

水を変換プロセスに利用した廃ガラスの再資源化

「変換と制御」領域 赤井 智子

要 旨

ガラスの相分離、水との反応という今まで負の側面としてとらえられてきた現象を利用して着色廃ガラスからアルカリ・金属を脱離しカルシウムシリケートやシリカへの再資源化を試みた。その結果、高純度シリカ、ポーラスシリカ、蛍光体などへも変換することができた。顕微ラマン・固体NMR・ESRを利用して、これらのプロセスにおける構造変化・反応を解析した。そこから得られた知見を元にして、高い紫外透過率を示すガラスなど、新規材料の作製にも成功した。

1. はじめに

廃棄物処理場の残量が切迫していることが背景となって、リサイクルに関する研究がすすめられている。ワイン瓶などに代表されるような廃着色ガラスは、着色のために加えられた金属イオンが多種多様であるため、再溶解して再利用することができず、現在、大部分が埋め立て処分されている。有機材料については、元の成分に分解する研究が行われているが、多成分から成る無機材料についてはフッ酸などで一度全分解しない限り、元の単成分へ戻すことは不可能であると考えられていた。しかし、原理的に考えると全く不可能ではなく、ガラス中のナトリウムイオンの拡散現象、水との反応、相分離などの性質を考えるといくつかの可能性が考えられる。内容の詳細は2で記すが、(1) ナトリウムのガラス中での拡散を利用した脱ナトリウム法(2) 水蒸気処理を利用した分解(3) スピノーダル分相を利用した金属・アルカリ脱離があげられる。これは安定で均一であると考えられるガラスの腐食、化学的耐久性の低下、失透という負の現象を積極的に利用しようとするものである。今回は、特に(3)分相法を利用して高純度シリカ、透明蛍光材料を作製した例を中心に報告したい。

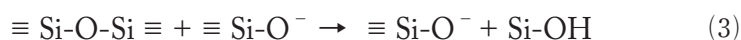
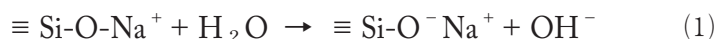
以上のプロセスにおける変化を固体NMR、顕微ラマンなどで解析を行い、それを利用して複雑なガラス系でのナノレベルでの不均一性について新たな見解も見出した。新しい機能性材料の合成につながった例もあり、それについても最後に紹介したい。

2. 方法及び結果

2-1 廃ガラスのリサイクル

Fig. 1 に瓶・窓材に利用されているソーダ石灰シリケートガラスの構造モデルを示す。ナトリウムはガラス中の拡散係数が高いため、ガラスを微粉化し、マトリックスを保つことのできる低pHの水溶液中で加熱すればナトリウムは脱離できると予想できる。廃ガラスからナトリウムが除去できればセメント骨材への利用が可能になる。金属イオンについては拡散係数が低いため、固相を保ったまま取り除こうとすると、シリカのマトリックス側を変換することが必要である。そのための方法として2つ考えられる。

一つ目は、水和反応を利用することである。ナトリウムを含むガラスを水蒸気中で反応させると、



のような分解反応が起こるが、ある条件の元では、

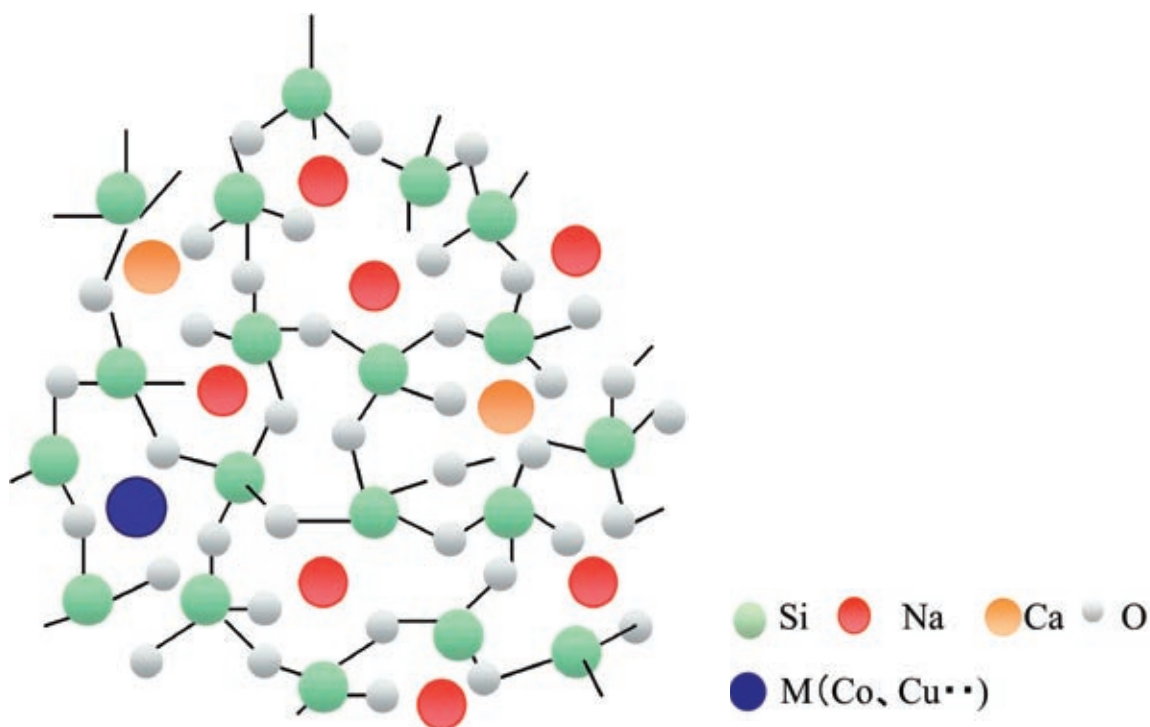
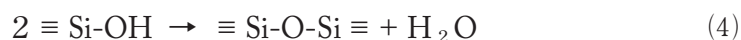


Fig. 1 A structural model for soda-lime-silicate glass.

という再結合が起こり再度構造構築を起こすことが明らかになっている。そこで、水蒸気処理をうまく利用すると、イオンの脱離しやすい構造に変換できる可能性があると考えられる。

二つ目は、ガラスの相分離を利用することである。Fig. 2 (a)に示すように、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系のガラスでは、スピノーダル分相を起こす組成領域のものを熱処理すると $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 相と SiO_2 相に分離する。そのガラスを酸処理するとホウ酸相のみが溶け出すため多孔質のガラスとなる。このガラスを 1000°C 以上で焼成するとシリカを主成分とするガラスとなる。この方法は1930年代にアメリカのコーニング社で開発されたもので、多孔質ガラスの製法として有名なものである。この方法を応用してFig. 2 (b)のように、化学的に安定で相分離を起こしにくい $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系のガラスにホウ酸などを加えて再熔融して $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系のガラスとすると、金属イオンやナトリウムがホウ酸相に濃縮され、それを酸処理するとその相が取り除かれると同時に金属やナトリウムを脱離できると予想できる。以下で、上記の3つの方法によって得られた結果について述べる。

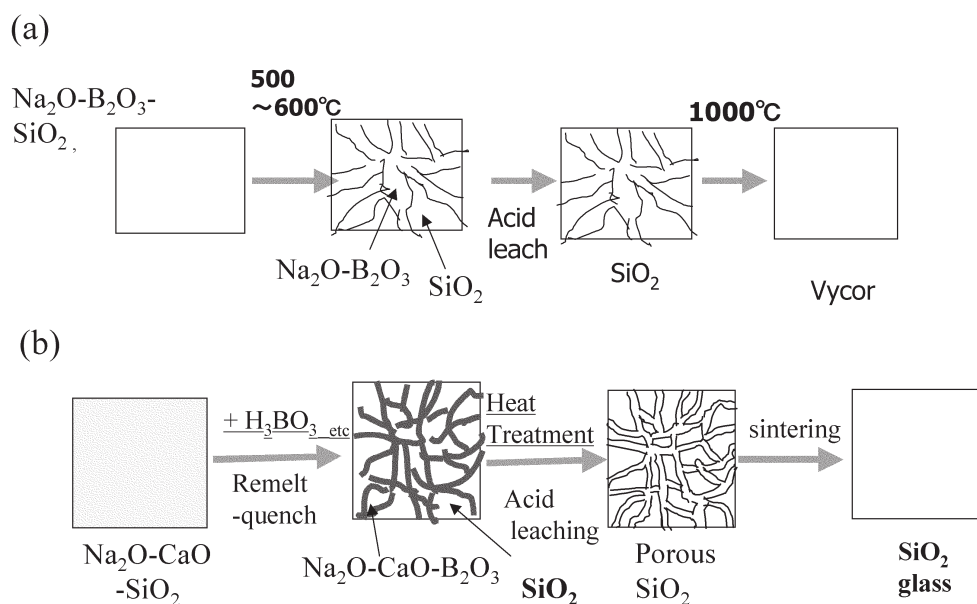


Fig.2 (a) Conventional method to prepare porous glass and Vycor glass.
 (b) A new method to extract metal and alkali ions through phase-separation in glass

a. 粉碎、酸処理による脱ナトリウム処理

代表的な瓶組成の $15.3\text{Na}_2\text{O}-10.2\text{CaO}-73.2\text{SiO}_2-1.3\text{Al}_2\text{O}_3$ (wt%) ガラスを $38\ \mu\text{m}$ 以下まで微粉化し、 90°C の酸中で浸漬した場合のナトリウムの浸出率の時間依存性を原子吸収光で評価した結果をFig. 3に示す。3次元のモデルを仮定して、拡散方程式を導出した結果、浸出率 $R(t)$ は、拡散係数を D 、粒子径を d とすると

$$R(t) = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{Dt}}{d} - \frac{16}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{Dt}}{d} \right)^3$$

となり60%程度までこの式でFig. 3 実線のように実測値をフィットすることができた。フィッティングによって求めた拡散係数から、90℃で24時間以内に90%以上ナトリウムが脱離できる粒径を予測したところ10 μ 弱になったため、5 μ 程度まで粉碎し、酸処理したところ90%以上のナトリウムが処理できることが明らかになった。しかし、この方法では予想したとおり、Co、Crなどを上記のガラスに添加したガラスから金属イオンは脱離することができなかった。

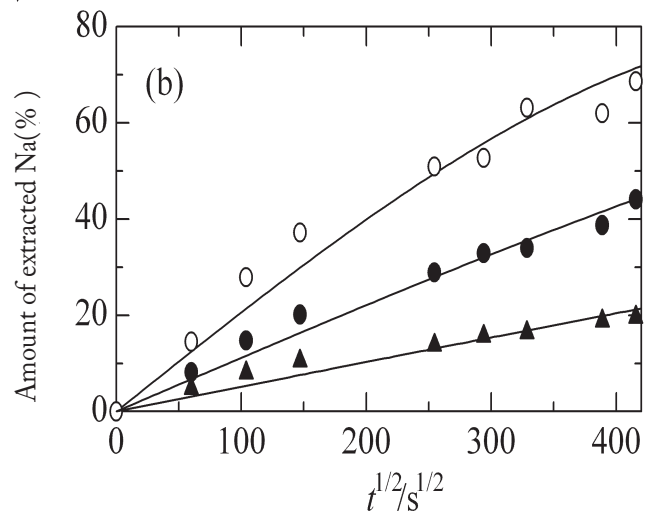


Fig. 3 Amount of extracted Na from the glass powder (<38 μ) leached in 3N HNO₃ at 90 °C (▲), 120 °C (●) and 140 °C (○).

b. 水蒸気処理

Fig. 4 に上記の組成のガラスでCo₂O₃を0.1wt%加えたガラスを亜臨界点付近で水熱処理した結果を示す。ガラスが水熱処理後は、poor-tobermoriteという層状化合物に近い構造に変化していることが明らかになった。またTable 1に水熱処理をした後に、酸処理をしたも

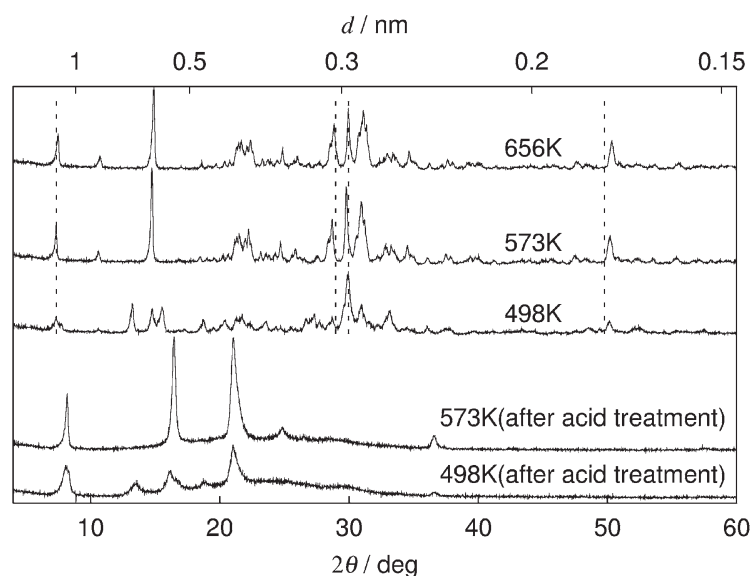


Fig. 4 Powder X-Ray diffraction pattern of hydrothermally treated glass samples at 656 K(top), 573 K, 498 K, 573K with HNO₃ treatment and 498K with HNO₃ treatment(bottom), respectively. Dotted lines represents typical "Poor Tobermorite" peaks⁴.

Table I The result of chemical analysis on hydrothermally treated glass samples at 632 K 22 MPa before acid treatment and after.

chemical composition / wt%	Si	Ca	Na	Co
Before treatment(calc)	34.2	8.6	11.9	0.11
After hydrothermal treatment	32.4	9.85	8.11	0.084
After hydrothermal/HNO ₃ treat	43	0.12	0.14	0.004
H ₂ Si ₂ O ₅ (calc.)	41.4	0	0	0
SiO ₂ (calc.)	47.5	0	0	0

この元素分析を行った結果をあわせて示す。酸処理後にはNa, Ca, Coは取り除かれておりハイドロシリケートまで変換されていた。しかしCrを添加したガラスの場合は、Na, Caは取り除くことができるが、Crについては取り除くことができなかった。これは水熱処理時においてCrの周囲が安定な配位構造に変換されたためと思われる。

c. 分相による再資源化

実験はFig. 5のようなフローチャートで行った。Fig. 6にCo, Crをそれぞれ着色含むガラスをこの方法で処理した場合の各元素の浸出率を再溶融時に添加したB₂O₃の量に対してプロットしたものを示す。ここで興味深いのは、Coについては、Na, Ca, Bと同じようにB₂O₃を30%以上添加すると脱離できるが、CrやAlは45wt%まで加えないと脱離できないということである。CrについてそれぞれB₂O₃を各量加えて再溶融したガラスと酸処理したもののESRスペクトルをFig. 7に示す。図に示すように高価数のCrが優先的に脱離さ

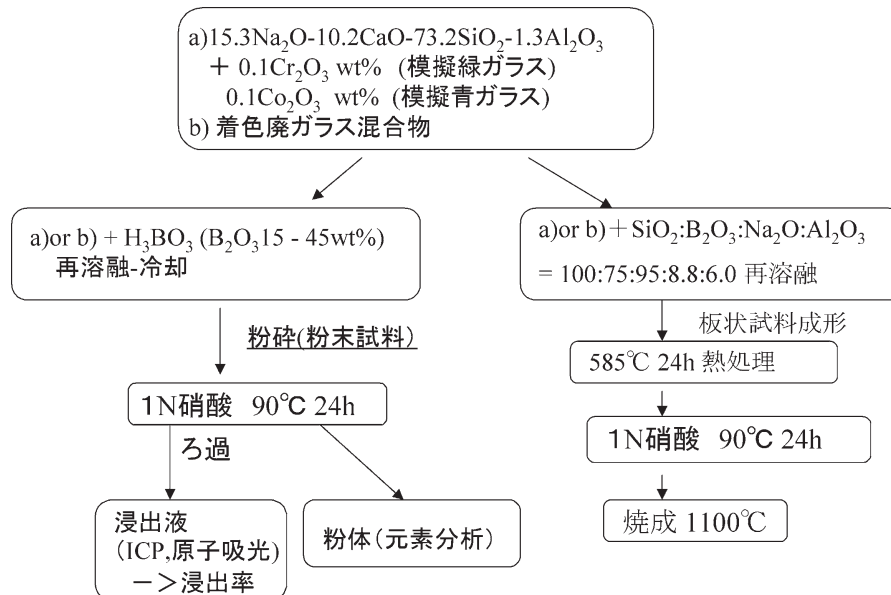


Fig. 5

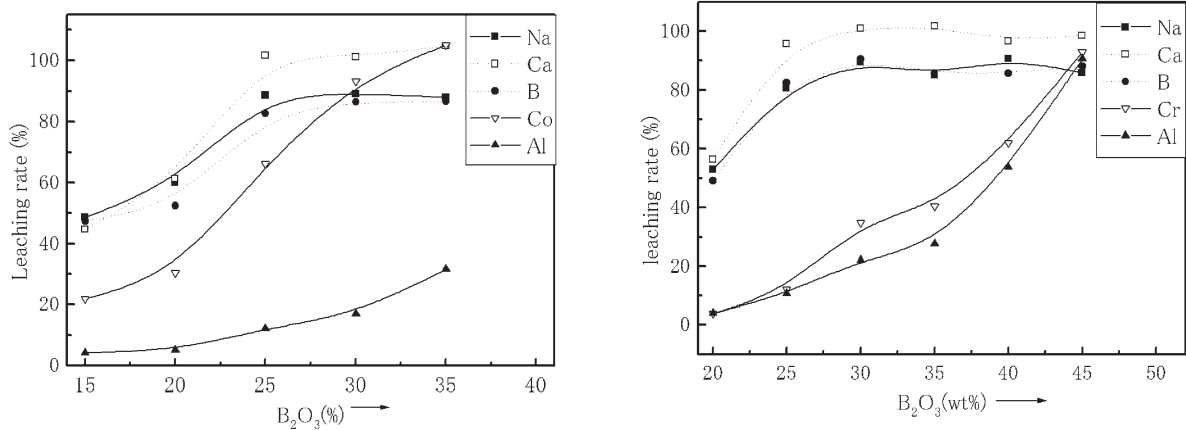


Fig. 6 Leaching rate of each element from the soda-lime-silicate glass remelted with different amount of B₂O₃. (a) glass with 0.1wt%Co₂O₃ (b) glass with 0.1wt%Cr₂O₃. The leaching rate is calculated from nominal composition of the glasses. The maximum leaching rate of Na and B is lower than 100% because of the volatilization during melting.

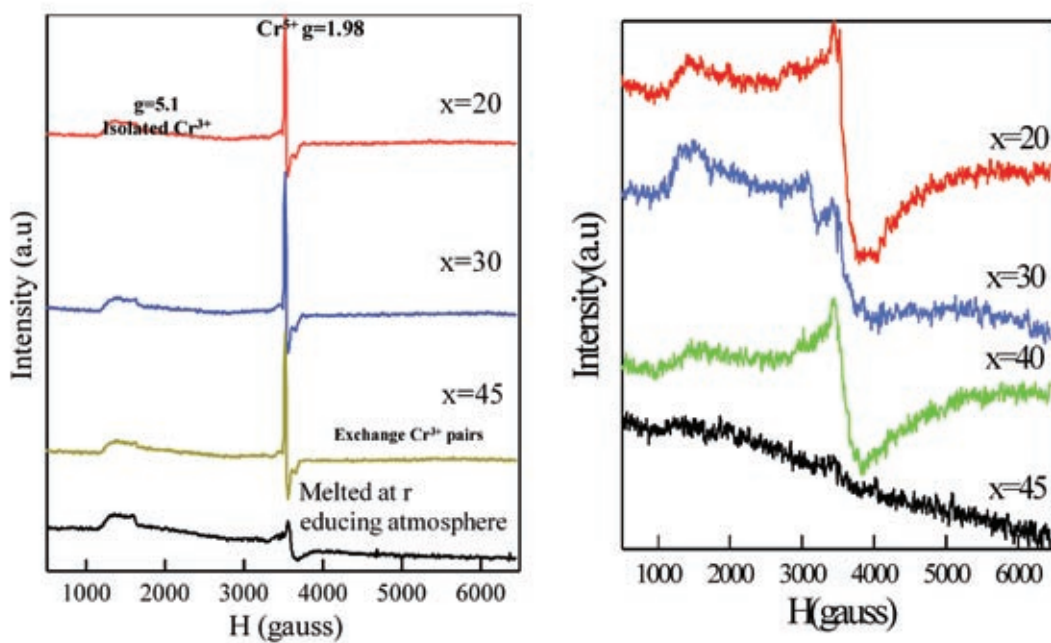


Fig. 7 ESR spectra of 15.3Na₂O-10.2CaO-73.2SiO₂-1.3Al₂O₃ with 0.1wt %Cr₂O₃.remelted with xB₂O₃. before leaching (left) after leaching (right).

れ、価数の低いCr³⁺が残留しやすいことが明らかになった。²⁹Si NMRの緩和時間の測定結果から、これらの低価数のCr³⁺は、溶出後に析出しているのではなく、最初からシリカ相とホウ酸相の界面もしくはシリカ相中に存在していることが明らかになった。Alについては、²⁷Al MAS-NMRを測定したところ酸素4配位であった。電荷補償できるNaやCaの存在

Table II Analytical composition (wt%) of various glasses after acid leached

No.	Treatment conditions	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	M ₂ O ₃ (M=Co, Cr)	B ₂ O ₃
1	100wt%blue glass+30%B ₂ O ₃	98.1	<0.02	<0.02	1.7	0.002	<0.13
2	100wt%green glass+45%B ₂ O ₃ (Acid-treated after remelt for 4 days)	99.7	<0.01	0.02	0.16	0.001	0.15
3	100wt%green glass+45%B ₂ O ₃ (Immediately acid treated after remelt)	99.8	<0.01	0.02	0.08	0.001	0.11
4	Glass (3) re-acid treated after dry at 150 °C for 10h	99.9	<0.001	<0.01	0.04	<0.001	0.04
5	Bulk porous glass	97	0.06	0.04	0.8	<0.01	2.1

するホウ酸相とシリカ相の界面付近に存在しているものと思われる。45wt%B₂O₃を加えて作成したガラスからのAlの浸出率については、ガラスの緩和挙動と関係すると思われる非常に興味深い結果が得られた。Table IIにこの処理によって得られたシリカの元素分析の結果を示す。溶融後、1日以上放置したガラスからのAlの浸出率は93%程度であるが、溶融直後に酸処理をすると脱離率は向上した。そして再度乾燥後、酸処理することで99.9%以上の高純度シリカを得ることができた。²⁷Al NMRスペクトルには全く変化がないことから、Alの周辺で微妙な原子配置の差の変化が生じ、電子状態に差ができることが原因ではないかと思われる。このような模擬ガラス以外にも市販のガラスでテストしたところ、45wt%加えるとどのような色ガラスでも金属脱離が可能であった。

上記のようにホウ酸だけを加えて処理を行った場合は、酸処理後にクラックが生じ、バルク体として形を保ったまま焼成することは難しかった。これは廃ガラス中に存在するCaの量が従来の方法のガラスより多いためではないかと考え、Fig. 5 右側のフローに示すように、添加剤にシリカなどを加えて、ガラス中のCa量を減らした。(この際、シリカ源として廃パイレックスガラスやシリカ系廃材を利用すれば良いと

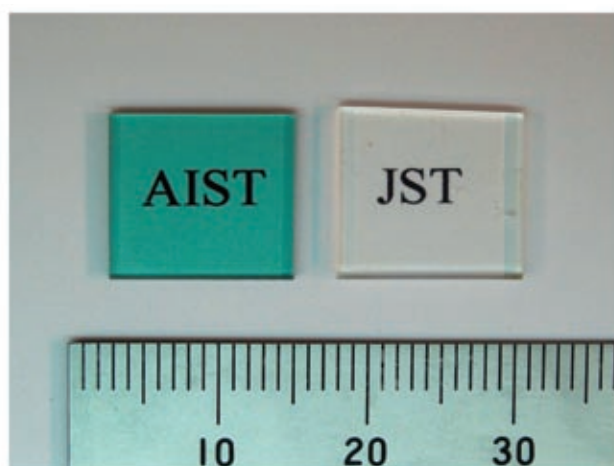


Fig. 8 Waste colored glass remelted with B₂O₃. Before acid leaching (left) after acid leaching (right).

思われる)。その結果、溶融、成型後に熱処理を行うと割れを防ぐことができ、Fig. 8 に示すように、多孔質ガラスを得ることができる。Fig. 8 右側の試料は、多孔質ガラスであり、光の波長よりはるかに小さい孔が開いているので透明に見える。このガラスを還元雰囲気中で焼成すると、200nm 付近まで紫外線を透過するガラスが得られた。

従来の多孔質ガラスの製造方法では、酸処理中に表面に析出物が生じるため酸が多量に必要であるために高コストであることや、処理中に割れが生じやすいというハンドリングが悪いという欠点があった。しかし、廃ガラスを出発物質とすると、従来の多孔質ガラスより、ハンドリングがはるかによい。また、ガラス/酸の比率を従来の方法の50倍以上にしても、表面に析出物が生じないため、酸の量がはるかに少なく済み、ホウ酸の回収もしやすく実用性が高い。なぜそのような差が生じるかを調べるために、従来の出発ガラスである $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系のガラスと今回の Ca を含むガラスの浸出時の表面での構造変化を顕微ラマンで観察したところ、従来の3成分系の場合は、ホウ酸の構造単位のみが先に浸出するが、Ca の存在するガラスでは、Q(3) のバンドに変化が見られる (Fig. 9)。NMR による観察結果から、Ca を $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系のガラスに添加すると、ホウ酸とシリカのマトリックスのミキシングが進むことも示唆されている。つまり、Ca を添加することで、シリカマトリックスが一部分解して、コロイドとして析出するという過程が起きるために、ホウ酸の急激な浸出が抑制され、表面に析出がしにくくなり割れが生じにくくなったのであろうと推定できる。

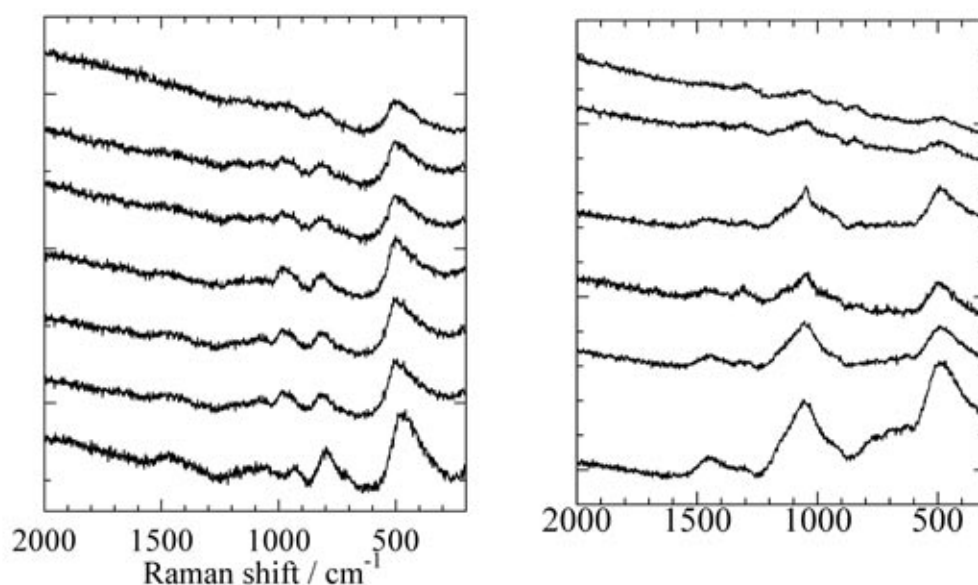


Fig. 9 Depth profile of Raman spectra for the glass leached in acid. (a) $9.4\text{Na}_2\text{O}-25.4\text{B}_2\text{O}_3-65.2\text{SiO}_2$ (Starting material for conventional porous glass) (b) $11\text{Na}_2\text{O}-8.3\text{CaO}-23.5\text{B}_2\text{O}_3-55.9\text{SiO}_2-0.6\text{Al}_2\text{O}_3$ (the glass system used in this study)

以上で述べた方法は廃棄物を処理すると同時に有用な材料である多孔質ガラスを作製することができ、また新しい材料から作るよりも熔融温度が低くてすむというメリットを有するユニークな方法である。

2-3 廃ガラスから得られた多孔質ガラスからの蛍光ガラスの作製とその特性

上記の多孔質ガラスの高付加価値化を図るため、上記の多孔質ガラスを Eu, Ce, Tb, Cu, Sn, Mn の硝酸塩水溶液 (0.01M ~ 0.1M) に浸し、還元雰囲気中で 1100℃ まで温度を上昇させて焼成した。その結果、希土類だけでなく、遷移金属をドーピングしても強い蛍光を示すガラスが得られた (Fig. 10)。例として、Fig. 11 に Ce を含浸し焼成した場合のガラスの蛍光スペクトルを示す。5d → 4f 遷移による青紫色発光が見られるが還元雰囲気中で焼成することにより、発光強度は増加し、また、Ce を含浸後、再度 Al(NO₃)₃ 溶液に含浸し、焼成したところ発光強度は更に増加していることがわかる。

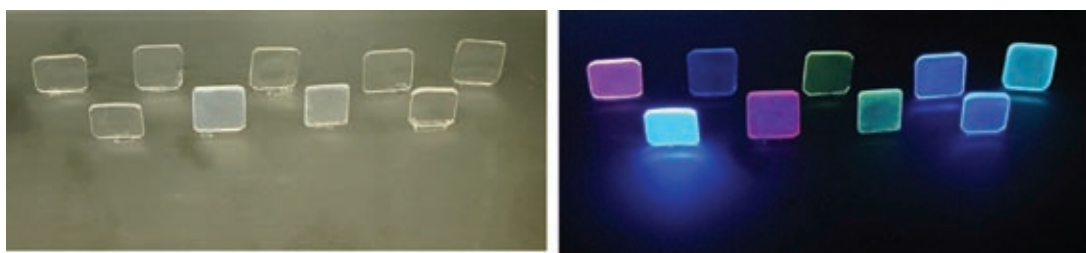


Fig.10 Glasses under sunlight and the glasses under UV lamp(254nm). The glass is doped with Eu(2+),Eu (3+),Tb, Ce, (the front line from the left) Mn,Co,V,Sn,Cu (the rear line from the left)

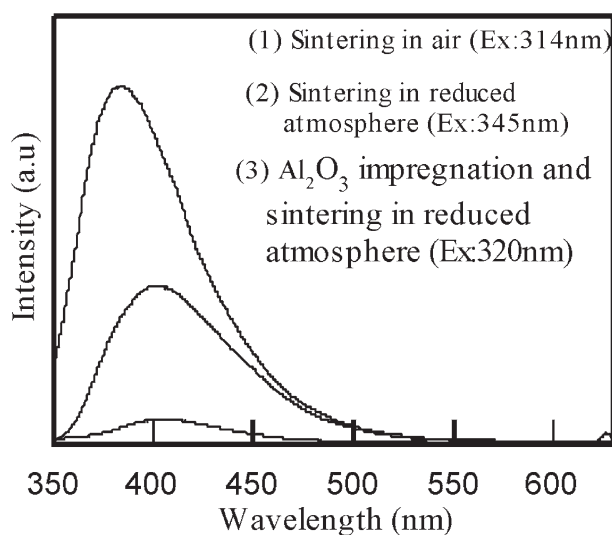


Fig.11 Fluorescence spectra of high silicate glass impregnated with CeO₂ and sintered in air and reduce atmosphere.

キノンの硫酸溶液を標準としてこれらのガラスの発光効率を簡易的に求めたところ、0.7～1.0という粉末蛍光体並みの高い値が得られている。通常酸化物ガラスにおいては、金属イオンが凝集するため濃度消光を起こしやすいこと、ガラス中の金属などの不純物遷移やフォノンとのカップリングによって励起エネルギーが失活しやすいことなどが原因で強い発光は得られない。しかしこの方法の場合は、金属イオンもアルカリも脱離されているため不純物が少ない。また、含浸時に多孔質ガラス中の水酸基と金属イオンが結合し、イオンが孤立しやすいので濃度消光も起きにくいと思われる。また、OH基が多量に存在する状態から焼成されているので、M-Oの共有結合性が通常の熔融などで作られたガラスと異なりフォノンとのカップリングも起こしにくいものと考えられる。以上のような理由で、高い発光効率を得られたと推測される。

また、このガラスは発光強度の温度依存性も小さい。300℃での発光強度は室温での発光強度に対して、Euをドープしたガラスでは、85%、Cuをドープしたガラスでは90%以上である。また酸に浸漬し100℃付近で約1日加熱しても、イオンの浸出はほとんど起こらず、化学的耐久性にすぐれている。以上のように今回得られた蛍光体は、発光の空間性、演色性、化学的耐久性、熱的耐久性に優れているため、従来では使用できなかった配置で利用でき、また屋外などでも使用も可能である。

2-3 その他の材料合成への応用

廃ガラスの処理とは離れるが、上記の例で明らかになったことを利用して従来とは異なった新しい材料が作製できることもわかってきた。従来のバイコール法で焼成後に得られるガラスでは微量のFeが残留するため、吸収端が210nm以下にならないことされてきた。しかし、上記の結果から、低価数のFeがシリカ側に残留していることが残留の原因であると思われる。そこで、 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ を酸化することのできる酸化剤（ MnO_2 など）を添加し熔融方法を工夫することで、185nm以下の真空紫外領域の光を透過するガラスを得ることができた。

紙面の関係上省略するが、従来の無機蛍光体を越える特性を示す蛍光体、安定なプロトン伝導体材料などが得られる可能性も示唆されている。

3. まとめ、今後の展望

本研究においては、浸出、水和、分相というガラスの特性を生かして成分脱離をして廃ガラスを再資源化することが可能なことを示した。また、得られた多孔質ガラスを利用して従

来にない蛍光体が得られることや、今までのバイコール法ではできないとされていた高紫外透過率を示すガラスが作製できることを明らかにした。

以上で示したような、複雑な構造規則性のない多成分系で複数並行して起こる物理変化と化学反応は、物理的表現も化学的制御も難しい。そのため基礎研究では近年では見捨てられた感もある。しかし、製造プロセスの重要な問題や、産業要望の高い材料設計を考えるたびにそこに多くの問題の根源があり、そのフィールドにおける基礎研究の必要性を痛感せざるを得なかった。そして、そこへどうアプローチしていくかを、廃ガラスのリサイクルというアプリケーションの研究を通して考えてみたいと思ったのが今回の研究の出発点であった。3年間の結果を振り返ると、アプリケーションの上での目標は十分達成されたし、また、ドライプロセス全盛の現在で見失われている湿式法の魅力を示せたのは大きな収穫であった。しかし、基礎研究としてみると説明できない不思議な事実の羅列にしかすぎず、系統的な理解のためには、不規則な無機材料中での不純物分布、そこに生じる特殊な電子状態、それが元になった反応、マクロ物性という3点のかかわりをどのように物理的にどう記述するか、その状態解析をどう分光学的にとらえるかが重要な課題であろう。これからも研究を続け、より良く複雑な現象を記述する物理、複雑な現象を解明する分光学、それを元にした自然なプロセスで構造制御のできる化学を目指していきたいと思っている。

謝 辞

本研究は、JST研究員の陣円平氏、三由洋氏、増井大二氏らと共同で研究をすすめたものである。また、産業技術総合研究所の矢澤哲夫氏（現姫路工大）、蔵岡孝治氏（現神戸大）との共同研究によるものでもある。またJST実験補助員の松本佐智子氏には溶液分析を手早くこなして本研究のデータの基礎を作っていただいた。発光ガラス関係の測定を行っていた同村上方貴氏、文献収集、データ処理を行っていただいた同平原和子氏、また多孔質ガラスを作製条件の検討を行ってくれた同吉田聖五氏に感謝の意を表したい。また、脱アルカリ過程とセメントとの混合試験については龍谷大学の白神達也氏、山本吉弘氏との共同研究によるものである。以上の共同研究者に深く感謝の意を表したい。

研究業績リスト

特 許

1. 赤井智子, 陳 丹平, 増井大二, 蔵岡孝治, 矢澤哲夫, 特願 2001-277147
2. 赤井智子, 陳 丹平, 矢澤哲夫, 特願 2002-079735 平成14年3月20日

3. 陳 丹平, 赤井智子, 特願 2002-349153, 平成14年11月29日.
4. 三由 洋, 赤井智子, 陳 丹平, 特 2003-037163, 平成15年 2月14日.
5. 陳 丹平, 赤井智子, 特願 2003-078846, 平成15年 3月20日.
6. 陳 丹平, 赤井智子, 特願 2003-128325, 平成15年 5月 6日.
7. 陳 丹平, 赤井智子, 特願 2003-128333, 平成15年 5月 6日.
8. 赤井智子, 陳 丹平, 特願 2003-201781, 平成15年 7月25日. 他 2件出願手続き中

外国出願

赤井智子, 陳 丹平, 増井大二, 蔵岡孝治, PCT/JP02/09268 2002年 9月11日

論 文

1. H. Masui, D.Chen, T. Akai and T. Yazawa, “Hydration in alkali silicate glasses studied by two dimensional multi-quantum magic angle spinning NMR”, *Z. Naturforsch A*, 57a, 473-478 (2002)
2. T. Akai, T. Akai, “NMR investigation of ion dynamics in inorganic glasses”, in *Recent Research Development in Non-Crystalline Solids*, **37/661**(2), Transworld research network (2002)
3. D. Chen, H. Masui, T. Akai, and T. Yazawa, “Decoloration of waste colored glass through phase-separation and its mechanism”, *J. Aust. Ceram. Soc.*, **38**(2), 130 (2002).
4. T. Akai, D. Chen, and H. Masui, and T. Yazawa, “Structure change on the surface of leached sodium borosilicate glasses”, *Glass Technology*, **44**(2), 71-74 (2003)
5. D. Chen, H. Masui, T. Akai, and T. Yazawa, “Influence of Heat Treatment on the Structure of the Soda-Lime-Borosilicate Glass”, *Phys. Chem. Glasses*, 44 (3) (2003)
6. T. Akai, D. Chen, K. Kuraoka, T. Yazawa, Y. Yamamoto, T. Shirakami, and K. Urabe “Sodium extraction from the waste glass by acid leaching to obtain silica source for construction materials.”, *Ceramic Trans. Environmental Issues & Waste Management Technology in the Ceramic & Nuclear Industry*, **143**, 39-46 (2003).
7. D. Chen, H. Masui, T. Akai, and T. Yazawa, “Glass recycling through phase separation”, *Ceramic Trans, Environmental Issues & Waste Management Technology in the Ceramic & Nuclear Industry*, **143**, 23 (2003).
8. T. Akai, D. Chen, H. Miyoshi and T. Yazawa, Investigation of hydration process in $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ glasses by Raman, IR AND NMR spectroscopy, *J. Non-cryst. Solids*, in press
9. D. Chen, H. Miyoshi, T. Akai and T. Yazawa, “NMR Study of structural changes in alkali borosilicate glass with heat treatment”, *J. Non-cryst. Solids*, in press
10. H. Miyoshi, D. Chen, T. Akai and T. Yazawa, “Effect of Calcium additive on the structural changes with heat treatment behavior in sodium borosilicate glass”, *J. Non-cryst. Solids*, in press
11. 赤井智子・陳 丹平・矢澤哲夫、ナノ相分離を利用した廃ガラスの再資源化 現代化学 東京化学同人 印刷中
12. 赤井智子、廃ガラスから低環境負荷の蛍光ガラス、図解エコマテリアル、工業調査会、印刷中

13. 赤井智子、廃ガラスの再資源化技術、日本セラミックス協会 若手フォーラム テキスト
14. T. Akai, D. Chen, K. Kuraoka, T. Yazawa, Y. Yamamoto, T. Shirakami, and K. Urabe, "Investigation of sodium leaching behavior from soda-lime silicate glass fine particle in acid solution for the recycling of waste glass as cement aggregate", J. Am. Ceram. Soc., submitted
15. D. Chen, H. Masui, T. Akai and T. Yazawa, "A New Recycling Process for Colored Waste Glass through glass phase separation", J. Am. Ceram. Soc., submitted
16. H. Miyoshi, D. Chen and T. Akai, "A novel method to recycle the waste glass using sub-critical water", J. Non-cryst. Solids, submitted

学 会 海 外

1. T. Akai et al., "Removal of sodium from the waste glass by acid leaching to obtain silica source for construction materials" Am. Ceram. Soc, 104th annual meeting, 2002年4月28日
2. D. Chen et al, "Influence of heat treatment on the structure of the soda-lime borosilicate glass", Forth international Borate glass conference 2002年7月15日 他9件

国 内

1. 赤井他、廃ガラスの新規なりサイクル方法、第42回ガラス及びフォトンクス材料討論会 2001年11月2日
2. 赤井他、分相法を利用した廃着色ガラスの脱色とそのメカニズム 日本セラミックス協会 2002年年会 2002年3月26日
3. 赤井他、イオン拡散・分相を利用した廃ガラスの再資源化 第43回ガラス及びフォトンクス材料討論会 2002年11月21日、他23件