス機	プレス成形圧力：1200～1500N/cm ²
養生	養生室	養生条件：20～30℃、湿度10～100%
焼成	RHKガス炉	焼成条件：900℃ — 8 Hr

2. 3 透水性ブロックの物性・機能評価及び実環境下での機能効果確認

透水性ブロックの品質評価結果を表第6. 2-7に示す。透水性インターロッキングブロックの基準を満足したものが得られた。

表 第6. 2-7 透水性ブロックの品質評価

品質項目	目標値 (ILB 基準値)	透水性ブロック-1※	透水性ブロック-2※
透水係数[cm/s]	0.2 以上 (0.01 以上)	0.26	0.21
保水係数[L/m ²]	5.0 以上	10.8	11.2
曲げ強度[N/cm ²]	500 以上 (300 以上)	614	485
嵩比重	1.8 以下：25%軽量	1.7	1.5

※透水性ブロック-1 ガラス粉：フラックス＝80：20調合

透水性ブロック-2 ガラス粉：Gライト：フラックス＝50：30：20調合

また、実使用環境下での効果を確認する為、駐車場の舗道に施工し、実際の使用時の透水性能、汚染や割れ等の有無について経時変化測定を実施した。第6. 2-7に実使用環境下での試験状況を示す。約1年経過後では、表面の目詰まりはなく安定した透水性能の発現、汚れ付着や割れの発生がないことを確認している。今後は、この透水性ブロックを使用することによる、LC-CO₂低減等の定量的なLCA評価を実施する。

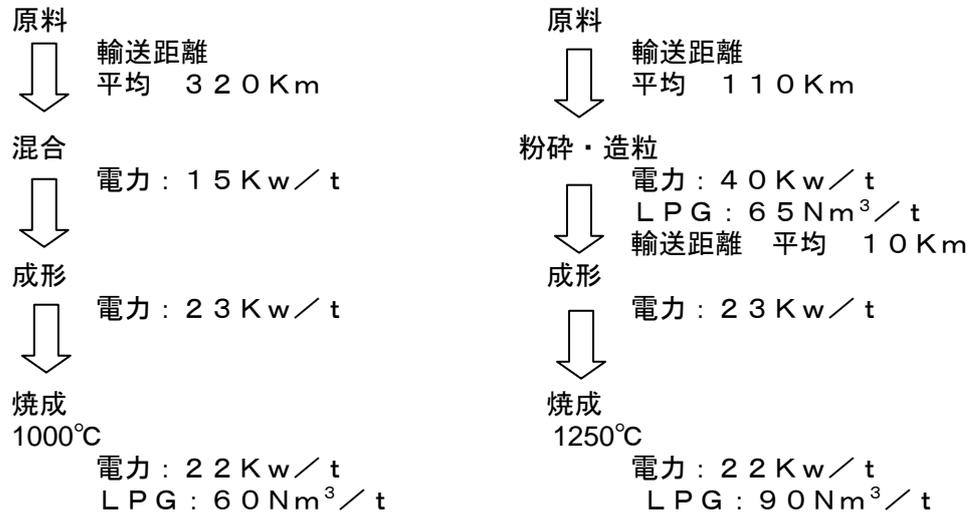


第6. 2-7 図 実使用環境下での試験状況

Ⅲ 廃ガラス再生タイルのLCA評価

タイル製造プロセス系におけるLCA評価を実施し、エネルギー消費、大気放出物質の低減量を定量把握した。第6. 2 - 8 図に評価ベースとした工程フローを、表第6. 2 - 8 に評価結果を示す。

第6. 2 - 8 図 LCA評価ベースの製造工程
【廃ガラス再生タイル】 【通常磁器質タイル】



(計算に使用した原単位)

1. 原単位はタイル製品1t当たりの輸送距離(Km)、電力(Kw)、LPG(Nm³)である。
2. 輸送に係わる環境負荷原単位

	単 位	10t車
燃 料	Km/l	3.5
エネルギー	Mj/台・Km	10.2
CO ₂	kg/台・Km	1.742
NO _x	kg/台・Km	2.290
SO _x	kg/台・Km	0.910

3. エネルギー原単位

	単 位	値
電 力	Kcal/Kwh	2250
軽 油	Kcal/l	9250
LPG	Kcal/Nm ³	9286

4. 大気放出物質原単位

	CO ₂	NO _x	SO _x
電 力 g/Kwh	165	0.23	0.22
軽 油 g/l	679	3.86	6.34
LPG g/Nm ³	353	2.14	0

表 第6. 2 - 8 LCA評価結果：製品1t当たりの環境負荷(製造時)

		廃ガラス再生タイル	通常磁器質タイル
エネルギー消費	電 力	135.0Mcal	191.3Mcal
	LPG	557.2Mcal	1439.3Mcal
	軽 油	82.0Mcal	8.6Mcal
	エネルギー合計	774.2Mcal	1639.2Mcal
大気放出	CO ₂	168.5kg	245.8kg
	NO _x	693.2g	1323.8g
	SO _x	45.4g	30.0g

第3節 目的に照らした達成状況

1999年度目的として、軽量タイル、透水性ブロックの実用化に向けた製造プロセスの確立及び製品品質・機能効果の評価検討を実施し、下記の結果を得た。

- ①原材料調合、製造条件の最適化及び製造プロセス・設備仕様を設定できた。
- ②目標とした物性・機能を満足する試作品ができた。
- ③実使用環境下での機能効果を確認した。
- ④製造プロセス系におけるLCA評価を実施し、LC-CO₂等の低減量を定量把握した。

次年度は、製品実用化に向けた製造技術・設備仕様の確立及び品質・機能の耐久性の確認を推進する。具体的な検討項目は下記の通りである。

- ①製造技術・設備仕様の確立
- ②品質・機能の耐久性試験
- ③実使用環境下での機能効果の確認（フィールド試験）
- ④LC-CO₂低減効果の各段階での評価

付録－3

欧州視察報告書

1：目的

- (1) NEDO 及び日仏経済交流委員会共催による「日仏産業技術シンポジウム」(LES ALLIANCES TECHNOLOGIQUES ET SCIENTIFIQUES FRANCO-JAPONAISES)に於いて、クリスタルクレイ社の NEDO 委託研究成果を報告すること。
- (2) フランス政府研究機関、大学、企業等を対象に視察と意見交換を実施してガラスの再資源化環境技術について相互認識を深めること。

2：視察期間

2000年3月16日(木)～30日(木) (日程は添付資料1参照)

3：視察先及び主要面談者

フランス及びドイツ(添付資料参照)

主要面談者については添付資料2参照。

4：出張者

クリスタルクレイ株式会社 専務取締役 加藤聡

東陶機器株式会社 タイル・建材開発部長 佐伯義光

5：結果の概要

NEDO における産業技術分野の環境技術プロジェクトの痛く研究開発「CO₂排出抑制型廃ガラス高度利用システムの研究開発」の成果を欧州の政府研究機関、大学、企業等を対象にしたシンポジウム会場で紹介すると共に、フランス産業開発局(DATAR)およびフランス電力公社(EDF-シンポジウム後援)の協力を得てパリ、リモージュ、クレモンフェラ、ロレーヌおよびノルマンディの5地域の政府研究機関、大学、ガラス関連企業を訪問してクリスタルクレイ社のガラス再資源化環境技術の紹介および意見の交換を実施したところ該技術に対するフランス側の関心は高く、評価された。

視察日程および訪問先

月 日		訪 問 先
3月16日(木)	15:40	パリ到着(三井物産パリ)
	20:00	レセプション (EDF 他)
3月17日(金)	08:30	EDF 朝食会
	09:00	EDF 社&クリスタルクレイ社プレゼンおよび討議
	11:00	FEDERC社と討議
	14:30	GFF リサイクリング社訪問&討議
	18:00	COLAS 社と討議
3月18日(土)		フリー
3月19日(日)		リモージュへ移動
	20:00	リモージュ地区関係者との夕食会
3月20日(月)	09:00	ENSCI 校訪問&討議
	10:30	DMC2社訪問&討議
	11:45	ESTER 訪問&討議
	12:30	リモージュ地区関係者との昼食会
	14:00	CTTC 研究センター訪問&討議
	15:00	CERIC 社訪問&討議
	17:23	クレモンフェールへ移動
3月21日(火)	08:30	ADIMAC (地区開発公社) 訪問
	10:30	IPAQ 工場(廃ガラス処理)工場訪問&討議
	12:30	地区業界関係者と昼食会
	15:00	VERDOME 工場(BSN)訪問&討議
	17:30	パリへ出発
3月22日(水)		日仏産業シンポジウム(パリ商工会議所)
3月23日(木)	09:30	サンゴバン社訪問&討議
	11:00	IDV 訪問&討議
	12:45	ETD と昼食会
	18:40	ルアーブルへ移動
3月24日(金)	09:00	TOUREES&GIE 社 (ボトル) 訪問&討議
	10:00	OCCIDENTAL SEAGLASS 社 (リサイクル) 訪問・討議
3月24日(金)	12:03	パリへ出発
	15:00	PATE 社(ガラスリサイクル)訪問&討議
	17:30	カクテルパーティ (EDF 他)
3月25日(土)	10:50	ナンシーへ出発
	15:30	CERFAV センター訪問
3月26日(日)	フリー	ナンシー美術館、ガラス工芸家等訪問
3月27日(月)	09:00	ENSEM 校&LEMTA ラボ訪問
	09:45	CRPG センター訪問
	10:15	LEMTA—UHP 大学訪問
	10:45	LCSM ラボ訪問
	11:15	DAUM 工場訪問
	14:00	ルクセンブルグ経由ベルリンへ出発

3月28日(火)	09:00	ドイツブランデルブルグ州経済振興公社訪問意見交換
	15:00	パリへ出発
3月29日(水)		東京へ出発
3月30日(木)		東京到着

添付資料2

主要面談者リスト

1: 官界

① フランス電力公社(EDF):パリ	
Director	ティエリー:Simon Pierre Thierry
Deputy director	ベンナー:Marc Bennner
Chief of ile de France mission	ヘイルブロン:Bertrand Heilbronn
Glass industry sector for commercial dept.	ビネ:Jean-Stephane Binet
Project manager	ロンバルド:Elisabeth Lombardo
Director of international business development	ガレ:Xavier Gallet
Mgr. Of SME's international development	シモン:Jean-Michel Simon
Project manager	モナンジュ:Stephanie Monange
EDF:リモージュ	
Regional delegate	デュボア:Patrick Dubois
EDF:セデックス	
Project manager	ポエ:Herve Poher
	ブロー:Xavier Braud
	ブルノン:Jacques Brunon
Regional delegate	ブレソン:Christian Bresson
EDF メッツ	
	ローレン:Christian Laurain
②地区開発公社:ARD:リムザン	
Managing director	ベルゲール:Jean-marie Bergere
Project manager	マジェウスキー:Gerard Majewski
Project Manager	テシエ:Jean-francois Tessier
③Center for Technology Transfers in Ceramics (CTTC) リモージュ	
Managing Director	シャプーChristophe Chaput
④ADIMAC:Local development agency	
クレモンフェール	レノン:Valerie Renon
	ロリン:Annie Rollin
ADIMAC リモージュ	フーケ:Eric Fouquet

⑤フランス産業開発局 : DATAR パリ	
	ゲロッシェ : Caroline Gaillochet
	マツソル : Andrey Massols
ロレーヌ	坂根 : Wataru Sakane
	ミューレン : Gerard Muhlen
⑥JITEX パリ	
President	ペイラーシ : Yves-Michel Peyrache
⑦NEDO パリ	
所長	高安 : Masami Takayasu
	原田 : Chieko Harada
⑧NEDO 東京	
産業技術研究開発部長	辰田 : Yoshinori Tatsuta
燃料技術開発室室長代理	中山 : Toshio Nakayama
産業技術開発部国際交流センター	高田 : Kazuyuki Takada
⑨Enterprises territories & development パリ	
	ジャラ : Michel Jallas
⑩NPCD ルアーブル	
Project manager	ジェラルル : Felix Gerard
⑪Urban Community of Lille	
Vice - President	デフォンタン : Paul Deffontaine
⑫Le Havre Development	
Assistant General director	ジェノー : Francis Genot
⑬ECO EMBALLAGES	
	シャテュリ ; Annie Chatry
⑭Normandie Developpement	
Executive director	タッセル : Marc Tassel
International investment manager	ティフォン : Michel Tiffon
⑮MEURTHE et MOSELLE	
PULNOY mayor	ロワイエ : Gerard Royer
	シュレック : Jacques Chereques
⑯ASSEMBLEE NATIONALEセデクス	
	ルドーJean - Yves Ledeaut
⑰LIMOUSIN Conseil Regional	
Director economic development	ラドバンスキー : Orga Radwanski
⑱c a p e m m ナンシー -	
Director General	ルーゼ ; Yves Louze
	マスラス : Georges Massouras
⑲Brandenburg 経済振興公社	
Director International Dept.	ヘーバー : Hermann Haeber

2 : 産業界

① ; 三井フランス社 (パリ) MITSUI& CO. FRANCE S、A	
President General director	中川 : Masateru Nakagawa
Director ;machinery Dept.	伊藤 : Jotaro Ito
Assistant Director machinery Dept.	マレ : Philippe Mallet
②CFF RECYCLING (パリ)	
General director	ブルーノ ;Jean Brunod
③ECO-V.H.U French industrial group of Scraps (パリ)	
General director	デルマ : Alain Delmas
④ FEDEREC ;French federation of recuperation of recycling (パリ)	
Deputy General	Jean-luc Tisseuil
	ブリアン : Gerard Briane
⑤COLAS : パリ	
Deputy manager international affairs	デマール : Michel Demarre
⑥商工業会議所 : リモージュ	
General director	バステ : Jean-pierre Baste
⑦CERIC THERMIC : リモージュ	
Director	クーダミー : Gerard Coudamy
Director site de limoges	シャッサナール : Alain Chassagnard
⑧BRIANE ENVIRONMENT S.A	
サンジェリ President general-director	ブリアン : Gerard Briane
⑨BSN : クレモンフェール	
Director	ボレロ : Jean-Michel Borello
⑩IPAQ glass recycle : クレモンフェール	
General manager puy-guillaume	ファボリ : Bernard Favory
⑪SAINT GOBAIN パリ	
Director Technical materials Dept.	カドレ ;Gael Cadoret
Assist. Director marketing Technology	プランシェ Emmanuel Planche
⑫PATE S. A. ルアーブル	
General Director	パテ : David Pate
Commercial director	アントニオッチ ; Norbert Antoniotti
⑬TOURRES & CIE ; ルアーブル	
	トュレス : Fabrice Tourres
⑭ INSTITUT d u VERRE パリ	
General manager	ウダー : Jaen - Pierre Houdaer
⑮CRAFT リモージュ -	
	ルソー : Philippe Rousseau
⑯dmc2 (Degusa Mateaux Catalyseurs Cerdec) リモージュ	
Production manager	ブルジョワ : Damien Bourgeois

3 : 学会

①SPCTS	リモージュ	
	General Director	ボーマー : Jean - Francois Baumard
②eeigm	ナンシー -	
	Director	デジョバンニ : Alain Degiovanni
③CRPG	ナンシー	
	Director	ルデン : John N Ludden
④ENSCI	リモージュ	
	Director	ゴール : Christian Gault
	International relations	スミス : David S Smith
⑤ESTER	リモージュ	
	Deputy Director	フレリソン Eric J Fleurisson
⑥CERFAV	ナンシー	
	Director	シメルマン : Denis Simermann