

# 釉薬スラッジの瓦及び釉薬原料への活用

福永 均 加藤 勝正 浅井 邦雄 服部 金司

Utilization of Glaze Sludge for Roofing Tile Bodies and Glaze

by

Hitoshi FUKUNAGA, Katsumasa KATO, Kunio ASAI and Kinji HATTORI

釉薬スラッジの有効利用を図るため、瓦用配合土及び市販銀黒釉に添加し、瓦用原料としての利用化と釉薬用原料としての再利用化技術について試験を行った。釉薬スラッジは種々の元素を含有し、かつ組成変動も大きい。また軟化温度が低く、1100℃焼成では熔融し、黒っぽい色調を示す。釉薬スラッジを瓦用配合土に混入する場合、溶液状態又は0.125mm以下の粒径にして添加すると、焼結性が良くなり、黄金釉の変色等の問題もない。また、釉薬原料として再利用する場合、市販銀黒釉に30%程度添加しても光沢及び色調はもとの銀黒釉とほとんど差異はなく、釉薬原料としての再利用が可能である。なお釉薬スラッジをあらかじめ750℃程度で仮焼したものを使用すると、より安定した釉薬が得られる。

## 1. まえがき

三河地区の瓦企業及び釉薬製造企業から年間約1200トンの釉薬スラッジが排出されるが、現在ほとんどが廃棄処分されており、有効利用についての検討はされていない。釉薬スラッジは種々の元素が混入しており、軟化温度が低く、1100℃焼成で熔融し、黒っぽい色調を示す。筆者らは、これらの特性を利用した烏泥調<sup>1)</sup>の素地開発についてすでに報告したが、釉薬瓦では、粗団粒が混入すると釉薬面に变色やピンホール等の欠点を生ずることがある。そこで釉薬スラッジを解砕、分級して瓦用配合土に混入し、瓦用原料として利用する場合の品質に及ぼす影響について検討した。また釉薬原料として再利用する場合の最大添加量など効果的な再生利用技術について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用原料

釉薬製造業者4社の排出状況を調査した。釉薬調整後のボールミル、釉薬タンク等の容器を洗浄する際、洗浄汚水が排出される。この汚水は凝集沈殿槽に集められ、pH調整や凝集工程を経たのちフィルタープレスにより脱水され、水分30%前後のケーキ化された釉薬スラッジが排出する。このスラッジは、処理業者に委託して廃棄処分される。表1に釉薬スラッジ及び市販銀黒釉の化学組成の概略値(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を除いた元素)及び耐火度を示す。

釉薬スラッジは種々の元素を含有しており、耐火度はSK011a~010aと瓦用配合土に比べて極めて低く、1100℃焼成では熔融し、黒っぽい色調を示す。また組成は銀黒釉に類似しているが、製造する釉薬の違いにより、大

表1 釉薬スラッジの化学組成 (%)

試料名	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	ZnO	ZrO <sub>2</sub>	BaO	PbO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	その他元素	Ig. loss	耐火度(SK)
A社	38	12	5.2	0.3	5.5	0.2	6.2	0.8	11	1.4	2.2	0.2	14	2.3	0.1	—	P, Ni, Zr	4.58	010a
B社	43	16	5.4	0.9	3.9	1.7	4.6	0.7	6.5	2.9	3.1	0.4	5.8	2.9	0.4	0.2	V, P, Zr	6.32	011a
C社	43	11	4.9	0.6	4.1	0.4	5.4	0.4	7.9	2.6	2.2	0.2	11	5.2	0.1	0.2	V, P, Zr	4.59	011a
D社	40	13	7.8	0.9	5.2	0.8	3.3	0.8	9.3	2.7	2.2	0.5	6.8	3.5	0.2	0.5	V, P, Zr	7.61	011a
市販銀黒釉	29	10	1.4	0.2	8.7	—	9.7	0.2	13	0.2	0.6	—	24	2.5	—	0.1	P, Ni, Zr	4.13	05a

幅に変動するものと考えられる。

## 2.2 瓦用原料への活用試験

A社及びB社から排出する2種類の釉薬スラッジを用いて、粒径を変化させ、瓦用配合土に1%添加し、Z刃型混合機により混合・混練した。また溶液状態にした釉薬スラッジ(瓦用配合土に対し1%添加)を瓦用配合土に添加し、混合・混練した。この坯土を真空式押出成形機により50×150×15mmの試験体を作製した。試験体に市販の黄金釉、ハイシルバー釉及び銀黒釉を施釉し、焼成後、物性、色調等を測定した。表2に調合割合を示す。

## 2.3 釉薬原料への活用試験

市販銀黒釉及び釉薬スラッジを110℃で乾燥させ、乾粉状態で、市販銀黒釉に釉薬スラッジを10~50%調合した。調合した釉薬に水を加えて、らいかい機で約30分粉砕し、水分50%の釉薬スリップを調整した。この釉薬スリップを瓦素地にディッピングし、乾燥後、電気炉により1100℃で焼成した。焼成後、釉面の色調及び光沢を測定し、市販銀黒釉との比較を行った。また釉薬スラッジは中和剤、凝集剤などが混入しており、これらを除去するため750℃程度で仮焼し、同様の試験を実施した。さらに釉薬スリップの濃度により色調及び光沢が異なるかどうかを検討するため、水分量を変えて試験した。

なお、色調及び光沢度の測定はJIS Z 8729のCIE LAB表示及びJIS Z 8741の鏡面光沢度に従った。

表2 釉薬スラッジ添加素地の調合割合

試料名	調 合 割 合 (%)		釉薬スラッジの 団粒粒径 (mm)
	瓦用配合土	釉薬スラッジ	
無添加	100	0	—
A社 SS S M L	100	1	溶 液
			0.125 以下
			0.125 ~ 0.5
			0.5 ~ 1
B社 SS S M L	100	1	溶 液
			0.125 以下
			0.125 ~ 0.5
			0.5 ~ 1
			1 ~ 2

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 瓦用原料への利用

表3に試験結果を示す。釉薬スラッジを瓦用配合土に添加すると乾燥収縮率が低下し、曲げ強さが増加する。

表3 釉薬スラッジ添加素地の物性

試料名	成形水分 (%)	乾 燥		1100℃焼成					
		曲げ強さ (MPa)	収縮率 (%)	収縮率 (%)	曲げ強さ (MPa)	吸水率 (%)	色筋(鼻tt) 銀黒釉	色筋(鼻tt) ハイシルバー釉	色筋(鼻tt) 黄金釉
無添加	18.6	5.0	6.4	4.4	20.1	5.4	異状なし	異状なし	1
O	19.4	4.6	6.8	4.6	22.0	5.1	"	1	2
A社	17.3	5.3	5.7	4.6	21.0	4.7	"	1	2
SS	17.8	5.5	6.0	4.5	21.3	4.8	2(ピンホール)	2	25
S	18.1	5.4	6.2	4.5	21.5	4.9	15(ピンホール)	11	30 以上
M	18.0	5.1	6.2	4.4	20.7	5.0	11(ピンホール)	12	30 以上
L									
B社	19.6	4.9	7.0	4.7	20.3	5.2	異状なし	異状なし	1
SS	17.5	5.3	6.0	4.6	22.1	4.7	"	"	2
S	18.0	4.9	6.2	4.5	20.1	4.8	2(ピンホール)	1(ピンホール)	11
M	18.0	5.6	6.1	4.5	21.7	5.0	13(ピンホール)	9(ピンホール)	25
L	17.9	5.6	6.1	4.6	21.1	5.1	23(ピンホール)	16(ピンホール)	30 以上

なお溶液状態で添加した素地は、無添加の素地に比べて成形水分が大きくなるため、乾燥収縮率が増加し、曲げ強さが増加する。1100℃焼成後の物性を比較すると、釉薬スラッジを添加した素地は、無添加素地に比べて、曲げ強さが増加し、吸水率が減少する等焼結性が良くなる。しかしながら、肉眼観察により試験体の釉薬面を観察すると、溶液及び0.125mm以下粒径の添加素地では無添加素地に比べてほとんど影響がないが、0.125mm以上粒径の添加素地では、スラッジの粒径が大きくなるに伴って、釉薬面にピンホールや色筋の発生量が多くなる。鉛化合物等の有害物質の溶出<sup>2)</sup>については、1100℃焼成素地では検出されない。したがって、釉薬瓦の原料として使用する場合には、スラッジの団粒粒径を0.125mm以下に解砕するか、または溶液状態にして添加すると良い。

### 3.2 釉薬原料への活用試験

#### 3.2.1 市販銀黒釉への添加試験

市販銀黒釉に釉薬スラッジ及び仮焼釉薬スラッジを10～50%添加し、焼成後の色調及び光沢を測定した。図1及び図2に試験結果を示す。

色調については、釉薬スラッジ30%以下の添加では、色差はほとんど変化がないが、40%以上添加すると色差

が急激に大きくなるものがある。仮焼釉薬スラッジについても同様の傾向を示す。また光沢については、釉薬スラッジ20%を添加した場合は、市販銀黒釉より光沢度は増加するが、全体としては、添加量の増加に伴い、光沢度は減少する傾向にある。仮焼釉薬スラッジを添加した場合は、特にその傾向が顕著に現れる。

#### 3.2.2 スリップ濃度及び添加剤の影響

釉薬スラッジ及び仮焼釉薬スラッジを市販銀黒釉に添加すると光沢度が減少する。この原因として考えられるスリップ濃度及び添加剤の影響について検討した。市販銀黒釉70%に釉薬スラッジ(A～D社均等混合)及び仮焼釉薬スラッジ(A～D社均等混合)30%を添加した調合物に水分並びにPbO、MnO分を変化させ、1100℃焼成後、色調、光沢度を測定した。図3及び図4に結果を示す。釉薬スラッジを添加した場合、水分量の増加により色差及び光沢度が急激に変化する。すなわち釉薬スリップ濃度の減少に伴い、色差が大きくなり光沢度が増す。仮焼釉薬スラッジを添加した場合は、色差及び光沢度はさほど変化がなく、安定したものであると考えられる。またPbO、MnO分を添加させてもあまり影響がない。

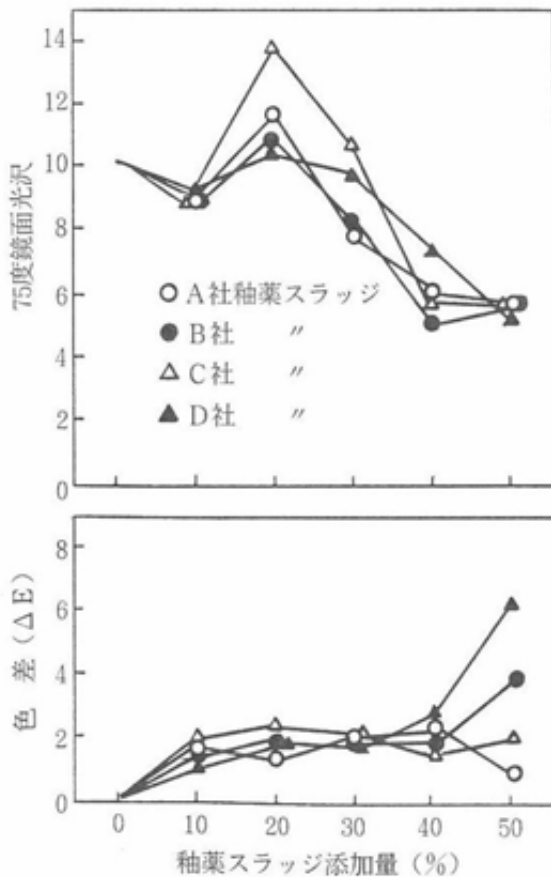


図1 釉薬スラッジ添加による色調及び光沢変化

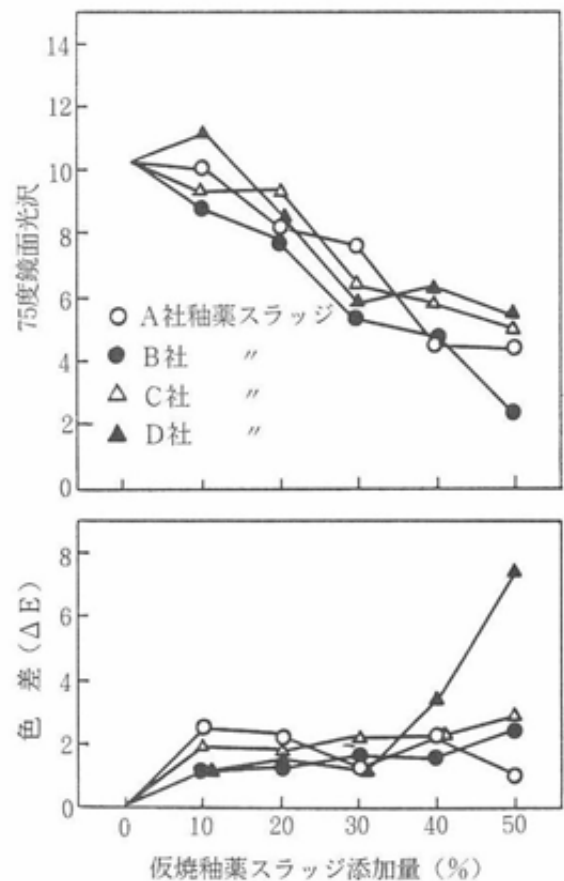


図2 仮焼釉薬スラッジ添加による色調及び光沢変化

3.2.3 光沢度と結晶

釉薬スラッジを銀黒釉に添加した場合、釉薬スリップ濃度の減少に伴い、表面の光沢度が大きくなる。また仮焼した釉薬スラッジは釉薬スラッジを添加した場合に比べてスリップ濃度による表面光沢度の変化が比較的少ない。この原因を調べるためX線回折により、生成された結晶の同定と実体顕微鏡による表面観察を行った。図5に釉薬スラッジと仮焼釉薬スラッジのX線回折図を示す。

釉薬スラッジと仮焼釉薬スラッジの結晶鉱物の違いは、釉薬スラッジには珪酸鉛[PbSiO<sub>3</sub>]、長石、ルチル、カオリン鉱物、ジルコン及び水酸化マンガン[Mn(OH)<sub>2</sub>]が含有しているが、仮焼後にはカオリン鉱物、水酸化マンガンの結晶が消失し、二酸化マンガン[Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]の結晶が析出する。なお釉薬スラッジと仮焼釉薬スラッジを添加し、1100℃焼成した後の生成鉱物には違いがないが、スリップ濃度が薄くなると、結晶が細くなり、ジルコンの結晶が析出する。結晶の大きさにより表面の光沢度に違いが生じたものと考えられる。

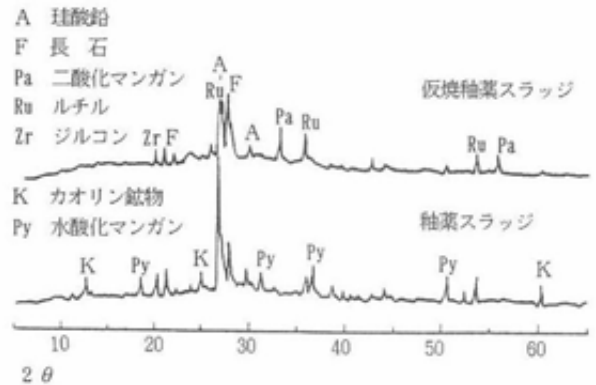


図5 釉薬スラッジのX線回折図(CuK $\alpha$ )

4. まとめ

- (1) 釉薬スラッジは種々の元素を含有し、組成変動も大きい。軟化温度が低く、1100℃焼成では熔融し、黒っぽい色調を示す。
- (2) 釉薬スラッジを陶器瓦用原料として利用する場合、スラッジの団粒粒径が大きくなると釉薬面に色筋やピンホールの発生量が多くなるため、スラッジの団粒粒径を0.125mm以下に解砕するか、または溶液状態にして瓦用配合土に添加すると、焼結性が良くなり、黄金釉の変色等の問題もない。
- (3) 釉薬スラッジを市販銀黒釉に30%程度添加しても、光沢及び色調はもとの銀黒釉とほとんど差異はなく、釉薬原料としての再利用が可能である。また釉薬スラッジをあらかじめ750℃程度で仮焼したものを使用すると、より安定した釉薬が得られる。

文献

- 1) 福永 均, 浅井邦雄, 長谷川龍三, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 18, 35~38 (1991).
- 2) 瓦釉薬スラッジの瓦素地への再利用テキスト, 愛知県陶器瓦工業組合・愛知県常滑窯業技術センター編 (1981).

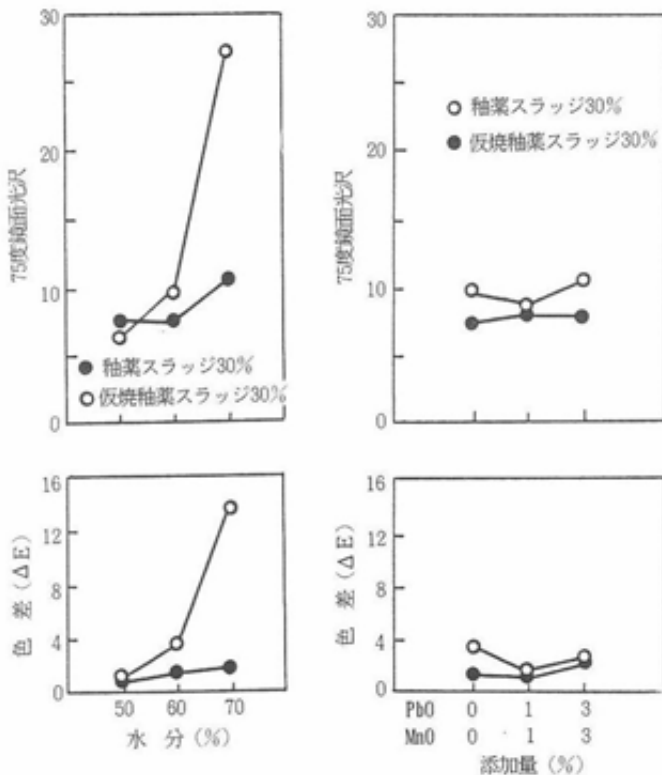


図3 水分による色調及び光沢変化

図4 添加剤による色調及び光沢変化