

# 三州瓦産地ゼロエミッション技術

福永 均\*<sup>1</sup> 伊藤征幸\*<sup>1</sup> 榊原一彦\*<sup>1</sup> 久野 徹\*<sup>1</sup>

**Zero Emission Technologies for MIKAWA Roofing Tile Manufactures**  
Hitoshi FUKUNAGA, Tatsuyuki ITO, Kazuhiko SAKAKIBARA and Toru KUNO  
Tokoname Ceramic Research Center, AITEC\*<sup>1</sup>

三州瓦産地のゼロエミッションを目指すため、粘土瓦の製造等に伴い発生する廃棄物の種類、数量、処理方法等を調査し、産地内に適した廃棄物処理の具体案を検討した。

瓦用配合土に釉薬スラッジ溶液(固形分10~40%)を含浸させた瓦シャモットを3%添加し、1120℃で焼成したリサイクル素地は現行配合土と比較して成形性、乾燥性等の物性面や鉛溶出量に差異はなく廃棄物のリサイクル化が図れる。また有害物質である鉛、ホウ素を含まない瓦用釉薬を検討した結果、廃ガラス70%、粘土長石30%の基礎釉薬に酸化鉄や二酸化マンガンなどの発色剤を添加し、1120℃で焼成することにより、貫入の少ない耐久性に優れた銀黒色のエコグレーズが開発できた。また房州砂80%、廃ガラス20%、酸化チタン4%の調合によりクリーム色の釉薬が開発できた。

## 1. はじめに

平成8年に環境管理の国際規格であるISO 14000シリーズが制定されたのを契機に、環境負荷を最小にし、資源のリサイクル化を図れる生産形態が求められるようになった。三州瓦産地では全国の54%シェアを占める年間6億4600万枚(平成11年経済産業省工業統計)の粘土瓦を生産しており、原料配合企業、釉薬製造企業による産地内分業化が図られている。

現在三州瓦産地の主たる廃棄物問題として、瓦屑処理と釉薬スラッジ対策がある。瓦屑は年間約6万トン発生するが、ほとんどが微粉碎し、瓦シャモットとしてリサイクル使用している。ただ近年、F形瓦の不良品増加に伴い、シャモット添加量が増加し、配合土の低品質化が懸念されている。また釉薬スラッジは年間約1600トン排出されているが、ほとんどが廃棄処分されており有効活用されていない。

これらの現状を踏まえて三州瓦産地のゼロエミッションを目指した瓦シャモット・釉薬スラッジ添加によるリサイクル素地の開発実験及び無鉛、無ホウ素の瓦用エコグレーズの開発実験を実施した。

## 2. 実験方法

### 2.1 リサイクル素地の調合試験

釉薬製造企業は瓦企業より釉薬汚水を回収し、pH調整、凝集沈殿等の排水処理を行っているが、処理工程でスラッジが発生する。一方、瓦シャモット工場では運搬時の飛散を防ぐため瓦シャモットに水分を加えて出荷している。これらのことより、瓦シャモットの加湿に洗浄等により排出する釉薬汚水を活用する目的で、瓦原料への添加実験を実施した。調合割合はシャモット使用量の増加やスラッジ発生量を考慮して調合した。表1に調合割合を示す。

表1 リサイクル素地の調合割合(%)

調合名	配合土	瓦シャモット	釉薬スラッジ (濃度%)
A	100	0	0
B(B20)	100	3	0.04(20)
C	100	5	0.07(20)
D	100	7	0.10(20)
E	100	10	0.14(20)
B0	100	3	0
B10	100	3	0.02(10)
B20	100	3	0.04(20)
B40	100	3	0.08(40)

\*1 常滑窯業技術センター三河窯業試験場

表2 使用原料の化学分析値

試料名	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ig.loss
廃ガラス	73.8	1.77	0.06	0.03	10.6	0.32	11.5	1.10	0.63
粘土長石	70.2	16.7	0.55	0.04	0.58	0.21	3.30	6.17	2.46
房州砂	68.3	14.9	3.90	0.53	3.72	1.05	2.24	1.67	4.49

スラッジの調合は溶液状態（固形分 10～40%）にして瓦シャモットに7%含浸させた。

B～Eの調合では溶液濃度は20%とし、B10、B20、B40調合はそれぞれ10%、20%、40%濃度とした。調合後、押出成形機により W50 × L140 × H15mm の試験体を成形し 1120 で焼成し、物性及び溶出試験を行った。

### 2.2 エコグレースの使用原料

使用した原料は透明ガラス瓶を粉碎し、粒径1mm以下に分級したナトリウム・石灰系の廃ガラスである。また粘土長石は長石粉碎後の沈殿槽に浮遊する微細な長石で、使用した粘土長石は鉄分の少ないものである。房州砂は千葉県南部に産出する火山性ガラスを多く含有する砂で、耐火度はSK 01aである。表2に化学分析値を示す。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 リサイクル素地の開発

#### 3.1.1 物理的性状

釉薬スラッジを瓦用原料へ活用する研究では調合の際にスラッジの団粒が混入すると釉薬表面に変色等が発生することがあるため、溶液状態<sup>1)</sup>で調合した。瓦シャモット添加により、可塑性は低下し、成形時の押出圧力は増加する。また含水率15～20%間の恒率乾燥速度を比較すると瓦シャモット3%含有の現行素地（B素地）が0.0338g/cm<sup>2</sup>・hに対して、瓦シャモット5%含有するC素地は0.0335g/cm<sup>2</sup>・hでほとんど変わらないが、7%含有するD素地は0.0351g/cm<sup>2</sup>・h、10%含有するE素地は

0.0357g/cm<sup>2</sup>・hとわずかに乾燥速度は増加するものの顕著な効果は現れなかった。これは瓦シャモットの粒度が従来研究<sup>2)</sup>で使用したものに比べて細かいためと考えられる。焼成後の物性を比較するとシャモット添加量が増加するに伴って、吸水率が増加するなど焼結性が悪くなる傾向を示す。

一方、釉薬スラッジを添加すると40%濃度(B40)では焼成後の吸水率がわずかに増加するなど焼結性が悪くなるが、20%濃度では物性に变化は認められなかった。また素地表面に青緑色及び黄金色釉薬を施釉し、焼成後の変色状態を検討した結果、色筋や班紋状態も発生せず色調変化は認められなかった（表3）。

#### 3.1.2 溶出試験

釉薬スラッジを添加し 1120 で焼成した素地について溶出試験を実施した。測定方法は環境庁告示46号により行った。スラッジ添加による溶出量変化は認められなく、産業廃棄物に係る鉛の判定基準の0.3mg/lをクリアはしており、アルカリ類の溶出も顕著な違いは認められなかった（表4）。

表4 釉薬スラッジ添加素地の溶出試験 (mg/l)

調合名	pH	Pb	Ca	Na	K
B0	6.1	0.03	0.83	0.40	0.80
10	6.0	0.02	0.23	0.60	0.62
20	6.0	0.03	1.02	0.57	0.70
40	6.0	0.02	0.14	0.50	0.41
C	5.9	0.02	0.32	0.41	0.43
D	5.9	0.01	0.16	0.26	0.30
E	5.9	0.02	0.35	0.42	0.48

表3 リサイクル素地の物性

調合名	水分 (%)	恒率乾燥速度 (g/cm <sup>2</sup> ・h)	乾燥収縮率 (%)	乾燥強度 (N/cm <sup>2</sup> )	焼成収縮率 (%)	吸水率 (%)	焼成強度 (N/cm <sup>2</sup> )	色調変化
A	19.1	0.0317	6.9	443	4.2	5.3	1891	なし
B	19.0	0.0338	7.0	441	4.6	5.7	1666	なし
C	18.9	0.0335	6.9	398	4.6	5.8	1784	なし
D	18.6	0.0351	6.7	469	4.6	6.0	1852	なし
E	17.8	0.0357	6.5	437	4.4	6.2	1911	なし
B0	19.1	-	7.0	409	4.8	5.7	1803	なし
B10	19.4	-	7.0	388	4.7	5.7	1803	なし
B20	19.0	-	7.0	441	4.6	5.7	1666	なし
B40	19.1	-	6.9	410	4.6	5.9	1744	なし

### 3.2 エコグレーズの開発

#### 3.2.1 基礎釉の選定

廃ガラスに粘土長石を加えて熔融状態を観察した。図は円柱状の試料（高さ = 直径）が半円球になる半球点温

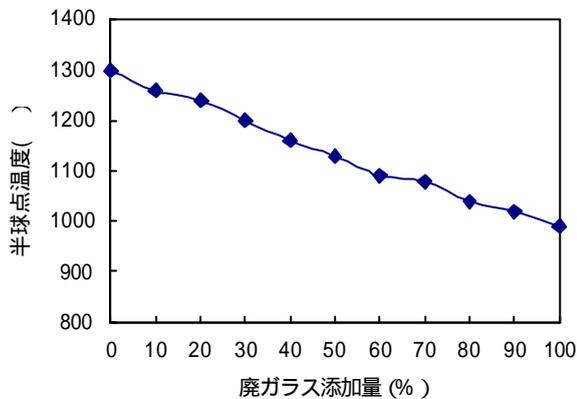


図 廃ガラス添加による熔融変化

度を示したものである。廃ガラスの半球点温度は 990、粘土長石は 1300 である。粘土長石を添加すると半球点温度は上昇する。1120 焼成後の釉薬性状は粘土長石 0 ~ 20% 調合物は透明、光沢釉薬で、粘土長石 30 ~ 50% 調合物はマット釉薬、粘土長石 60 ~ 80% 調合物は失透釉薬、粘土長石 90 ~ 100% 調合物は不溶であった。

1120 焼成後の素地及び釉薬の熱膨張を測定した。素地の膨張係数は  $4.51 \times 10^{-6}$  (室温 ~ 450) であるのに対して、廃ガラス 90%、粘土長石 10% 調合物は  $8.95 \times 10^{-6}$  (室温 ~ 450)、廃ガラス 70%、粘土長石 30% 調合物は  $7.51 \times 10^{-6}$ 、廃ガラス 50%、粘土長石 50% 調合物は  $7.78 \times 10^{-6}$  であり、廃ガラス添加により膨張係数は大きくなる。この原因として、Mayer & Havas の熱膨張係数因子<sup>3)</sup>からも判断できるように廃ガラスはナトリウム分を多く含んでいるため、膨張係数が大きくなったものと考えられる。

#### 3.2.2 銀黒色釉薬の開発

基礎釉薬の研究から廃ガラス 70%、粘土長石 30% 調合物が比較的貫入も少なく、瓦用として使用できる釉薬である。この基礎釉薬に酸化鉄、二酸化マンガンなどの発色剤を添加して銀黒色釉薬の開発を行った。水分は 40% (固形分 100% に対して水 40%) で CMC0.2% 添加し、ポットミルにて混合・粉碎した。1120 焼成後の釉薬の明度、光沢を測定し、市販の銀黒釉薬と比較検討した (表 5)。

調合した釉薬はいずれもメタリック調の銀黒釉薬で、Fe、Mn、Cu 量が少ない調合物の B8、B9 釉薬は青っぽい色調を示しており、B5、B7、B10 釉薬は市販銀黒釉薬と比較して光沢が大きかった。B6 釉薬の光沢は市販釉薬と同じ値を示し、色調差も 3.2 と肉眼での差異は識別できない。また JIS A 5209 の耐薬品性試験に基づき 3% 塩酸溶液で

8 時間浸漬した結果、変色等の異常は認められなかった。

#### 3.2.3 房州砂によるクリーム色釉薬の開発

天然原料である房州砂に廃ガラスを添加して瓦用釉薬の開発を行った。房州砂 80%、廃ガラス 20% 調合物の膨張係数は  $6.75 \times 10^{-6}$  (室温 ~ 450) で、釉薬面に貫入は認められなかった。また酸化チタンの添加量を変えることによりクリーム色から橙色調の釉薬が得られた。

表 5 エコグレーズの色調

調合名	調合割合 (重量%)				明度	色差	光沢度 (60 度)
	Fe	Mn	Cu	Co			
B1	6	2	2	0.2	17.6	3.0	8.9
2	4	4	2	0.2	18.4	2.8	11.0
3	4	2	4	0.2	17.0	3.5	8.4
4	2	6	2	0.2	20.0	1.2	7.9
5	2	4	4	0.2	15.2	5.2	15.9
6	2	2	6	0.2	17.3	3.2	6.1
7	4	3	3	0.2	17.3	3.8	15.1
8	1	1	1	0.2	22.3	8.1	4.3
9	2	2	2	0.2	19.6	4.1	6.8
10	3	3	3	0.2	14.1	6.2	22.9
銀黒釉薬					20.3	0	6.1

## 4. 結 び

三州瓦産地におけるゼロエミッションの構築に向けて、瓦産地に適した廃棄物処理の具体案について検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 瓦製造工程から発生する不良品を粉碎・分級したシャモットと釉薬製造メーカーから発生する釉薬スラッジを溶液状態にして混合し、瓦用原料としてリサイクル使用することにより、産地内でのクローズドシステムが達成できる。
- (2) 鉛やホウ素などの有害物質を含まない瓦用釉薬として、廃ガラス 70%、粘土長石 30% に酸化鉄、二酸化マンガンなどの着色剤を添加し、1120 で焼成することにより、貫入の少ない耐久性に優れた銀黒色釉薬が開発できた。また房州砂 80%、廃ガラス 20%、酸化チタン 4% の調合によりクリーム色の釉薬が開発できた。

## 文 献

- 1) 福永均, 加藤勝正, 浅井邦雄, 服部金司, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 21, 43 ~ 46 (1994).
- 2) 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).
- 3) 素木洋一, 釉とその顔料, 技報堂 (1968) pp.216 ~ 223.