

長崎県窯業技術センター

CERAMIC RESEARCH CENTER of NAGASAKI

平成24年度研究報告

ANNUAL REPORT 2012

60号

no. 60

---

# 研究報告

---

2012

---

60

---

CRCN



目次 Contents

- 01 研究の概要
- 03 ●戦略プロジェクト研究（報告）  
新規リン吸着材による排水高度処理システムの構築と回収  
ー環境と調和した持続可能な農業・水産業の実現に資する研究ー
- 09 ●戦略プロジェクト研究（報告）  
海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発  
ー海水の浄化効率向上のための技術開発海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発ー  
（その1）光触媒を用いた水槽モジュールの開発
- 14 ●経常研究（報告）  
無機廃棄物を活用した機能性材料の製品開発
- 23 ●経常研究（短報）  
土鍋用新素材の開発
- 26 高耐候性・高輝度蓄光製品の製造技術に関する研究  
ー高輝度蓄光製品の耐久性評価ー
- 29 低炭素社会対応型陶磁器素材の開発  
ー湯飲みのカーボンフットプリントの算定ー
- 経常研究（資料）
- 36 中国・アジア市場に向けた新世代家庭用食器の開発  
ー上海におけるアンケート内容の選定を目的とした店舗における情報収集ー
- 受託研究（報告）
- 38 低温固化陶土の性能向上に関する研究（環境配慮型配合陶土の開発）

# 研究の概要

## 戦略プロジェクト研究

○平成 22～24 年度（報告）

●新規リン吸着材による排水高度処理システムの構築と回収リンの循環利用技術の開発

—環境と調和した持続可能な農業・水産業の実現に資する研究—

環境・機能材料科 高松宏行、阿部久雄

本研究は、長崎県諫早市の中央干拓地から排出される農業排水よりリンを回収する技術の開発を目的とした。リン吸脱着システム実証機を構築し農業排水を処理したところ 80% 以上のリンを除去することができた。回収されたリンの成分は副産リン酸肥料の基準を満たしていた。

○平成 24～26 年度（報告）

●海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発

—海水の浄化効率向上のための技術開発海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発—

（その 1）光触媒を用いた水槽モジュールの開発

環境・機能材料科 阿部久雄

活魚の遠隔輸送に用いる海水浄化装置の能力向上を目的として、光触媒を固定化したガラス管を組み込んだ光触媒モジュールを開発し、そのメチレンブルー分解、大腸菌、黄色ブドウ球菌及び腸炎ビブリオ菌に対する抑制効果を検証した。海水中では淡水の場合と比べ、メチレンブルー分解能力は低下したが、病原性細菌は 1～3 日中にほぼ抑制されることが分かった。

## 経常研究

○平成 23～24 年度（報告）

●無機廃棄物を活用した機能性材料の製品開発

環境・機能材料科 永石雅基、山口典男

フライアッシュなどの無機廃棄物を有効利用するために、ジオポリマー技術による多孔体の作製および水熱処理による多孔体表面のゼオライト化について検討した結果、気孔特性の異なる多孔質材料の作製が可能となり、また、水熱処理によりフォージャサイトの生成が確認され、水処理材への応用が期待される結果が得られた。

○平成 23～25 年度（短報）

●土鍋用新素材の開発

陶磁器科 梶原秀志、秋月俊彦、河野将明、山口英次 環境・機能材料科 山口典男

土鍋の主原料である高価なベタライトの代替品として、低コストの原料を製造できる条件について検討した。その結果、天然原料を使用し、1300℃の低温で焼成することにより、低膨張性のコーディライトを合成することができた。

# 研究の概要

## 経常研究

○平成 24～25 年度（短報）

●高耐候性・高輝度蓄光製品の製造技術に関する研究

—高輝度蓄光製品の耐久性評価—

陶磁器科 吉田英樹

高輝度蓄光製品「エコほたる」の夜間津波避難対策用としての製品化を目的として、エコほたるの耐塩害性および耐候性の評価を行った。その結果、高い耐塩害性と最低でも 10 年間に相当する耐候性を有することが確認できた。

○平成 24～26 年度（短報）

●低炭素社会対応型陶磁器素材の開発

—湯飲みのカーボンフットプリントの算定—

陶磁器科 河野将明

天草低火度陶石を使用した低温焼成磁器について、湯飲みをモデルケースに、原料調達、生産、流通、使用維持、廃棄・リサイクルの 5 段階のライフサイクルにおける二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 排出量をカーボンフットプリントプログラムで公表されている食器の商品種別算定基準に基づき行った。

その結果、湯飲みの使用想定回数を 1000 回としたとき、もっとも CO<sub>2</sub> 排出量が多い段階は、使用維持段階で全体の約 80% を占めることがわかった。

○平成 24～26 年度（資料）

●中国・アジア市場に向けた新世代家庭用食器の開発

—上海におけるアンケート内容の選定を目的とした店舗における情報収集—

戦略・デザイン科 依田慎二、久田松学

本研究における陶磁器製品の開発にあたり、中華人民共和国の上海市において、アンケート調査を実施するための情報収集を行なった。店舗訪問による情報収集によって、陶磁器製品や食生活に関係する製品の現地の実態を把握し、質問項目の選別に必要な情報と内容の整合性を図ることができた。

## 受託研究

○平成 24 年度（報告）

●低温固化陶土の性能向上に関する研究（環境配慮型配合陶土の開発）

環境・機能材料科 阿部久雄、木須一正、増元秀子

ポリ乳酸（オリゴマー）を窯業原料に配合し、人形製作などに用いる低温度で固化する陶土を開発した。ポリ乳酸を 10～15wt% 配合し 200°C で固めた素地の曲げ強さは 12～16MPa と一般陶土素焼品の約 2 倍になる他、白色度が天草陶土よりも約 5% 高くなるなどの効果を確認した。

## —戦略プロジェクト研究—

# 新規リン吸着材による排水高度処理システムの構築と 回収リンの循環利用技術の開発

## —環境と調和した持続可能な農業・水産業の実現に資する研究—

環境・機能材料科 高松宏行、阿部久雄

### 要 約

長崎県諫早市の中央干拓地から排出される農業排水中のリンを回収する技術の開発を目的として、1日に500Lの排水を処理することを目標とした小型リン吸脱着システムを開発し、中央干拓地でフィールド試験を実施した。構築したシステムを稼働させ、農業排水からのリンの吸着を行なう「リン吸着工程」を排水処理流速の条件を変化させて実施したところ、いずれの流速においても80%以上のリンが除去されることがわかった。また、リンが吸着飽和になった際に、様々な濃度のアルカリ水溶液（脱着液）を通水して吸着されたリンを脱着する「リン脱着工程」を実施したところ、80%以上のリンが脱着された。さらに脱着液に消石灰を添加することでリン酸カルシウムとして回収リンが得られ、成分分析の結果、肥料取締法で規定される副産リン酸肥料の要件を満たすことが確認された。

キーワード：リン除去、吸着、諫早干拓地、リン回収

## 1. はじめに

近年、長崎県の諫早中央干拓地において大規模な営農が開始されている。干拓地より排出される農業排水は遊水池（図1）に集積され、やがて、いさはや新池に放流されるが、これら農業排水には栄養塩であるリンと窒素が多く含まれる。よって、いさはや新池への環境負荷を低減するためには、放流前に農業排水から栄養塩を除去することが必要である。

一方、リンは化学肥料や工業用原料に利用される資源として重要であるが、近年、採掘量の減少により、価格が高騰するなどリン資源の安定供給が世界的に危惧されている。そのような背景から、窯業技術センターでは、各種排水中からリンを吸着・回収するためのリン吸着材<sup>1)~3)</sup>を開発してきた。開発材は、その表面にオルトリン酸イオンを吸着し、吸着飽和となった際にはアルカリ水溶液で吸着されたリンを脱着することで、繰り返し吸着材を利用できるだけでなく、吸着したリンを資源として回収することができるものである。

以上の社会的、技術的背景から、本研究では、中

央干拓地から遊水池に集積され、いさはや新池に排出される農業排水を対象とし、これまでに開発したリン吸着材を適用したリン吸脱着システムを構築して、農業排水中のリンの除去およびリン資源の回収試験を実施した。

## 2. 実験方法

### 2.1 リン吸着材の作製

リン吸脱着システムに充填するのに必要なリン吸着材としてコバルト系およびジルコニウム系の2種類の吸着材<sup>1)~3)</sup>をそれぞれ約20kgずつ作製した（図2）。

### 2.2 リン吸脱着システムの設計

1日に500Lの排水を処理可能なリン吸脱着システムの作動概念図を図3に示す。図3は、システムの機能毎に7つのブロックに分けたものである。各ブロックの詳細を以下に示す。

#### 2.2.1 原水供給ブロック

原水供給ブロックは、農業排水の取水および浮遊物質の除去を行い、吸着試験に用いる原水を貯留す



図1 研究実施場所



図2 リン吸着材

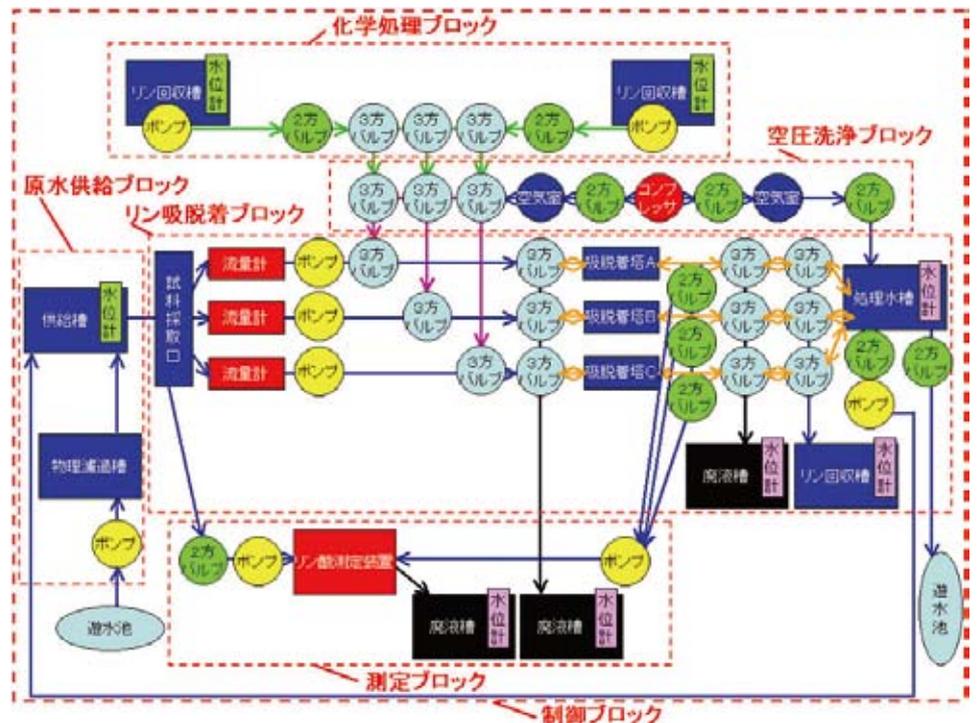


図3 リン吸脱着システムの作動概念図

る機能が必要であり、原水取水管、原水排水管、取水ポンプ、物理濾過槽、供給槽、水位計で構成される。

### 2.2.2 リン吸脱着ブロック

リン吸脱着ブロックは、吸着材を充填した吸脱着塔においてリン吸着工程とリン脱着工程を行なうブロックである。リン吸着工程は、吸脱着塔に原水を導き、農業排水からのリン吸着処理を行い、その処理水を貯留したり、環境に戻したりする機能が必要である。またリン脱着工程は、リンの吸着が飽和した際に吸脱着塔に脱着液(アルカリ水溶液)を導き、吸着材表面のリンを脱着・回収し、貯留する機能が

必要である。これらを実現するために、リン吸脱着ブロックは、流量計、送水ポンプ、バルブ(2方弁、3方弁)、吸脱着塔、水位計、リン回収槽、処理水槽、廃液槽で構成される。

### 2.2.3 化学処理ブロック

化学処理ブロックは、リンの吸着が飽和した際に吸脱着塔に導く脱着液やリン脱着工程後の中和工程において吸脱着塔に導く中和液(酸性水溶液)を貯留したり、送液したりする機能が必要であり、中和液槽、脱着液槽、送液ポンプ、水位計、バルブで構成される。

### 2.2.4 空圧洗浄ブロック

空圧洗浄ブロックは、流路内に残存した脱着液や中和液、廃液等を空圧で押し出す機能が必要であり、コンプレッサ、バルブ、空気室より構成される。

### 2.2.5 逆圧洗浄ブロック

逆圧洗浄ブロックは、処理水槽に貯留した処理水をリン吸着工程と逆向きに圧力をかけて流すことにより、吸脱着塔内に充填した吸着材の閉塞を解消する機能が必要であり、コンプレッサ（空圧洗浄ブロックと共用）、バルブ、空気室で構成される。

### 2.2.6 測定ブロック

測定ブロックは、リン吸着工程において、原水と各吸脱着塔で処理された処理水のリン濃度を定期的に自動測定する機能が必要であり、リン濃度測定装置、バルブ、送水ポンプ、廃液槽、水位計で構成される。

### 2.2.7 制御ブロック

制御ブロックは、上記6つのブロックを全自動で制御するブロックであり、リン濃度変化に応じてリン吸脱着工程、中和工程、各洗浄工程を統括する機能が必要である。制御ブロックは、シーケンサおよび制御盤で構成される。

## 2.3 リン吸脱着システムの製作と設置

仕様を基に、県内企業にシステム製作を委託し、

諫早中央干拓の遊水池畔に設置した4坪のプレハブ内に設置した。

## 2.4 リン吸脱着試験

リン吸脱着システムへの原水の通水条件として、空間速度1.25、2.5、5の3通りに条件を変化させてリン吸着試験を実施した。

またリン脱着試験では、0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液を吸着材の体積の3および6倍量接触させて実施した。なお接触時間は1hとした。

## 2.5 リンの資源化

脱着液からリン酸カルシウム混合物として回収リンを得るプロセスについて検討した。

リン回収プロセスのフローを図4に示す。回収液のリン濃度を測定し、ヒドロキシアパタイトの生成に必要な消石灰を添加した。消石灰の添加量は次式により計算した。

$$(\text{消石灰量}) = \frac{(\text{リン濃度}) \times (\text{脱着液量}) \times 74 \times 10}{31 \times 6}$$

攪拌によって生成した沈殿を集めて水洗・脱水した。乾燥後の沈殿物について蛍光X線による成分分析を実施した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 リン吸脱着システム

製作したリン吸脱着システム（実証機）を図5に示す。実証機は取水ポンプ、物理濾過槽、リン吸着塔、リン回収槽等から構成され、平均リン濃度0.3mg/Lの原水を最大で日量0.5m<sup>3</sup>処理するよう構築した。実証機を稼働させて以下の機能を確認した。

リン吸着工程では、原水ポンプにより農業排水が集積する遊水池から原水を取水し、物理濾過槽やフィルターで浮遊物質（以下「SS」）を取り除いた後に、吸着材を充填した吸着塔に通水することができた。吸着塔入口および出口のリン濃度を自動リン酸測定装置により15分間隔で監視し、吸着塔入口濃度と出口濃度の差を入口濃度で割った値（%）をリン除去率とし、リン除去率が80%を下回ると吸着塔への原水の供給を停止することができた。

リン脱着工程では、吸着塔に蓄積したオルトリン酸を吸着塔に0.1N水酸化ナトリウム水溶液（以下

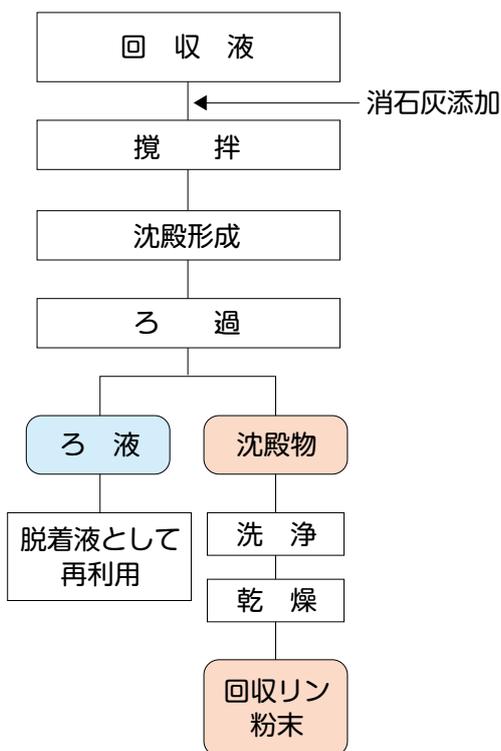


図4 リン回収プロセスのフロー



図5 リン吸脱着システム

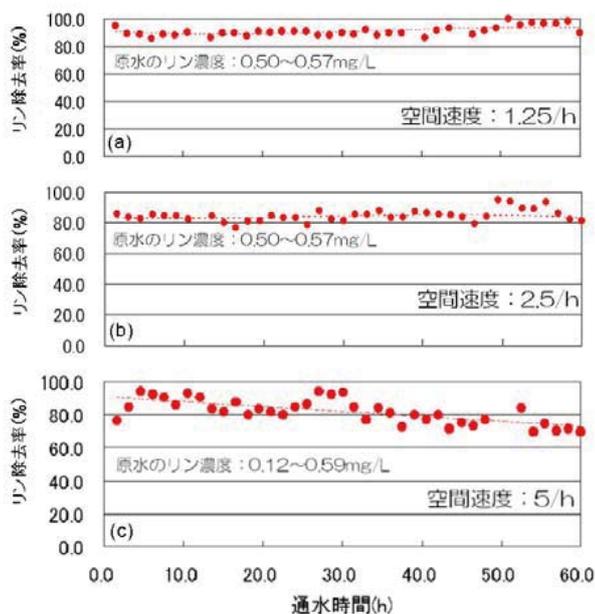


図6 コバルト系吸着材を吸脱着塔に充填したときのリン吸着試験結果

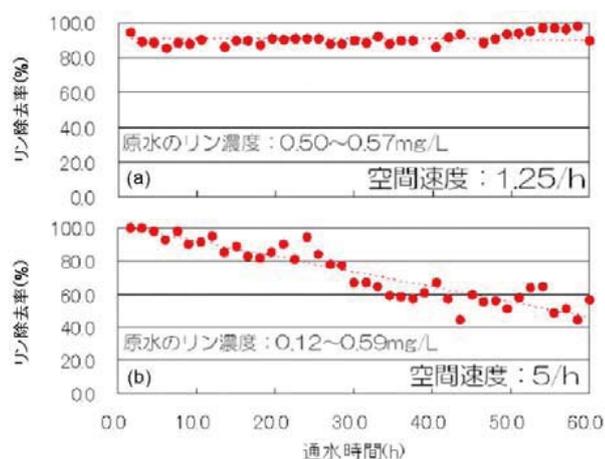


図7 ジルコニウム系吸着材を吸脱着塔に充填したときのリン吸着試験結果



図8 回収液から得られた白色沈殿

「脱着液」を通水することで脱着できた。

リン中和工程では、脱着液によりアルカリ性になった吸着塔を中和するために0.1N塩酸（以下「中和液」）を通水することができた。なお本システムでは、脱着液および中和液の使用量を最小限にするため、空圧による押し出し機能を付加しており、これも正常に機能することを確認した。

制御においては、流量、水位、リン濃度等の信号をシーケンサに集積し、集積されたデータを基に、吸着材の寿命の判断や流路を切り替えるための電磁弁の制御を自動で行なえることを確認した。さらに、通信機能によりシステム状態の遠隔監視およびシステムの遠隔操作を可能とし、システムに異常が発生した場合には警報が電子メールにより配信されることを確認した。

### 3.2 リン吸脱着試験

コバルト系吸着材を吸脱着塔に充填したときのリン吸着試験結果を図6に示す。実証機を原水の供給速度を変えて自動運転したときのリン除去率は、処理水量0.25m<sup>3</sup>/日のとき約90%（空間速度1.25h<sup>-1</sup>に対応／図6(a)）、処理水量0.5m<sup>3</sup>/日のとき約80%（空間速度2.5h<sup>-1</sup>に対応／図6(b)）、1m<sup>3</sup>/日のとき約80%（空間速度5h<sup>-1</sup>に対応／図6(c)）であった。

次にジルコニウム系吸着材を吸脱着塔に充填したときのリン吸着試験結果を図7に示す。実証機を原水の供給速度を変えて自動運転したときのリン除去率は、処理水量0.25m<sup>3</sup>/日のとき約90%（空間速度1.25h<sup>-1</sup>に対応／図7(a)）、1m<sup>3</sup>/日のときは適水開始30時間後に80%を下回った（空間速度5h<sup>-1</sup>に対応／図7(b)）。

これより、ジルコニウム系吸着材よりコバルト系吸着材を充填した方が高いリン除去率となり、空間速度5h<sup>-1</sup>においてもリン除去率80%以上が達成されたことから、本実証機は、最大で日量1m<sup>3</sup>の処理能力を有することを確認した。

### 3.3 回収リン（リン酸カルシウム）の性状

回収液に消石灰を添加して得られた沈殿は白色で微細な粉末（図8）であった。蛍光X線分析による成分分析の一例を表1に示す。

本プロセスにより、中央干拓地の農業排水から回収されるリン酸カルシウムは、副産リン酸肥料の基

表1 回収リン（リン酸カルシウム）の成分分析結果

	リン (mass%)	カルシウム (mass%)	炭素 (mass%)	ケイ素 (mass%)	ナトリウム (mass%)	マグネシウム (mass%)	可溶性リン酸 (%)	ヒ素 (ppm)	カドミウム (ppm)
リン酸 カルシウム	22.2	70.9	5.0	1.2	0.4	0.3	28.8	検出 されず	検出 されず
副産リン酸 肥料の 基準値	—	—	—	—	—	—	15以上	40以下*	1.5以下*

\*可溶性リン酸1%につき

準<sup>4)</sup>を満たすものであり、肥料としての利用が期待できる（ただし農林水産大臣への登録が必要）。

締法で規定される副産リン酸肥料の要件を満たすことが確認された。

#### 4. まとめ

いさはや新池への環境負荷を低減させる技術開発として、リン吸脱着システムの実証機を中央干拓地遊水池畔に設置し、リンの吸脱着試験およびリンの資源化について検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) 空間速度 $5\text{h}^{-1}$ においてリン除去率80%以上を達成した。
- (2) 最大で日量 $1\text{m}^3$ 処理可能な実証機が構築でき、正常に機能することが確認された。
- (3) リン除去率が80%を下回った際に脱着液を通水することで80%以上のリンを脱着することができた。
- (4) 脱着液に消石灰を添加することでリン酸カルシウム混合物としてリンを回収することができた。
- (5) 回収リンの成分分析を実施したところ、肥料取

#### 付記

本研究は、科学技術振興局（現・産業労働部産業技術課）、長崎県農林技術開発センター、長崎県環境保健研究センター、長崎県総合水産試験場と共同で実施している戦略プロジェクト研究「環境と調和した持続可能な農業・水産業の実現に資する研究」のうち、窯業技術センター担当の研究課題について実施したものである。

#### 参考文献

- 1) 高松宏行、阿部久雄、平成17年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 46-49 (2005).
- 2) 高松宏行、阿部久雄、平成18年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp. 6-11 (2006).
- 3) 高松宏行、阿部久雄、リン吸着材、特開2008-023401.
- 4) 農林水産省告示第589号.

## －戦略プロジェクト研究－

# 海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発

## －海水の浄化効率向上のための技術開発－

(その1：光触媒を用いた水槽モジュールの開発)

環境・機能材料科  
(連携機関)

長崎県総合水産試験場

工業技術センター

阿部 久雄・永石 雅基

養殖技術科 山本 純弘

加工科 岡本 昭

食品・環境科 大脇 博樹

### 要 約

活魚の遠隔輸送に用いる海水浄化装置の能力を向上させることを目的として、光触媒を固定化したガラス管を組み込んだ光触媒モジュールを開発した。市販の光触媒粉末を転写法によりガラス表面に焼き付け、紫外線(365nm)を照射しつつチレンブルー水溶液の分解速度 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ) を調べると、淡水中で1.2、海水中では0.8であった。ガラス板に固定化した光触媒の抗菌力をフィルム密着法で評価すると、抗菌力(対数増減値差：2以上で陽性)は大腸菌で2.2、黄色ブドウ球菌で2.4、腸炎ビブリオ菌で2.2といずれも陽性であった。また、光触媒をガラス管に焼き付けて、そのメチレンブルー分解速度を測定すると0.6 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ) であった。この光触媒固定ガラス管を海水循環用のモジュールに充填し、病原性微生物を接種した循環水(初期濃度約 $1.5 \sim 2.0 \times 10^4 \text{cfu}/\text{ml}$ )における抗菌力を調べたところ、大腸菌は1日後に菌数が0に、黄色ブドウ球菌及び腸炎ビブリオ菌は3日後までに1/10000まで抑制されることがわかった。

キーワード：活魚、輸出、海水浄化、ゼオライト、光触媒

## 1. はじめに

魚介類の国内消費量が減少し市場が縮小する一方、輸出は増加傾向にある。水産県である本県では高品質な水産物を、経済成長の著しい東アジアに対して輸出することが期待されている。県産鮮魚の中国市場への輸出は20年前から行われているが、航空便によるため輸出量に限界がある。より多くの水産物を輸出するためには海上輸送が求められ、そのための鮮度保持技術の開発が必要とされている。本県では国内消費地への活魚輸送は既に実績があり、また、総合水産試験場と工業技術センターが活イカを国内消費地へ高密度輸送する技術も開発している<sup>1)</sup>。一方、中国市場への輸送には活魚を3～7日間生存させる必要があることから、輸送期間延長への対応が必要となる。そこで本研究では、現行の海水浄化

装置の能力をさらに高めるために、水中の有機物や病原性微生物等を抑制する、光触媒技術の開発を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 光触媒のガラス上への被覆

光触媒(酸化チタン)は光により励起され、有機化合物に対して強い酸化力を示すことから、抗菌、防カビ、シックハウス対策、外壁の防汚など幅広く応用されている<sup>2)</sup>。本研究では、A社製(以下光触媒A)及びB社製(以下光触媒B)の酸化チタン光触媒粉末を用いた。これらの光触媒粉末を、低融点のガラス粉末に対して30、50mass%、メトローズを0.5mass%を加えて調製した懸濁液を、90mmL×60mmW×3mmTのガラス板上に塗布し、105℃で乾燥した後、600～700℃で1h熱処理

を施し、ガラス板に光触媒被膜を形成した。また、上記の光触媒粉末とガラス粉末を上記と同比率で配合し、これに転写用のバインダを配合し、光触媒転写紙を作製した。転写紙をガラス板上に貼付し600~700℃で1h熱処理し、ガラス板上に光触媒被膜を形成した。

## 2.2 光触媒被膜による有機化合物の分解評価

光触媒被膜を形成したガラスをポリスチレン製角形容器の底に沈め、これに10mg/Lのメチレンブルー（以下MB）水溶液80mLを注いだ。これを図1に示す紫外線照射装置に設置し、365nm-10Wのブラックライトにより紫外線を照射するとともに、60rpmで往復運動を加えて震盪し、光触媒被膜とMB水溶液を接触させた。紫外線照射開始から所定時間毎にMB水溶液を採取し、吸光光度法により濃度変化を調べ、光触媒被膜によるMB分解活性を評価した。

## 2.3 光触媒による病原性細菌抑制効果の評価

### (1) フィルム密着法による評価

光触媒被膜による病原性細菌の抑制効果を調べるために、50mm×50mm×3mm<sup>T</sup>のガラス板に光触媒A及び光触媒Bの光触媒被膜を形成し試料と



図1 メチレンブルー分解活性評価装置

した。この試料の大腸菌、黄色ブドウ球菌及び腸炎ビブリオ菌に対する抗菌力をフィルム密着法 (JIS R 1702)<sup>3)</sup>に準じて評価した。

### (2) 流通法による評価

光触媒ガラス被膜による実用的な細菌抑制効果を評価するために、流通式の評価装置による評価を行った。装置の構成を図2に示す。紫外線ランプを内蔵する流通試験モジュールに光触媒被覆ガラス管を充填し、病原性細菌を $1.5\sim 2.1\times 10^4$ cfu/mLの濃度に接種した試験水（海水または淡水）の水槽に接続し、試験水を20℃、800mL/minで循環し光触媒被膜と接触させた。試験水中の病原性細菌数を所定時間毎に計測し、流通試験モジュールの抗菌力を評価した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 光触媒被膜によるMBの分解と活性評価

図3にガラス板の光触媒被膜による吸光度変化の例を示す。紫外線照射なしの場合にも吸光度は少し

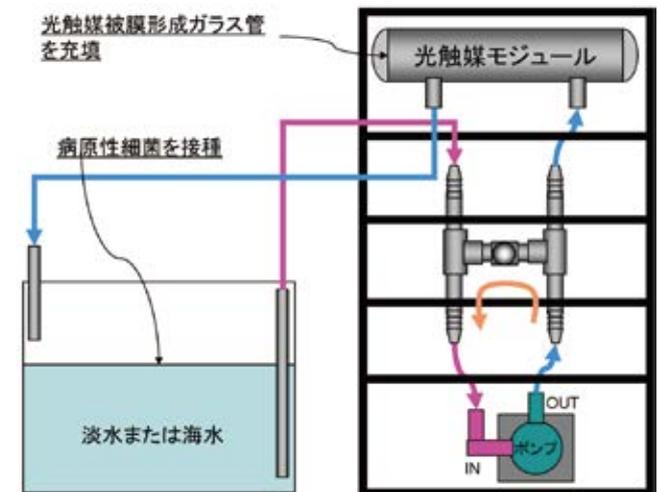


図2 流通法による病原性細菌の抑制評価装置

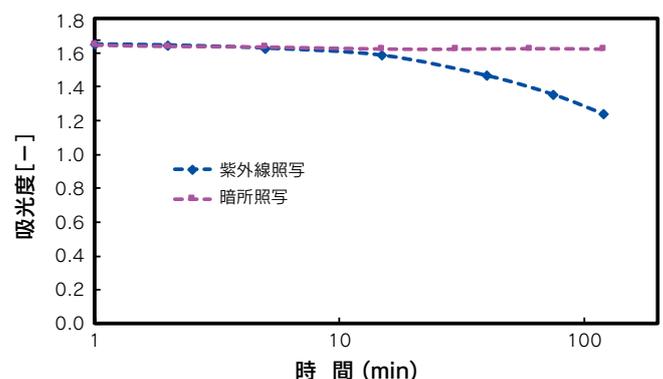


図3 光触媒によるメチレンブルー分解

ずつ減少し、MB濃度の減少が見られるが、これは光触媒被膜へのMBの吸着による。紫外線を照射するといずれも吸光度の減少が著しく、光触媒によるMB分解が起こることが分かる。吸光度の変化から次式により光触媒被膜のMB分解活性を算出した。

$$\text{MB分解活性} = \frac{(\text{MB 初期濃度} - \text{MB 濃度}) \times (\text{MB 水溶液量})}{(\text{光触媒被膜の面積}) \times (\text{紫外線照射時間})}$$

ガラス板に光触媒を塗布して被膜形成を行った試料の、淡水及び海水中でのMB分解活性を表1に示す。600℃で被膜形成した同一試料を、淡水中及び海水中でMBと接触させると、淡水中での活性がより高くなった。光触媒被覆試料をMB水溶液中に置くと、光触媒被膜は水中のMBをすぐに吸着し青色を呈する。光触媒被膜上へのMB吸着を、淡水と海水で比較すると、淡水中のMB吸着が、海水の中のMB吸着よりも著しく、光触媒被膜に吸着したMBが紫外線の照射により分解すると考えると、淡水中のMB分解活性がより高かった結果を説明できる。海水中では高濃度の溶解性塩類が、光触媒被膜上へ

のMBの吸着を阻害することが考えられる。ブラックライトを2灯にすると、MB分解活性も高くなったが、消費電力に見合ったMB分解活性には及ばないことが分かった。なお、ガラス板へ700℃で光触媒被覆を行うとガラスの変形を起こすため、670℃付近が製作上の最高温度となる。

次に光触媒Bに加え光触媒Aを、上記と同様にガラス板へ塗布して光触媒被膜を作製し、MB分解活性を測定した結果を表2に示す。光触媒Aを10mass%配合し650℃で被覆処理した試料は、MB分解活性0.51を示したが、光触媒の配合量を30mass%に増やすとMB分解活性が低下し、熱処理温度を675℃に上げると失活した。一方、光触媒Bは熱処理温度を625℃にすると活性は高くなったが被膜が脆弱で剥がれやすかった。配合量を50mass%に増やし熱処理温度を650℃及び675℃に上げると、被膜が強固になり、活性も1.28、1.19と安定化した。

光触媒被膜を再現性良く製作するために、転写法により被膜形成を行ったときの結果を表3に示す。光触媒を30mass%配合し転写法でガラス板に形成

表1 塗布によって作製した光触媒被膜のMB分解活性(その1)

光触媒 [配合%]	製膜方法	形態	熱処理(℃)	1灯/2灯	活性値 [μg/cm <sup>2</sup> ·h]	海水/淡水
B(30)	塗布	板	600	1	1.2	淡水
B(30)	塗布	板	600	1	0.84	海水
B(30)	塗布	板	670	1	0.83	海水
B(30)	塗布	板	700	2	1.3	海水

表2 塗布によって作製した光触媒被膜のMB分解活性(その2)

光触媒 [配合%]	製膜方法	形態	熱処理(℃)	1灯/2灯	活性値 [μg/cm <sup>2</sup> ·h]	海水/淡水
A(10)	塗布	板	650	1	0.51	海水
A(30)	塗布	板	650	1	0.31	海水
A(30)	塗布	板	675	1	0	海水
B(30)	塗布	板	625	1	1.39	海水
B(50)	塗布	板	650	1	1.28	海水
B(50)	塗布	板	675	1	1.19	海水

した光触媒Bの活性は0.75であったが、これは塗布による試料の約1/2に相当する。光触媒Bの配合量を50mass%とし熱処理温度を675℃まで高くするとMB分解活性は0.68で安定化した。また、直径10mmのガラス管に転写法により形成した光触媒被膜のMB分解活性は0.53と更に低下したが、これは管状試料では紫外線の回り込みが起こり難いことによるものと考えられる。この試料のMB分解活性は淡水においても同様の結果となった。

以上のように、転写法によって作製した光触媒被膜は塗布による被膜と比べて活性が若干低下したが、膜状態が均質なことから、以後の評価試験においては転写法による試料(板状及び管状)を用いた。

### 3.2 光触媒被膜による病原性細菌の抑制

#### (1) フィルム密着法による細菌抑制評価

ガラス板に転写法で形成した光触媒被膜の病原性細菌に対する抑制効果をフィルム密着法により評価した。その結果を表4に示す。光触媒Aによる抗菌活性値は供試病原性細菌のいずれに対しても対数増減値差が2未満であり、抗菌活性は陰性となった。一方、光触媒Bによる抗菌活性値はいずれも2以上となり、抗菌活性は陽性であった。この結果はMB分解活性の結果ともよく対応している。

#### (2) 流通装置における病原性細菌の抑制

光触媒被膜を形成したガラス管を充填した光触媒モジュールに、病原性細菌を接種した淡水(大腸菌、黄色ブドウ球菌)、海水(腸炎ビブリオ菌)を循環したときの、循環水中の菌数の変化を表5に示

表3 転写法によって作製した光触媒被膜のMB分解活性

光触媒 [配合%]	製膜方法	形態	熱処理(℃)	1灯/2灯	活性値 [μg/cm <sup>2</sup> ·h]	海水/淡水
B(30)	転写	板	625	1	0.75	海水
B(50)	転写	板	650	1	0.68	海水
B(50)	転写	板	675	1	0.67	海水
B(50)	転写	(管)	650	1	0.53	海水
B(50)	転写	(管)	650	1	0.55	淡水

表4 光触媒被膜による病原性細菌の抑制(フィルム密着法)

試料	処理	試験菌液の生菌数(菌数:cfu/mL)		
		大腸菌	黄色ブドウ球菌	腸炎ビブリオ菌
光触媒A	菌接種直後	1.2×10 <sup>5</sup>	1.0×10 <sup>5</sup>	1.6×10 <sup>5</sup>
	ブランク <sup>注1</sup>	8.5×10 <sup>4</sup>	2.1×10 <sup>4</sup>	1.9×10 <sup>5</sup>
	光触媒被膜	2.5×10 <sup>3</sup>	1.5×10 <sup>3</sup>	6.2×10 <sup>3</sup>
	抗菌活性値 <sup>注2</sup>	0.9	0.2	0.6
光触媒B	菌接種直後	1.2×10 <sup>5</sup>	1.0×10 <sup>5</sup>	1.6×10 <sup>5</sup>
	ブランク <sup>注1</sup>	3.6×10 <sup>4</sup>	2.1×10 <sup>4</sup>	1.9×10 <sup>5</sup>
	光触媒被膜	2.0×10 <sup>2</sup>	7.3×10 <sup>1</sup>	2.0×10 <sup>2</sup>
	抗菌活性値 <sup>注2</sup>	2.2	2.4	2.2

注1: ブランクは光触媒被膜なし 注2: 抗菌活性値は対数増減値差(暗所補正後)

表5 光触媒モジュールにおける病原性細菌数の変化

(菌数:cfu/ml)

菌種	試料名	0日後	1日後	3日後	5日後
大腸菌	対照 <sup>注3</sup>	$1.5 \times 10^4$	$1.0 \times 10^1$	$3.4 \times 10^1$	$1.2 \times 10^2$
	光触媒A	$1.4 \times 10^4$	$1.0 \times 10^1$	$1.0 \times 10^0$	$3.0 \times 10^0$
	光触媒B	$1.5 \times 10^4$	$1.4 \times 10^1$	0	0
黄色ブドウ球菌	対照 <sup>注3</sup>	$1.7 \times 10^4$	$1.6 \times 10^2$	$1.0 \times 10^1$	$5.0 \times 10^2$
	光触媒A	$1.7 \times 10^4$	$1.0 \times 10^2$	$5.0 \times 10^0$	$1.0 \times 10^1$
	光触媒B	$1.8 \times 10^4$	$7.9 \times 10^1$	$1.4 \times 10^0$	$1.0 \times 10^1$
腸炎ビブリオ菌	対照 <sup>注3</sup>	$2.0 \times 10^4$	$8.9 \times 10^1$	$2.0 \times 10^4$	$3.5 \times 10^2$
	光触媒A	$1.9 \times 10^4$	$5.6 \times 10^1$	$7.0 \times 10^0$	$1.0 \times 10^1$
	光触媒B	$2.1 \times 10^4$	$1.5 \times 10^2$	$3.0 \times 10^0$	$1.5 \times 10^1$

注3:対照は光触媒被覆ガラス管を充填しないモジュールでの実験

す。3種の病原性細菌はいずれも時間の経過とともに菌数が大幅に減少した。この実験では対照においても紫外線照射を行っており、そのために対照においても菌数の減少が起こっている。ただし、光触媒Bを被膜したガラス管を充填した場合は、どの菌種に対しても、対照より菌数が少なく推移しており、これが光触媒による抑制効果と考えられる。光触媒Aを被覆したガラス管充填の場合も、対照よりも菌数は低い、その差は光触媒Bと比べると小さく、細菌の抑制効果は比較的に小さいと言える。この結果もフィルム密着法の結果と対応したものとと言える。

#### 4. まとめ

本研究で得られた結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) 光触媒粉体にガラスフリットを配合し、これを転写法によりガラス板に焼き付け、光触媒被覆試料を作製した。
- (2) 紫外線(365nm)を照射しつつメチレンブルー水溶液の分解速度( $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ )を調べると、淡水では1.2であったが、海水中では0.8と低下した。
- (3) ガラス板上に固定化した光触媒の抗菌力をフィルム密着法(対数増減値差:2以上で陽性)で評価したところ、大腸菌で2.2、黄色ブドウ球菌で2.4、腸炎ビブリオ菌で2.2と、いずれも抑制可能なことが分かった。

- (4) 光触媒層を転写法でガラス管に焼き付けた試料(光触媒ガラス管)の、メチレンブルー分解速度は $0.6 (\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ と、ガラス板の場合よりわずかに低下した。
- (5) 光触媒被覆ガラス管を水循環用のモジュールに充填し、初期濃度約 $1.5 \sim 2.0 \times 10^4$ (cfu/ml)で病原性微生物を接種し、流通法によりその抑制効果を調べると、大腸菌は1日後に菌数が0に、黄色ブドウ球菌及び腸炎ビブリオ菌は3日後までに1/10000まで抑制されることが分かった。光触媒ユニットは今後、活魚輸送装置に装着し実用性を評価する。

付記:本研究は長崎県産業労働部戦略プロジェクト研究「海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発」(平成24~26年度)の中で行われたことを付記する。

#### 参考文献

- 1) 大脇博樹、山本純弘、岡本昭、黒川由美、海水魚の閉鎖循環型大規模陸上飼育システムの構築、長崎県工業技術センター研究報告、2010、40、p. 52-55
- 2) 藤島昭、光触媒開発の最前線、工業材料、2000、48(6)、p. 17-21、2000
- 3) JIS R 1702:2012. ファインセラミックス—光触媒抗菌加工製品の抗菌性試験方法・抗菌効果

— 経常研究 —

# 無機廃棄物を活用した機能性材料の製品開発

環境・機能材料科 永石雅基、山口典男

## 要 約

県内で排出されるフライアッシュなどの無機廃棄物の活用促進を目的とし、ジオポリマー技術による多孔体の作製および水熱処理による多孔体表面のゼオライト化について検討した。多孔質の作製においては、発泡剤による気孔の導入や骨材を用いることによるミリメートルオーダーの気孔の形成などについて検討し、その結果、気孔率、気孔径、密度の異なる多孔質材料の作製が可能となった。また、発泡多孔体を100℃で水熱処理することにより、フォージャサイトを合成することができたが、水熱処理に用いる水酸化ナトリウムが5N以上の高濃度の場合には、水熱処理後に多孔体が崩壊することが明らかとなった。

キーワード：フライアッシュ、ジオポリマー、多孔体、水熱合成、ゼオライト、アンモニア吸着

## 1. はじめに

長崎県内の廃棄物処理事業所における一般廃棄物を処理した焼却灰は、減容化のため熔融処理により熔融スラグとして年間約12,000トンが排出されている。これら熔融スラグのうち、アスファルト骨材や路盤材等として利用されているのは65%であり、35%(4,300トン/年)の熔融スラグは利活用されず、年々貯留量が増加している。さらに、各事業所から排出される熔融スラグの化学組成や物性等が異なるため、同じ条件による加工や利用も難しい状況である。一方、石炭火力発電所から排出されるフライアッシュはセメント混和材に使用されているが13%(約10万トン/年)が未利用となっている。

このような状況から、環境への負荷が少ない低温、省エネ、低コストのプロセスを用い、これら無機系廃棄物を有効活用できる技術開発が、県内の廃棄物処理事業所や電力事業所から求められている。

当センターは、無機粉末に硬化液(水ガラスと苛性ソーダの混合水溶液)を加えることで、ブロック状の硬化体を作製する「ジオポリマー技術」を保有している。また、当センターでは高温・高圧の水蒸気等が存在する条件のもとで、無機イオンを反応させて鉱物を合成する「水熱処理技術」も有しており、これら技術を用いた熔融スラグやフライアッシュな

どの無機系廃棄物を有効利用する研究を行なっている<sup>1)</sup>。

本研究では、無機廃棄物の利用促進を目的に、無機廃棄物をジオポリマー技術で多孔質状に固化した成形体を作製し、その成形体を水熱処理することで、ゼオライト化について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 ジオポリマー多孔体の作製

火力発電所から排出されるフライアッシュを原料に、ジオポリマー技術を活用した多孔質材料の作製を行なった。作製方法として、①発泡剤の利用、②プレス成型、③粗大骨材の利用の3種類について検討した。

#### 2.1.1 使用原料

ジオポリマーの活性フィラーとして、県内で排出されるフライアッシュ2種類を用いた。化学組成は、蛍光X線分析を用い検量線法により行なった。また、結晶相の分析は、粉末X線回折装置を用いて行なった。発泡剤には、半導体産業等で排出されるシリコン粉末を用いた<sup>2)</sup>。粗大骨材には、蠟石を約5～6mmに粉碎・分級したものをを用いた。

### 2.1.2 発泡剤による多孔質素材の作製

フライアッシュ2種の硬化特性を確認するために、ビカー針侵入試験により評価した。各フライアッシュ粉末に、ジオポリマー専用硬化液（以下、硬化液）を硬化液／粉末比（以下、L／P）0.5（重量比）となるように混合・攪拌した後、直径20mm、深さ25mmの円筒形ポリ容器に混練物を入れ、30℃、50℃、70℃の各温度で所定時間養生した。なお、各温度での養生は恒温恒湿器により、相対湿度は80%として行なった。

また、発泡剤であるシリコンと硬化液の反応特性を把握するために、図1のような装置で、硬化液温度が40℃から80℃での水素（発泡ガス）の発生速度を測定した。このとき、シリコン／硬化液比は、重量比で0.01とした。

フライアッシュの硬化特性（3.2参照）より、フライアッシュ FA-2を用い、重量比でフライアッシュ粉末100に対し、シリコン粉末0.5を加えよく混合した粉末に、L／P比が0.5となるように硬化液を加え、混練機で混合した。混練したペーストを図2に示す鑄鉄製レンコン穴状ハニカム型枠または、ポリプロピレン製の製氷器（球状等）に鑄込み、80℃、相対湿度80%で12h養生し、2種類の発泡多孔体を作製した。

### 2.1.3 プレス成型による多孔質素材の作製

フライアッシュ FA-1に、硬化液をL／P比が0.25となるように加え、均質になるように混合した。混合した粉末は、多少湿った状態となっており、それを直径32mmの円筒状金型に充填し、2トンおよび、4トンで加圧成型した。それぞれの加圧力は、それぞれ約24MPa、49MPaである。得られたプレス成型体を80℃、相対湿度80%で12h養生し、プレス成型多孔体を作製した。

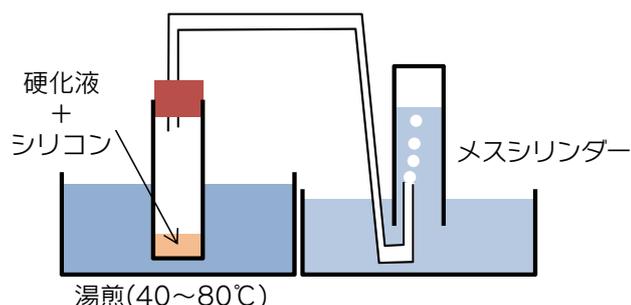


図1 発泡ガス発生量測定

### 2.1.4 粗大骨材の利用による多孔質素材の作製

フライアッシュ FA-2に、硬化液をL／P比が0.50となるように混練し、ペースト状になった所に、骨材として5～6mmに整粒された蠟石を加え、均質となるように攪拌混合した。このとき、重量比でフライアッシュ粉末1に対して、蠟石6となるように配合した。混合物をφ50mm、高さ100mmのプラスチック型枠に充填し、80℃、相対湿度80%で12h養生し、骨材利用多孔体を作製した。

### 2.1.5 多孔質の評価

得られた各多孔質体の気孔率を評価するために、試験片の体積と重量から、嵩密度を求めた。また、各サンプルを粉砕したものと、各形状を維持したサンプルを用い、Heピクノメータにて、試料粉末の真密度と見かけ密度を測定した。嵩密度、真密度、見かけ密度より、下記の式にて、全気孔率、開気孔率、閉気孔率を求めた。

$$\text{全気孔率(\%)} = (1 - \text{嵩密度} / \text{真密度}) \times 100$$

$$\text{閉気孔率(\%)} = (\text{真密度} - \text{見かけ密度}) / \text{真密度} \times 100$$

$$\text{開気孔率(\%)} = \text{全気孔率} - \text{閉気孔率}$$

また、各多孔体の組織や孔の形状を確認するために電子顕微鏡観察を行なった。各多孔体にエポキシ樹脂を含浸し、樹脂埋入サンプルを観察面で切断し、ダイヤモンドペースト1μmで鏡面に仕上げたサンプルを観察に供した。

## 2.2 ジオポリマー多孔体の水熱処理と評価

フライアッシュを出発原料としたジオポリマー多



図2 レンコン穴状ハニカム型枠

孔体の表面にゼオライトを生成させるため水熱処理を実施した。水熱処理では、出発原料のフライアッシュの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量が溶融スラグに比べ高いため、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の添加はせず、2.5N、5N、10N NaOH水溶液を1000ml添加し、100°Cで24hの水熱処理を行った。

これらの処理により作製したジオポリマー多孔体について、粉末X線回折(XRD)による結晶相同定と電子顕微鏡による形状観察を行った。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 フライアッシュの分析

今回用いたフライアッシュの化学組成と粉末X線回折(XRD)パターンを表1と図3にそれぞれ示す。化学成分で大きな違いが見られるのはCaOの含有量であり、FA-1はFA-2の約4.5倍多く含まれていることが分かった。また、1050°Cで行なった強熱減量(Ig.Loss)で、FA-1がFA-2の約1.7倍となり、未燃物が多く含まれていることが分かった。

XRDの結果からは、FA-1およびFA-2ともに、石英、ムライトの結晶質が確認され、明らかな違いは認められなかった。また、 $2\theta$ が $23^\circ$ 付近を中心

とするハローが確認され、アモルファス成分も含まれていることが分かった。

#### 3.2 各種フライアッシュの反応性とシリコンの発泡特性

FA-1およびFA-2の各温度でのピカー針試験結果をそれぞれ図4、図5に示す。各グラフの25mmは容器の底まで針が侵入していることを表し、0mmは、針が試料表面に留まっていることを表している。すなわち、ピカー針の侵入深さが深いものほど硬化していないことを意味し、浅いものほど硬化が進行していることを意味している。FA-1およびFA-2ともに養生温度の上昇に伴い、針の侵入が0mmとなる時間が短くなり、温度上昇と共に硬化が速くなっていることが確認された。

また、フライアッシュの違いによる硬化特性については、養生温度30°Cで比較するとFA-1が3時間ほどで針が侵入できなくなっているが、FA-2では24時間後も針の侵入が25mmとなっており、硬化が全く進行していないことが分かった。この違いの原因として、フライアッシュのCaOが関係していると推測される。都市ごみ溶融スラグのジオポリマ

表1 フライアッシュの化学組成

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	Ig.loss
FA-1	57.5	24.5	4.37	1.39	5.63	1.16	0.42	0.55	3.05
FA-2	66.9	21.7	3.46	1.08	1.26	0.8	0.45	1.35	1.76

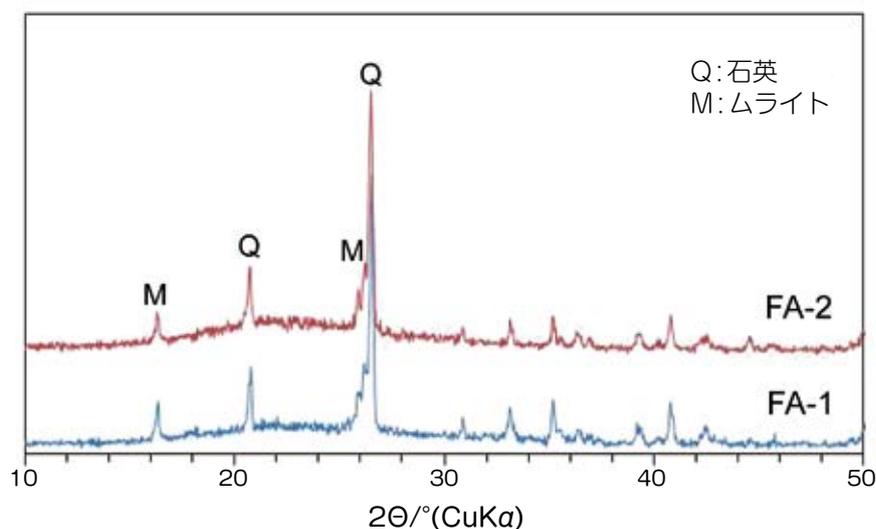


図3 フライアッシュのXRDパターン

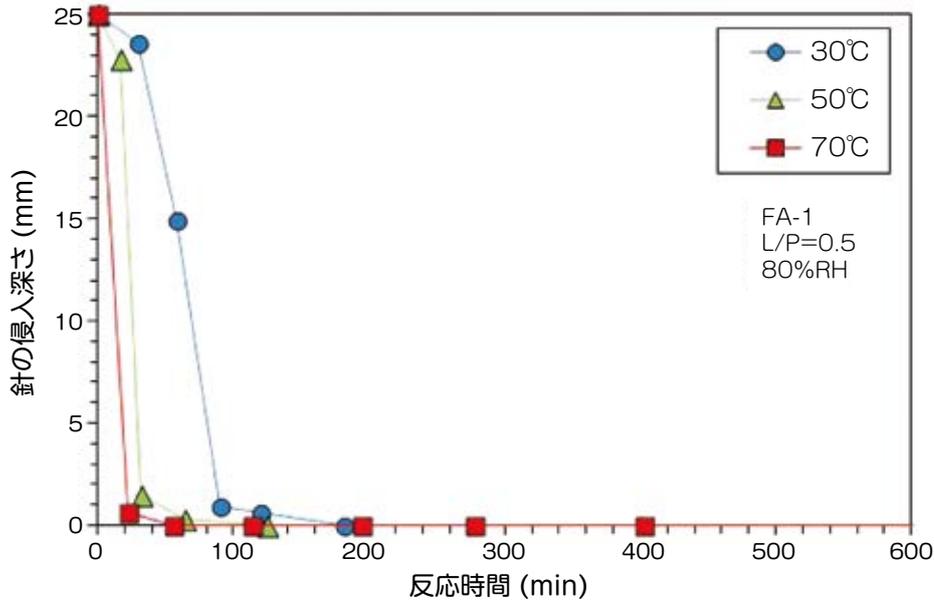


図4 FA-1の各温度での固化特性

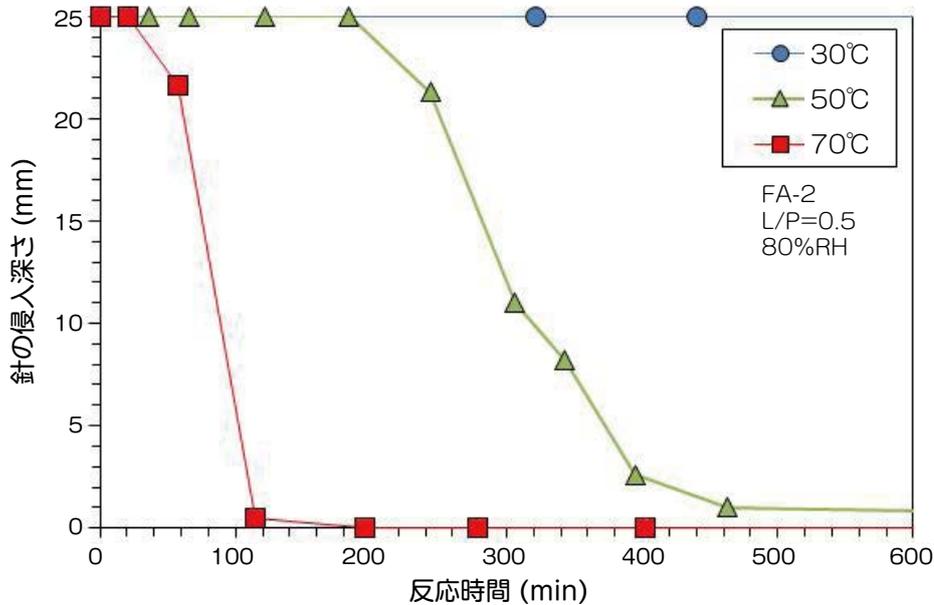


図5 FA-2の各温度での固化特性

一硬化試験において、CaOの含有量が多くなるにつれ、スラグ粉末の硬化が早くなる傾向が認められている<sup>1)</sup>。フライアッシュでも同じように、CaOまたは、Caイオンが硬化反応に対して、促進する作用を有していると推察される。

シリコンと硬化液の反応による水素の発生量と反応時間の関係を図6に示す。硬化液の温度が上昇することで、その反応は著しく促進されることがわかった。100cm<sup>3</sup>の水素を発生するのに、40℃では、約45minかかるのに対し、80℃では約4.2minで

あり、40℃の差で約10倍も速くなることが分かった。

フライアッシュのビカー針試験の結果とシリコンの発泡試験の結果を整理した図を図7に示す。横軸に反応温度、縦軸に反応時間をとっており、ビカー針試験で針の侵入深さ20mmと5mmの時の時間を読み取った値をプロットした。侵入深さ20mmではまだ柔らかく、5mmでは固化がほぼ完了している状態である。シリコンによる発泡は、ガスの発生開始時間と100cm<sup>3</sup>発生した時間をプ

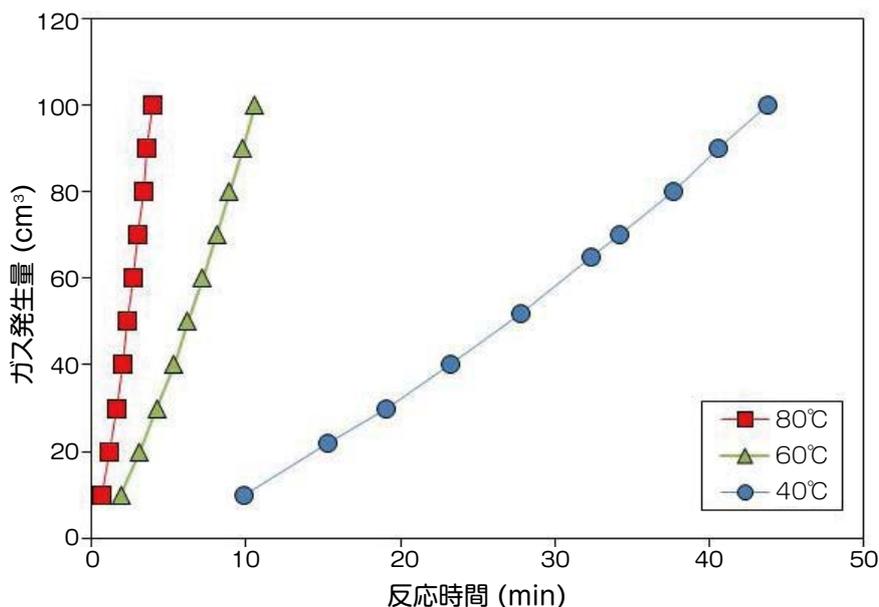


図6 各温度における硬化液とシリコンの反応による水素ガス発生速度

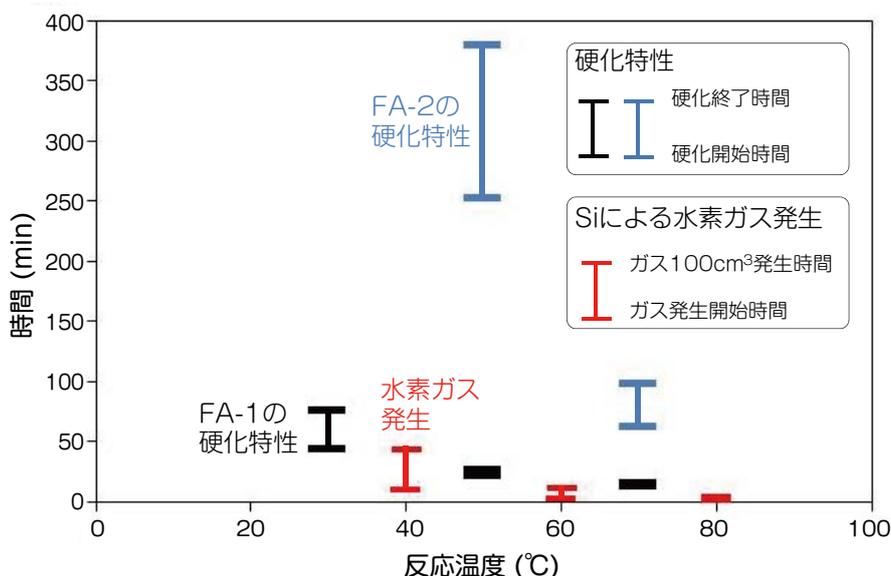


図7 フライアッシュの硬化特性と水素ガスの発生の関係

ロットした。今回の実験条件において100cm<sup>3</sup>の水素ガスは、それによりペーストの体積を約2倍にする量であり、発泡体形成の終了付近と判断することができる。

この図より、FA-1は水素ガスの発生が盛んな時間帯で固化がほぼ完了しており、水素ガスによる十分な発泡が期待されない。一方、FA-2では水素の発生が盛んな時間帯においては、FAのペーストはまだ柔らかく、発生した水素ガスによりペーストの体積が膨張することが期待される。反応温度80°C

においても、水素の発生時間と固化が開始および完了する時間までに十分な余裕があると推測される。

### 3.3 発泡剤による多孔質素材の作製

3.2の結果を踏まえ、FA-1およびFA-2に対して、発泡体の作製を試みた。80°Cに設定した恒温恒湿に混練したペーストを直接投入して養生した。FA-1, FA-2およびこれらを混合した粉末を用いた場合の硬化体の外観を図8に示す。FA-1単体では、発泡剤を加えない通常の硬化体と似たような大きさと

なっており発泡多孔体と呼べる状態にはならなかった。一方、FA-2では写真からもわかるように、体積の著しい増加が確認され、発泡体を形成することが可能であった。また、FA-1の混合割合が50%までは、ほとんど体積膨張しておらず、FA-1の硬化の速さが影響していることが分かった。このことより、発泡体の作製において、活性フィラーの固化特性と発泡剤の発泡（水素ガス発生）特性のバランスに注意する必要があることが分かった。

そこで、発泡体の作製に適しているFA-2を用いてレンコン穴状ハニカム多孔体や直径が20mmから50mm程度の球状または多角形型の発泡体の作製を行なった。それぞれの外観の様子を図9に示す。レンコン型ハニカム多孔体の密度と気孔率を表2に示す。高密度は水にも浮くことが可能な約0.4g/

cm<sup>3</sup>と非常に軽い素材となっている。全気孔率は約84%と非常に高く、そのほとんどが開気孔であることがわかった。気孔の様子をSEM写真を図10に示す。約2mmの大きな気孔を取り囲む壁内に約200 $\mu$ mの比較的大きな気孔も形成されていることが分かる。図11に気孔壁をさらに拡大した領域のEDX分析結果を示す。気孔壁内部にも約数 $\mu$ mの大きな炭素が検出されていることがわかる。これはサンプル埋入に用いたエポキシ樹脂が検出されたためであり、発泡多孔体の気孔壁にも数 $\mu$ m程度の気孔が形成されていることが確認された。このことから、発泡多孔体では、ガスによる数百 $\mu$ mから2mm程度の大きな気孔以外に、気孔壁に微細な気孔を有する組織を持つ多孔体であることが分かった。



FA-1	100	75	50	25	0
FA-2	0	25	50	75	100

図8 FA-1およびFA-2を混合し作製した発泡体の外観 (混合比率は、重量%)

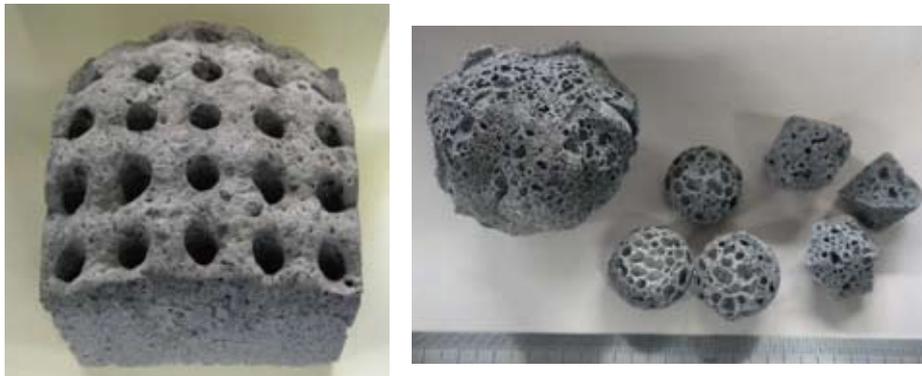


図9 発泡剤を用いた多孔体 (左:レンコン穴状ハニカム多孔体、右:球状発泡体)

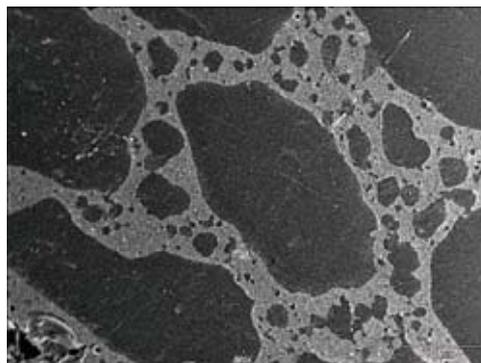


図10 発泡剤による多孔体のSEM写真 (濃い色の部分が気孔)

表2 各種多孔体の密度と気孔率

	レンコン型ハニカム	プレス成型	粗大骨材
高密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.41	1.37	1.64
見かけ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.46	2.44	2.66
真密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.53	2.46	2.68
全気孔率 (%)	84.0	44.4	38.8
閉気孔率 (%)	2.5	0.5	0.8
開気孔率 (%)	81.4	43.9	38.0

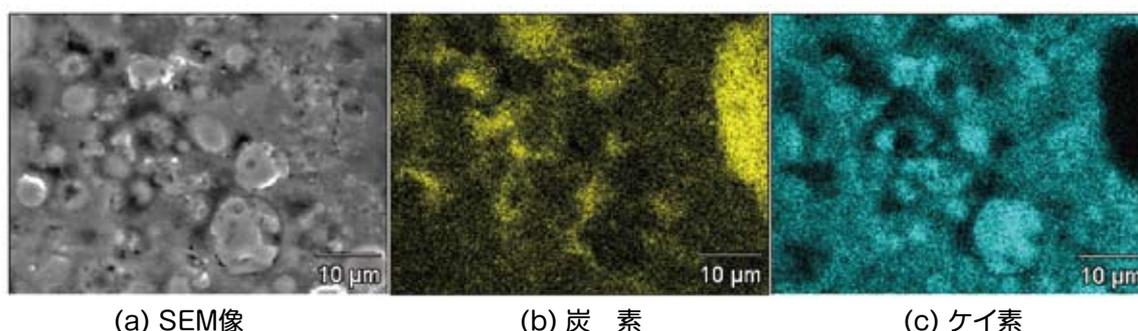


図11 発泡多孔体の気孔壁組織のEDX分析

### 3.4 プレス成型による多孔質素材の作製

硬化液を混合したフライアッシュをプレス圧2トンで成型し、硬化させたサンプルを図12に示す。プレス成型体(2t)の気孔率を表2に示す。全気孔率は約44%であり、多孔質組織を形成していることがわかった。また、そのほとんどが開気孔であることが確認された。SEM-EDXの結果を図13に示す。炭素のマッピングより、炭素が検出された部分が気孔でありフライアッシュ粒子が連結することで、数μmから10μm程度の気孔が形成されていることが確認された。

### 3.5 粗大骨材利用による多孔質素材の作製

粗大骨材表面にフライアッシュペーストが付着し、固結したサンプルの外観を図14に示す。目視でも数mmサイズの大きな気孔を確認することができた。気孔率等の値を表2に示す。全気孔率は約39%であり、プレス成型体と大きな違いは見られなかった。また、その気孔のほぼすべてが外部とのつながりを持つ開気孔であることが分かった。ただし、骨材を利用している分、嵩密度は、0.3g/cm<sup>3</sup>ほど

高い値を示した。SEM-EDXの結果を図15に示す。骨材である蠟石表面には、フライアッシュのペーストが100~300μmほど付着することで、骨材同士を結合していることがわかる。また、糊材となるペースト状の組織のSEM-EDXを図16に示す。発泡多孔体の気孔壁と同じように、炭素の分布より数μmの気孔が形成されていることがわかった。

### 3.6 ジオポリマー多孔体表面のゼオライト化

ジオポリマー多孔体を各濃度のNaOHで水熱処理を行ったところ、NaOH濃度が高いほど多孔体が崩壊しやすくなっていた(図17)。またそれらのサンプルの粉末X線回折測定結果を図17に示すが、2.5NのNaOHを使用したサンプルはフォージャーサイト型のゼオライトが生成していたが、5NのNaOHを使用したサンプルはフォージャーサイト型ゼオライト以外にA型ゼオライトが生成していた。また、10NのNaOHを使用したサンプルはフォージャーサイト型ゼオライトは生成せずにソーダライトが生成していた。このことからアルカリ濃度が高くなるとジオポリマー多孔体からのAlやSiの金属イ



図12 プレス成型による多孔体の外観

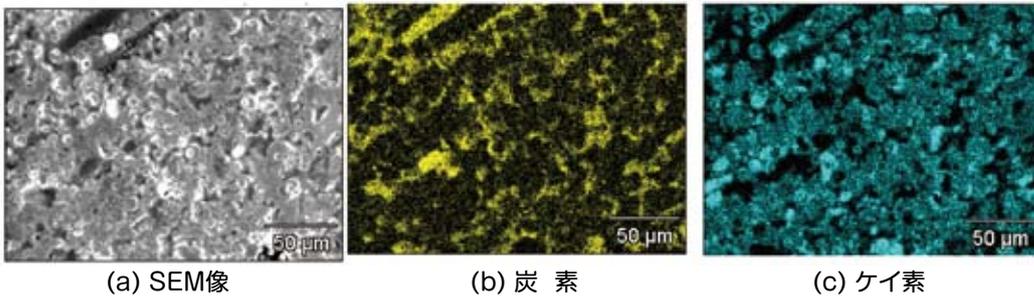


図13 プレス成型多孔体の組織とEDX分析



図14 粗大骨材を用いた多孔体の外観

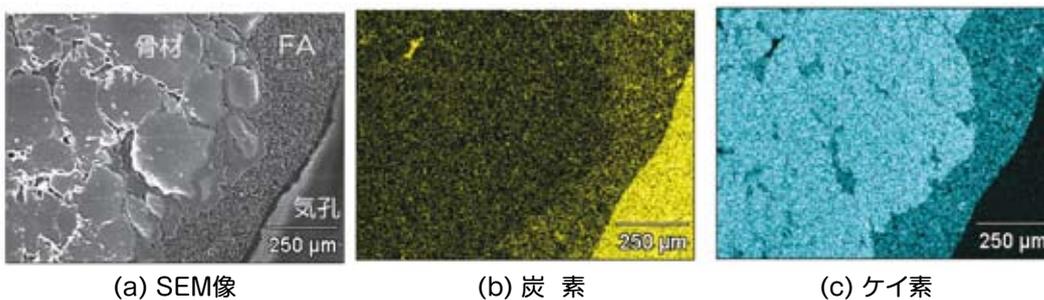


図15 粗大骨材利用型多孔体の組織とEDX分析

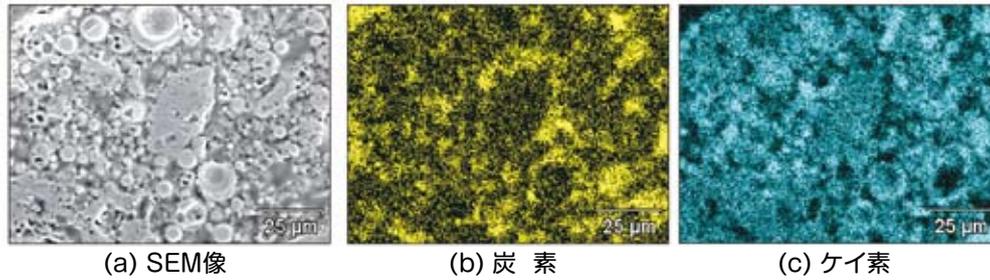


図16 粗大骨材利用型多孔体のFAペーストの組織とEDX分析

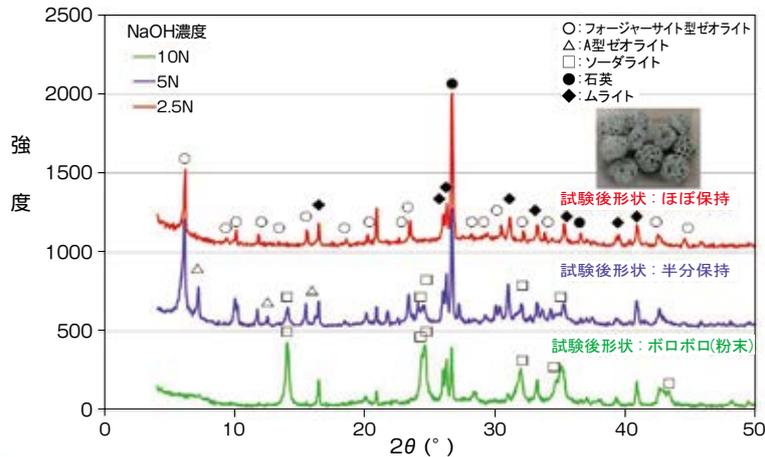


図17 ジオポリマー球状発泡体(F.A)の水熱処理試料のXRDパターン(100°C×24h)

オンの溶解が進み多孔質が脆くなり崩壊したと考えられる。しかも、アルカリ濃度が高くなるとフォージャーサイト型の構造が維持できなくなり、Naが多いタイプのゼオライトに生成が移行していくことが確認された。

これらの結果から、ジオポリマー多孔体は成形時にNaOHを多量に含む硬化液を添加しておりNa濃度が高いため、水熱処理に用いるNaOH水溶液の濃度が高くなるとフォージャーサイト型の結晶構造を維持できなくなり、Na含有率が高いタイプのゼオライトが生成するとともに、金属イオンの溶解が進むことでジオポリマー多孔体の構造が崩壊することが分かったため、水熱処理の条件は2.5NのNaOHを用いて100°Cで24時間実施するのがフォージャーサイト型のゼオライトを合成するのに適していると考えられる。

#### 4. まとめ

フライアッシュをジオポリマー固化技術により固化したものの表面をゼオライト化することを目的に、各種多孔体の作製とゼオライトの最適生成条件等について検討した結果、以下の成果を得た。

1) フライアッシュをジオポリマーの活性フィラーとし、各種方法による多孔体の作製を行った結果、

発泡体、プレス成型体、粗大骨材利用多孔体において、形成される気孔が異なる多孔体の作製が可能であることが明らかとなった。なお、どの多孔体においても気孔のほとんどが開気孔であることが分かった。

2) 発泡体を作製する際には、フライアッシュの固化特性と、発泡剤であるシリコンの水素発生特性を確認し作製する必要があることが分かった。発泡体の作製には、固化がゆっくりと進むCaOの少ない原料が適していることが分かった。

3) ジオポリマー多孔体表面をゼオライト化するためには、2.5NのNaOHを用いて100°Cで24時間の条件で水熱処理を実施するとフォージャーサイト型のゼオライトが合成できることが分かった。

#### 参考文献

- 1) 永石雅基、山口典男、木須一正、池田攻、中邑義則、低温反応プロセスを用いた無機系廃棄物からの機能性材料、長崎県窯業技術センター研究報告、第58号、pp.1-6 (2010)。
- 2) 山口典男、溶融スラグを用いた多孔質材料の開発、長崎県窯業技術センター研究報告、第57号、pp.23-27 (2009)。

## — 経常研究 —

# 土鍋用新素材の開発

陶磁器科 梶原秀志、河野将明

## 要 約

土鍋の主原料である高価なペタライトの代替品として合成コーディエライトを使用できるようにするため、低コストでコーディエライトを合成する条件について検討した。タルク仮焼物を2.7wt%、マグネサイトを20.7wt%、ニュージーランドカオリンを76.6wt%の割合で調合して1300℃で焼成した結果、熱膨張係数が $1.69 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  (室温～700℃) の低い値を示す低膨張性原料を合成することができた。

キーワード：土鍋、ペタライト、コーディエライト

## 1. はじめに

1950年代にペタライトを用いた土鍋が開発されて以来、陶磁器製の加熱調理用容器は身近なものになっている。近年は、オール電化住宅の急速な普及に伴うIH対応型土鍋の需要が増加するとともに、直火用においても炊飯土鍋や蒸し調理用土鍋などの新製品が開発され、土鍋の需要は拡大傾向にある。しかし、土鍋の主要原料であるペタライトの大部分はジンバブエ国で産出され、近年は同国のインフレの影響で価格の高騰が続いている。このような状況により、陶磁器業界からは安価な土鍋用原料が求められている。そこで本研究ではペタライトの代替品として用いることができる低膨張性原料として、コーディエライトの合成試験を行った。合成の条件として、ペタライトより価格を下げるため、一般陶磁器の焼成温度である1300℃で合成できる条件について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用原料

低コストでコーディエライトを合成するため、主原料は天然原料を用いた。MgO源としてタルク仮焼物、炭酸マグネシウムを使用し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源としてニュージーランドカオリン、SiO<sub>2</sub>源としてタルク仮焼物とニュージーランドカオリンを使用した。これら原料の化学分析値を表1に示す。ポットミルでカオリンは3時間、タルク仮焼物と炭酸マグネシウムは48時間湿式粉砕して調合試験に使用した。

### 2.2 調合

原料の調合点はコーディエライトの理論組成を中心に4点選んだ。表2に原料の調合割合を示す。

### 2.3 成形

各調合物は湿式粉砕した原料をビーカで混合後乾燥し、0.5mmの篩を通過させ、水を10%外割で混合した後、乾式プレス法により、成形圧5ton/cm<sup>2</sup>で直径が32mm、厚さ6mmの円板を作製した。

表1 コディエライト合成試験用原料の化学組成 (%)

原料名	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	lg.Loss
タルク仮焼物	64.8	0.16	0.07	2.22	32.39	0.1	0.01	0.01	0.34
ニュージーランドカオリン	50.65	36.24	0.29	0.01	0.04	0.08	0.06	0.07	12.56
炭酸マグネシウム	—	0.03	—	0.26	42.31	—	—	—	55.61

表2 原料の調合割合 (%)

原料名	調合1	調合2	調合3	調合4
タルク仮焼物	3.2	4.2	2.7	2.7
ニュージーランドカオリン	75.6	75.1	75.1	76.6
炭酸マグネシウム	21.2	20.7	22.2	20.7

備考) 調合1はコーディエライトの理論組成

表3 焼成した試験体の熱膨張係数【 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  (室温~700 $^{\circ}\text{C}$ )】

調合名	調合1	調合2	調合3	調合4
熱膨張係数	1.82	1.76	1.84	1.69

表4 焼成した試験体の吸水率 (%)

調合名	調合1	調合2	調合3	調合4
吸水率	17.4	19.2	18.7	18.2
嵩比重	1.76	1.70	1.74	1.74

## 2.4 焼成

低コストでコーディエライトを合成するため、陶磁器生産の焼成と同じ1300 $^{\circ}\text{C}$ の温度設定にし、電気炉により焼成速度を2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、最高温度保持時間を1時間で行なった。

## 3. 結果と考察

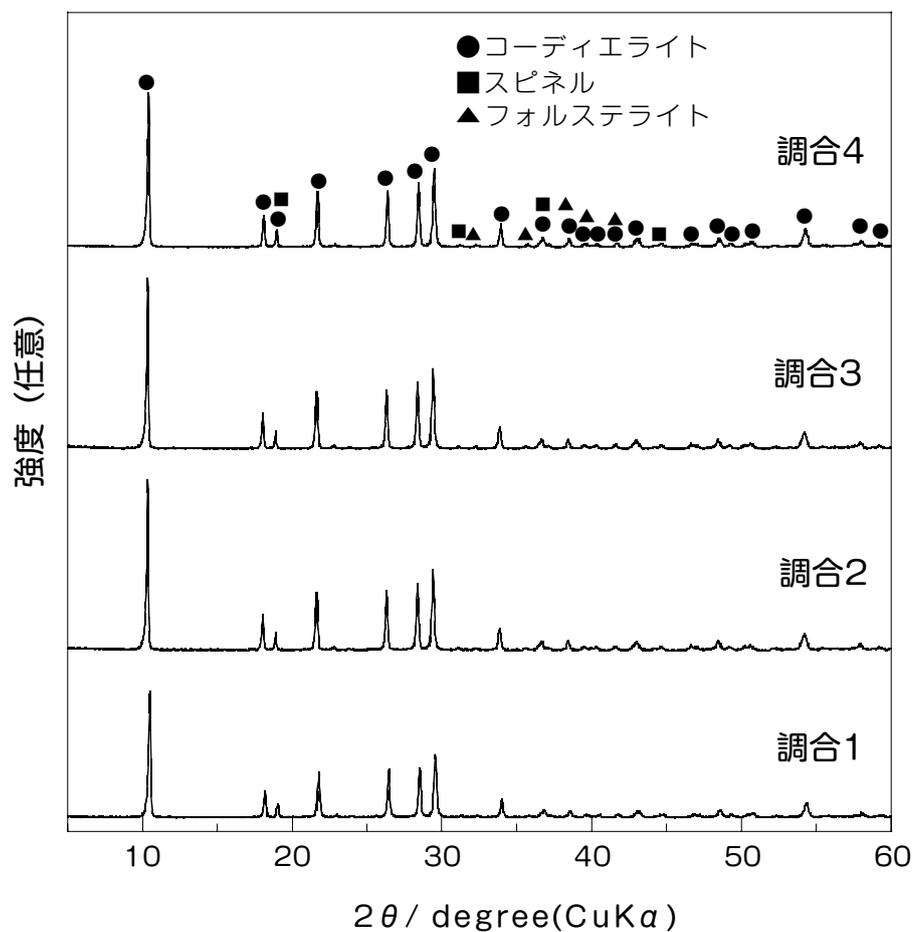
1300 $^{\circ}\text{C}$ で焼成した試験体の熱膨張係数の測定結果を表3に示し、水置換法で測定した吸水率と嵩比重の測定結果を表4に示す。また、図1にX線回折結果を示す。熱膨張はコーディエライトの理論組成よりカオリンをやや過剰に配合した調合4の条件が最も低い値を示した。吸水率はSiO<sub>2</sub>成分が過剰に配合した調合2が最も高い値を示したが、全ての調合において、18%前後の高い値を示し、十分に焼

結していないことが分かった。また、吸水率と熱膨張の関係は認められなかった。X線回折は全ての調合において検出された結晶の殆どがコーディエライト( $\alpha$ -インディアライト)であり、僅かにスピネルとフォルステライトが共存していた。

## 4. まとめ

低コストでコーディエライトを合成する条件について検討した結果、タルク仮焼物を2.7wt%、マグネサイトを20.7wt%、ニュージーランドカオリンを76.6wt%の割合で調合して1300 $^{\circ}\text{C}$ で焼成した条件において、熱膨張係数が $1.69 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  (室温~700 $^{\circ}\text{C}$ )の低い値を示すコーディエライトが合成できていることを確認できた。

図1 焼成した試験体のX線回折結果



— 経常研究 —

# 高輝度蓄光製品の耐久性評価

陶磁器科 吉田英樹  
(有)筒山太一窯 福田太一、福田友和

## 要 約

エコほたるの夜間津波避難対策用としての製品化を目的として、エコほたるの耐候性および耐塩害性の評価を行った。その結果、1,000時間の促進耐候性試験後でも外観の変化および輝度の低下は認められず、最低でも10年間耐候性を保証できることが確認できた。また、加熱下における人工海水への1,000時間浸漬による耐塩害性試験を実施した結果、エコほたるは性能の劣化はほとんどなく、沿岸部で使用しても問題ないことが確認できた。

キーワード：高輝度蓄光製品、耐候性、耐塩害性、促進耐候性試験、夜間津波避難対策

## 1. はじめに

国の中央防災会議が平成24年8月に発表した南海トラフの巨大地震に関する被害想定によると、冬・深夜に発生するケースでは死者が最大32万人と推計されている。南海トラフ巨大地震の特徴は、震源域が陸地に近いために津波の到達時間が短く、早いところでは数分で到達する。そのため深夜に地震が発生すると避難が遅れる可能性が高まり、被害が大きくなるといわれている。

また一方で、今後、津波防災対策を推進することにより死者を約8割減少させることができるとも推計している。政府の地震調査委員会が発表した南海トラフにおけるマグニチュード8以上の巨大地震の発生確率は、30年以内に60～70%と非常に高く、防災・減災対策は喫緊の課題である。

そのような中、窯業技術センターが筒山太一窯と共同で開発した高耐候性・高輝度蓄光製品「エコほたる」は、太陽光や蛍光灯の光を吸収して、暗闇で10時間以上発光する性能を有することから、避難路にマーカーとして設置することで夜間の迅速な津波避難誘導に活用できると期待されている。しかし、このエコほたるを夜間津波避難対策用として製品化していくためには、沿岸部に長期間設置されることを想定した耐候性や耐塩害性の把握が不可欠である。

そこで、本研究では夜間津波避難対策用としての製品化を目的として、エコほたるの耐候性および耐塩害性の評価を行う。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料調製

蓄光材には、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ の組成を有する市販のルミノーバ（根本特殊化学製）を用いた。蓄光材との複合化には組成の異なる2種類のガラス粉末（AおよびB、組成は非公開）を用い、以下、試料名の頭に使用したガラス粉末をA-、B-とそれぞれ付して表記する。ルミノーバとガラス粉末の混合割合は、既報<sup>1)</sup>にて最も輝度が高くなった割合とした。試料形状は、筒山太一窯が市販している円板（直径42mm、厚さ10mm）、ドーム（大：直径39mm、中心厚さ9mm）、およびドーム（小：直径22mm、中心厚さ9mm）とした。

### 2.2 耐候性試験

エコほたるの屋外での10年間使用を保証することを目的に耐候性の評価を行った。評価には促進耐候性試験機（岩崎電気製SUV-W13）を用いた。促進耐候性試験とは、太陽光の代わりにキセノンランプにより強い紫外線を照射しながら温度変化や降雨を繰り返して自然環境を再現する加速試験である。



図1 促進耐候性試験機内の様子

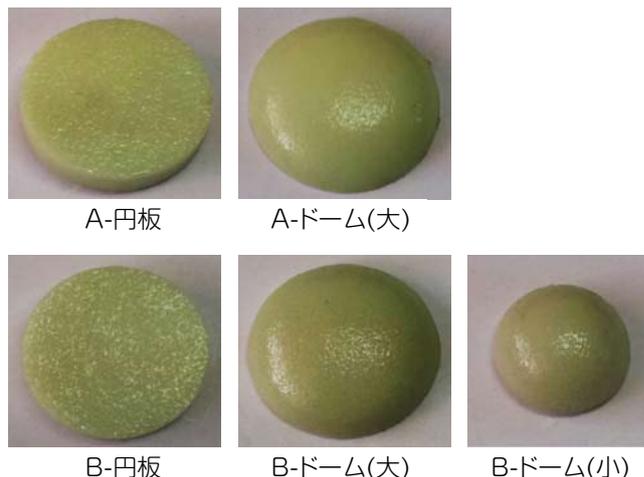


図2 促進耐候性試験後の試料外観

本試験機で約1,000時間試験を実施すると、紫外線照射量換算で10年分の屋外暴露試験に相当する負荷が得られることから、図1に示すように試料を試験機内に設置し、紫外光照度90mW/cm<sup>2</sup>(300-400nm)、ブラックパネル温度63℃、湿度50%の条件の下、1,000時間の促進耐候性試験を実施した。試験後の試料について、目視による外観検査と、JIS Z 9107:2008に準拠した輝度試験を以下のとおり行った。光を完全に遮断した箱中に48時間静置して前処理した試料に対して、励起光源として常用光源蛍光灯D65を用い、平均照度200ルクスの励起光を20分間照射し励起した。照射停止後から経過時間ごとの輝度を、輝度計（トプコンテクノハウス製BM-5AS）を用いて測定し、耐候性試験前後の性能変化を確認した。

### 2.3 耐塩害性試験

アスファルト上への設置が想定されるエコほたるは、夏場の強い日射により表面温度が60℃を超える上、沿岸部では海水や潮風に曝されることが想定される。このような塩害に対する耐久性の一般的な評価法としては、例えばJIS Z 9107「安全標識－性能の分類、性能基準及び試験方法」の中で屋外用金属製安全標識に対する耐食性試験法としてJIS Z 2371に規定された「中性塩水噴霧試験」を100時間実施し、目視検査を行うものがある。本研究では、さらに厳しい条件下での耐塩害性を評価するため、海水と同じ塩分濃度に調整した人工海水（マリン・テック製SEALIFE）150mlと試料を300mlビーカーに入れてラップで密封し、路面温度よりも高い70℃に設定した恒温器内に1,000時間静置する独

自の塩水浸漬試験を行った。試験後の試料について、耐候性試験と同様に目視による外観検査および輝度試験を行い、試験前後の性能変化を確認した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 耐候性試験

図2に1,000時間の促進耐候性試験実施後の試料外観を示す。いずれの試料も試験前の外観と比べて変化は認められなかった。

表1に輝度試験の結果を示す。いずれも輝度の低下は僅かであり、耐候性が10年間保証できることが確認できた。

表1 耐候性試験前後の輝度試験結果

単位：ミリカンデラ/m <sup>2</sup>				
A-円板	5分	10分	20分	60分
試験前	1220	743	412	142
1,000時間後	1120	676	379	137
B-円板	5分	10分	20分	60分
試験前	1190	711	390	131
1,000時間後	1130	689	372	129
A-ドーム(大)	5分	10分	20分	60分
試験前	843	511	260	89
1,000時間後	839	495	249	85
B-ドーム(大)	5分	10分	20分	60分
試験前	902	514	269	76
1,000時間後	832	487	257	73
B-ドーム(小)	5分	10分	20分	60分
試験前	846	482	248	68
1,000時間後	803	476	243	67

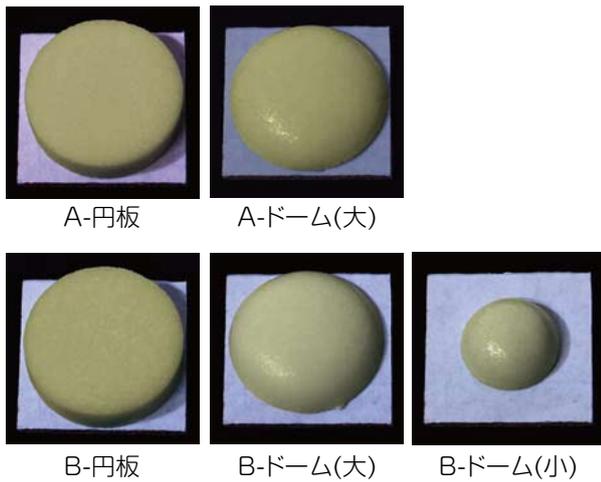


図3 耐塩害性試験後の試料外観

表2 耐塩害性試験前後の輝度試験結果

単位：ミリカンデラ/m<sup>2</sup>

A-円板	5分	10分	20分	60分
試験前	1180	724	401	139
1,000時間後	1003	627	361	127

B-円板	5分	10分	20分	60分
試験前	1136	701	382	134
1,000時間後	1130	693	375	130

A-ドーム(大)	5分	10分	20分	60分
試験前	844	504	261	87
1,000時間後	832	495	252	83

B-ドーム(大)	5分	10分	20分	60分
試験前	892	504	262	86
1,000時間後	803	483	252	81

B-ドーム(小)	5分	10分	20分	60分
試験前	869	508	265	82
1,000時間後	798	487	251	75

### 3.2 耐塩害性試験

図3に1,000時間の耐塩害性試験実施後の試料外観を示す。いずれの試料も試験前の外観と比べて変化は認められなかった。

表2に輝度試験の結果を示す。いずれも輝度の低下が10%以内にとどまり、著しい劣化は見られなかった。

## 4. まとめ

エコほたるの夜間津波避難対策用途への製品化を目的として、エコほたるの耐候性および耐塩害性の評価を行った。その結果、1,000時間の促進耐候性試験あるいは1,000時間の耐塩害性試験後も、エコほたるの輝度性能の低下は見られなかった。

以上の耐久性評価結果より、耐候性は最低でも10年間保証できることが確認できた。また加熱下における人工海水への1,000時間浸漬という実際の状況よりも過酷な耐塩害性試験を実施したが、エコほたるの性能劣化はほとんどなく、沿岸部で使用しても問題ないことが確認できた。

### 謝辞

本研究の一部は、(財)長崎県産業振興財団の平成24年度新エネルギー産業等プロジェクト推進事業(環境・新エネルギー関連分野)可能性調査事業「夜間津波避難対策用としての蓄光式道路鋏に対するニーズ調査及び10年耐久性の評価」として行われたことを記し、深く感謝の意を表す。

### 参考文献

- 1) 吉田英樹、藤野茂、梶原稔尚、福田太一、福田友和、長崎県窯業技術センター研究報告、No.58、pp.17-22(2010).

— 経常研究 —

# 低温焼成磁器製品「湯飲み」の ライフサイクルにおける環境負荷の定量化

陶磁器科 河野 将明・吉田 英樹  
山口 英次・小林 孝幸・梶原 秀志

## 要 約

本研究では、日用食器の環境負荷量を定量化するため、磁器製湯呑みをモデルケースとしてカーボンフットプリント（CFP）を用いて、ライフサイクルアセスメント<sup>1)</sup>（LCA）手法によりCO<sub>2</sub>排出量の算定を行った。

算定は原料調達、生産、流通、使用維持、廃棄・リサイクルに至るまでのライフスタイル全体を通して排出される温室効果ガスの排出量をCO<sub>2</sub>に換算して行った。その算定に必要なデータを得るため、製造工程で使用する電気、ガス、水道の使用量に加え、陶土や釉薬等の原材料、梱包に使用するビニールやクッション材等の資材も対象として調査した。さらに、原材料や資材の仕入先、製品の販売先までの輸送距離、製品を家庭で使用するときの洗浄や乾燥にかかる電気、ガス、水道の使用量も対象とした。これらのデータを用いて算定が迅速に行けるソフトの開発も合わせて行い、製品のCO<sub>2</sub>排出量を求めた結果、ライフサイクル全体のCO<sub>2</sub>排出量は7.4kgとなった。この算定結果により、家庭用食器として初めてCFP製品の認定を受け、ソフトの有効性も検証された。

キーワード：家庭用食器、環境負荷量、ライフサイクルアセスメント、CO<sub>2</sub>排出量、カーボンフットプリント

## 1. はじめに

地球温暖化対策のため、温室効果ガスであるCO<sub>2</sub>の排出量削減が国際的に重要な課題となっており、企業活動においては、CFPにより商品やサービスの原材料調達から廃棄・リサイクルに至るまでのライフサイクル全体を通して排出される温室効果ガスの排出量をCO<sub>2</sub>に換算して、商品やサービスに分かりやすく表示する取り組みが行われている<sup>2)</sup>。

日本では、大手スーパーやメーカーがこの活動に取り組んでおり、CFPの認定を受けた自社製品を環境配慮製品として消費者にPRしている<sup>3)、4)</sup>。たとえば、日本生活協同組合連合会では、衣料用粉末洗剤、食品包装用ラップフィルム、ロースハムなど56商品（2013年12月現在）についてCFP認定<sup>5)</sup>を受け、CFPを通じて消費者とのコミュニケーションを進めている。

これまで、国内でCFP認定を受けた商品は、「衣

料品関連」、「印刷関連」、「オフィス関連」、「食品関連」、「土木・建築関連」、「生活用品」、「その他産業用」に分類され、CFP宣言認定製品とし多数登録されている。この中には、業務用の陶磁器製食器はあるが家庭で使用する家庭用食器はなく未開拓の状況にある。

一方、企業が自社製品のCFP認定を受けるためには、製品のライフサイクルにおけるCO<sub>2</sub>排出量を計算し、その計算結果が適正かどうか第三者による検証を受け、承認される必要がある。そのCO<sub>2</sub>排出量の計算過程の項目は非常に多岐にわたり詳細であるため、多くの日数と労力を必要とする。そのため、家庭用食器を製造する中小企業が独自にCFPによるCO<sub>2</sub>排出の算定を行うことはきわめて困難である。

そこで本研究では、環境に配慮した陶磁器製品作りの支援を目的として、陶磁器製品のCFPの算出と迅速に計算できるソフトの開発を行った。

## 2. 評価方法

### 2.1 CFP算定の対象製品

当センターでは、これまでに未利用の天草低火度陶石を利用した素材により、従来の1300℃焼成より100℃低い1200℃焼成した低温焼成磁器の開発を行ってきた<sup>6)</sup>。表1に示す仕様で開発した湯飲みをCFP算定対象製品とした。

### 2.2 磁器食器湯飲みのCO<sub>2</sub>排出量の算定するためのデータ収集方法

磁器食器湯呑みの環境負荷量は、カーボンフットプリント算定・表示試行事業において2010年9月8日公表された対象製品の中で「食器(陶磁器製品および合成樹脂製品)」の商品種別算定基準<sup>7)</sup>(PA-AQ-02、以下PCRと略す)を利用して行った。

各段階のプロセスのうち、PCRで一次データ<sup>8)</sup>の取得が規定されたプロセスおよび一次データ取得が可能であったプロセスについては当センターでデータ収集を行った。たとえば、製造工程で使用する電気、ガス、水道の使用量に加え、陶土や釉薬等の原材料の使用量、梱包に使用するビニール袋やクッション材等の資材も対象とし、さらに、原材料や資材の仕入先、製品の販売先までの輸送距離などもデータを収集した。これ以外のプロセスについては、CFPコミュニケーションプログラム(一般社団法人産業環境管理協会)が公開しているCFP算定用二次データ<sup>9)</sup>から該当する数値を二次データとして引用した。

### 2.3 原料調達段階のCO<sub>2</sub>排出量の算定

この段階で収集した主要なデータは、陶土メーカ

ーから陶土を調達する輸送距離、製品の成形に用いる陶土量、石膏メーカーから石膏原料を調達する輸送距離、原型、捨て型、使用型を製作するために必要な石膏量と製作した型の寿命、下絵付加飾に使用する絵具を調達する輸送距離、絵付けするための使用量、釉薬をメーカから調達する輸送距離、製品の施釉に使用する釉薬の量、製品を梱包する資材を調達する輸送距離、梱包に用いる資材の重量である。これらのデータを基にこの段階のCO<sub>2</sub>排出量を求めた。その排出量の計算は、陶土の輸送を例に挙げると、原材料の輸送では、トンキロ(tkm)法により、次の式1より求めた。

$$\text{輸送量(tkm)} \times \text{トラック輸送(10トン車:積載率62\%)} = \text{CO}_2 \text{ 排出量} \quad (\text{式1})$$

陶土の購入先から当センターまでの輸送距離<sup>10)</sup>を導入し、トラック輸送はPCRシナリオを使用した。輸送量の例として、求めた陶土輸送量の計算式は式1-1に示す。

$$\begin{aligned} [\text{陶土輸送量}] & 1.14 \times 10^{-3} \text{tkm} = \\ & ([\text{陶土投入量}] 1.82 \times 10^{-1} \text{kg} \times [\text{陶土輸送距離} \\ & (\text{購入先} \Rightarrow \text{長崎県窯業技術センター})] 6.3 \text{km} \times \\ & [\text{単位変換 (kg} \rightarrow \text{t)}] 1.00 \times 10^{-3}) \end{aligned} \quad (\text{式1-1})$$

### 2.4 生産段階のプロセスとCO<sub>2</sub>排出量の算定

湯飲みを生産するときのプロセスを図1に示す。

生産に関する工程では利用した装置の電力や水道、ガス使用量からCO<sub>2</sub>排出量を求めた。また、石膏ロス(石膏型製作における余分な石膏)、陶土

表1 湯飲み製品の仕様

製品の外観写真	項目名称	内 容
	製品名称	低温焼成磁器食器湯飲み
	使用用途	日用食器
	材 質	磁器
	製品サイズ	外形7.52cm、高さ7.75cm
	製品最小充填容積	344cm <sup>3</sup>
	製品重量	0.14kg
	最終製品個数	150個

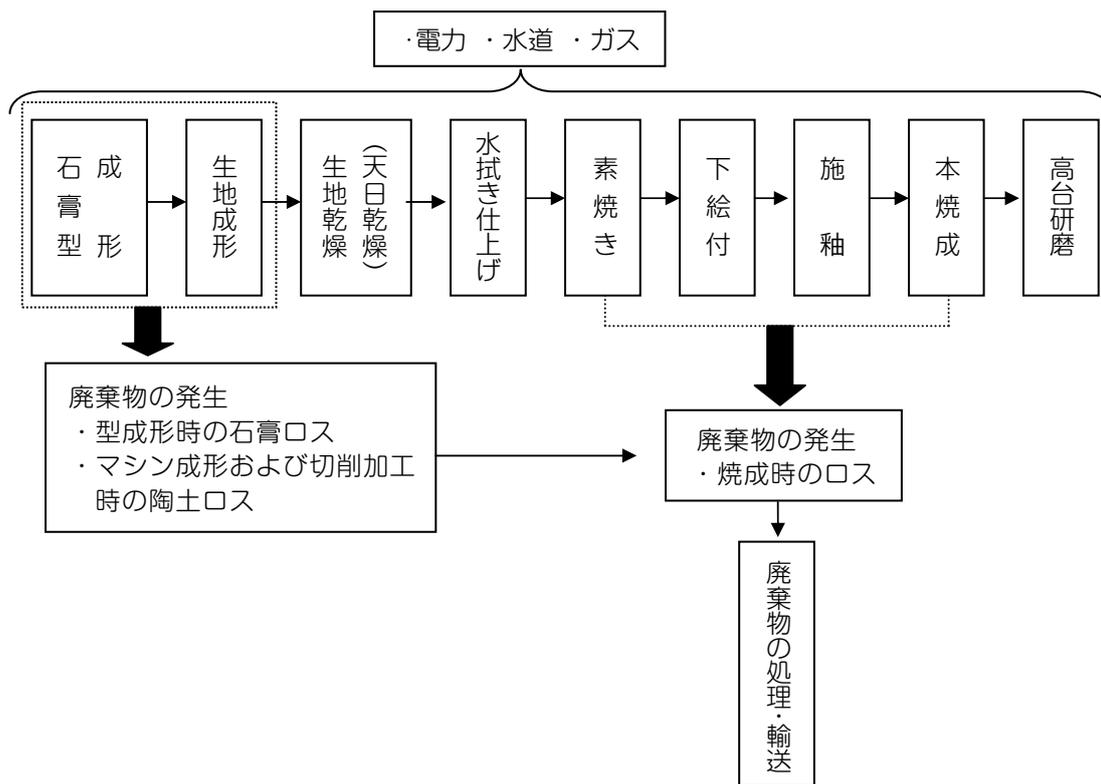


図1 湯飲みを生産するときのプロセス

ロス（成形や切削における余分な陶土や不良品）、焼成時のロス（焼成における不良品）などの廃棄物を埋立て処理場まで輸送するために排出されるCO<sub>2</sub>量を求めた。

この段階における主なCO<sub>2</sub>排出源となる項目として、電力、水の使用やガスの燃焼によるCO<sub>2</sub>排出がある。電力消費にともなうCO<sub>2</sub>排出について、たとえば、石膏型を作る際に真空攪拌機の使用や素焼き焼成プロセスでの電気炉の使用がある。電力を使用する装置でのCO<sub>2</sub>排出量の算定は、機械装置の個々の電力消費量が実測できるもの(ア)、製品の製造時に使用する機械の定格電力と稼働時間(イ)に分けて行った。それぞれを式2、3に示す。

(ア) 実測した電力消費量にともなうCO<sub>2</sub>排出量  
 = 機械装置の電力消費量実測値 ÷ 製品の製造個数 × 排出原単位 (式2)

(イ) 定格電力と稼働時間にともなうCO<sub>2</sub>排出量  
 = 各機械・設備の定格電力値 × 負荷率 × 稼働時間 ÷ 製品個数 × 排出原単位 (式3)

ここでの負荷率は、一般的に定格電力の算定では個々の機械の負荷率が判明しないことが多いため、過小評価を回避するために100%として計算を実施した。

ガス消費は本焼成プロセスにおけるガス窯であり、窯のCO<sub>2</sub>排出量は式4で算定した。ガス使用量は今回の製品を1200℃の温度で8時間50分還元焼成したときの実測値を使用した。ガスの比重は日本LPガス協会ノルマルブタン比重値を使用した。

ガス消費にともなうCO<sub>2</sub>排出量  
 = ガス窯の実測ガス使用量 ÷ 製品の製造個数 × 排出原単位 (式4)

水の消費にともなうCO<sub>2</sub>排出は、石膏型製造、釉薬、絵具に水を使用することで発生する。これらの原料に対する水の使用量は、実測値により式5で算定した。

水の消費にともなうCO<sub>2</sub>排出量

$$= \text{製品1個あたりの水使用量} \div \text{製造歩留まり} \times \text{排出原単位} \quad (\text{式5})$$

## 2.5 流通段階のCO<sub>2</sub>排出量の算定

製造現場から消費者の手元に届くまでの輸送に係るプロセスを図2に示す。磁器湯呑みは窯業技術センターで製造し、毎年4月29日から5月5日まで開催されるはさみ陶器まつり会場でモニター販売した。製品を製造した当センターから販売先までの実測の輸送距離<sup>10)</sup>と輸送物の重量（製品と梱包資材）、輸送にはライトバンを用い積載率を75%として式1よりCO<sub>2</sub>排出量を算定した。

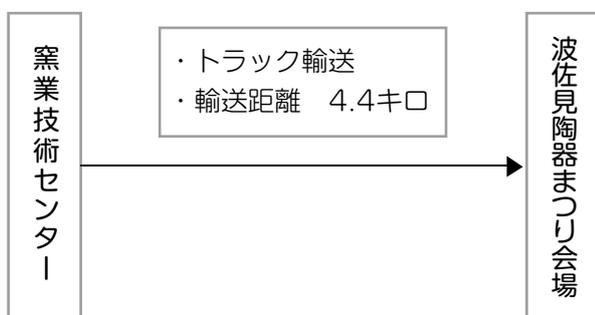


図2 湯飲みの流通段階の輸送プロセス

## 2.6 使用維持段階のCO<sub>2</sub>排出量の算定

製品は消費者が使用するため、使用維持段階のデータ収集は困難である。そのため洗剤、水、燃料、下水処理の使用量は、食器1回の洗浄・乾燥にともなうCO<sub>2</sub>排出量の2次データを用い、製品想定使用回数を1000回として算定した。

## 2.7 廃棄・リサイクル段階のCO<sub>2</sub>排出量の算定

この段階でのCO<sub>2</sub>排出量は、使用済み製品の廃棄輸送量、使用済み梱包材などの焼却処理量、使用済み製品埋立処理量、使用済み製品リサイクル準備量、使用済み梱包材PE燃焼量の5つの要素を基に算定した。

使用後の製品の廃棄量やリサイクル量のようなデータは、収集することが困難であるため、PCRシナリオを利用した。例として、廃棄物輸送、廃棄物処理・リサイクル、廃棄物中の炭素燃焼について、それぞれ式6、7、8よりCO<sub>2</sub>排出量を求めた。

$$\text{廃棄物輸送にともなうCO}_2\text{排出量} = \text{輸送量} \times \text{排出原単位} \quad (\text{式6})$$

$$\text{廃棄物処理・リサイクルにともなうCO}_2\text{排出量} = \text{製品1個あたりの廃棄物重量} \times \text{排出原単位} \quad (\text{式7})$$

$$\text{廃棄物中の炭素燃焼にともなうCO}_2\text{発生量} = \text{製品1個あたりの廃棄物中の炭素重量} \times \text{排出原単位} \quad (\text{式8})$$

## 2.8 陶磁器製食器のCFP算定ソフトの開発

CFP算定ソフトは、CFPホームページ内で公開されているCFPtool ver. 3.0β<sup>11)</sup>をもとに、2.1から2.7項の内容を網羅したものをマイクロソフト社エクセルソフトで算定できるように開発した。

## 3. CFP算定結果

陶磁器製品のライフサイクルにおける各段階のCO<sub>2</sub>排出量を求めた結果と成果品としてのCFP認定登録製品と算定ソフトについては、以下のとおりである。

### 3.1 原料調達段階のCO<sub>2</sub>排出量

この段階でCO<sub>2</sub>排出量の算定に必要なデータ項目数は、30であった。それは製品を得るために必要な陶土や釉薬の使用量をはじめ、陶土を包む梱包資材や焼成時に製品と棚板が固着しないように敷くアルミナ粉やさらには製品を梱包する資材の量まで含み、さらにそれぞれの入手先から当センターまでの輸送によるCO<sub>2</sub>排出量まで及んでいる。今回の製品において、この段階で必要としたデータ項目数は12であり、CO<sub>2</sub>排出量を求めた結果、この段階は、0.13kgとなった。

### 3.2 生産段階のCO<sub>2</sub>排出量

この段階での算定に必要なデータ項目数は42であった。そのうち今回の製品では21のデータ項目を用いた。水、電力、ガスを使用したプロセスでのCO<sub>2</sub>排出算定の例をそれぞれ以下に記す。

水を用いた例として、成形された半製品の拭き仕上げ装置がある。この装置のタンクに入れる水の量を製品個数で配分して拭き仕上げ時の水の使用

量を割り出し、このプロセスのCO<sub>2</sub>排出量を算出した結果は7.9×10<sup>-5</sup>kgであった。

電力を用いた例として、素焼きプロセスの電気炉がある。このプロセスでのCO<sub>2</sub>排出量の算定にあたり、稼働時間を実測し式3による、定格電力と稼働時間から使用電力量を割出した。さらに電気炉に素焼き製品を積載できる最大積載個数で割って1個あたりの電力使用量を算出した。その結果、このプロセスでのCO<sub>2</sub>排出量は、0.39kgであった。

ガスを用いた例として、本焼成プロセスのガス窯がある。このプロセスでのCO<sub>2</sub>排出量の算定は、式4より稼働時間のガス使用量の実測値に窯の最大積載個数から1個あたりのガス使用量を算出した。そして、本焼成積載個数と製品個数から製品1個あたりのガス使用量を算出した。このプロセスでのCO<sub>2</sub>排出量は、0.53kgであった。

CO<sub>2</sub>排出量が多い焼成プロセスにおいて、焼成温度の違いによるCO<sub>2</sub>排出が違いを見積もったところ、焼成温度が1300℃から1200℃にすることでCO<sub>2</sub>排出削減効果は17%であった。

### 3.3 流通段階のCO<sub>2</sub>排出量

この段階での輸送プロセスにともなうCO<sub>2</sub>排出量は、4.53×10<sup>-4</sup>kgであった。図2に示すように販売先が限定されているため、CO<sub>2</sub>排出量は容易に算定できた。

一般的な製品は、産地問屋から消費地問屋を経て最終的には販売店舗に輸送される。輸送にともなうCO<sub>2</sub>排出量は、販路が限定されていれば輸送距離のデータを収集できるが、多岐にわたる場合は収集が困難であるため、PCRで規定されている輸送シナリオで求めることになる。

### 3.4 使用維持段階のCO<sub>2</sub>排出量

この段階でのCO<sub>2</sub>排出量は、製品の洗浄、乾燥にともなうものであるが、実測することは困難であるため、PCRで規定されているシナリオを用いて求めたところ、5.78kgとなった。

### 3.5 廃棄・リサイクル段階のCO<sub>2</sub>排出量の算定

この段階でのCO<sub>2</sub>排出量は、使用済み製品の廃棄輸送量、埋立処理量、リサイクル準備量、梱包材(ポリエチレン素材)の燃焼量を求めた。廃棄輸送量の輸送距離のみ実測値を使用し、その他はPCRで

規定されているシナリオを用いた。それぞれのCO<sub>2</sub>排出量の差は見られなかったが、ポリエチレン素材のような石油由来の製品はその燃焼によるCO<sub>2</sub>排出量も算定に考慮する必要がある。

### 3.6 各段階のCO<sub>2</sub>排出量の評価

各段階のCO<sub>2</sub>排出量(kg)を表2に、その排出量の割合を図3に示す。

対象製品の使用維持段階のCO<sub>2</sub>排出量が約80%を占め、製品の生産段階がほぼ残りを占める結果となった。この結果から、使用維持段階のCO<sub>2</sub>排出量を削減できれば製品のCO<sub>2</sub>排出量はさらに減らすことができる。言い換えれば、洗浄に使用する水の量が少なく、乾燥しやすい食器の開発が、新たな製品開発の課題である。

表2 各段階におけるCO<sub>2</sub>排出量

CO <sub>2</sub> 排出量(kg)	段 階					合 計
	原料調達	生産	流通	使用・維持	廃棄・リサイクル	
	0.13	1.4	0.00045	5.8	0.011	7.4

※) 製品の想定使用回数1000回

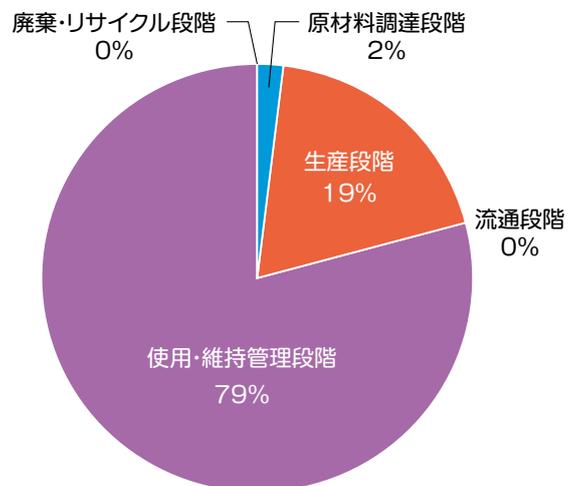


図3 各段階のCO<sub>2</sub>排出量から求めた湯飲みのライフサイクル全体のCO<sub>2</sub>寄与率

### 3.7 CFP宣言認定製品<sup>12)</sup>までの流れ

3.1から3.6までの各段階のCO<sub>2</sub>排出量を算定した結果について、CFP検証<sup>13)</sup>を受けた結果、CO<sub>2</sub>排出量を算定した「低温焼成磁器湯飲み」は、家庭用食器としては国内で初めて、一般社団法人産業環境管理協会からCFP宣言認定製品の承認を受けた。承認を受けた製品のパッケージ等には、図4のようなCFPマークを付与することができ、他の製品との差別化が図られるようになった。

### 3.8 CFP算定ソフト

県内の陶磁器製造業者が、自社製品のCO<sub>2</sub>排出量を容易に「見える化」できるように、CFP算定ソフトを開発した。このソフトは製品に必要なデータを入力すると、簡単にCO<sub>2</sub>排出量の算定ができ迅速にCFP申請書類ができるようにした。このソフトの開発には、装置の調査からデータ収集、CFPの算定と申請、合格まで約4ヶ月を要した。総入力数は79項目あり、県内の陶磁器製造に関連する項目は、ほぼ網羅したソフトに仕上げた。

## 4. まとめ

対象製品のライフサイクルを5つの段階に分けてCFPに基づくCO<sub>2</sub>排出量の算定を行った。得られた結果は次の通りである。

対象製品のCO<sub>2</sub>排出量を算定するにあたり、実測データをなるべく用いる方がデータベースのデータを利用するよりCO<sub>2</sub>排出量は小さくなる。

CFPの仕組みを利用してCO<sub>2</sub>排出量を定量的に評価した結果は、各段階のプロセスを省力化を目指すだけでなく、各プロセスの効率性を見直すことに役立てられる。

家庭用食器では国内で初めてCFP宣言認定製品となり、CFPマークを対象製品に貼付することでできた。このことにより、CFP算定ソフトの有効性が検証できた。

CFP算定ソフトにデータを入力することで、陶磁器製品に関するCO<sub>2</sub>排出量を迅速に算定できる。

今後はこのソフトを県内陶磁器産地に普及させ、環境に配慮した製品作りを支援していく。

### 用語説明および文献

- 1) ライフサイクルアセスメント (LCA) とは、Life Cycle Assessmentの略称。商品又はサービスの原材料調達から廃棄・リサイクルに至るまでのライフサイクル全体を通しての環境負荷を定量的に算定する手法。
- 2) 日本では経済産業省および関係省庁がパイロットプログラムとして「カーボンフットプリント制度施行事業（平成21年度～23年度）」を実施した。その後、社団法人 産業環境管理協会（現在、一般社団法人 産業環境管理協会）が「カーボンフットプリントコミュニケーションプログラム」として平成24年度から運用している。
- 3) 「2020年に向けた環境政策」日本生活協同組合連合会p6

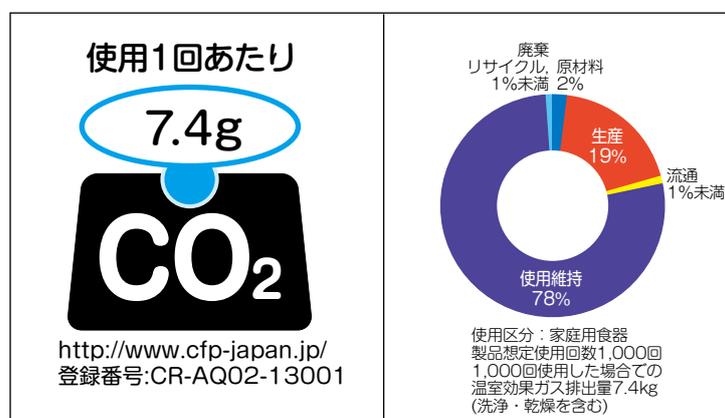


図4 CFPマーク

- 4) <http://www.topvalu.net/brand/csr/carbon.html>
- 5) <http://www.cfp-japan.jp/info/index.php>
- 6) 長崎県窯業技術センター研究報告、p46(2011)
- 7) 商品別算定基準 (PCR) とは、(Product Category Rule) の略称。商品やサービスの種類ごとに CFP算定における定義、各種算定条件 (算定範囲、収集するデータの種類、カットオフ、配分、シナリオ)や表示方法が記載された基準のこと。算定には「食器 (陶磁器製品および合成樹脂製品)」のPCRを用いた。
- 8) 一次データとは、製品システム内において、直接的な測定から得た、または、最初の情報源における直接的な測定に基づいた計算から得た、単位プロセス又は活動の定量化された値のこと。
- 9) CFPコミュニケーションプログラム (一般社団法人産業環境管理協会) CFP算定用二次データ
- 先<http://www.cfp-japan.jp/calculate/verify/data.html>
- 10) MapFan(<http://www.mapfan.com/>)
- 11) 現在、非公開 <http://www.cfp-japan.jp/faq/>
- 12) CFP宣言認定製品とは、CFP検証に合格し、CFP宣言認定製品として認められた製品のこと。
- 13) CFP検証とは、CFPコミュニケーションプログラムにおいて、算定された数値に対して第三者が数値検証を行い、開示される環境負荷情報に対する一定の信頼性を担保されること。

### 附記

陶磁器製食器のCFP算定は、平成24年度に(株)アットグリーンに委託して行ったものである。

# 上海におけるアンケート内容の選定を目的とした 店舗における情報収集

## [中国・アジア市場に向けた新世代家庭用食器の開発]

訪問日: H25.3.22~3.26

戦略・デザイン科 依田 慎二、久田松 学

### 【情報収集の目的】

経常研究「中国・アジア市場に向けた新世代家庭用食器の開発」における陶磁器製品の開発にあたり、対象とする地域である中華人民共和国の上海市において、アンケート調査を実施するための情報収集を行なった。

効率的にアンケートを実施するために、質問項目を選別して調査目的に合致した回答を得られるものにする必要がある。そのため、上海市内の百貨店や食料品販売店、インテリア・雑貨店、家電製品販売店を対象に店舗で取扱う商品について観察を行ない、実施するアンケートの設定項目について検討できる材料とすることを目的とした。

### 【検討を行なうアンケート項目について】

アンケートは、陶磁器製品開発に関係する事項を設定して、詳細な質問と回答するための選択肢を作成する。検討を行なうアンケートの内容は以下のとおり区分した。

1. 調理・料理についての質問：食器の形状、アイテム、製品のサイズ、求められている機能について検証する。
2. 食器についての質問：食器のデザイン開発の方向性を検証する。
3. 食事についての質問：食器の形状、アイテム、求められている機能について検証する。
4. 回答者の基本情報：属性の確認

今回の情報収集を基に、区分した調査項目に対する選別と設問の内容、選択肢の検討を行なう。

内容の検討をする区分と設定した項目について下表に示す。

### 1. 調理、料理について

区分	項目
料理	① 料理の量
	② 料理の品数
	③ 料理に必要な事
	④ 料理メニュー
調理	⑤ 調理方法
	⑥ 調理所要時間
	⑦ 調理用器具
	⑧ 調理に必要な事
	⑨ 食材

### 2. 食器について

区分	項目
食器	① 日用食器
	② 購入ポイント
	③ 好みの食器
	④ 購入形態
	⑤ 購入場所
	⑥ 好きなブランド
	⑦ 日本製食器の可能性

### 3. 食事について

区分	項目
食事	① 食事の形態
	② 食事所要時間
	③ 食事で大切な事

### 4. 回答者の基本情報

区分	項目
属性	① 年齢、性別、未既婚
	③ 同居人数
	④ 家族年齢構成
	⑤ 世帯月収

### 【情報収集した店舗】

上海市内で実施するアンケートの区分に適合するライフスタイルや食生活に関係する商品を販売している店舗を、インターネットを利用して事前に調査し、比較的規模が大きな店舗を選定して訪問した。

#### ■百貨店

食器の種類、大きさ、ブランド、材質などの設問の検討。調理用品を扱っていることから調理に関する設問の検討をするための情報収集を行なった。

訪問先：太平洋百貨淮海店、正大広場、上海第一八百伴、上海梅龍鎮伊勢丹、上海高島屋、上海久光百貨

#### ■食料品販売店

料理、調理に関する設問の検討をするための情報収集を行なった。

訪問先：家楽福古北店、Lotus Supermarket、CITY SHOP

#### ■インテリア・雑貨店

食器の種類、大きさ、ブランド、材質などの設問、調理用品を扱っていることから調理に関する設問の検討をするための情報収集を行なった。

訪問先：HOLA特力屋、IKEA、MUJI、大創生活館

#### ■家電量販店

調理家電、ガス調理機などを取り扱っていることから、料理、調理に関する設問の検討をするための情報収集を行なった。

訪問先：蘇寧電器、永樂電気

### 【情報収集の結果について】

アンケートを実施するにあたり、製品開発に必要な情報を得るための設問を設定する必要がある。しかし、多くの設問を設けると、回答者からアンケートを回答することを嫌われて十分な数を回収できない可能性がある。そのため、必要最低限の設問数で最も効果的な設問を設定しなければならない。

今回の店舗訪問による情報収集によって、陶磁器製品や食生活に関係する製品の現地の実態を把握し、質問項目の選別に必要な情報と内容の整合性を図ることができた。

### 【今後の予定】

陶磁器製品開発に係わる基礎的な設問を設定したアンケートを作成して、上海市内の外資系企業の従業員を中心に調査を実施し、その結果を基に陶磁器製品の開発と、試作品によるマーケティング調査を実施する予定である。

### 【謝辞】

本情報収集を実施するにあたりご支援、ご協力をいただいた長崎県立大学の山口夕妃子教授他、関係者及び関係機関の方々に感謝いたします。



写真：上海市内の陶磁器製品売り場の様子

— 受託研究 —

# 低温固化陶土の性能向上に関する研究 (環境配慮型配合陶土の開発)

環境・機能材料科 阿部久雄・木須一正・増元秀子

## 要 約

人形製作などに用いる低温で固化する陶土の開発を目的として、ポリ乳酸のオリゴマー粉（以下樹脂粉）を窯業原料に配合し、陶土の配合条件と、200℃で熱処理したときの曲げ強さ、白色度の関係について検討した。骨材及び粘土からなる成分に10～15mass%の樹脂粉を配合すると、熱処理後の曲げ強さは12～16MPaと、一般陶土素焼品の約2倍になった。さらに、白色度の高い陶土、粘土と樹脂粉の配合により、樹脂配合量10mass%で、曲げ強さ15.7MPa、白色度93.7%と、強度と白さを併せ持つ熱処理品が得られた。また、白色度を考慮しなければ、樹脂配合量15～18mass%の配合陶土は、曲げ強さ21～23MPaの最高値を示した。本研究により、人形素地として用いられている陶土素焼と比較して、2～3倍もの強度をもち、700℃あまりも低い温度で焼成が可能な素地を提供することができる。

キーワード：オリゴ乳酸、低温固化、曲げ強さ、白色度、人形土

## 1. はじめに

博多人形は400年を超える歴史をもち、国内外で高い評価を得ている。博多人形は800～900℃の素焼き温度で焼成した後に彩色を施すもので、精巧で優雅な風合いが持ち味であり、釉薬を施して1000℃以上で焼成される磁器人形と趣を異にする。本来、博多人形は福岡市近郊の土を原料として作られるが、近年、その土を基に配合した陶土による製造も行われている<sup>1)</sup>。最近、博多人形の魅力を広げる試みとして、高さ130cmもの大型の人形が製作され話題となったが、大型化に際して素地の収縮や強度の適正化が求められる。

一方、市販されている工芸用粘土のなかに、石英や粘土に加えて樹脂粉を配合することにより、低温もしくは室温で硬化するものがある<sup>2)</sup>。こうした材料を人形土として用いると、エネルギーコストが低くできる上に完成品の強度を高めることも可能と考えられる。そこで本研究では、博多人形用の陶土の一成分として生分解性樹脂のオリゴマーを配合したところ、低温で固化し、高強度で壊れにくいという特長を有する陶土を開発するに至ったので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 原材料

人形用陶土の作製に当たり配合陶土の原材料には、骨材粒子としてシリカを、可塑性原料として木節粘土、ニュージーランドカオリン、SPカオリンを用いた。また、同様に配合に用いる既存の陶土として、天草撰中陶土、七隈並粘土、七隈鑄込み粘土、共立脱鉄陶土を用いた。生分解性樹脂には、フルーツパックを分解して得られるポリ乳酸オリゴマー粉（環境テクノス(株)提供。以下樹脂と記載）を用いた。

### 2.2 陶土の配合と成形及び熱処理

陶土の配合は、①石英-粘土-樹脂、②陶土-樹脂、③陶土-粘土-樹脂、の各成分系で行った。各原材料を計量し水分を50～70mass%とし、ポットミル中で17時間混合した後、吸引濾過により陶土ケーキを得た。ケーキ水分を測定後、分散剤を添加し鑄込み泥しょうを調製した。これを石膏型に注ぎ、丸棒（曲げ強さ試験用）、角板（白色度、吸水率測定用）を成形した。その他、見本として人形、龍の試料を成形した。成形体を風乾した後、80℃で4時間、200℃

で2時間熱処理し、以後の評価試験に用いた。

### 2.3 評価試験

前項により得られた試料について、測寸により収縮率を、水置換法により吸水率を求めた。また試料の曲げ強さをクロスヘッド速さ0.5mm/minで3点曲げにより求めた。さらに試料の白色度を測色計(ミノルタ製CM-3700d)により求めた。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 3成分系による配合試験

本研究では、陶土の原料成分を骨材、粘土、結合材に帰属させ、樹脂配合陶土を調製した。陶土の配合では、骨材、粘土、結合材は本来、石英(骨材)、カオリン(可塑性粘土)、長石(媒溶材)とされているが、本研究では石英と長石を骨材に、また、樹脂を長石(結合材)に置き換わる成分と考えて割り付けている。樹脂配合陶土の成分を表1に示す。表1の上半分は質量割合(mass%)下半分は体積割合(vol%)となっている。樹脂配合割合は10.5~13.5mass%、20~25vol%の範囲にある。

上記の樹脂配合陶土から得られた試料の曲げ強さ、吸水率及び白色度を表2に示す。試験体の曲げ強さはNZカオリン配合を除いて12~17MPaの範囲にある。NZカオリン配合陶土の曲げ強さは8.9MPaと小さいが、天草素焼素地の8MPaと比べると遜色はない。試験体の吸水率は七隈陶土配合を除き、概ね12%~16%で、これは波佐見町内の生地成形業者

表1 樹脂配合陶土の配合

	骨材	粘土	結合材
	mass%	mass%	mass%
配合原料	石英	粘土	樹脂F
天草選中配合※	36.9	49.8	13.5
NZカオリン配合	56	33	11
木節粘土配合	56	33	11
七隈並粘土配合※	21.2	68.3	10.5
七隈鑄込粘土配合※	17.2	72.3	10.5
	骨材	粘土	結合材
	vol%	vol%	vol%
配合原料	石英	粘土	樹脂F
天草選中配合※	32.2	43.3	24.5
NZカオリン配合	50.2	29.4	20.4
木節粘土配合	50.2	29.4	20.4
七隈並粘土配合※	19	60.7	20.3
七隈鑄込粘土配合※	15.4	64.2	20.4

が製作している人形素地の約23%に比べて小さい。七隈陶土配合は21~23%と、現在の人形素地に近かった。吸水率は運筆性との関係において調整する必要があると考えられる。

七隈並粘土は黄土色のためその白色度は75%と、木節粘土配合陶土の白色度と同程度である。一方、肥前地区陶土(撰中)の樹脂配合陶土の白色度は90%であり、NZカオリンを配合したものは95%と、より白色度が増している。博多人形素地(素焼)は彩色前に白い下地塗りの「艶びき」が行われるので、有色の下地が問題になることはないが、もし素地の白色度が十分に高ければ、下地塗りを行わない人形素地となる可能性がある。

### 3.2 樹脂配合陶土における白色度及び強度の改善

上記のように、陶土に樹脂を配合することにより低温での固化が可能となり、強度の増強、白色度の向上が可能となることが分かった。しかしながら前項の結果では、白色度が最も高いNZカオリン配合素地の強度は供試料中最も低い。したがって、白色度、強度ともに高い素地の実現が望まれる。そこで、次に天草選中陶土よりも白色度に優れる陶土とカオリンの配合による人形用陶土の作製を試みた。

表2 樹脂配合陶土の曲げ強さ、白色度、吸水率

配合陶土名	曲げ強さ	吸水率	白色度
	MPa	%	%
天草選中配合	16.1	14.1	90.4
NZカオリン配合	8.9	15.5	95.2
木節粘土配合	12.3	13.2	76.3
七隈並粘土配合	16.4	21	75.1
七隈鑄込粘土配合	12.5	23.3	

表3 陶土K-カオリン-樹脂系陶土の配合

原料 試料名	陶土K	NZカオリン	SPカオリン	樹脂
	mass%	mass%	mass%	mass%
N1	90	0	0	10
N2	85	5	0	10
N3	80	10	0	10
N4	75	15	0	10
N5	75	10	0	15
N6	70	15	0	15
N7	55	35	0	10
S1	80	0	10	10
S2	75	0	10	15
S3	70	0	20	10
S4	50	0	40	10
S5	60	0	30	10
S6	55	0	30	15
S7	50	0	37.5	12.5

表4 陶土K-カオリン-樹脂系陶土の諸物性

諸料名	曲げ強さ MPa	白色度 %	吸水率 %
N1	4.68	95.2	36.7
N2	5.83	95	30.9
N3	8.17	95.2	
N4	8.56	94.8	20.9
N5	9.57	94.5	23.9
N6	9.16	94.2	22.3
N7	8.02	94.7	23
S1	7.72	94.6	24.3
S2	7.65	94.2	21.8
S3	8.64	94.6	23.3
S4	15.65	93.7	21.8
S5	14.5	94.2	22.6
S6	15.95	93.2	20.1
S7	14.7	94.2	21.7

表3に白色度に優れる陶土KにNZカオリン、SPカオリン及び樹脂を配合した陶土の配合割合を示す。陶土Kは陶石を塩酸処理により漂白して得られたもので、既出の撰中陶土よりも焼成前の白さに優れていることが特徴である。SPカオリンの白さはNZカオリンに若干及ばないが、可塑性はNZカオリンと同等である。

表4には表3配合の陶土を200℃で熱処理した後の曲げ強さ、白色度、吸水率を示す。また、図1にはカオリン添加量と曲げ強さの関係を示す。

図1によれば、カオリン添加量が増えると配合陶土の曲げ強さは増加する傾向を示したが、カオリン添加量が10～15mass%の範囲ではその効果は明確ではなく、カオリンを30、40mass%添加することにより14～16MPaの曲げ強さに達している。一方、白色度は、カオリン添加量が増えると減少する傾向を示す。供試カオリンはいずれも白いものであったので、種類による違いはあまりないと言えるが、カオリン添加量が40mass%になると白色度は94%以下になった。

以上の結果から、強度と白さを両立するための配合の範囲は、陶土K：50～60mass%、カオリン：30～37mass%、樹脂：10～13mass%と考えられる。

上記のように樹脂配合陶土の白さと強さは、白い原材料を用い、カオリン添加量を増すことによって両立させることができる。白い原料とは鉄分など有色成分が少ない原料であるが、一般的には原料原価

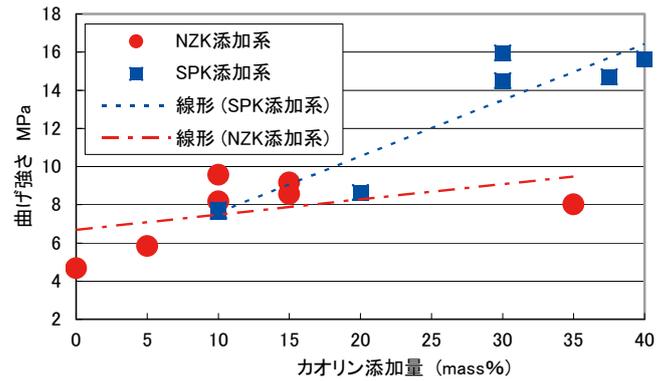


図1 樹脂配合陶土の曲げ強さとカオリン添加量の関係

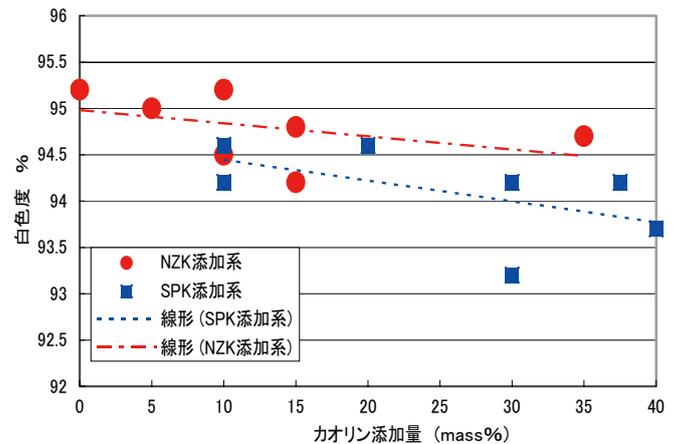


図2 樹脂配合陶土の白色度とカオリン添加量の関係

表5 陶土K-カオリン-樹脂系陶土の配合

原料	陶土 mass%	樹脂 mass%	曲げ強さ MPa	白色度 %	吸水率 %
L1	85	15	21.1	84.3	12.7
L2	82	18	23.3	85.0	23.7
M1	85	15	16.9	87.2	26.9

の増加を来すことになる。そこで、配合陶土の白色度を考慮しないときの曲げ強さの改善を試みた。すなわち、汎用の有色陶土(L及びM)に15～18mass%の樹脂を混合し、諸物性を測定した。結果は表5のとおりである。汎用陶土L、Mは樹脂の配合により、天草陶土素焼素地の2～3倍である17MPa、23MPaの曲げ強さを示した。白色度は天草撰中陶土と七隈並陶土の間の値を示している。

### 3.3 樹脂配合陶土による試作

本研究により試作したS4及びL2配合陶土をもちいて、人形頭部及び龍を鋳込み成形により作製した。龍の置物は博多人形絵師に依頼して着色したものを参考例として示す。



図3 人形頭部、龍の成形品及び着色品  
(上右の写真で左：S4配合陶土、右：L2配合陶土による)

#### 4. まとめ

本研究をまとめると次のとおりである。

- (1) ポリ乳酸のオリゴマー粉（以下樹脂）を窯業原料に配合し、低温度で固化する陶土を作製し、陶土の配合条件と、200℃で熱処理した成形品の曲げ強さ、白色度の関係について検討した。
- (2) 一般に用いられている陶土に10～15mass%の樹脂を配合することにより、成形品の曲げ強さは樹脂を配合することにより、成形品の曲げ強さは12～16MPaと、一般陶土素焼き品の約2倍になった。
- (3) 成形品の曲げ強さと白色度を両立するために、白色度の高い酸処理陶土と粘土による配合陶土を、種々の割合で作製したところ、樹脂配合量10wt%の陶土から、曲げ強さ15.7MPa、白色度93.7%の成形品が得られた。一方、白色度を考慮しなければ、樹脂配合量15～18wt%の配合陶土から、曲げ強さ21～23MPaの成形品を得ることができた。

- (4) 本研究による樹脂配合陶土は、博多人形の素地として用いられていた素焼き品と比較して、700℃あまりも低い温度で2～3倍もの強度をもつ素地を提供することができるため、焼成設備などの初期投資、環境負荷の低減に貢献できるほか、人形製作や製品の歩留まりなどにも好影響をもたらすことができるものと考えられる。

付記：本研究は環境テクノス(株)からの受託研究として実施したことを付記する。

#### 文献

- 1) 有村雅司、田中裕之、他4名、「博多人形の原材料の調査研究」(粘土材料に関する調査)、福岡県工業技術センター研究報告、No.18、2008
- 2) 愛知県、瀬戸窯業、ポリ乳酸、並びに成形品及びその製造方法、特開2006-284309、2008-5-1

長崎県窯業技術センター平成24年度研究報告(第60号)

平成25年(2013年)12月発行

**発行所**

長崎県窯業技術センター

〒859-3726 長崎県東彼杵郡波佐見町稗木場郷605-2

**発行者** 山本 信

**TEL** (0956)85-3140

**FAX** (0956)85-6872

**URL** <http://www.pref.nagasaki.jp/yogyo/>

※許可なく転載・転用を禁ず

---

**Published by**

Ceramic Research Center of Nagasaki (CRCN)

605-2 Hiekoba-go, Hasami-cho, Higashisonogi-gun,

Nagasaki 859-3726, Japan

**PHONE** +81-956-85-3140

**FAX** +81-956-85-6872

**URL** <http://www.pref.nagasaki.jp/yogyo/>

**印刷所** 有限会社 康真堂印刷

