

6) 天草酸処理陶土の残留イオンの制御に関する研究

藤 靖之、桑田 和文

磁器原料である天草陶石の安定供給を図るため、低火度酸処理陶石の利用が課題となっている。酸処理に使われる塩酸は、鉄成分の除去を目的にするが、残留する塩酸があると、成型等悪影響がおこる。このため、酸処理陶石の水洗処理後、低火度酸処理陶土を作り、残留する塩酸の影響を調べ、溶出する塩素イオン量を測定したが、残留塩素イオンは認められなかった。低火度酸処理陶土の物性を調べ、ロクロ、鋳込み成形を行ったが、問題なく成形できた。焼成は 1250℃で磁器化し、白色度においても天草撰上並みの白さが得られた。1300℃焼成においては、天草撰中陶土 70%、低火度酸処理陶土 30%の配合で磁器化し、白色度の向上が見られた。

1. はじめに

天草陶石は、熊本県天草で産出する磁器の原料である。天草陶石には、磁器を作るのにほぼ適した比率で鉱物成分が含有している。そのため、余分な石英を除く水簸工程を行うだけで磁器を製造でき、佐賀・長崎を主に長年使用されてきた。

近年、良質の原料は少なくなっており、採掘は減少傾向にある。資源の有効活用の面から未利用の鉄含有量の多い陶石や低火度陶石を酸処理することにより脱鉄を行い、品質を向上させた酸処理陶石の利用の促進が求められている。

しかしながら、酸処理陶石は、可塑性が劣るなどの欠点が指摘されていることから現在 10~20%の配合率での利用にとどまっている。今後の円滑な資源活用のためには、陶土性状の正確な把握、酸処理陶石の配合率の向

上が望まれている。

本研究では、酸処理後の塩素残留量を調べ、酸処理陶土及び配合率での陶土の性状を調べ、配合量の適正化を図ることにより、天草陶石の安定供給に寄与することを目的に技術開発を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

試料は天草低火度酸処理陶石(上田浜平、上田皿山、木山、共立)を用いた。また、これらの原料から酸処理陶石を100%利用した酸処理陶土を作製し、性状を調べた。まず、酸処理陶石を所定の割合で調合後(皿山 30%・浜平 20%・木山 30%・共立 20%)、スタンパーで粉碎後、水簸、脱水を経て、試験用の陶土を作製した。(陶石は、肥前陶土工業協同組合より購入し、陶土業へ委託作製)

表1 試料とした陶石及び陶土の化学分析値(mass%)

	L.O.I.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
皿山低火度酸処理陶石	2.55	77.15	14.94	0.42	0.01	0.03	0.06	1.54	2.93	99.63
浜平低火度酸処理陶石	2.49	76.57	14.89	0.28	0.02	0.01	0.05	1.26	4.00	99.57
木山低火度酸処理陶石	2.76	77.44	14.71	0.33	0.02	0.04	0.03	1.16	3.08	99.57
共立低火度酸処理陶石	2.68	77.34	14.71	0.28	0.02	0.02	0.05	1.10	3.38	99.58
配合低火度酸処理陶土	3.28	73.30	17.39	0.43	0.02	0.04	0.11	1.33	3.67	99.57
配合低火度酸処理陶土 珪	1.17	88.96	6.82	0.17	0.01	0.04	0.05	0.74	1.71	99.67

2.2 物性測定

陶石及び陶土の化学組成は蛍光 X 線分析法、鉱物組成を調べるため X 線回折分析により測定した。また、陶石に残留する塩酸は可塑性を害うことが考えられるため、イオンクロマトグラフにより塩素イオンの陶石からの溶出量を調べた。陶石 40g を 200ml の蒸留水で、1 時間攪拌し、1 日静置後、遠心分離及びろ過した溶出液をイオンクロマトグラフの分析試料とした。陶土の生性状を調べるため、X 線回折及び X 線透過式粒度分析による測定を行った。また、鑄込み泥漿の粘度変化を調べるため、B 型回転粘度計を用い測定した。

3. 結果と考察

3.1 酸処理による試料の変化

試料とした陶石及び陶土を表1に示す。低火度陶石は通常 1.0%以上の Fe_2O_3 を含有するが、酸処理により含有量が大きく減少し、陶石の白色度が向上することが推察される。しかし、 Na_2O は 1.0%以上含有し、このため、耐火度は低いままである。酸処理陶土は水簾により Al_2O_3 が増えているが、 Fe_2O_3 や Na_2O は陶石と同様な変化が認められる。次に X 線回折分析を行い、天草撰中陶土との比較を行った。図 1 に示す。

酸処理陶土には、アルバイト(曹長石)が含まれている。化学分析値及び X 線回折により鉱物の割合を示す。図 2 に示すように、酸処理陶土において、石英 48%、マシコバイト 32%、カオリナイト 8%、アルバイト 12%で、撰中陶土では石英 53%、マシコバイト 29%、カオリナイト 17%、アルバイト 1%で、酸処理陶土は、アルバイトを多く含み、粘土成分、石英が少なくなっている。このため可塑性に乏しく、耐火度を低くする原因になっていると考えられる。

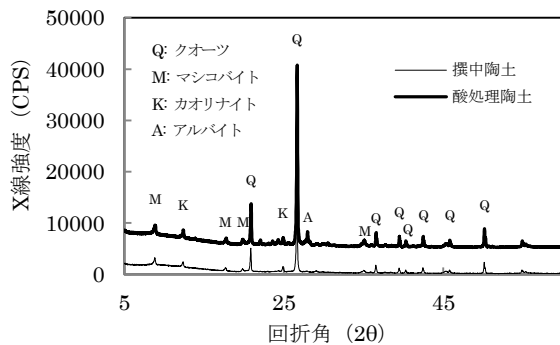
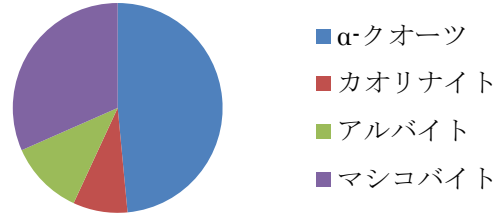


図 1 酸処理、撰中陶土X線チャート。

低火度酸処理陶土



天草撰中陶土

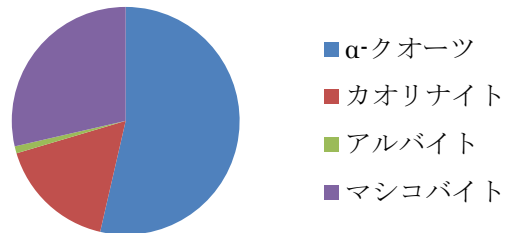


図 2 酸処理陶土、撰中陶土の鉱物組成

次に、塩素イオンの溶出量を調べた結果を表 2 に示す。酸処理前の陶石原鉱は 1.75ppm の塩素イオンが測定されたが、酸処理陶土では 2.48ppm であった。pH もやや酸性側になっていた。また、酸処理後 5 年経過した陶石を測定したところ、1.42ppm と通常品と変わらない値を示した。

陶土からの塩素イオンの溶出量は、酸処理陶土では 50.27ppm と高い値を示した。これは、Mg の値も大きく出ている、原因としては、苦汁(塩化マグネシウム)が混入されていたためであり、実際陶土を作るにあたり、凝集剤として使用されたためであった。今回の研究においては、残留塩素イオンは認められなかった。

表 2 各イオンの溶出量

溶出液 Sample	pH	イオンクロマト		ICP		
		Cl ⁻ [ppm]	NO ₃ ⁻ [ppm]	Na	Mg	K
0 蒸留水		-	-			
1 木山低火度酸処理陶石	5.71	2.48	0.39	2.37	0.14	8.41
2 木山低火度陶石	7.70	1.75	0.62	1.59	0.81	10.45
3 低火度酸処理陶土	6.20	50.27	0.81	5.56	9.16	11.33

3.2 酸処理陶土の性状

陶土の粒度が練土や泥漿の性状に関わるので、粒度分布を調べた結果を図3に示す。

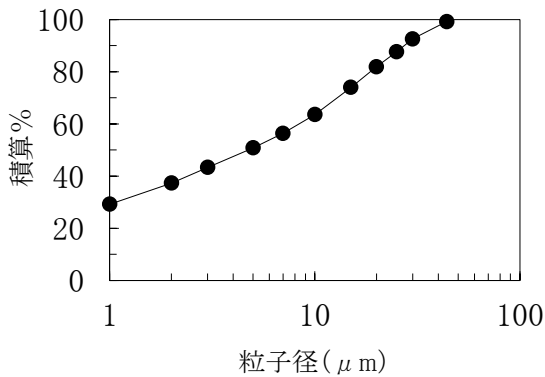


図3 酸処理陶土の粒度分布.

平均粒径は4.8で撰中鑄込みに近い粒度分布をしていた。鑄込み用泥漿の流動性を調べるため、解膠剤である水ガラスの添加量を変えて、粘度の変化を測定した。含水率30%で測定した結果を図4に示す。

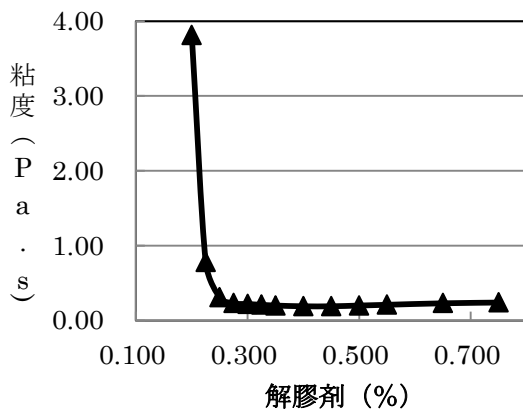


図4 酸処理陶土水分30%での粘度変化

水ガラス0.25%以上の添加が必要であった。また水ガラス0.25%で水分率の変化を調べた。図5に示す。水分率28%以上で良好な流動性が得られた。通常、撰中陶土に比べ、水ガラス、水分の量が多く必要であったが、凝集剤として含まれる苦汁が影響していたためと考えられる。耐火度に関しては、SK20で、通常撰中陶土でSK27程度あるが、アルバイトが多く含まれるためである。ベンディング試験(焼曲試験)において、1280°Cで12mm、1250°Cで7mm、1230°Cで5mmの焼下がりがあった。この値を元に、

1250°Cでの吸水率、嵩密度、熱膨張率の測定を行った。試験方法は、JIS A 1509-3 煮沸法で行った。吸水率は0.11%、嵩密度2.38 g/cm³であり、磁器化が認められた。

また白色度においては、撰中83.83、撰上84.84に対し86.95の値を示し、撰上以上の白さが得られた(図6)。

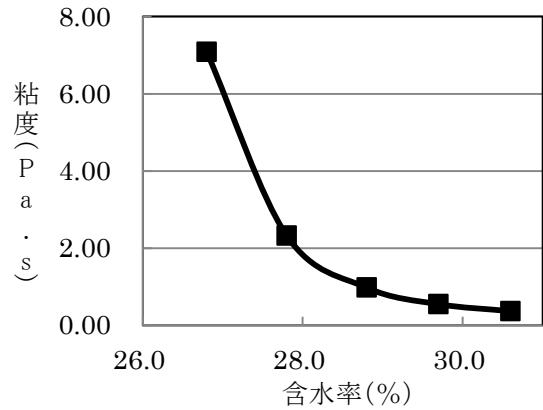


図5 酸処理陶土水ガラス0.25%での粘度変化.



図6 酸化焼成 酸処理陶土 撰中陶土

熱膨張率は平均線膨張係数として700°Cにおいて、 $9.33 \times 10^{-6}/K$ で、撰中に比べ大きいですが、1250°C焼成用の釉薬は、長石等の熱膨張係数の高い原料を多く使うため、釉薬自体も大きくなるので問題はないと思われる。実際、益田長石60% 酸処理陶土10% 合成柞灰30%で釉薬調合し、焼成を行った。貫入等の欠点は見られなかった(図7)。

ただ還元焼成において、業界では1300°C(SK10)という条件があり、SK8(1250°C)は生産体制に合わせるのは困難であるため、酸化焼成を酸処理陶土でおこなうことに

より、焼成温度は低く、時間も短くできる(省エネ)ので、今後の商品開発の目安になるのではと思う。

成形について、鑄込み成形は問題なく、ロクロ成形においては、通常为天草陶土に比べ可塑性に乏しいため、成形しにくいところはあるが、小物(飯碗等)に関しては問題なく作ることができた。今後大物に対するの評価を行っていく予定である。



図7 酸処理陶土 1250°C焼成品

3.2 酸処理陶土と撰中陶土の配合による性状

通常20%程度、酸処理陶土を配合されていることを踏まえ20~60%配合での性状を調べた。

焼成はSK10で行った。結果は表3のとおりである。

表3 酸処理陶土と撰中陶土の配合試験結果

	天草 撰上	天草 撰中	酸処理	撰中 7 酸処理 3	撰中 6 酸処理 4	撰中 5 酸処理 5	撰中 4 酸処理 6
白色度	84.84	83.83	86.95	85.27	85.90	86.57	86.65
耐火度		27	20	27-	26+	26	26-
ペン ディング 試験		9mm	16	10	11	13	14
収縮率		12%	13.8%	12.5%	12.7%	12.8%	13%

この結果より、30%以上加えることは、SK10 焼成では変形するため、30%配合による、泥漿調整、吸水性、嵩密度、熱膨張率の測定を行った。泥漿調整について、流動性を調べるため、解膠剤である水ガラスの添加量を変えて、粘度の変化を測定した。含水率30%で測定した結果を図8に示す。

水ガラス 0.27%以上の添加が必要であった。また水ガラス0.27%で水分率の変化を調べた。図9に示す。

水分率 28%以上で良好な流動性が得られた。吸水率は0.11%、嵩密度 2.37 g/cm³であり、磁器化している。熱膨張率は、平均線膨張係数として 700°Cにおいて、7.32 × 10⁻⁶/K で、現在使用されている釉薬で問題ない。白色度においては、撰上以上の白さが得られた。成形において、鑄込み成形は問題なかった。今回ろくろ成形での評価は行わなかったが、酸処理陶土単味より成形しやすいと予想される。今後、配合陶土作成後、確認予定である。

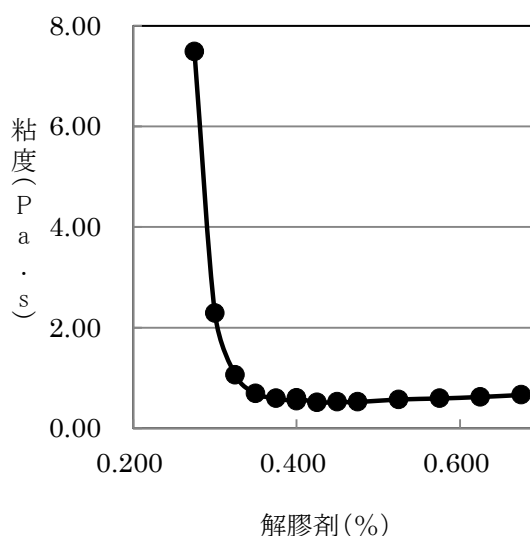


図8 酸処理30%配合陶土の水分30%での粘度変化

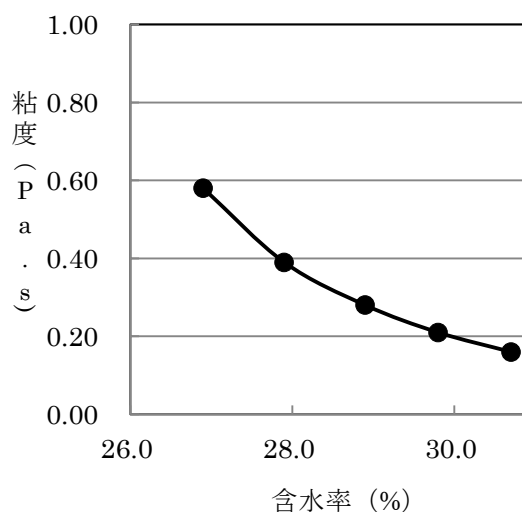


図9 酸処理30%配合陶土の水ガラス27%での粘度変化

最後に酸処理陶土及び撰中陶土の還元焼成での比較(図 10)、酸処理陶土と撰中陶土との配合変化による比較(図 11)、最適割合である酸処理陶土 30%、撰中陶土 70%(図 12)の焼成物を示す。



図 10 酸処理陶土 撰中陶土



図 11 撰中:酸処理 7:3 6:4 5:5 4:6



図 12 撰中7:酸処理3 配合陶土

素イオンの測定を行った。陶土より、塩素イオンの確認ができたが、陶土作製時に使用される苦汁の影響であり、酸処理時に使用される塩酸の残渣物ではなかった。酸処理陶土は十分に水洗いがなされていたためか、今回の研究では、残留塩素イオンの確認はできなかった。しかし、今後とも残留塩素イオンの測定を続けていく必要がある。

酸処理陶土単味での泥漿調整について、苦汁の影響で通常の天草鑄込陶土に比べ解膠しにくかったが、成形上問題なかった。ろくろ成形においても、小物に関しては成形できた。30%配合においても、問題なく成形できたが、大物ろくろ成形に関して今後検討していきたい。

酸処理陶土は、1250℃で磁器化し、撰中陶土 30%配合すれば、1300℃で焼成でき、白色度の向上が図れた。今後、酸処理陶土の普及を行っていきたい。

4. まとめ

低火度酸処理陶土を用い、陶土の作成を行い、残留塩