

陶石利用技術支援事業

酸処理天草陶石の品質調査

志波 雄三、嘉村 翔太郎、堤 靖幸
佐賀県窯業技術センター

天草陶石利用技術支援に資することを目的に現状の酸処理陶石等の品質調査を行ない、各種陶石の塩素濃度と pH 測定、及び事業開始からのデータとの比較検討を行った。本年度は酸処理陶石 1 つにおいて 18.0ppm と水道水の 11.4ppm を上回る塩素濃度値が計測されたが、以前の調査でも水道水を上回る値は計測されている。一方で塩素濃度と pH の間に相関性は認められなかった。現行市販陶土の耐火度は、SK26、SK28 と通常の値を示した。

キーワード: 酸処理天草陶石、塩素濃度、pH、耐火度

Support for The Porcelain stone utilization

Investigation of the quality of amakusa acid-treated porcelain stone

SHIWA Yuzo, KAMURA Shotaro, TSUTSUMI Yasuyuki
Saga Ceramics Research Laboratory

In order to contribute to the technical support for the use of Amakusa porcelain stone, a quality survey of the current acid-treated porcelain stone was conducted, and the chlorine concentration and pH measurements of the various porcelain stones were compared with the data from the start of the project. This year, a chlorine concentration value of 18.0 ppm was measured for one acid-treated porcelain stone, which was higher than the tap water value of 11.4 ppm. On the other hand, no correlation was found between chlorine concentration and pH. The refractoriness of the current commercially available Amakusa clays showed normal values of SK26 and SK28.

Key Words: Amakusa acid-treated porcelain stone, Chlorine concentration, pH, Refractoriness

1. 支援の背景

天草陶石はここ数年来、鉄分が少ない高品位陶石の採掘量が減り、また採掘現場の人手不足の現状から、一定量の陶石の確保に長時間を要す状況が続いている。中でも天草特上陶土・撰上陶土の安定した製造には鉄分の少ない陶石が必要なため、陶土製造業では塩酸処理により陶石中の鉄分の含有量を低減した酸処理陶石を目的に応じて配合することが行われている。低品位陶石から鉄分を少なくする塩酸処理は 1970 年頃から実用化¹⁾されている化学処理法であるが、初期には、陶土の性状変化を酸処理陶石の洗浄不足とされたことがあり、現在でも一部の利用者においては、酸処理陶石にマイナスイメージが残っている。こうした状況を改善するために、当センターは陶磁器業界の各組合等の協力を得ながら平成 29

年度(2017 年度)から現在まで酸処理陶石を使用した陶土の利用拡大のための支援事業を行ってきた^{2~4)}。

肥前地区の白磁の需要に今後も応じていくためには、業界に対して酸処理陶石が問題なく利用できることを伝えていく必要があり、裏付けのために酸処理陶石の性状確認を継続してに実施する必要がある。本事業では令和 3 年度(2021 年度)から酸処理陶石の定期検査方法の確立を目的とし、化学組成及び耐火度、酸処理陶石を蒸留水に浸漬したときの塩素濃度及び pH の測定を実施している^{5~7)}。本年度もこれらの測定を実施したので、その結果について報告する。

また、陶石・陶土業界と肥前地区陶磁器関連業との意見交換会が本年度も開催された。このことについても述べる。

2. 調査原料

調査原料は、肥前陶土工業協同組合ほか陶土製造企業の協力を得て、現在流通している天草酸処理陶石を2024年12月～2025年1月にサンプリングした。その原料は皿山系の酸処理陶石及び低火度酸処理陶石、海岸脈系の浜平酸処理陶石、木山酸処理陶石、木山低火度酸処理陶石、同じく海岸脈系の共立マテリアル酸処理陶石及び低火度酸処理陶石である。比較用の陶石として、酸処理を行っていない皿山系低火度4等陶石、海岸脈系の木山3等陶石、共立マテリアル4等陶石を用いた。また、現行流通中の陶土として市販天草撰上陶土(細工用及び鑄込用)の性状も調べた。なお、陶石は昨年度と同じ業者、市販陶土の一部は昨年度と違う陶土業者に協力をお願いしサンプリングした。

3. 調査項目

原料物性として、耐火度及び化学組成について調査した。耐火度測定は耐火度測定炉(戸田超耐火物製、TODA'S ミニファーマネス)により行い、化学組成分析は蛍光X線分析装置(Rigaku 製、ZSX PrimusII)を用いてガラスビードによる検量線法で行った。

原料試料を蒸留水に浸漬させた上澄み液のpH及び塩素濃度の調査を行った。まず原料陶石を小型スタンプミル(日陶科学製、ANS143型)により粒子が1mm以下程度になるまで粉砕し、粉砕粉末30gを量り採ってビーカーに入れ、300gの蒸留水を加えて30分間攪拌した後、一昼夜程度静置させて上澄み液を採取した。陶土についても粉末30gを量り採り同様の操作によって上澄み液を採取した。静置させた上澄み液は約200mL分取し、冷却高速遠心機(コクサン製、H-2000A2)により回転数7000rpmで20分間遠心分離を行い、これを測定用溶液とした。

塩素濃度はICP発光分光分析装置(島津製作所製、ICPS-8100CL)を用いて検量線法により、pHはpHメータ(東亜ディーケーケー製、HM-42X)により測定した。

4. 天草酸処理陶石の性状結果

表1に各原料上澄み液の塩素濃度及びpHの結果を示す。塩素濃度の比較サンプルとして当センターの水道

表1 各陶石上澄み液の塩素濃度及びpH.

原料名	塩素濃度 (ppm)	昨年度 塩素濃度 (ppm)	pH	昨年度 pH
皿山酸処理陶石	0.3	0.5	5.8	7.4
皿山低火度酸処理陶石	0.9	0.3	7.1	8.0
浜平酸処理陶石	1.0	0.5	7.5	7.3
木山酸処理陶石	18.0	1.1	8.3	7.8
木山低火度酸処理陶石	2.5	3.4	7.4	7.4
共立酸処理陶石	1.6	1.4	8.2	7.2
共立低火度酸処理	3.4	4.0	8.0	7.4
皿山低火度4等陶石	0.8	0.1	8.1	8.0
木山3等陶石	0.8	3.2	8.2	7.1
共立4等陶石	0.2	<0.1	8.2	7.1
市販撰上陶土(細工用)	2.2	2.2	7.8	7.3
市販撰上陶土(鑄込用)	0.3	1.4	7.9	8.0
水道水	11.4	13.2	7.4	7.1

水の結果も併せて示す。

最も高い塩素濃度を示したのは木山酸処理陶石の18.0ppm、次いで水道水の11.4ppmであった。その他の原料の値は比較的低く3.5ppm以下であった。令和3年に本事業で調査を開始してから初めて水道水の塩素濃度を上回る値が計測されたが、令和3年度の本報告書⁵⁾でも報告しているように2012年に実施した別事業の調査での皿山酸処理陶石が17.3ppmと同等の値も計測されている。このような結果は頻度は少ないが稀に計測されるが、原因としては陶石の保管状態の違いなどが考えられる。その他の酸処理陶石で比較高かったのは共立マテリアル低火度酸処理陶石の3.4ppmで、次に木山低火度酸処理の2.5ppmであり、一方皿山酸処理陶石は0.3ppmとかなり低く、各種酸処理陶石のなかで塩素濃度の差が見られる結果となった。無処理陶石では全て1.0ppm未満と比較的にいずれも低い値を示した。

pHの結果は、皿山酸処理陶石が最も低く5.8であった。その他の酸処理陶石では7.1～8.3とばらつきがみられ、無処理陶石のpHは8台で比較的にアルカリ性側であった。

塩素濃度とpHの値の調査を始めてから昨年度まとめたデータ⁷⁾に、さらに今年度得られたデータを追加して、

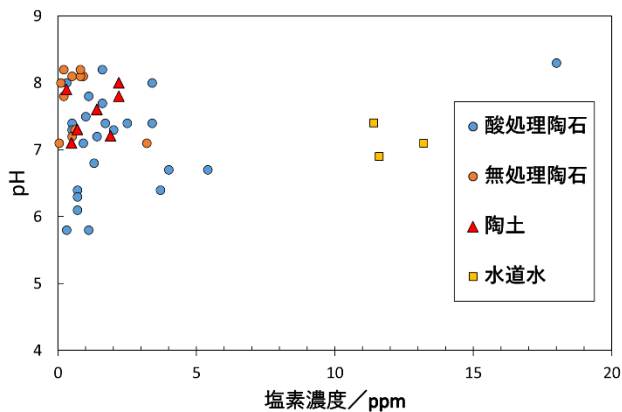


図1 各サンプルの塩素濃度とpHの関係

酸処理陶石、無処理陶石、陶土、水道水についての塩素濃度とpHの値の関係を整理した。その結果を図1に示す。無処理陶石は、今回のデータを加えても塩素濃度はほとんどが0.9 ppm以下で、またpHはすべて7以上であることから、ややアルカリ性側であることが示された。酸処理陶石は処理液である塩酸の影響を考慮すると、塩素濃度が低いとpHが高くなり、塩素濃度が高くなるとpHが低くなるという予想をしていたが、予想に反して今回18.0ppmと高い塩素濃度を示す試料でも、pHは8程度と相関性は見られなかった。この原因は不明だが、保管されていた陶石は天候など様々な環境下に長い間、静置されていたものであり、保管条件の違いが測定結果に影響を及ぼしたと考えられる。市販陶土は昨年度ほぼ同じく塩素濃度が0.5～2.2ppm、pHが7.0～8.0で推移している。いずれにしても、ほとんどの陶土・陶石の塩素濃度は水道水と比較すると特段に低いことから、使用における問題はないことが確認できた。今後も分析値の傾向を探るた

めに一定期間ごとのサンプリング調査を継続していく予定である。

表2に酸処理陶石7種および現行市販撰上陶土2種の化学組成値および耐火度の結果を示す。化学組成値の傾向は昨年と大差なかった。低火度ではない陶石においては耐火度が昨年度と同様SK20程度という結果であったが、市販の陶土2種はSK26・SK28と通常の耐火度であった。これらの陶土には、酸処理陶石が一定の割合で使用されている。今回の耐火度測定の結果においても、陶石から陶土へ精製により、通常の陶土と変わらない耐火度になっていることが確認された。

5. 天草陶石に関する講演・意見交換会

天草陶石研究開発推進協議会は、天草陶石の研究及び利用の促進を図り、天草陶石関連事業の発展に寄与することを目的に、天草陶石鉱業協同組合、地元行政(天草市、苓北町)及び熊本県が一体となって陶磁器生産地等の先進地視察、研究講演会等を実施している。

同協議会が主催し佐賀県、長崎県及び熊本県の陶磁器関係者を交えた「天草陶石に関する講演・意見交換会」は隔年ごとに天草地区及び肥前地区で会議・視察を実施している。肥前地区では有田町と波佐見町とで交互に開催している。昨年度は天草で開催され、またコロナ以前のも最終開催は波佐見町だったので今年度は有田町での開催となり、令和7年2月佐賀県陶磁器工業組合会議室にて実施された。参加者は熊本県の天草陶石業者、佐賀長崎両県の陶磁器窯元系組合、商社系組合、各行政関係者

表2 各陶石等の化学組成(mass%)及び耐火度

原料名	L.O.I	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	耐火度	昨年度耐火度
皿山酸処理陶石	2.59	79.39	13.89	0.34	0.01	0.04	0.04	0.05	3.25	SK19 ⁺	SK20 ⁻
皿山低火度酸処理陶石	2.64	78.02	14.73	0.36	0.01	0.04	0.05	0.36	3.10	SK17 ⁺	SK18
浜平酸処理陶石	2.91	79.85	13.62	0.31	0.02	0.03	0.03	0.12	2.66	SK20 ⁻	SK19 ⁺
木山酸処理陶石	3.04	77.64	14.52	0.32	0.02	0.16	0.04	0.75	3.01	SK18	SK20 ⁻
木山低火度酸処理陶石	2.65	77.81	14.66	0.33	0.02	0.04	0.04	1.06	2.99	SK15 ⁺	SK16 ⁺
共立酸処理陶石	3.25	78.53	14.47	0.33	0.02	0.12	0.03	0.36	2.58	SK19	SK19 ⁺
共立低火度酸処理	2.63	77.70	14.75	0.28	0.02	0.02	0.04	0.90	3.30	SK15 ⁺	SK16
市販撰上陶土(細工用)	3.71	74.18	17.41	0.50	0.02	0.08	0.09	0.09	3.45	SK26	SK27 ⁺
市販撰上陶土(鑄込用)	3.74	75.26	16.67	0.44	0.02	0.07	0.05	0.44	2.96	SK28	SK27 ⁺

など総勢約 60 名であった。会議内容は両県窯業技術センターから陶磁器業界の出荷状況や景気状況などの講演、その後全体での意見交換会があった。佐賀県窯業技術センターからは陶磁器製品出荷額、工業協同組合共販取扱高、陶土販売数量・販売額を説明した。長崎県窯業技術センターからは業界全体での取組などを紹介された。意見交換会では天草陶石研推進協議会会長より陶石値上げの実施について説明があった。昨今の情勢により設備の維持管理費上昇、人件費上昇などやむを得ない状況もあり、このことは令和 7 年 2 月 22 日付佐賀新聞にも掲載され社会的関心事となった。

6. まとめ

天草陶石の利用技術の支援に資することを目的に、現状の酸処理陶石の性状を引き続き調査した。その結果、無処理陶石はややアルカリ性側に分布していることが分かった。また、酸処理陶石の一つは水道水よりも高い塩素濃度を示したが、pH は無処理陶石と同等であり、酸処理陶石の中では最も高かった。塩素濃度と関係なく pH は 6～8 と大きくばらついており、相関は認められなかった。なお、今回の pH の変動範囲では酸処理陶石の使用は全く支障がなく、また陶土を含めた耐火度においても影響はなかった。

今後も、定期的に陶石・陶土の性状に関する調査を引き続き行い、原料の安定供給に向けて業界への支援を行っていく予定である。

謝辞

本事業に御協力いただいた肥前陶土工業協同組合及び各会員の皆様、並びに協力いただいた方々に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 林文雄, 永田正典, セラミックス 14, No.4, 333-338 (1979).
- 2) 志波雄三, 寺崎信, 佐賀県窯業技術センター平成 29 年度研究報告書・支援事業報告書, 8-11 (2018).
- 3) 志波雄三, 寺崎信, 佐賀県窯業技術センター平成 30 年度研究報告書・支援事業報告書, 19-22 (2019).

- 4) 志波雄三, 寺崎信, 嘉村翔太郎, 佐賀県窯業技術センター令和元年度研究報告書・支援事業報告書, 51-55 (2020).
- 5) 志波雄三, 寺崎信, 嘉村翔太郎, 佐賀県窯業技術センター令和 3 年度研究報告書・支援事業報告書, 42-46 (2022).
- 6) 志波雄三, 嘉村翔太郎, 蒲地伸明, 佐賀県窯業技術センター令和 4 年度研究報告書・支援事業報告書, 20-24 (2023).
- 7) 志波雄三, 嘉村翔太郎, 堤靖幸, 佐賀県窯業技術センター令和 5 年度研究報告書・支援事業報告書, 29-32 (2024).