

# 廃棄物の釉薬原料化研究

吉田 博和\* 酒井 直子\*

## 1. はじめに

廃棄物処理施設「エコフロンティアかさま」は、平成 17 年 8 月の開業以来、廃棄物の減容化・最終処分場の延命化の観点から廃棄物の熔融処理によりスラグ化を行っている。本研究では、①熔融スラグの物性調査、②熔融スラグを配合した釉調合試験を行い、熔融スラグの釉薬原料としての利用可能性を検討した。

その結果、市販の人工原料の様に容易に扱うことはできないものの、自作天然灰と同じようにひと手間加えることで、エコフロンティアかさま産熔融スラグが釉薬原料として利用可能性があることが分かった。

## 2. 熔融スラグの物性調査

調査期間は、平成 20 年 5 月～平成 21 年 2 月の約 10 ヶ月間であり、概ね 1 回/月のペースで熔融スラグを採取した。調査項目は、元素組成（蛍光 X 線分析）、加熱による鉱物変化（X 線回折）、及び粉碎特性（粒度分布）である。

### 2.1 元素組成（蛍光 X 線分析）

試料は 105℃で乾燥し、タングステンカーバイド製容器を用いて粉碎机（HEIKO：TI-100N）で微粉碎してから 1025℃で煨焼した。煨焼前後の重量変化から強熱減量（LOI）を算出した。煨焼試料約 0.5g 及び蛍光 X 線分析用四ホウ酸リチウム（和光純薬製）約 5g を混合し、白金皿に移して高周波熔融装置（東京科学：TK-4200）で均一熔融させ、蛍光 X 線分析装置（島津製作所：XRF-1700）により半定量分析を行った。

### 2.2 鉱物組成（X 線回折）

元素分析用試料と同様の前処理を行った後、電気炉で 800～1050℃（50℃間隔）で加熱処理を行った。この加熱試料を必要に応じて粉碎後、粉末試料成形機（東京科学：TK-750）を用いてホルダーに試料を充填し、X 線回折装置（リガク：RINT-2200 Ultima+）で測定を行った。

### 2.3 粉碎特性（粒度分布）

釉薬原料の磨砕・混合に最も便利で普及しているポットミルを用いて熔融スラグを乾式粉碎し、目開き 250 μm の篩を通過させた時の重量百分率の算出と元素分析によるコンタミの確認を行った。

## 3. 結果（熔融スラグの性状）

### 3.1 元素分析

熔融スラグを釉薬原料として有効利用するには、他の天然原料と同様、元素組成の変動が 1 つの問題となる。そのため、その時期的変動を調査した。表 1 に結果の例、各元素の最大値・最小値・平均値・標準偏差を示す。なお、煨焼による重量増加が見られ、強熱減量（LOI）が負の値となったため、これを無視した半定量値である。この重量増加は、エコフロンティアかさまで熔融後に分別しきれていないメタルが酸化反応を

起こしたためと考えられる。

SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の割合も高いものの、CaO の割合が高く、他の成分（MgO、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O）も含めると 40%前後はアルカリ成分であるため、熔融スラグを釉薬原料とした場合、十分な融材効果を期待できる。鉄あるいは鉄化合物の含有量は変動が大きいため、採取時期によって釉調・発色に大きく影響を与えると考えられる。

表 1 熔融スラグの元素組成（%）

	H20.5	H20.9	H21.1	平均	標準偏差	最大値	最小値
SiO <sub>2</sub>	37.83	35.53	30.81	35.44	3.05	39.12	30.81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.53	17.65	12.58	14.21	1.44	17.65	12.58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.86	3.18	6.97	5.12	1.53	6.97	3.18
TiO <sub>2</sub>	2.04	1.74	2.38	1.96	0.29	2.38	1.53
MnO	0.21	0.17	0.35	0.24	0.06	0.35	0.17
CaO	34.22	35.97	38.89	35.87	1.51	38.89	33.69
MgO	2.93	2.87	3.31	3.06	0.26	3.45	2.75
K <sub>2</sub> O	0.41	0.26	0.25	0.36	0.09	0.55	0.24
Na <sub>2</sub> O	1.42	0.92	1.21	1.26	0.19	1.59	0.92
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.47	0.21	1.01	0.54	0.27	1.04	0.21

### 3.2 加熱による鉱物組成変化

平成 20 年 5 月に採取した熔融スラグを加熱処理の保持時間を 1h とし、最高温度を 800～1050℃（50℃間隔）に変化させた時の X 線回折の変化を図 1 に示す。

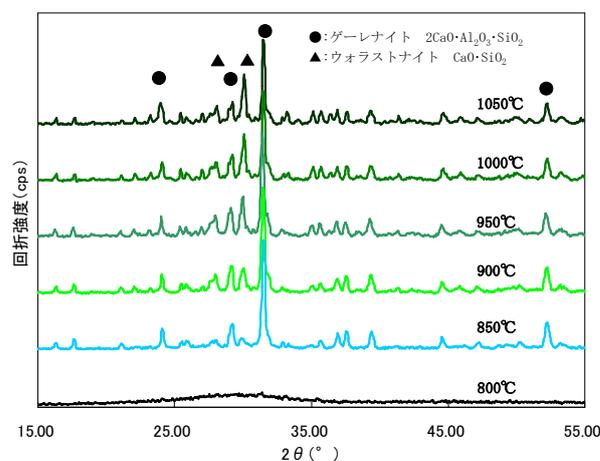


図 1 熔融スラグの鉱物組成変化

未処理及び 1250℃処理の熔融スラグでは、800℃処理と同様に顕著なピークが見られず、非晶質であることを確認している。図 1 から 850℃以上で結晶化が始まり、加熱処理温度が高くなるに従い、ピークがシャープとなり結晶化が進行することが分かる。装置付属の解析ソフトにより、ウォラストナイト（2CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>）とゲーレンナイト（CaO・SiO<sub>2</sub>）が確認されている。なお、1100℃以上で加熱処理を行うと試料が熔融し、容器（無釉の磁製るつぼ）に固着した。

### 3.3 粉碎特性（粉碎～篩い分け試験）

釉薬の調整に一般的に用いられているポットミルでの粉碎特性を調査した。平成 20 年 8 月に採取した熔融スラグの磁製ポットミル（乾式）での磨砕時間と目開

\*窯業指導所 材料技術部門

き 250 μm の篩通過率（重量%）を図 2 に示す。

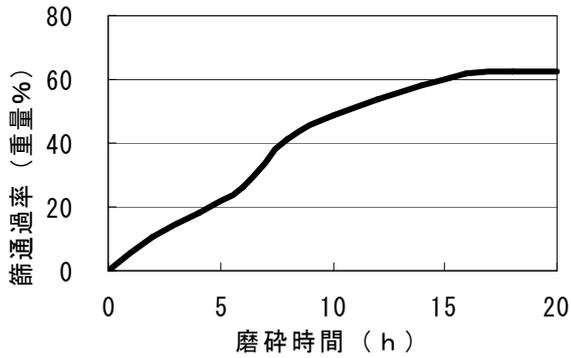


図 2 磨砕時間と粒度

磨砕 15 時間までは篩通過率が向上するが、それ以降は通過率が約 63% で上がっていない。一定の条件化では、熔融スラグ中に微粉碎されない構成物が混合していると推察される。表 2 で磨砕条件別の元素分析結果を示す。振動ミルで強制的に全量粉碎したものは、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 6.1% であるのに対し、ポットミルで磨砕し篩を通過したものでは 3.2~3.8% であることから、鉄分は粉碎されにくく篩上に残りやすいと言える。実際に篩上には熔融スラグと明らかに形状が違い、磁石に反応する物質が大量に残った。この篩上残渣は、上記の元素組成を考慮すると熔融処理後に分離しきれなかったメタルの割合が高いと思われる。

図 2 は目開き 250 μm とやや目の細い篩分をしたため通過率が低かったが、より粗い篩を使ったり、ポットに対するスラグ投入量を減らしたりすることで通過率が上がることや飽和に達するまでの時間が短くできることは確認している。また、定量的な分析は行っていないが篩通過率の上昇に伴い、鉄分含有量も増える傾向にあることも分かっている。

表 2 より、ポットミル磨砕時間の長期化に伴う篩を通過した熔融スラグの元素組成変動は無かった。このことからポットからのコンタミはほぼ無いと判断できる。磨砕と篩分の条件により鉄分量が変化するという問題が残るが、ポットミルによる乾式粉碎で十分な前処理を行うことが可能であると言える。

表 2 磨砕方法と元素分析結果 (%)

処理方法		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
乾式 ポットミル (250 μm以下)	2h	34.2	14.2	3.8	39.3
	10h	33.2	13.9	3.3	40.6
	20h	34.0	14.2	3.2	39.8
振動ミル (全量)		33.8	14.4	6.1	37.3

#### 4. 熔融スラグ配合釉の試験

##### 4.1 三角座標による試験

元素分析結果からも明らかな様に熔融スラグは釉薬原料の中でも融材として有効利用できそうである。そこでまずは、下記に示す条件の三角座標により、熔融スラグの釉調・発色への影響を検討することから始め

ることにした。

- ・スラグ：平成 20 年 5 月採取，ポットミルで 24 時間乾式磨砕，250 μm 以下
- ・三角座標：福島長石-スラグ-珪石（20%間隔）+ 珪目粘土 10%（外割）
- ・焼成：電気炉による酸化焼成または還元焼成（~950℃:100℃/h，~1250℃:50℃/h，1h 保持）
- ・素地：笠間土（笠間焼協同組合）

熔融スラグ配合割合が高くなるほど、釉が溶けやすく、融材としての機能があることが確認できた。酸化焼成、還元焼成ともに熔融スラグ由来の鉄分に起因する発色が目立った。酸化焼成では黄色味を帯び、還元焼成では黒の発色を示す試験片が多かった。

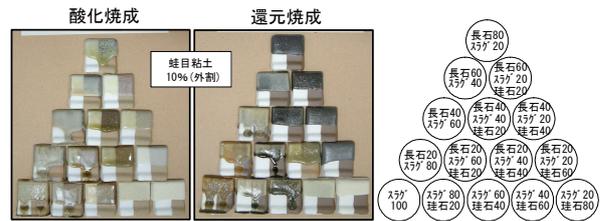


図 3 三角座標による調査試験

##### 4.2 ゼーゲル式に基づく試験

当所で日常的に使っている釉薬のゼーゲル式を算出した。熔融スラグを融材として、そのゼーゲル式にそった配合比を算出し、試験片を作製した。ゼーゲル式が同一で、通常の原料配合による釉と熔融スラグを配合した釉の釉調・発色の比較、評価を行った。なお、使用した熔融スラグ、焼成、素地等の条件は上記と同様である。

通常の配合で白色・無色を示す釉では、熔融スラグの配合量が多いと鉄分に由来する発色が多く、無彩色の釉にはあまり向かないと言える。一方、特に鉄釉系の色釉では通常の配合によるものとは若干発色が異なるものが多いものの、熔融スラグ特有の発色を示すものも見られた。

成分	通常配合		スラグ配合	
	酸化	還元	酸化	還元
0.09K <sub>2</sub> O	福島長石 25	福島長石 25.1	スラグ 47.2	スラグ 47.2
0.69CaO	合成土灰 60	合成土灰 60	ドット 21.6	ドット 21.6
0.22MgO	珪目粘土 15	珪目粘土 15	珪目粘土 3.9	珪目粘土 3.9
0.21Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	弁焼 4	弁焼 4	珪石 2.4	珪石 2.4
1.1SiO <sub>2</sub>			弁焼 4	弁焼 4
0.23K <sub>2</sub> O	福島長石 35.8	福島長石 35.8	珪石 45	珪石 45
0.58CaO	合成土灰 29.2	合成土灰 29.2	珪石 13	珪石 13
0.19MgO	珪目粘土 35	珪目粘土 35	珪石 5	珪石 5
0.28Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	弁焼 8	弁焼 8	スラグ 11.1	スラグ 11.1
2.8SiO <sub>2</sub>			珪石 25.3	珪石 25.3
			弁焼 8	弁焼 8
0.39K <sub>2</sub> O	福島長石 52.5	福島長石 52.5	スラグ 14.5	スラグ 14.5
0.39CaO	珪石 8.8	珪石 8.8	珪石 5.2	珪石 5.2
0.22MgO	珪目粘土 7.5	珪目粘土 7.5	珪石 2.1	珪石 2.1
0.53Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	弁焼 25	弁焼 25	珪石 25	珪石 25
4.9SiO <sub>2</sub>	弁焼 12.5	弁焼 12.5	珪石 12.5	珪石 12.5
			珪石 12.5	珪石 12.5

図 4 ゼーゲル式による試験例

#### 5. まとめ

・熔融スラグの採取時期、あるいは磨砕・篩分の条件の違いによって鉄分含有量が違ってくるため、やや扱いにくい。反面、鉄釉原料として利用したり、工房等で長期的に使用可能な量の粉碎・篩分を行うことで、独特な作品づくりに役立つと思われる。

・今後、耐薬品性試験等を行いながら、環境負荷低減をキーワードにした製品開発に繋げる予定である。