

花岡岩スラッジの再資源化に関する研究(第1報)

—石材加エスラッジの有効利用—

窯業指導所

技術指導部 諏訪 幸雄 林 誠

1. 緒言

本県真壁町、大和村地区石材加工業者から排出されている切削、研磨スラッジは、日量にして約100tにも達し、将来にわたる処理対策がいそがれている。スラッジは花崗岩構成鉱物を主成分としているため、再資源化を考えるにあたり第一に窯業原料への利用化が考えられる。今までスラッジは加工石材の種類により、品位が経時変化により成分が大きく変動するところから、再利用の障害になっていた。しかし60年度の公害資源研究所における研修成果から、磁力選鉱法により品位の安定した試料を抽出することができる見通しを得ている。本稿は真壁町塙世石材団地協同組合のスラッジを使い、窯業原料としての各種素地および釉薬への調合試験を試み、ある程度の成果を得ているので、ここに報告する。

2. スラッジの概要

2.1 加工原石の種類

真壁地方で加工される原石は、地元真壁産はわずか10%にすぎない。他は岡山県などからの国内移入が60%、さらに外国からの輸入が30%である。特に黒みがけはすべて外国産であり、その輸入先は、インド、アフリカ、台湾である。また結晶の大きな花崗岩原石がスウェーデンやアメリカなどからも輸入されている。これらの原石は受注により建築材、墓石、工芸品等に加工される。

2.2 排水処理状況

塙世石材加工団地では、研磨されたスラッジを含む各社からの排水は、沈澱槽に集合され、高分子凝集剤の投入により濃縮沈降、さらにオリバーフィルダーで脱水、ケーキ状として回収されている。ケーキの含水率はおよそ30%、スラッジ排出量は約20t/日であり、現在は風乾されたあと埋立処理をしている。数百にものぼる個人企業では、脱水機等の設置はなく沈澱池にて濃縮しそのまま埋立投棄されている様子である。

2.3 スラッジの性状

表1 スラッジの分析値

塙世石材加工団地協同組合および谷貝石材加工団地協同組合より、5月、10月に採取したスラッジの分析値を表1に示す。表より採取時期、場所により各成分、特に鉄分の含有量が異なる。

成 分	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO
塙世 5 月	5.43	2.86	2.95	1.85	2.25
〃 10 月	3.41	3.38	3.20	0.89	0.99
谷貝 10 月	4.94	2.92	3.33	1.57	2.53

また、以後試験に使用した埴世石材団地(5月採取)スラッジのX線回折パターンを図1に示す。このようにスラッジには、石英、長石、黒雲母、緑泥石、角閃石輝石などの花崗岩、玄武岩構成鉱物を認める。

スラッジは磁力選鉱により鉄分を含む弱磁性鉱物の除去が可能である。表2に磁束密度1万5千ガ

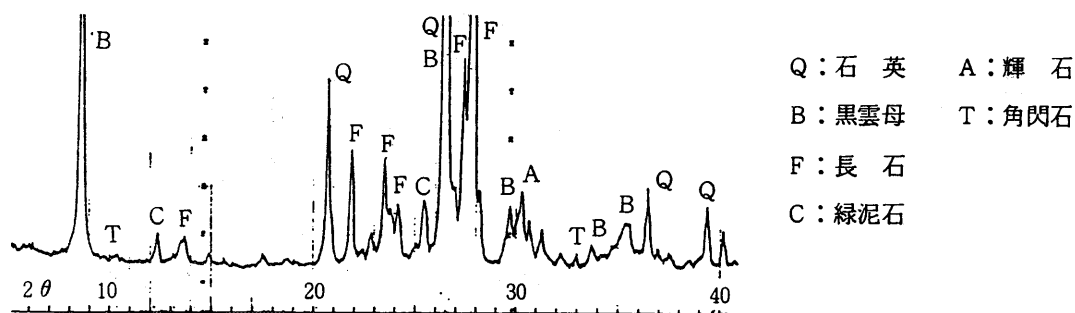


図1 生スラッジのX線回折

ウスにより磁力選鉱したスラッジの非磁 表2 磁選による得量と品位

性、磁性物の得量と品位を示す。また、非磁性物、磁性物のX線回折は図2、3の通りである。

項目 試料	得量 (%)	品位 (%)				
		Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO
非磁性物	69.0	16.11	1.81	1.98	5.44	5.78
磁性物	31.0	1.62	3.01	3.28	0.38	1.16

表2のように磁力選鉱試験では、1方5

千ガウスで31%が磁性物として回収される。残りが非磁性物である。図2,3に示す両性のX線回折

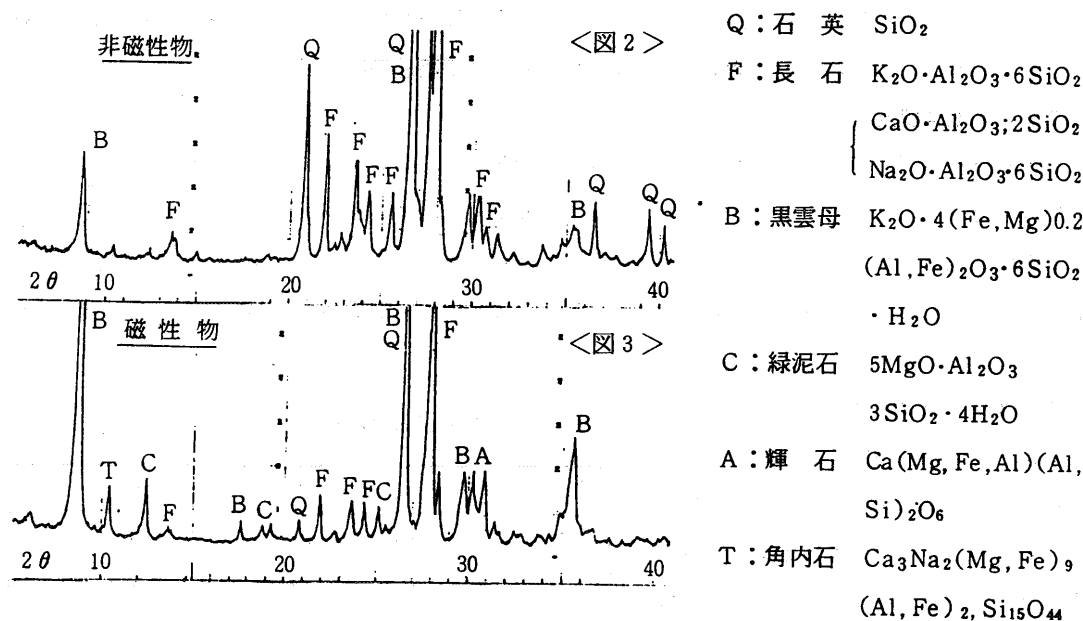


図2, 3 磁選試料のX線回折

結果より磁性物には黒雲母、緑泥石、角閃石、輝石が、非磁性物には長石、珪石が濃縮されているが、どちらの産物にも巻き込み現象により若平両性物が混入してしまっている。これはスラッジの粒度が 30μ 以下が86%と細かく、スライム化しているためである。黒雲母以下の磁性鉱物には結晶中に CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 が多く含まれること、非磁性物に多く含まれる長石には K_2O 、 Na_2O を含有することも表2の品位と符合する。

3. 素地試験

3.1 試験方法

素地試験は、現在県内で生産されている窯業製品の中から、材質や焼結度の異なる素焼管、粘土瓦、笠間焼の素地に生スラッジおよび非磁性スラッジをそれぞれ10, 20, 30(%)の3段階に添加し、焼成後の収縮率と吸水率により、無添加素地との異いを検討した。

試料調整は、すべて乾燥後20メッシュ以下に粉碎し、スラッジの添加後加水混練、1屋ねかしによる水分の均一化を図った後、石膏型により $20 \times 110\text{mm}$ の棒状テストピースを手起し成形した。乾燥後自動制御電気炉にて、素焼管と粘土瓦に対する添加素地は900, 1000, 1050, 1075, 1100 で、また笠間焼素地では1000, 1100, 1200, 1250 で焼成した。炉の昇温スピードは毎時100、目的温度に達すると1時間の温度保持を行った。吸水率は3時間の煮沸吸水による。

3.2 試験結果及び考察

3.2.1 素焼管素地に対するスラッジの添加効果

暗渠排水用管材等に使用されている現在の素焼管素地は図4, 5に示す口印のような焼成温度に対する収縮率と吸水率の焼結過程を示す。実際の製品焼成温度は900～1000間で焼かれている。さて、この素地にスラッジを添加した場合はどうであろうか。図4, 5より無添加素地と比べて次のことが言える。

- (1) 乾燥収縮率(成形～乾燥間の収縮)は添加量が多くなると小さくなる。

- (2) 全収縮率(成形～焼成間の収縮)は900～1000間では添加

量が多くなると小さくなり、その傾きも無添加と同程度である。

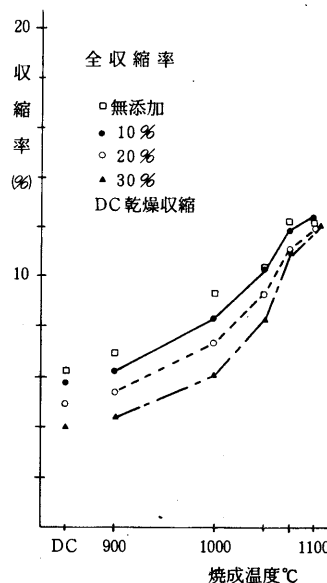


図4 素焼管素地に対する生スラッジの添加効果(全収縮率)

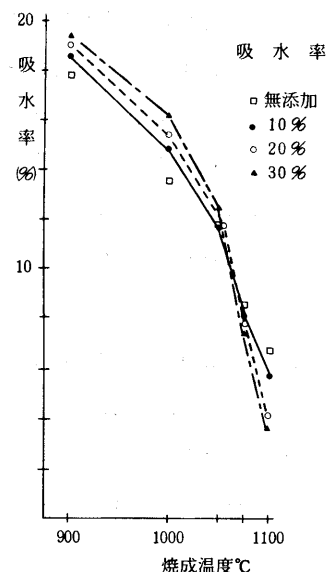


図5 素焼管素地に対する生スラッジの添加効果(吸水率)

しかし 1000 以上での 20～30%添加素地は少ない収縮率ながら傾きが急になる。

(3) 吸水率は、900～1000 間で添加量の多い程大きな吸水性を示すが、1050 では無添加素地とほとんど同程度になり、1075 以上では逆転し、添加量の多い程少ない。

(4) 非磁性スラッジの添加効果

は図6及び7のように、生スラッジの場合と同様でほとんど変化はない。

スラッジは非可塑性原料であるから添加により収縮率が小さくなるのは当然であるが、1050 を堺に焼結が急速に進むようになる。これはスラッジ中に多く含まれている長石成分のためガラス化が促進されることによる。素焼管の製法からすると、収縮率の減少は寸法精度の向上及び乾燥、焼成歩留りの向上をもたらす良いことではあるが、現素地より焼結の急速な進み、つまり焼結幅が狭くなることは、焼成歩留りを著しく低下させることから好ましくない。しかし 900～1000 間の焼成であれば、管の圧縮強度さえ確保できればスラッジの添加も考えられる。3.2.2 粘土瓦素地に対するスラッジの添加効果

粘土瓦素地とスラッジの添加効果を図8、9に示す。粘土瓦は屋根材のため形状寸法にきびしく、かつ耐寒性も要求されるために吸水率を10%以下になるよう焼結されている。このため素焼

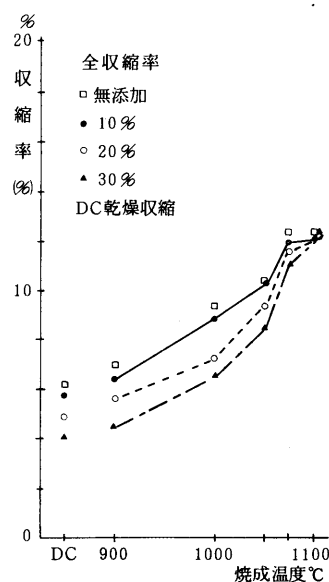


図6 素焼管素地に対する非磁性スラッジの効果 (全収縮)

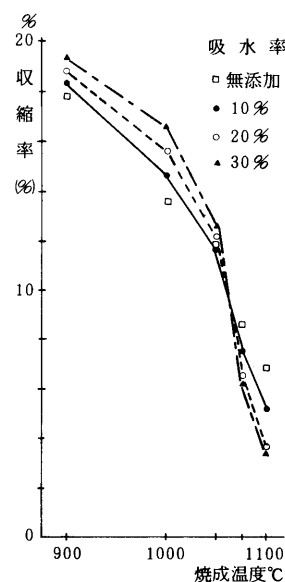


図7 素焼管素地に対する非磁性スラッジの効果 (吸水率)

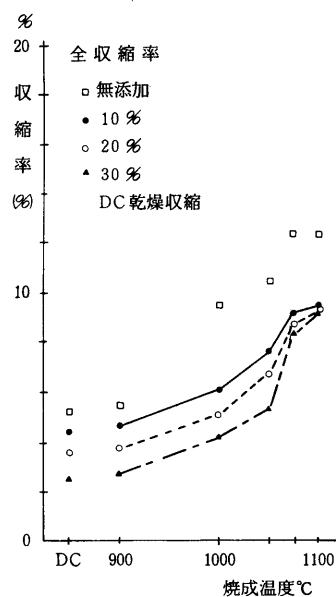


図8 粘土瓦素地に対する生スラッジの添加効果 (全収縮率)

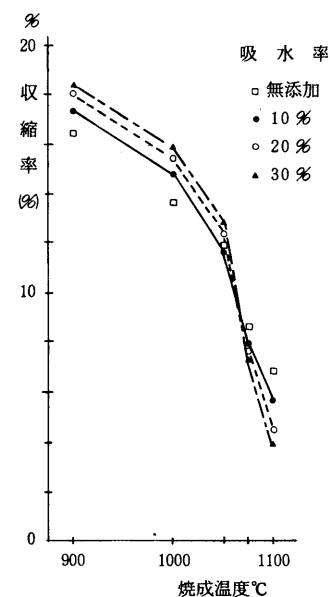


図9 粘土瓦素地に対する生スラッジの添加効果 (吸水率)

管素地に比べると原料の選定,処理,管理が難しい。素地は精度維持のため,乾燥工程での収縮を少なくせねばならず,成形可能な最低の可塑性に調合している。現在使用素地の各温度における焼結は,素焼管素地と比べると,乾燥収縮率と900 における収縮率は小さいが,1000 以上では良く似ている。製品の実際の焼成温度はおよそ1050 である。

この素地にスラッジを添加した場合であるが,図8に示すように10%の添加でも各温度で全収縮率が大きく減少している。

これは,粘土瓦素地が収縮率を小さくするため,微粒珪砂など非可塑性原料を最大限配合しているのに,さらに非可塑性原料であるスラッジの添加により一段と低収縮性に働いたものと思われる。一方,吸水率図9ではさほど大きな差はない。素焼管素地と同様添加素地は1050 付近での吸水率の逆転が起こる。非磁性スラッジの効果は図10,11であるが,添加素地は生スラッジと比べて

1000 以上で全収縮率が若干大きく,また吸水率では1100 で焼結が進むためか小さくなっている。

3.2.3 笠間焼素地に対するスラッジの添加効果

工芸陶器の笠間素地は,これまでの素地に比べてアルミナ成分に富み粘性,耐火度が高い。製品は柘器に分類されるように吸水率を0.5~2%まで焼結させる。このため1250 前後

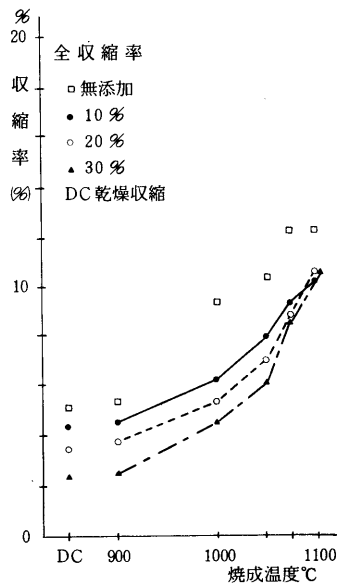


図10 粘土瓦素地に対する非磁性スラッジの効果 (全収縮率)

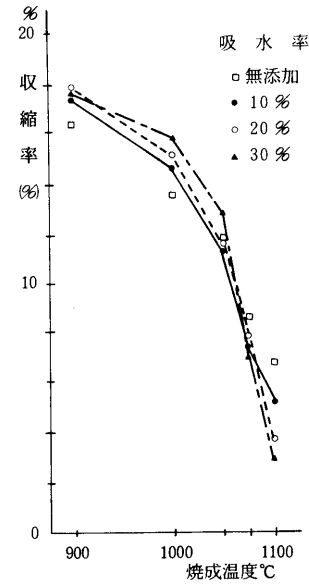


図11 粘土瓦素地に対する非磁性スラッジの効果 (吸水率)

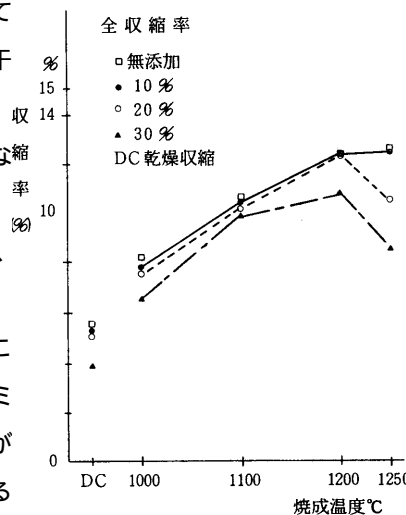


図12 笠間焼素地に対する生スラッジの添加効果 (全収縮)

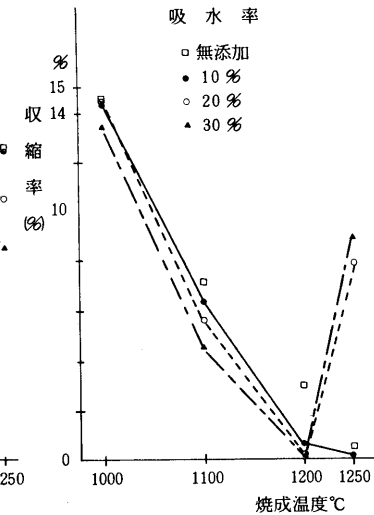


図13 笠間素地に対する生スラッジの効果 (吸水率)

で焼成する。この素地に対するスラッジの添加効果は図12,13の通りである。

一般的に素地の焼結過程は、吸水率がゼロになるまでは順次収縮率が大きく、焼結が進む。さらに過焼成すると素地は膨張に転じ熔融に向う。この段階になると素地の内部には、発泡現象のため気孔が生じ、吸水率は上昇してくる。

ここでも耐火度の低いスラッジの添加により1250℃焼成のテストピースでこの現象が生じている。10%添加素地は図12の全収縮で見ると、無添加素地とほとんど同じ過程を示すが図13の吸水率では1200℃の焼成で0.7%まで急速に焼結が進み、1250℃では完全に焼結した後やや発泡が始まっている状態である。20%の添加素地では図から明らかなように1200～1250℃間で膨張に転じ、さらに30%素地では図12の収縮率曲線の

傾きから1100～1200℃間で膨張

に転じている。図13の吸

水率でもこのことが判る。

非磁性スラッジの添加効果は

図14,15に示すとおりである。

生スラッジ10%では1200～

1250℃間で膨張に転じている

のに対し、非磁性スラッジ10%

添加素地では、無添加素地とよ

く似た過程をたどり、1250℃

でも膨張は認められない。20～

30%添加では1200～1250℃

間で膨張に転ずるも生スラッジ

と比べて膨張の度合いが少ない。

磁力選鉱により弱磁性鉱物である雲母、角閃石、輝石類の低融点物質が除かれ全体的にスラッジの耐火度が上昇したためである。

乾燥収縮率は、スラッジを添加してもさほど大きな変化はない。笠間焼素地は、ロクロ成形用のため粘性が大きく調整され、かつ成形水分も約28%と多く、このため微粒なスラッジを少々添加しても大きくは効かないようだ。

3.2.4 素地の条件

粘土瓦や笠間焼を焼く窯は大きく、炉内の温度分布も均一にすることは難しく、一般的には上部が若干高温になってしまう。このような大窯で製品を均一に焼成するには、昔から一土二窯と言われるように素地の性状が最も重要である。特に吸水率を少なく焼き締める素地では、焼成温度幅の大きいことつまり急激に焼結が進まず、ゆっくりと焼き締まる素地に調合することである。

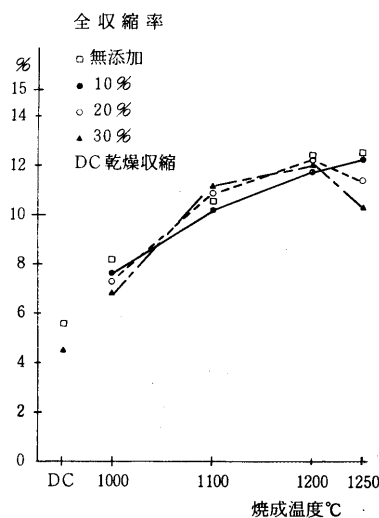


図14 笠間素地に対する磁選スラッジの添加効果 (全収縮率)

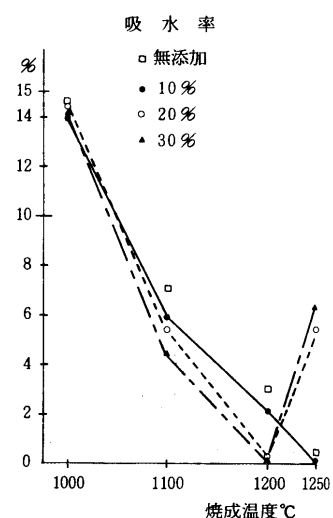


図15 笠間素地に対する磁選スラッジの添加効果 (吸水率)

この条件からすると、これまでの各種スラッジ添加素地はどうであろうか。現在の素地、つまり無添加素地と焼成温度を比較したのが図16である。この図は各製品の焼成温度領域100間における吸水率の進み具合であり、焼結の早さを知ることが出来る。図では値が小さい程ゆっくりと焼きしまり、炉内に若干の温度差があっても製品は均一に焼き上がる。反面大きい数を示す素地は、温度差により焼結の進み具合にバラッキが生じ、寸法の不ぞろい、ねじれ、変形などで歩留りが悪くなる。

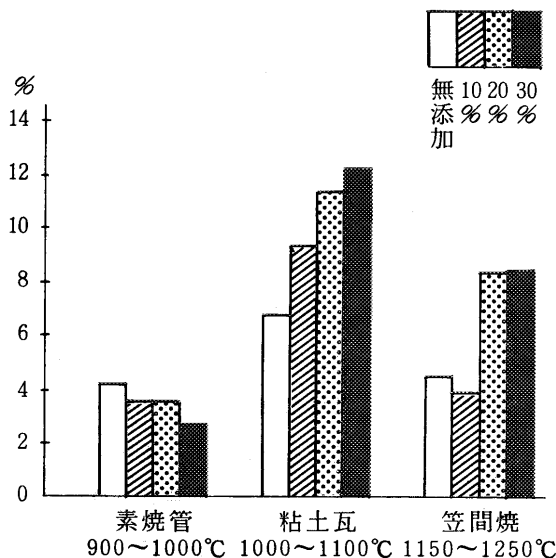


図16 各素地の製品焼成温度領域100℃間における焼結度(吸水率)

図16により焼結のスピードを検討すると、素焼管理地では現素地よりもすべて値が小さく、900~1000間で焼成する場合には現素地と同様に焼成できそうである。一方粘土瓦素地ではスラ

ッジの添加量に比例するかのように焼結の進みが大きく、焼成が難しい素地となる。また、笠間素地では非磁性スラッジ10%に限り添加できそうである。

4. 柚薬試験

4.1 試験方法

柚調合の主原料である長石の代替にスラッジを用いることを基本的な考え方とした。調合計算は、光沢透明、乳濁及びつや消し柚の基本柚式中のKNaO成分をスラッジから、MgO、CaO成分を市販の合成土灰及び石灰石から、さらに Al_2O_3 、 SiO_2 成分は蛙目粘さ及び珪石から取るようにした。調合する柚の成分は表3のとおりそれぞれの柚を代表する一般的な柚式とした。また使用する原料の分析値を表4に、さらにこれらの原料を使って表3の組成の柚調合計算²⁾を行った結果が表5の各柚の調合量である。調合はポットミルで4時間摩砕した後、湯

表3 釉の組成

(モル比)

釉	成分	KNaO	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2
透明釉		0.2	0.6	0.2	0.4	3.2
乳濁		0.2	0.6	0.2	0.3	3.3
つや消		0.2	0.6	0.2	0.7	2.8

表4 原料の化学分析値

(%)

原料	成分	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3
石材スラッジ		70.10	14.40	3.64	3.96	0.44	1.20	2.63
合成土灰		16.60	5.37	0.07	0.02	33.10	6.68	—
珪石		98.60	0.56	0.05	0.28	0.39	—	—
石灰石		0.40	0.20	0.05	0.20	55.10	0.04	—
蛙目粘土		49.70	34.60	0.74	—	0.16	0.24	1.23
タルク		65.60	0.42	—	—	0.18	32.90	0.06

舌形テストピースに施釉し、電気炉にて1250（SK9 溶倒）で焼成し結果を検討した。

4.2 焼成試験結果及び考察

透明釉は良い光沢が出、熔融状態も良い。色調はやや暗い薄緑色を呈するが、これはスラッジ中(生スラッジ)の鉄分の影響であろう。溶けた釉のたまり具合からすると、長石を使った釉と比べて熔融点がやや低いようである。

乳濁釉として配合した釉は、熔融状態は良いものの期待した乳濁性を示さず、色調は透明になってしまった。このことからスラッジを使って乳濁釉を作る場合は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の割合を大きくし、釉中の SiO_2 成分を多く含ませ、かつ釉全体の融点を少し高めにしないといけないうだ。通常の場合、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10$ （モル比）程度で良い乳濁性を示すが、スラッジの場合は $\text{S/A}=15$ 程度に調合すれば良いと思う。

つや消釉における色調は、うすい暗緑色のマット調になってはいるものの、ごく小さなピンホール状の小孔が多数みうけられた。これは施釉量の多い厚掛け部分では特に顕著である。一方施釉量の少ないところは、合成土灰粕のような色調を示し、炎により窯変を示す。

このことからスラッジは調合により、長石の代替として各種の釉に約半量ほど使用できそうである。含有する鉄分は採取時ごとに若干変動があるので色釉での使用が最善である。また非磁性スラッジは白色系の釉にも十分使用出来るであろう。

表5 調 合 量

(%)

原料	釉	透 明 釉	乳 濁 釉	つや消釉
石材スラッジ		56.8	54.2	47.4
合 成 土 灰		25.0	13.7	20.9
石 灰 石		2.3	16.6	2.0
タ ル ク		—	4.6	—
蛙 目 粘 土		7.0	—	27.5
珪 石		8.9	10.9	2.2

5. 結 言

表6 スラッジの添加効果

それぞれの素地に対するスラッジの添加効果は要約すると表6になる。このように正、負の効果が生ずるが、素焼管素地は可塑性の低下を考えると20%、また粘土瓦素地へは、同時に耐火度の高い原料を配合することによって焼結温度幅の拡大を図れば10%程度の添加が可能であろう。笠間焼素地では生スラッジの添加は発泡現象を生じるため、磁力選鉱機による磁選を行った非磁性物に限ら

効果 素地	添 加 に よ る 効 果	
	正	負
素焼管	- 乾燥収縮率の減少 - 焼成 " "	- 可塑性の低下 - 圧縮強度の低下 - 焼成温度の高温化
粘土瓦	乾燥収縮率の減少	- 可塑性の低下 - 焼結温度幅が小
笠間焼	- 素地強度の増大 - 焼成温度の低下	- 成形性(こしの低下) - 耐火度の低下

れる。しかも量的にも多く配合すると長石成分過多のため、焼結により素地中にガラス相が多量に生成され、素地の軟化が早期に起こる。このため添加量も 10%程度であろう。

成形性の点からは、いずれの素地に添加してもスラッジは非可塑性原料であるから、可能性の低下をもたらす成形性が悪くなる。一方乾燥収縮率の減少から乾燥性状は良くなり、急速乾燥に耐えうる素地となるため、製品の形状、成形法により、両性状のバランスを考える必要があろう。

柚薬への利用化は、一部の柚に長石の代替として十分使用できる。ただし柚の使用量はごく少量のため、スラッジの使用量を多く考えるならば、添加量はわずかでも、全体の使用量の多い素地へ利用化がよい。

今後の研究では、素地の選定と真空押出し成形によるテストピースの成形。さらに強度、密度、組成の検討が必要である。

参考文献

- 1) 諏訪幸雄：石材加エスラッジの脱鉄と長珪石分離試験，61 年研修報告
- 2) 加藤悦三：柚調合の基本