

## 日立製カラミ煉瓦の作製方法の考案

今野 馨琳, 木村 菜々美, 山口 悟\*

茨城県日立第一高等学校 化学部 〒317-0063 茨城県日立市若葉町3-15-1

(2022年8月22日 受付; 2022年9月20日 受理)

### Abstract

日立市には日本を代表する銅鉱山である日立鉱山があった。そこでは銅の製錬時にカラミという副産物がたくさん出されていた。カラミから作られるカラミ煉瓦は、独特のガラス質の風合いがあり、見た目に荘厳さを有するため、全国各所の歴史的な建造物に用いられている。しかしながら現在、カラミ煉瓦は生産が途絶えてしまい、その作り方の詳細も分からなくなってしまった。

日立市は日立製作所という世界的大企業の創業の地である。日立市の現状としては、分社化と子会社売却の影響もあり、日立市民の帰属意識の低下という意味で、衰退が深刻化している。また、日立市は人口減少や少子高齢化の問題を抱えており、市全体の活気がなくなってしまっている。そこで本研究では、日立市の活性化のための新たな産業の創出および持続可能な産業を意識した研究開発を行っていくという観点から、日立製カラミ煉瓦の作製方法を考案することを目的とした。

SEM-EDX 測定および XRF 測定より、カラミには非常に微量ではあるが硫黄やヒ素などの有害物質が含まれていることがわかった。そこで、日立市にあるカラミを利用したものでなく、新たな産業の創出という観点から日立市由来の原料と一部にリサイクル原料を使用することで、安全で既存のものと見た目の同じ日立製カラミ煉瓦を作製できた。

### Introduction

茨城県日立市は、日本を代表する世界的企業である日立製作所（日立市では通称として日製<sup>にっせい</sup>と呼ばれている）の創業の地として知られている。日製の前身は、久原鉱業(株)が運営していた、日本を代表する銅鉱山である日立鉱山であった。そこでは、銅を製錬する際に副産物として図1に示したようなカラミが大量に出されていた。カラミは鉄が多く含まれるガラス質の物



図1 銅の製錬時に出されていたカラミ



図2 日鉱斯道館の門柱に使用されているカラミ煉瓦

質であるため密度が大きく、輸送コストがかかるなど再利用が難しく、現在も市内にはカラミが大量に放置されている。

カラミの数少ない活用例にサンドブラストやセメント副原料、そして“カラミ煉瓦”がある。カラミ煉瓦には独特のガラス質の風合いがあり、見た目に荘厳さを有するため、犬島精錬所美術館をはじめとし、全国各所の歴史的な建造物に用いられている。日立市では久原鉱業(株)日立鉱山が鉱夫の遊興を目的とし建

築した旧共楽館（日立武道館）や日鉱斯道館の門柱など、日立市を代表する歴史的建造物に使われていることが確認できた。図2に、日鉱斯道館の門柱に使用されているカラミ煉瓦を示した。このように、カラミ煉瓦は様々な場所で利用されているにも関わらず、現在ではカラミ煉瓦は生産されなくなってしまい、その作り方の詳細も分からなくなってしまった。カラミ煉瓦は歴史的建造物にも利用されているため、歴史的建造物が老朽化した際には必ず必要になる。したがって、カラミ煉瓦はその見た目の良さだけでなく、今後需要が高まる可能性を有する。

日立市は人口減少や少子高齢化、地域衰退の問題を抱えている。地元には日立製作所という世界的大企業があるが、分社化と子会社売却のためか市民の帰属意識の低下という意味でも日立市は衰退が深刻化している。さらに、日立市の産業別就業人口が年々減少している現状からわかるように新たな産業が生まれにくい環境である。そこで本研究では、日立市の活性化のための新たな産業の創出および持続可能な産業を意識した研究開発を行っていくという観点から、カラミ煉瓦の文献調査と成分分析及び日立製カラミ煉瓦の作製方法を考案することを目的とした。

### Experimental

#### カラミ煉瓦の製造法の調査

足尾銅山関係の文献より、カラミ煉瓦の製造法を調査した。

\* Corresponding author. e-mail address: ymgstr@\*\*\*\*\*

\*\*\*\*\* = outlook.jp

### カラミ煉瓦の構成成分の調査

東京都北区のカラミ煉瓦に関する文献および蛍光 X 線分析法“XRF”による足尾銅山のカラミの成分分析から、日立市外にあるカラミおよびカラミ煉瓦の構成成分を調査した。さらに日立市に現存するカラミとカラミ煉瓦について、エネルギー分散型 X 線分光法“SEM-EDX”及びXRFで成分分析を行い、その組成を明らかにした。

### カラミ煉瓦の試作実験

高校にある卓上小型電気炉を使用して、カラミからカラミ煉瓦の作製実験を行った。また設備上の理由から、融けた原材料を坩堝に流し込む鑄造法での作製実験を高校の実験室で行うのは不可能であった。そのため、原材料を坩堝に入れてから加熱して融かす粉末冶金法で安全な日立製カラミ煉瓦を試作・評価した。

### 器具

乳鉢、乳棒、卓上小型電気炉 (日陶科学株式会社 NHK-170AF)、カーボン坩堝、トング、耐熱手袋

### 手順

- (1) 原材料が複数ある場合は、乳鉢と乳棒でよく混ぜ合わせた。
- (2) カーボン坩堝に原材料を加え、加熱し温度を上昇させた。
- (3) 温度が 1250°C に到達後、さらに 1 時間加熱した。
- (4) 加熱を終了し、放冷した。

## Results and Discussion

### カラミ煉瓦の製造法に関する文献調査

足尾銅山関係の参考文献<sup>1)</sup>から、ドイツのマンズヘルド精錬所では、鉄板格子の鑄型を作り融けた自溶炉スラグ (カラミ) を流し込む鑄造法によってカラミ煉瓦が製造されていたことが



図3 江戸時代の伝統技法である“摸”の様子

分かった。一方、足尾銅山でのカラミ煉瓦の製造記録はほとんど残っていなかった。しかしながら、足尾銅山には銅の製錬においてドイツ手法が導入されていた。さらに日本では江戸時代において、伝統技法として図3に示した“摸”という鑄型に融けた原料を流し込む鑄造法があった。参考文献<sup>1)</sup>において足尾銅山では

ドイツの鑄造方式とこの“摸”を用いて鑄込む鑄造方式とが折衷したような方法でカラミ煉瓦が作製されていたと考察している。したがって、日立市のカラミ煉瓦も融けた自溶炉スラグの鑄造によって製造されていた可能性が高いことが分かった。

### カラミ煉瓦の構成成分に関する文献調査

東京都北区のカラミ煉瓦に関する参考文献<sup>2)</sup>に、カラミ煉瓦の構成成分と含有率が書かれていた。表1に、東京都北区にあるカラミ煉瓦と山形の形状をしたカラミのXRFによる定量分析結果を示した。表1から、カラミ煉瓦の構成成分は酸化鉄(III)“Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”が約50%、二酸化ケイ素“SiO<sub>2</sub>”が約30%、酸化カルシウム“CaO”と酸化アルミニウム“Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”およびその他多くの微量成分が約20%であることが分かった。その微量成分には硫黄“S”や山形の形状をしたカラミにはヒ素“As”なども微量ながら含まれていた。

表1 XRFによる北区のカラミ煉瓦と山形の形状のカラミの定量分析結果 (質量%)

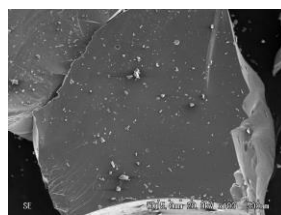
|               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub> | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|---------------|--------------------------------|------------------|------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| 北区の<br>カラミ煉瓦  | 51.40                          | 32.06            | 2.54 | 7.86                           | 1.27            | -                              |
| 山形の形状のカ<br>ラミ | 34.80                          | 41.46            | 6.43 | 9.29                           | 0.58            | 0.01                           |

### カラミ煉瓦の分析調査

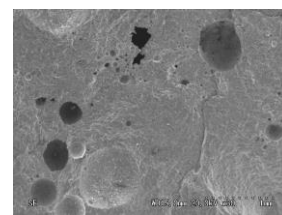
日立市のカラミとカラミ煉瓦の表面構造と構成成分を評価するために、SEM-EDX測定を行った。分析には図1に示したカラミと、図4に示したカラミ煉瓦を使用した。図5に(a)カラミと(b)カラミ煉瓦の表面のSEM写真を、表2にSEM-EDXによる定量分析結果を示した。図5から、カラミと比べカラミ煉瓦には表面に細孔があることを確認できた。表2から、カラミ煉瓦の構成成分はFeが約50%、Siが約30%、カルシウム“Ca”とアルミニウム“Al”およびその他多くの微量成分を合わせて約20%であり、東京都北区の



図4 日立市のカラミ煉瓦 (黒色)



(a) カラミの表面



(b) カラミ煉瓦の表面

図5 カラミとカラミ煉瓦の表面のSEM写真

ものと同じような組成であることが分かった。さらに微量ではあるが硫黄“S”も同様に含まれていた。

表2 SEM-EDXによる日立市のカラミとカラミ煉瓦の定量分析結果(質量%)

|           | Fe    | Si    | Ca    | Al   | S    |
|-----------|-------|-------|-------|------|------|
| 日立市のカラミ   | 45.67 | 23.27 | 7.69  | 5.30 | 1.97 |
| 日立市のカラミ煉瓦 | 47.07 | 26.20 | 11.48 | 5.56 | 1.95 |

さらに詳細な組成を明らかにするために、日立市のカラミとカラミ煉瓦、および新たに入手できた足尾銅山のカラミのXRF測定を行った。図6に一例として、日立市のカラミ煉瓦のXRFスペクトル、表3に日立市のカラミとカラミ煉瓦、および足尾銅山のカラミのXRFによる定量分析結果を示した。

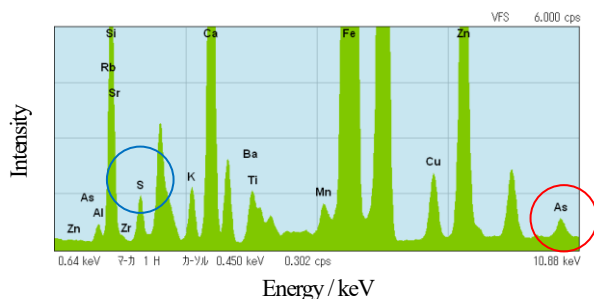


図6 日立市のカラミ煉瓦のXRFスペクトル

表3 XRFによる日立市のカラミ煉瓦(黒色)、カラミ煉瓦(赤色)、カラミ、および足尾銅山のカラミの定量分析結果(質量%)

|           | Fe    | Si    | Ca   | Al   |
|-----------|-------|-------|------|------|
| カラミ煉瓦(黒色) | 47.05 | 33.14 | 7.06 | 5.09 |
| カラミ煉瓦(赤色) | 62.01 | 16.77 | 5.67 | 3.84 |
| カラミ       | 46.03 | 21.98 | 5.79 | 4.79 |
| 足尾銅山のカラミ  | 48.14 | 28.98 | 9.91 | 5.59 |

図6より、日立市のカラミ煉瓦には様々な金属成分が含まれていることがわかった。また、青丸で示した約1.7 keVのSのピークはPbとMoのピークが重なっており、赤丸で示した約10.8 keVのヒ素“As”のピークは

Pbのピークとそれぞれ重なっているため、正確なSとAsの含有率は算出することができなかった。表3より、足尾銅山のカラミの組成は、わずかな違いはあるがFeが約50%、Siが約30%、CaとAlおよびその他多くの微量成分を合わせて約20%であり、日立市のカラミや



図7 日立市のカラミ煉瓦(赤色)

カラミ煉瓦および東京都北区のカラミ煉瓦とほぼ同じような構成成分からできていることがわかった。さらに、図4に示したカラミ煉瓦(黒色)と図7に示したカラミ煉瓦(赤色)の組成を比較すると、Feの割合が47.05%から62.01%と大きくなっていった。したがって、カラミ煉瓦の赤色部分は含まれるFeが酸化した $Fe_2O_3$ の赤錆による色であると考えられる。

### 高校の化学実験室で再現実験を行うための安全性の検討

SEM-EDXおよびXRFの結果から、高校の化学実験室でカラミやカラミ煉瓦を使用してカラミ煉瓦を作る実験を安全に行えるのかを評価するために、硫黄“S”とヒ素“As”についての安全性を検討した。

SEM-EDX測定の結果より、日立市のカラミ煉瓦のSの含有率が平均1.69%で、安全性の検討のためにカラミを融かして固めたカラミのSの含有率は0.81%であった。加熱によるSの減少量はだまかに見積もって約1.0%である。高校の化学実験室でカラミ煉瓦の再現実験を行う場合、原料であるカラミをおよそ1g程度使用するため、その質量濃度をmolに換算し、化学実験室の体積と空気量を仮定して計算した結果、1gのカラミを1250℃で3時間加熱した時に生じる二酸化硫黄“ $SO_2$ ”濃度は約0.02 ppmである。この計算は実験室を密閉系にして実験した場合であるため、十分に換気をした開放系で行えば、 $SO_2$ 濃度はさらに低くなると考えられる。さらに、Sの安全性に関する参考文献<sup>3)</sup>によると $SO_2$ 濃度の許容限界値は2.0 ppmであった。したがって、開放系で実験を行えば高校の化学実験室でもカラミやカラミ煉瓦を用いた再現実験は可能であると考えられる。

XRF測定において、図6の赤丸で示した約10.8 keV付近のピークはAsとPbのものであり、それらのピークは重なってしまう。そのため、算出した日立市のカラミのAsの含有率0.68%にはPbも含まれている可能性があり、正確な値では無い。一方、カラミを融かして固めたカラミのXRF測定結果を確認したところ、そのピークが無くなっていった。したがって、加熱によって最大で0.68%分のAsが放出したと考えられる。それを上記と同じ方法でppmに換算すると、再現実験で放出されるAsの濃度は最大で約0.005 ppmとなった。水道法<sup>4)</sup>によると、水道水に含まれるAsの濃度は0.01 ppm以下とある。さらに食品安全委員会<sup>5)</sup>によると、海藻であるひじきに含まれるAsの濃度は約140 ppmである。これらの値と比較すると、開放系で実験を行えば高校の化学実験室でもカラミやカラミ煉瓦を用いた再現実験は可能であると考えられる。

## カラミ煉瓦の再現実験

原材料として日立市のカラミおよびカラミ煉瓦、足尾銅山のカラミを使用しカラミ煉瓦を作る再現実験を行った。図8に、作製したカラミ煉瓦の試作品の一例を示した。結果として、図4に示した既存のカラミ煉瓦に近い見た目のものを、全ての原材料から作製することができた。参考文献<sup>2)</sup>より、カラミに含まれる元素は全て酸化物になっている。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{SiO}_2$ はそれら2つを合わせるとカラミの約80%を占めている。それらの融点はそれぞれ1565℃および1650℃と、電気炉の上限温度1250℃より高いにも関わらず、カラミおよびカラミ煉瓦は融けることが分かった。一般的なガラスの一種である“ソーダ石灰ガラス”は、 $\text{SiO}_2$ 、炭酸ナトリウム“ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ”および炭酸カルシウム“ $\text{CaCO}_3$ ”を混合し融かすことにより作られる。SEM-EDX測定から、カラミおよびカラミ煉瓦には、FeやSiの他に微量成分としてCaやNaも含まれていることがわかった。カラミやカラミ煉瓦は、非常に高温な環境下で作られる。したがって、カラミ煉瓦のガラス質は、 $\text{SiO}_2$ 、CaおよびNaが高温条件におかれることで、ソーダ石灰ガラスのような状態になっている可能性もある。ソーダ石灰ガラスの融点は約1000℃である。その結果として、1250℃でもカラミおよびカラミ煉瓦を融かすことができたと考えた。



図8 日立市のカラミから作製したカラミ煉瓦

## 日立製カラミ煉瓦作製における問題点

再現実験により得られた試作品についてXRF測定を行った。図9に一例として、日立市のカラミ煉瓦から作製したカラミ煉瓦のXRFスペクトルを示した。図9より、加熱前後において、青丸で示した約1.7 keVのSとPbとMoの重なったピーク、および赤丸で示した約10.8 keVのAsとPbの重なったピークが減少していたため、SやAsが放出されることが分かった。この結果から、日立製カラミ煉瓦の作製において原料にカラ

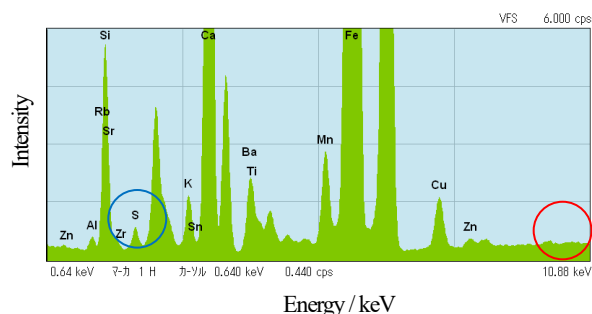


図9 日立市のカラミ煉瓦から作製したカラミ煉瓦のXRFスペクトル

ミを使用してしまうと、SやAsといった有害物質が放出される可能性があることがわかった。カラミ煉瓦の産業化を考えた際、カラミからカラミ煉瓦を作製した場合には、SやAsなどの有害物質を取り除く排ガス除去装置を設置するなどの安全対策が必要になる。コスト面を考慮すると、そのような方法は現実的ではない。近年、SDGsを意識したものづくりが当たり前となっている。また、私たちが作製しようとするカラミ煉瓦は日立製であることが大前提である。したがって、カラミ煉瓦を普及させるには、日立市ならではの付加価値をつけることが重要である。リサイクル原料と日立市で得られる原材料を使用した安全なカラミ煉瓦を製造することが可能であれば、カラミを用いなくとも、SDGsを意識し日立製という付加価値も付けることができる。そこで、日立市内で得られる原料とリサイクル原料を用いた日立製カラミ煉瓦を作製した。

## 日立市内で得られる原料での試作実験

表2に示したように、日立市のカラミ煉瓦の成分において酸化鉄(III)“ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ”と二酸化ケイ素“ $\text{SiO}_2$ ”の次にCaが多く含まれていた。ここで、カラミ煉瓦はFe、Si、Caから構成されると仮定し、それらの含有率の合計を1として、新たにFe、Si、Caの含有率を算出すると、それぞれ約50%、約40%、約10%となった。この組成を基準にして安全な日立製カラミ煉瓦の試作実験を行った。

日立鉱山があった影響なのか、日立市内の海岸の砂浜には“砂鉄”が多く含まれている。そのため、カラミ煉瓦の主成分である $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の代わりにこの日立市内の海岸の砂に多く含まれる日立の砂鉄を使用した。また、日立市内の海岸には多くの“石英”が見られる。日立市の会瀬海岸では、一般的に見られる三方晶系の石英ではなく、結晶形が変化した六方晶系の“高温石英”を多く採取することができる。そこで $\text{SiO}_2$ の代わりとして、石英と高温石英を用い試作実験を行った。

日立製カラミ煉瓦の産業化の際には製造コストを意識することが重要である。原料の融点が低いほど製造コストを抑えることができる。しかしながら、カラミ煉瓦の主成分である $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{SiO}_2$ の融点はそれぞれ1566℃、1650℃と非常に高い。参考文献<sup>9)</sup>より、酸性酸化物である $\text{SiO}_2$ に塩基性の強い金属酸化物である酸化カルシウム“CaO”を加えることで流動点が低くなることがわかった。主成分が炭酸カルシウム“ $\text{CaCO}_3$ ”である石灰石は自然界に多く存在し原料として入手しやすく、加熱すると825℃で熱分解を起こしCaOを生じる。日立市には日立セメント株式会社というセメントメーカーがあり、2019年まで日立市諏訪町の太平田鉱山でセメントの採掘を行っていた。そのため日立市には豊富に石灰石が存在し、カラミ煉瓦の原材料として容易に採取しやすい環境である。そこで、

カラミ煉瓦を構成する 10%の成分に、 $\text{CaCO}_3$  を使用して日立製カラミ煉瓦を作製した。

図 10 に、日立市内で得られる砂鉄、石英あるいは高温石英、 $\text{CaCO}_3$  を原料として作製した試作品を示した。図 10 より、砂鉄は融けたが、図 10(a)と(b)にある石英と高温石英は融けなかった。砂鉄には不純物が含まれていて融点降下が起こり融けたが、石英や高温石英は純度が高いため融点降下が起こらず融けなかったと考えられる。



(a) 砂鉄、石英、 $\text{CaCO}_3$  を使用して作製した試作品 (b) 砂鉄、高温石英、 $\text{CaCO}_3$  を使用して作製した試作品

図 10 日立市内で得られる原料を使用して作製した試作品

### リサイクル原料を使用したカラミ煉瓦の試作実験

近年、持続可能な社会の形成において資源の効率的な使用といった考え方は非常に重要な要素の 1 つであり、リサイクルが担う役割は大きい。そこで、原料の一部にリサイクル原材料を用いてカラミ煉瓦を作製することで SDGs を意識した新たな産業の創出という観点から日立製カラミ煉瓦の製造法を確立したいと考えた。融かすことができなかった“石英”および“高温石英”の代わりに、ガラス製品のリサイクル使用を想定して砕いた“ガラス瓶”を使用した。図 11 に作製した試作品を示した。図 11 に示したように、見た目上カラミ煉瓦と同じような試作品を作製することができた。



図 11 リサイクル原料を使用して作製した試作品

### Conclusions

文献調査から、現在では分からなくなってしまったカラミ煉瓦の製造方法について、自溶炉から排出される液体スラグを鋳型に流し込む鋳造法で製造されていた可能性が高いことを明らかにできた。さらに文献調

査および成分分析の結果から、日立市のカラミ煉瓦の構成成分を明らかにすることができ、微量成分として硫黄“S”やヒ素“As”が含まれることが分かった。

カラミ煉瓦の再現実験より、 $1250^\circ\text{C}$ の粉末冶金法でカラミからカラミ煉瓦を製造することは可能であることが分かった。またカラミ煉瓦は鉄“Fe”を多く含むガラス質の物質、“鉄ガラス”のような性質であることが分かった。さらに、リサイクル原料や日立市特有の原料を使用して試作実験を行った結果、硫黄“S”やヒ素“As”などのリスクのある元素を含まない、安全で既存のものと同じカラミ煉瓦を作製することができた。

本研究から、安全な日立製カラミ煉瓦の作製方法を考案できた。

### References

- 1) 小野崎 敏, “鍍と鍍のレンガ 熔融金属精錬における鍍・鉍滓の発生とそのスラグ類の活用について” *鉍山研究* (2020), **95**, 15-20.
- 2) 領塚 正浩, “関東酸曹(株)が製造した鍍煉瓦とその現況” *北区飛鳥山博物館研究報告* (2018), **20**, 1-16.
- 3) 国立研究開発法人産業技術総合研究所, *安全データシート* (2020), 1-7.
- 4) 厚生労働省 水道法水質基準について, <https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/index.html> (2022 年 8 月現在).
- 5) 食品安全委員会, <http://www.fsc.go.jp/> (2022 年 8 月現在).
- 6) Wikipedia <https://ja.wikipedia.org/>, キーワード: スラグ、融剤 (2022 年 8 月現在).
- 7) “モノづくりの原点—科学の世界 VOL.12 鋼を生み出す その2 進化する精錬技術” *NIPPON STEEL MONTHLY* (2004), **6**, 13-16.

### Acknowledgement

本研究を行うにあたり、多くの方々にたくさんのご協力を頂きました。

株式会社 日産化学 経営企画部 CSR・広報室 岡田 匠 様より、東京都北区のカラミ煉瓦に関する参考文献をご提供いただきました。

株式会社 JX 金属 日立事業所 総務部総務課 小柳 拓也 様、吉田 朋弘 様よりカラミの生成や銅の製錬過程についてご教授いただき、銅の電解精錬を見学させていただきました。

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター 中性子材料解析研究ディビジョン 階層構造研究グループ 中川 洋 様、柿原 様に XRD 測定を行っていただきました。

認定NPO法人 共楽館を考える集いの皆様より日立鉾山や日立市のカラミ煉瓦に関する歴史についてご教授いただきました。

新聞記事を見てご連絡いただいた秋元 忠雄 様より、足尾銅山のカラミをご提供いただきました。

株式会社 日鉄鉱業 名誉顧問 小野崎 敏 様より足尾銅山に関する貴重な参考文献をご提供いただきました。

株式会社 日立製作所 日立研究所 青柳 拓也 様に SEM-EDX での成分分析を行っていただき、カラミ煉瓦の試作についてご指導いただきました。

茨城大学 工学部 物質科学工学科 西 剛史 教授より試作実験方法について貴重なアドバイスをご教授いただきました。

株式会社 伊藤鑄造鉄工所 ゴォ・ニュー・ホアン 様より鑄造法や鑄型の作製方法についてご教授いただき、鑄造所を見学させていただきました。

茨城県産業技術イノベーションセンター 副センター長 児玉 弘人 様、イノベーション戦略部産業連携グループ 木村 健太郎 様、フード・ケミカルグループ 星野 智子 様に、多くのサンプルの XRF 分析を行っていただきました。

本当に多くの方々に多大なご協力をいただきました。心より感謝申し上げます。本当にありがとうございます。