

集塵ダストを窯業原料として利用する方法の探索

松浦真也*

Exploration of Methods for Utilizing Collected Dust as Ceramic Raw Materials

Shinya MATSUURA

This study examines the feasibility of using collected dust from foundry sand recycling process as ceramic raw materials. The dust, primarily silica sand with approximately 3.4 % of iron in terms of Fe_2O_3 , was subjected to washing treatments using several types of solutions to remove iron components. Test specimens were prepared by mixing dust with clay and feldspar, then fired at 1160-1220 °C. Results showed that iron content could be reduced to a certain extent by washing with conc. HCl. Furthermore, most specimens exhibited low water absorption (≤ 3.0 %) after firing at 1180 °C or above, creating dense specimens. Additionally, this study demonstrated the potential to utilize the resulting color even when iron content is not completely removed.

Keywords: Foundry Sand Recycling, Ceramic Raw Materials, Silica Sand Dust, Iron Removal, Acid Washing

1. はじめに

三重県の北勢地域には、窯業、鋳物、石油化学といったシリカ (SiO_2) 系材料を活用する産業が集積しており、使用済みの材料や不良品は、産業廃棄物として埋立処分やセメント原料として処理されている。このような最終処分やカスケード利用を削減し、再資源化可能な用途で再利用することは、鉱物資源の有効活用や環境負荷の低減につながり、コスト削減の観点でも意義がある。鋳物産業において、鋳物砂再生時に発生する集塵ダストは、砂や粘土鉱物由来のシリカ系の物質であり、これまで、土木建築資材とする事例（融雪剤、造粒、焼結、発泡セラミック、水熱固化）や工業用シリカ材へのリサイクルに関する検討が報告されている¹⁻⁴⁾。窯業原料化の事例は、レンガ、瓦の増量材といったものが挙げられているが、鉄分（砂に付着）の低減が必要とされており、実用化には至っていない^{2,5)}。北勢地域に位置する四日市市や菰野町は、耐熱土鍋に代表される調理用耐熱陶器

や鉄分を含む紫泥急須の産地であり、それらの原料として使用できれば、鉱物資源の有効活用の観点からも望ましいが、一度他用途での使用履歴があるものを原料とした事例は少なく、その調査が必要と考えられた。

本報告では、鋳物砂の再生時に発生する集塵ダストを対象に、窯業原料としての利用可能性を調査した。特に、集塵ダストに含まれる金属成分について、洗浄による除去の検討を行うとともに、それらを窯業原料の一部として粘土や長石と混合した試験体を作製し、焼成した際の物性に与える影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 集塵ダストの洗浄

本報告における集塵ダストは、県内で排出された鋳物砂由来のものを 105 °C で 3 時間乾燥させてから使用した。前処理として、水及び酸による洗浄を行い、金属成分の除去を検討した。洗浄溶液は、蒸留水及び希硝酸（硝酸(2+11)）、希塩酸（塩酸(1+3)）、濃塩酸（35 %塩酸）の 4 種類とし、酸

* 窯業研究室

溶液は特級試薬(富士フイルム和光純薬株式会社)を蒸留水で希釈して調製した。集塵ダスト 10 g 及び各洗浄溶液 100 mL を 100 mL 遠沈管に入れ、軽く振り混ぜた後、振動攪拌機 (VMX-3000V, アズワン株式会社) で 1 分間攪拌した。その後、遠心分離機 (5400, 株式会社久保田製作所) で固液分離 (3000 rpm, 10 分) し、上清を捨てた。この一連の工程を 3 回繰り返すことで集塵ダストの洗浄を行った。酸洗浄した試料については、追加で蒸留水による洗浄を 1 回行い、残存した酸を除去した。洗浄後の試料は 105 °C で一晩乾燥させ、試験体等の作製及び分析評価に使用した。

2.2 試験体の作製

集塵ダストを窯業原料として用いた際の物性評価を行うため、重量比で集塵ダスト 40 %, 土岐口蛙目粘土 40 %, 釜戸長石 20 % の配合を基本とした 5 種類の調合 (調合 A~E) を乾式混合により調製した。調合 A, B, C, D 及び E は、順に無処理、蒸留水、希硝酸、希塩酸及び濃塩酸で洗浄した集塵ダストを用いたことを示す。さらに、集塵ダストに含まれる鉄の影響を検討するため、無処理の集塵ダストに酸化第二鉄 (Fe_2O_3 , 関東化学株式会社) を 3 wt.% 添加した調合 F も調製した。各試験体は、調合の粉末 4 g を金型 (ϕ 30 mm) に充填し、円形に加圧成形 (100 kN, 30 秒保持) することで作製した。焼成は大気雰囲気電気炉にて、昇温速度 100 °C/h で所定の温度 (1160~1220 °C) まで昇温し、30 分保持した後、炉内放冷するプログラムで行った。得られた試験体の直径を測定し、焼成収縮率を算出した。その後、煮沸法による吸水率測定を行った。また、分光測色計 (CM-17d, コニカミノルタジャパン株式会社) による色測定を行った。

2.3 集塵ダスト及び試験体の分析評価

集塵ダスト及び各洗浄処理を行った集塵ダスト、試験体作製に使用した粉末、試験体のそれぞ

れについて、蛍光 X 線分析による元素分析、X 線回折装置による定性分析及びレーザー回折/散乱式による粒子径測定を実施した。元素分析は、波長分散型蛍光 X 線分析装置 (XRF, ZSX Primus III+, 株式会社リガク) を用いた検量線法による定量分析によって実施した。X 線回折測定は粉末 X 線回折装置 (XRD, SmartLab SE, 株式会社リガク)、粒子径測定はレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置 (Partica LA-1000S, 株式会社堀場製作所) をそれぞれ用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 集塵ダストの組成及び粒度特性

洗浄前後の集塵ダストの XRF 定量分析結果を表 1 に示す。集塵ダストは二酸化けい素 (SiO_2) を主成分とし、酸化第二鉄 (Fe_2O_3) 換算で約 3.4 % の鉄成分を含有していた。蒸留水洗浄では強熱減量の減少が認められたが、他成分の含有量に大きな変化は見られなかった。一方、酸洗浄では鉄分の減少が確認されたが、希酸洗浄ではその効果は限定的であった。濃塩酸洗浄では鉄分が顕著に低減したものの、濃塩酸を集塵ダストの 30 倍以上使用することとなるため、環境負荷の観点から廃液処理等の実用上の課題が残る結果であった。また、XRD 測定の結果から前処理の有無に関わらず主成分は石英であった。粒子径測定の結果を表 1 及び Fig. 1 に示す。メジアン径 (D_{50}) は約 44 μm であり、二峰性の分布を示した。蒸留水及び酸洗浄による粒子径分布は、2-3 μm の最も細かい粒子が見られなくなった他に大きな変化は認められなかった。

3.2 試験体の組成及び焼成後の物性

集塵ダストを混合した試験体 (調合 A~F) について、焼成前の XRF 定量分析結果を表 2 に示す。表 1 の各前処理を行った集塵ダストの定量分析結果と同様の傾向であり、粘土や長石との混合によ

Table 1 The chemical composition and median diameter of collected dust (before and after cleaning).

Cleaning Solution	Chemical composition / %											Median diameter, D_{50} / μm
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Loss on ignition	
As-received	74.97	12.20	3.54	0.21	0.08	1.22	1.73	1.62	1.31	0.07	2.49	42.96
Distilled water	77.10	12.42	3.58	0.22	0.08	1.17	1.72	1.53	1.34	0.07	0.26	44.70
dil. HNO_3 aq.	75.56	11.85	3.41	0.21	0.07	0.92	1.62	1.39	1.23	0.04	3.15	44.65
dil. HCl aq.	75.73	11.84	3.18	0.21	0.06	0.91	1.58	1.34	1.24	0.04	3.37	43.96
conc. HCl aq.	75.93	11.73	1.97	0.20	0.05	0.91	1.51	1.38	1.23	0.04	4.67	44.79

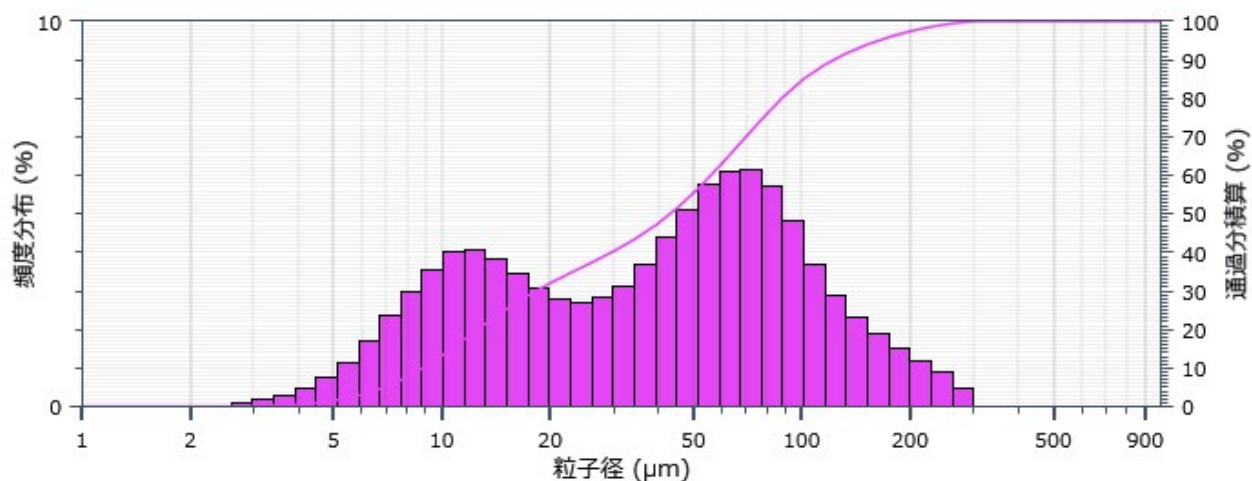


Fig. 1 Particle size distribution of collected dust (as-received).

Table 2 The chemical composition of each mixture before firing and raw materials.

	Chemical composition / %										Loss on ignition
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	
Mix A	66.32	20.10	1.92	0.40	0.03	0.64	0.79	1.09	2.51	0.04	5.83
Mix B	66.68	20.01	1.94	0.41	0.03	0.62	0.78	1.06	2.48	0.04	5.71
Mix C	66.93	19.82	1.89	0.40	0.03	0.52	0.74	1.04	2.45	0.03	5.90
Mix D	66.88	19.82	1.77	0.40	0.03	0.52	0.73	1.03	2.45	0.03	5.86
Mix E	67.52	19.79	1.31	0.40	0.02	0.52	0.70	1.03	2.45	0.03	5.95
Mix F	64.44	19.51	4.68	0.39	0.03	0.62	0.77	1.08	2.46	0.04	5.66
Clay	51.66	31.68	1.23	0.78	tr.	0.14	0.24	tr.	1.64	0.02	12.07
Feldspar	77.71	12.63	0.10	0.03	tr.	0.48	tr.	2.20	6.64	tr.	0.33

り、鉄成分は希釈された。酸化第二鉄を添加した調合 F の鉄成分は、酸化第二鉄換算で 4.7 wt.%程度となったことを確認した。これは、紫泥急須等の素地と同等の鉄成分含有量であった⁶⁾。

焼成後の試験体の外観画像を Fig. 2 に、 $L^*a^*b^*$ 色空間による色度 (a^* , b^*) を Fig. 3 に示す。濃

塩酸洗浄により一定の鉄分を除去できた調合 E の焼成体は、正の値では赤方向の色を示す a^* 値が最

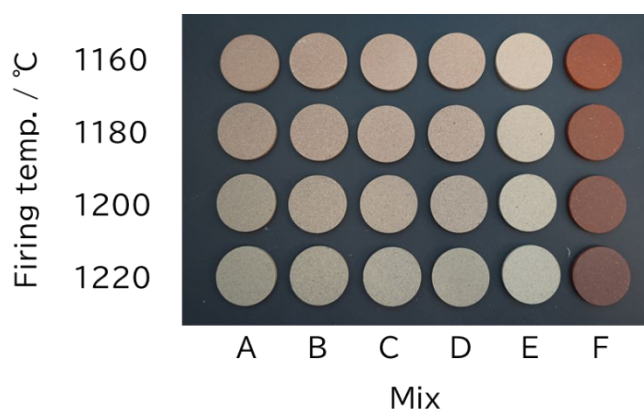
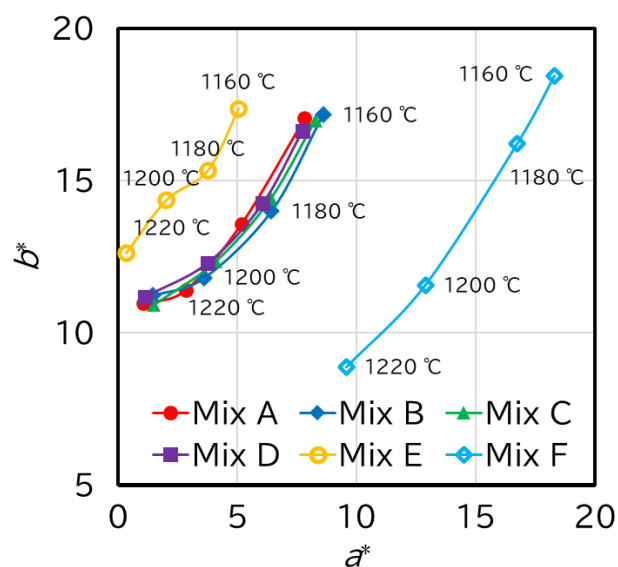


Fig. 2 Appearance of test specimens prepared by firing each mix at 1160-1220 °C.

Fig. 3 Chromaticity (a^* , b^*) of test specimens in the $L^*a^*b^*$ color space.

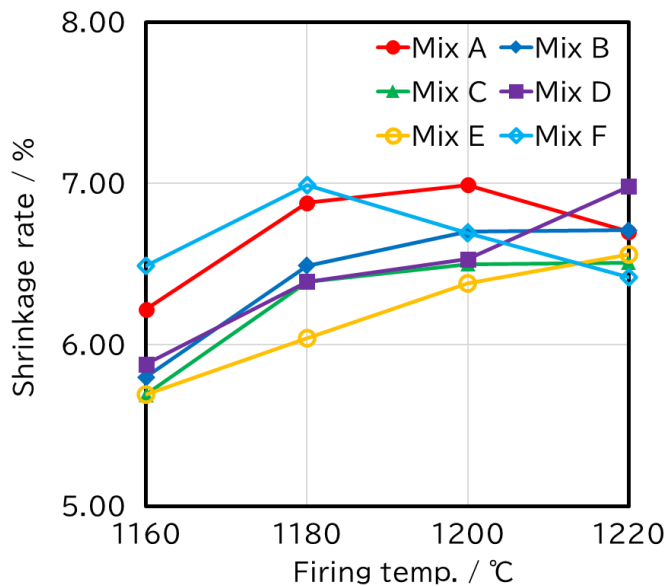


Fig. 4 Shrinkage rate of test specimens prepared by firing each mix at 1160-1220 °C.

も小さくなり，酸化第二鉄を添加した調合 F の焼成体は a^* 値が最も大きくなった．このことから，鉄の含有量が焼成体の赤方向の色味に最も影響を与えていると考えられた．また，先述の希酸洗浄では集塵ダスト中の鉄を効果的に除去できないことから，集塵ダストに含まれる鉄による発色を活用できる製品であれば，洗浄等を実施せずに窯業原料として利用できる可能性があると考えられた．しかし，焼成温度の上昇にともない， a^* 値及び b^* 値がそれぞれ減少する傾向，すなわち，色がくすんでいく傾向があるため，発色を活用する場合は，低い温度で焼成する方が良いと考えられた．各試験体の明度 (L^*) については，調合 $F \ll A, B, C, D < E$ のような関係となり，焼成温度の上昇にともない低下する傾向が見られたが，1200 °C で最低値となり，1220 °C では上昇している調合もあった．

焼成収縮率の測定結果を Fig. 4 に示す．調合 A, F では 1200 °C 以下で収縮率が最大となる傾向が見られた．一方，その他の調合では 1220 °C 付近で収縮率が最大となった．鉄の含有量が多いため，比較的低温で大きく収縮したと推察された．吸水率の測定結果を Fig. 5 に示す．無処理である調合 A の吸水率が最も低く，酸洗処理試料では高くなる傾向が確認された．JIS A5209:2020 による区分では，吸水率 3.0 % 以下の I 類，吸水率 10.0 % の

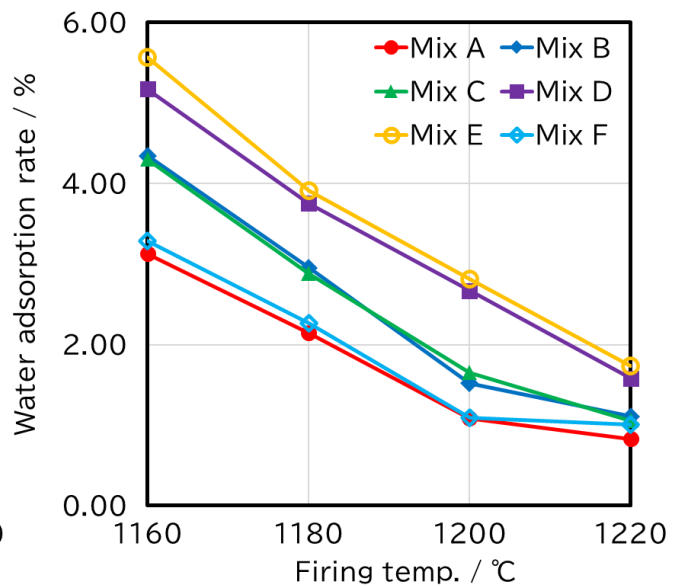


Fig. 5 Water adsorption rate of test specimens prepared by firing each mix at 1160-1220 °C.

以下の II 類に分類される．各調合の試験体をこの区分で分類すると，1160 °C 焼成はすべて II 類であり，1180 °C 以上の焼成温度では，1180 °C 焼成の調合 D, E は II 類であったが，他のすべては I 類であり，集塵ダストを原料に用いても，吸水率の低い緻密な焼成体を作製できることが分かった．

3.3 製品形状の試作品への適用

試験体で得られた結果をもとに，集塵ダスト

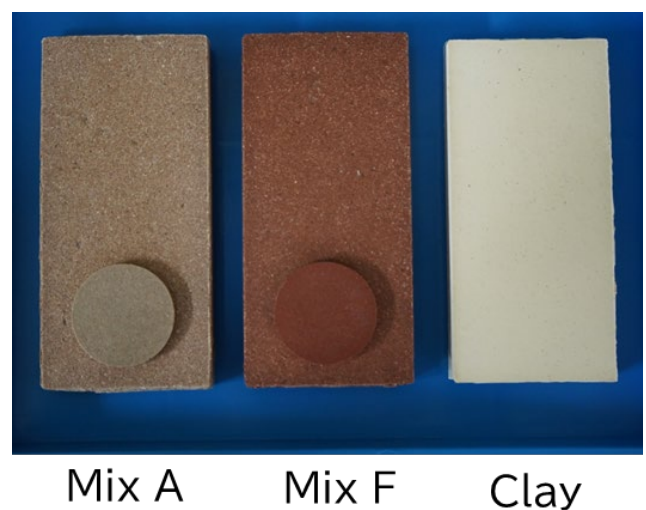


Fig. 6 Appearance of the tile-shaped prototype.

Table 3 Shrinkage rate of the tile-shaped prototype.

	Shrinkage rate / %		
	Mix A	Mix F	Clay
Long side	7.86	7.90	9.82
Short side	7.43	7.66	9.14

40 %を含む調合 A 及び調合 A に酸化第二鉄を 3wt.%添加した調合 F についてタイル形状の試作を行った。比較として、集塵ダストをすべて蛙目粘土に置換した調合 (Clay) での試作も実施した。タイル形状の試作品は、調合の粉末 140 g を金型 (50 mm×110 mm) に充填し、加圧成形 (370 kN, 1 分保持) して作製した。焼成プログラムは試験体と同じ条件で、1180 °C にて行った。試作品と対応する試験体の外観を Fig. 6 に示す。また、焼成収縮率を表 3 に示す。試作品においても試験体と同様の焼成収縮傾向が確認され、製品形状での成形及び焼成が可能であることが示された。

4. まとめ

本研究では、鋳物砂再生時に発生する集塵ダストの窯業原料としての利用可能性について検討した。その結果、集塵ダストは石英を主成分とする材料であり、濃塩酸等による酸洗浄を行うことで含有する鉄成分を減少させることが可能であると分かった。また、粘土や長石と混合することにより、吸水率の低い緻密な焼成体を作製でき

た。さらに、タイル等の窯業原料として使用する場合、集塵ダスト中に含まれる鉄成分は必ずしも完全に除去する必要はなく、鉄に由来する発色を製品特性の一要素として活用できる可能性が示された。

参考文献

- 1) 畝 英生ほか：“鋳物砂ダストの造粒固化による土木材料への利用”。*鑄造工学 全国講演大会講演概要集*, 141, p102 (2002)
- 2) 中村明男：“鋳物廃砂のリサイクルの現状”。*鑄造工学*, 75, 4, p293-295 (2003)
- 3) 星 幸二ほか：“廃鋳物砂と炭酸カルシウムスラッジを用いた水熱固化”。*愛知県産業技術研究所 常滑窯業技術センター 三河窯業試験場研究報告*, 1 (2002)
- 4) 橋本寿之ほか：“鋳物ダストのリサイクル技術の研究”。*広島県立総合技術研究所東部工業技術センター研究報告*, 23, p30-33 (2010)
- 5) 小林良紀ほか：“集じんダストの有効利用”。*鑄造工学*, 69, 12, p1038-1044 (1997)
- 6) 服部正明ほか：“萬古急須の特性解明の研究 — 萬古急須素地の物性試験 —”。*三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告*, 31, p120-124 (2007)

(本研究は、法人県民税の超過課税を財源としております。)