

瓦釉薬から溶出する重金属類の

溶出防止に関する研究

福永 均※ 浅井邦雄 田中愛造

Study on the Prevention of soluble Heavy Metals from Roofing Tile Glasses
by

Hitoshi FUKUNAGA, Kunio ASAI and Aizō TANAKA

現在、三河地区の陶器瓦工場から排出される釉薬スラッジは1日に約200 kg出る。これらのスラッジは重金属類を含んでいるため、投棄することもできず、各工場とも処理に困っている。そこでこれらの釉薬スラッジを焼結により無害化し、その活用化として陶器瓦用黒色釉薬、植木鉢、着色レンガなどの原料として再利用できることがわかった。

1. ま え が き

三河地区で使用されている瓦用釉薬は硼珪酸ガラスに属するものであり、鉛、亜鉛はほとんど含まれていないが、発色剤として重金属類(Fe, Cu, Co, Ni, Cr, Mnなど)を使用しているため、器具洗浄後に沈殿槽にたまった釉薬スラッジをそのまま投棄することはできない。そこでこれらの釉薬スラッジの無害化について研究を行なった結果、焼結¹⁾により無害化でき、かつ植木鉢、着色レンガ用原料および陶器瓦用黒色釉薬として再利用できることが判明した。

2. 実 験 方 法

三河地区で使用されている4種類の色釉(青緑、シルバー、ハイシルバー、青銅色)について、代表的な銘柄各4種類を選定し、合計16種類の陶器瓦用釉薬を採取し、それら16種類について化学分析値をはじめ諸物性試験を行なった。陶器瓦用釉薬16種類の分析結果

より、モデル釉薬スラッジを調合し、重金属類5成分(Fe, Cu, Co, Ni, Cr)を添加し、4種の温度(800℃, 900℃, 1000℃, 1100℃)で焼成し、焼成後の鉱物組成をX線により同定し、重金属類の溶出量を原子吸光光度計により測定した。また実際に釉薬排水処理をする過程で発生するスラッジの中から、特に多成分の重金属類を含み、再利用が困難な釉薬スラッジ2種を選定し、化学分析、軟化温度、pH値などを測定し、焼結による無公害化の試験を行ない、あわせ活用化試験も行なった。さらに安全性の確認のため、試作した製品の溶出量を検討した。

2.1 モデル釉薬スラッジの調整

現在、三河地区で瓦用釉薬として使用されている代表的な銘柄4種類の化学分析値を表1に示す。釉薬は硼珪酸ガラスに属するもので鉛、亜鉛はほとんど含まれていない。発色元素として銅、鉄、ニッケル、マンガン、クロム、コバルトを使用している。この化学分析値より、釜戸長石(一級水ひ)45%、土岐口珪目

表1 三河瓦釉薬の分析値

銘柄	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	発色元素
青緑色釉	53.23 ～53.63	7.78 ～11.00	16.09 ～26.05	0.34 ～0.44	7.12 ～8.67	0.00 ～0.09	2.84 ～5.84	2.15 ～3.00	Zn, Cu Coなど
新青緑色釉	54.17 ～54.43	11.20 ～11.98	12.93 ～15.09	0.34 ～0.40	6.67 ～7.32	0.08 ～0.09	7.69 ～8.89	2.30 ～3.85	Zn, Co, など
シルバー色釉 (ハイシルバー色釉)	54.10 ～55.93	8.12 ～12.25	10.65 ～20.57	0.62 ～1.06	8.17 ～12.47	0.00 ～0.23	2.44 ～6.54	0.80 ～4.20	Ni, Co, Cr, Zrなど
青銅色釉	54.44 ～58.83	9.70 ～10.48	16.47 ～18.86	0.32 ～0.58	3.42 ～5.97	0.00 ～0.09	6.04 ～10.29	1.75 ～2.45	Co, Cr など
平均値	54.98	10.42	17.88	0.60	7.62	0.06	6.13	2.30	

Ig.Lossを除いた分析値

B₂O₃に関しては100(%)から減じた値

※ 研究指導課(前三河分場)

表 2 使用原料の化学分析値 (単位; %)

	Ig. Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
金戸長石 (一級水ひ)	0.68	78.19	13.37	0.21	0.06	0.06	—	3.28	4.57	100.86
対州長石 (一級品)	0.90	80.19	12.29	0.16	0.06	0.47	0.16	5.25	0.32	99.80
土岐口蛙目 (特級)	11.31	49.66	33.91	1.68	0.83	0.08	0.47	0.37	1.71	100.02

(特級) 5%, モデルフリット50%の割合で

0.38 Na₂O } 0.40 Al₂O₃
 0.09 K₂O } 0.99 B₂O₃ 3.55 SiO₂
 0.53 CaO }

なる基礎釉を作製し、重金属類として、0.3% CuO、0.4% CoO、0.1% NiO、0.3% Cr₂O₃、0.1% Fe₂O₃を添加しモデル釉薬スラッジを調整した。なお使用した原料の化学分析値を表2に、モデルフリットの組成および調合割合を下記に示す。

モデルフリットの組成

0.35 Na₂O } 0.13 Al₂O₃ 1.36 SiO₂
 0.01 K₂O } 1.21 B₂O₃
 0.64 CaO }

調 合 割 合

対州長石 (一級) 29.43 %
 土岐口蛙目 (特級) 0.28 %
 白石灰石 18.33 %
 ソーダ灰 8.23 %
 炭酸カリ 0.17 %
 硼 酸 43.56 %

2.2 溶出試験方法及処理溶液の調整

モデル釉薬スラッジおよび試作品の溶出試験はJIS R 1503に規定されている「粉末法による耐酸試験方法」および「平面法による耐酸試験方法」に準じたが、反応処理容器²⁾には250 ml, 1000 mlの各二重ふた付ポリ容器を用い、0.1モル硫酸、純水(モデル釉薬スラッジの溶出試験)および0.001モル硫酸、アンモニア水、5%硝酸カリ(試作品の溶出試験)溶液を加え密封後、50℃±1℃の恒温恒湿槽内で5時間処理した。

2.3 試料の調整

焼成後のモデル釉薬スラッジからの溶出測定を行なうための試料作製方法として、モデル釉薬スラッジをアルミナ粉を敷いた磁製のさや上に乗せ、内径φ200 mm×200 mmの丸型電気炉(昇温速度約180℃/hr³⁾)で焼成し、焼成後自然冷却した。冷却後アルミナで拡散された部分は切断研磨し、これをとりのぞいた。

2.4 試料試薬および溶出量の測定

溶出試薬はすべてJIS特級を用いた。なおモデル釉薬スラッジ調整用の重金属類はCrについては特級酸化第2クロム(キシダ化学)を用いたが、Ni, Co, Cu, Fe

についてはそれぞれ特級硫酸ニッケル(キシダ化学)、特級硫酸コバルト(キシダ化学)、特級硫酸銅(林純薬)、特級硫酸第2鉄(国産化学)を用い、900℃～1000℃(硫酸第2鉄については650℃～700℃)で硫酸根を加熱分解させ、酸化物の形で使用した。

また処理後の溶出成分の定量には原子吸光分析法、蛍光光度分析法を適用し、標準物添加法、検量線法を併用して定量した。

測定装置: 508型原子吸光光度計(日立製)

中空陰極ランプ(日立製, ウェスライン
ゲハウス製)

EKOフレーム・ホトメータN型

3. 実験結果および考察

3.1 モデル釉薬スラッジの耐酸性および耐水性

3.1.1 焼成温度と溶出量

モデル釉薬スラッジを800℃, 900℃, 1000℃, 1100℃の4種の温度で焼成し、粒度を250 μ～500 μに調整したものについて、0.1モル硫酸(pH1)および純水(pH7)溶液で処理したものの重量減量、処理後のpH値を図1に、アルカリ類の溶出量を図2に、重金属類の溶出量を図3に示す。重量減量、アルカリ

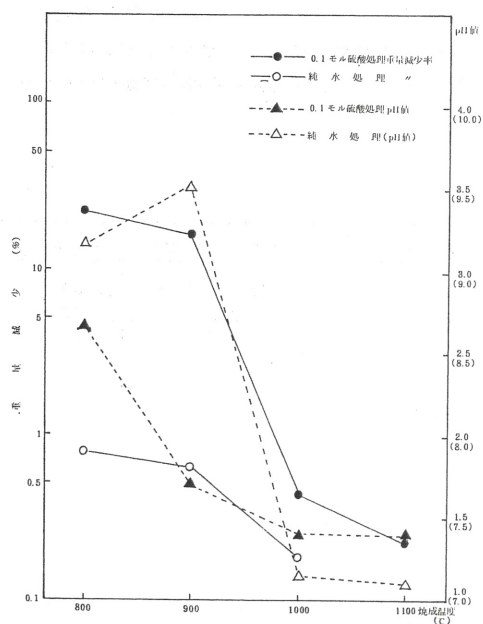


図1 モデル釉薬スラッジの重量減少率およびpH値

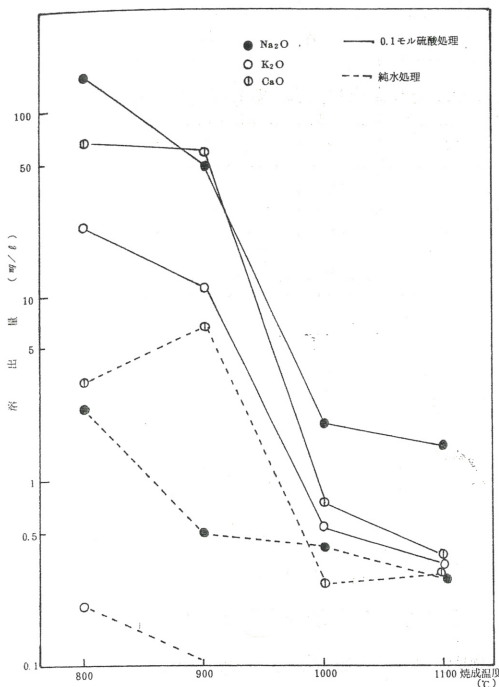
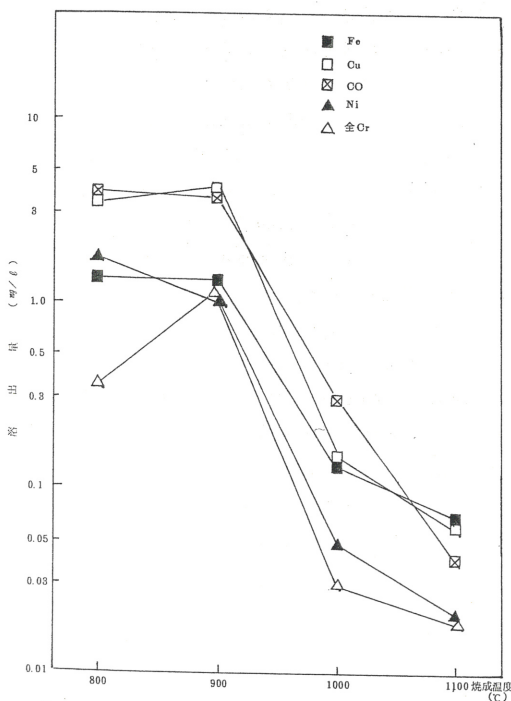


図2 モデル釉薬スラッジのアルカリ類溶出量

図3 モデル釉薬スラッジの重金属類溶出量
(0.1モル硫酸処理)

類および重金属類の溶出量とも1000℃を境にして極端に少なくなっている。pH値の変動はアルカリ類の溶

出によるものであろう。0.1モル硫酸で処理したものについて、アルカリ類の溶出量と重金属類の溶出量は相関がある。

3.1.2 添加物と溶出量

モデル釉薬スラッジに蛙目粘土を添加し、0.1モル硫酸で処理した時の溶出量の変化を図4に示す。焼成温度は1000℃と1100℃の2段階で行ない、割合割合はモデル釉薬スラッジ75%、50%、蛙目粘土25%、50%である。添加による効果はあまりなかった。むしろ同温度ではモデル釉薬スラッジ単味の方が溶出量は小さい。このことは蛙目粘土を加えることにより、軟化温度が上昇し、ガラス化をさまたげたのであろう。

3.1.3 粒度と溶出量の変化

モデル釉薬スラッジを1100℃で焼成したものについて、粒度を250μ～500μ、500μ～1000μ、1000μ～2000μに調整し、0.1モル硫酸で処理した。粒度と溶出量の関係を図5に示す。粒度は大きくなるにしたがい形状が変化するが、ここでは球とみなして粒度の平均値のところでプロットした。溶出量はほぼ粒度の大きさに反比例する。このことは試料の表面積との関係が深いことを示している。

3.1.4 溶出量とガラス化の関係

モデル釉薬スラッジ焼成後の鉱物変化を図6に示す。焼成温度が上昇するにしたがい、石英、長石の結晶ビ

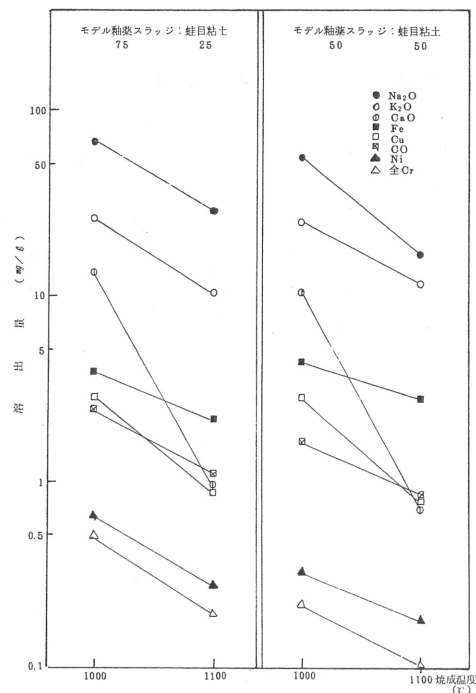


図4 モデル釉薬スラッジに蛙目粘土を添加した時の溶出量(0.1モル硫酸処理)

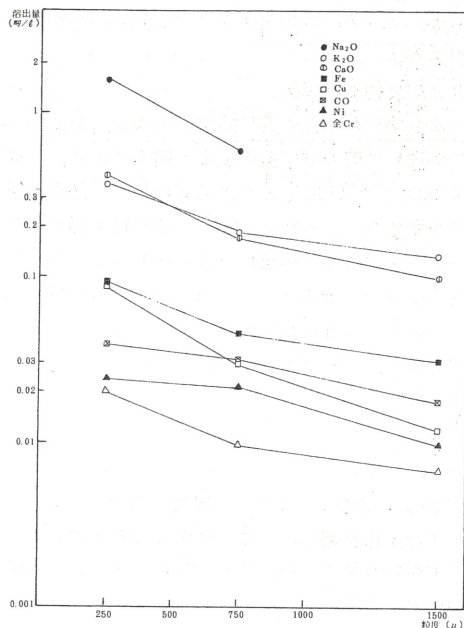


図5 モデル釉薬スラッジ焼成物(1100℃)
の粒度による溶出量の変化
(0.1モル硫酸処理)

ークは減少する。1000℃以上に焼成したのものには長石のピークはほとんどみられなくなり、ガラス化が進んでいる。溶出量もそれにともない、1000℃付近で極端に変化する。なおモデル釉薬スラッジの軟化温度は830℃である。

3.2 釉薬スラッジによる実用化試験

3.2.1 釉薬スラッジの諸性状

実際に排出されている釉薬スラッジの化学分析値を表3に示す。SiO₂、Al₂O₃など主要元素はモデル釉薬スラッジとはほぼ同じで、ばらつきも少ないが、重金属類についてはばらつきも多く、焼成後の色調に影響する。またB₂O₃量がモデル釉薬スラッジに比べ若干減少しているため、軟化温度が高くなっている。スラッジのpH値は水分50%の状態ではpH 9.05～9.10でアルカリ性を示す。

3.2.2 陶器瓦用黒色釉薬への実用化試験

釉薬スラッジは瓦用釉薬に比べB₂O₃量が少ないため、軟化温度が若干高く、重金属類のばらつきが多い。ま

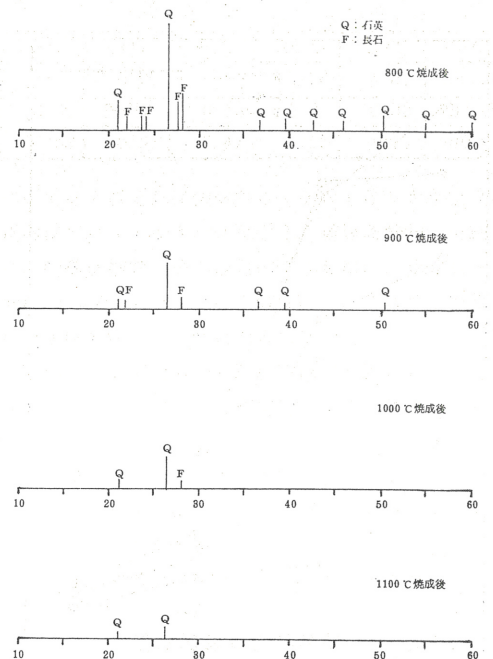


図6 モデル釉薬スラッジ焼成物のX線回折図

た中和剤、凝集剤などが混入しているため、生のままで使用すると焼成後に釉ちみや発泡などの現象が発生しやすい。これらを防止するために釉薬スラッジをいったん800℃程度で仮焼したスラッジに補助発色剤として、Fe、Co、Cu、Mnなどを添加して、陶器瓦用黒色釉薬の調合を行なった。黒色釉薬として良好だった調合例を表4に示す。なお、これら4種類の釉薬を瓦製造工場のトンネル窯(1100℃)で焼成し、焼成後の試作品からの重金属溶出量を測定した。その結果を表5に示す。重金属類の溶出はB調合のCuの溶出を除いては認められなかった。

3.2.3 植木鉢への実用化試験

三河地区で使用されている植木鉢用粘土90%に釉薬スラッジ10%を加え、水分20.0%～21.0%で機械ろくろで成形し、瓦製造工場のトンネル窯(1100℃)で焼成した。その結果吸水率8.8%～9.4%の朱泥調に近い植木鉢が得られた。試作品からの重金属類の溶出を表6に示す。

表3 釉薬スラッジの化学分析値

(単位;%)

	Ig-Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃ *	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	NiO	CoO	CuO	Na ₂ O	K ₂ O	軟化温度
A社釉薬スラッジ	7.61	52.28	13.44	8.48	2.33	0.62	7.06	0.74	0.23	0.05	0.24	0.02	4.36	2.54	960℃
B社 //	6.00	52.64	13.89	9.32	1.98	0.89	6.26	0.58	0.23	0.13	0.29	0.12	5.13	3.04	900℃

※ B₂O₃に関しては100(%)から減じた値

表4 陶器瓦用黒色釉薬の調合例

(単位; %)

調 合 例	基 礎 釉		発 色 元 素				呈色
	釉薬スラッジ(800℃仮焼物)	モデルフリット	弁 柄	二酸化マンガン	酸化コバルト	酸化銅	
A	A社釉薬スラッジ ; 90	10	8	5	1	—	黒色
B	〃 ; 90	10	8	5	—	2	黒色
C	B社釉薬スラッジ ; 90	10	8	5	1	—	黒色
D	〃 ; 90	10	10	5	—	—	黒色

表5 瓦用黒色釉薬の溶出量

(単位; mg/cm^2)

	0.001モル硫酸(pH3)				アンモニア水(pH11)			
	Cu	Ni	Co	全Cr	Cu	Ni	Co	全Cr
A	検出されず	検	検	検	検	検	検	検
B	0.008	出	出	出	出	出	出	出
C	検出されず	さ	さ	さ	さ	さ	さ	さ
D	検出されず	れ	れ	れ	れ	れ	れ	れ
		ず	ず	ず	ず	ず	ず	ず

表6 植木鉢の溶出量

(単位; mg/cm^2)

Cu	検出されず
Ni	0.006
Co	0.003
全Cr	0.007
Fe	0.007

5%硝酸カリ(≒pH6)
50℃ 5時間処理

器瓦用黒色釉薬, 植木鉢, 着色レンガなどに応用できる。なお植木鉢, レンガに使用する際はなるべく高温で焼成することが望ましく, 黒色釉薬として使用する際はいったん800℃程度で仮焼した方が一層安定なものになる。

参 考 文 献

- 1) 稲垣甲子郎; 金属材料 第3巻第6号 P.25~30 (1978)
- 2) 長谷川龍三・伊藤政巳; 愛知県窯業技術センター報告 No.1 P.6~15 (1969)

本研究は昭和50年5月3日 新聞紙上にて発表
(昭和49年度研究)

3.2.4 着色レンガへの実用化試験

三河地区で使用されているレンガ用粘土90%に釉薬スラッジ10%を加え, 水分20.8~21.8%で成形し, 瓦製造工場のトンネル窯(1100℃)で焼成した。その結果吸水率14.6~14.7%, 耐圧強度340 kg/cm^2 ~380 kg/cm^2 の着色レンガが得られた。

4. ま と め

以上の実験結果および考察より次のことが言える。

- 1) 釉薬スラッジをそのまま投棄するとアルカリ類の溶出にともない, 重金属類が溶出するので, 投棄する場合は少なくともスラッジの軟化温度以上にして投棄する必要がある。また焼結後のスラッジは径が大きいほど溶出量が小さい。
- 2) 釉薬スラッジを製品として再利用する場合は, 陶