

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の品質調査を行ない、各種陶石の塩素濃度とpH測定、及び昨年度のデータとの比較検討を行った。無処理陶石のpHは7.1～8.1であり、ややアルカリ性側であった。酸処理陶石は塩素濃度が低いと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であったが、この2年間でのpHは6～8と大きくばらついていることが分かった。現行市販陶土の耐火度は、SK27⁺と通常の値を示した。

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 technical support for the use of Amakusa porcelain stone, we conducted a quality investigation of the current acid-treated porcelain stone, measured the chlorine concentration and pH of various porcelain stones, and compared them with last year's data. The pH of untreated porcelain stone was 7.1 to 8.1, which was slightly alkaline. It was expected that acid-treated porcelain stone would have a high pH when the chlorine concentration was low, and a low pH when the chlorine concentration was high, but it was found that the pH over the past two years varied widely, ranging from 6 to 8. The fire resistance of the current commercially available Amakusa clay was SK27⁺, which is a normal value.

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が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、一時期、酸処理陶石の洗浄不足によると思われる陶土の性状変化が発生し、安定した陶土の確保ができなかったことがあり、現在でも一部の利用者においては、酸処理陶石のマイナスイメージが残っている。こうした状況から、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、酸処理陶石利用の重要性を伝えていくことが必要であり、そのためには酸処理陶石の性状確認を継続的に実施していく必要がある。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^{5,6)}。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。

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1月にサンプリングして用いた。サンプリングした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、同じく海岸派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。比較物の陶石として、酸処理を行っていない皿山系低火度4等陶石、海岸派系の木山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、市販陶土は違う業者からサンプリングした。

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。耐火度は耐火度測定装置(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定量分析を行った。

次に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ピル(日陶科学製、ANS143型)により粒子が1mm以下程度になるまで粉碎し、粉碎粉末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10000rpm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水の結果も併せて示す。

最も高い塩素濃度を示したのは今回も水道水で13.2ppmであった。各原料の値はこの値よりも低く4.0ppm以下であった。酸処理陶石で最も高かったのは昨年度と同じく共立マテリアル低火度酸処理陶石の4.0ppmで、次に木山低火度酸処理の3.4ppm、次いで共立酸処理陶石、木山酸処理陶石の順となった。皿山系と浜平酸処理陶石はすべて0.5ppm以下となった。今回の測定では酸処理

表1 各原料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	0.5	1.1	7.4	5.8
皿山低火度酸処理陶石	0.3	0.7	8.0	6.3
浜平酸処理陶石	0.5	2.0	7.3	7.3
木山酸処理陶石	1.1	1.6	7.8	7.7
木山低火度酸処理陶石	3.4	—	7.4	—
共立酸処理陶石	1.4	1.7	7.2	7.4
共立低火度酸処理	4.0	5.4	7.4	6.7
皿山低火度4等陶石	0.1	0.9	8.0	8.1
木山3等陶石	3.2	0.5	7.1	8.1
共立4等陶石	0.03	0.5	7.1	7.2
市販撰上陶土(細工用)	2.2	1.9	7.3	7.2
市販撰上陶土(鑄込用)	1.4	0.7	8.0	7.3
水道水	13.2	11.6	7.1	6.9

陶石でも0.5ppm以下のものがある一方で、木山3等陶石のように無処理陶石でも3ppm以上のものがあるなど昨年と異なる結果を示し、サンプリング時期によるばらつきが見られる結果となった。

pHの結果も昨年度と違う傾向が見られ、皿山系の酸処理陶石は昨年度の酸処理5.8が今回7.4、昨年度の低火度6.3が今回8.0とかなりアルカリ側にシフトした値となった。他の陶石は昨年度と比べて特異な差はみられなかった。

そこで、これまでに得られたデータの傾向を考察するため、収集した酸処理陶石、無処理陶石、陶土、水道水

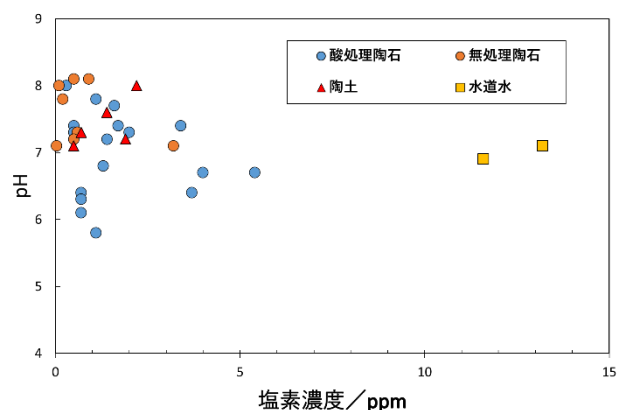


図1 各サンプルの塩素濃度とpHの関係

の塩素濃度と pH の値の関係を整理し図 1 に示す。無処理陶石は、1 個のデータを除いて塩素濃度はほとんどが 0.9 ppm 以下であった。また pH はすべて 7 以上であることから、ややアルカリ性であることが分かった。酸処理陶石は処理液である塩酸の影響から、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たが、今回の分析では塩素濃度が比較的低い 1 ppm 以下の領域において、pH が 6~8 と大きくばらついているなど、全体的な傾向は見られなかった。この原因は不明ではあるが、今回分析した陶石は複数の陶土業者から採取したものであり、それら各業者での保管状況が異なっていたためと考えられる。例えば、屋外で保管されていた陶石は天候など様々な環境下に長い間、静置されていたわけであり、このような保管条件の違いが陶石の分析値に影響を及ぼしたものと思われる。市販陶土は塩素濃度が 0.5~2.0 ppm、pH が 7~8 で推移している。いずれにしても、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と思われる。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。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り、今回も予想した耐火度よりも低かった。この結果については妥当性の確認のため、他機関での耐火度測定を検討中である。本事業で 3 年間に渡って調査した結果では、低火度でない酸処理陶石の耐火度はい

ずれの試料でも SK20 程度あるという結果であった。市販の陶土 2 種は SK27* と通常の耐火度であった。これらの陶土には、使用量は不明だが酸処理陶石が一定の割合で使用されている。耐火度測定の結果から、陶石から陶土へ精製した時点では、問題ないレベルの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、天草陶石鉦業協同組合、地元行政並びに熊本県が一体となって昭和 58 年に発足し、春と秋の窯元巡りの開催や陶磁器生産地等先進地視察、研究講演等を実施している。

同協議会が主催する佐賀県、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」及び採石現場の視察が令和 6 年 2 月 15、16 日に熊本県苓北町及び天草市で開催されたので参加した。新型コロナウイルスの影響で令和 2 年の佐賀での開催以来 4 年ぶりの開催となる。佐賀、長崎の陶土製造業、陶磁器製造業、陶磁器販売業、生地製造業及び公設試等から参加があり、熊本県を含めた参加者は 56 名であった。講演は「天草陶石の概況について」熊本県産業技術センター(松尾英信研究主任)、「酸処理天草陶石に関するこれまでの取り組みについて」佐賀県窯業技術センター(志波雄三特別研究員)、「長崎県窯業技術センターにおける産地支援の取り組み」長崎県窯業技術センター(河野将明専門研究員)、

表 2 原料陶石等の化学組成(mass%)及び耐火度

原料名	LOI	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	2.55	78.67	14.56	0.35	0.01	0.04	0.03	0.01	3.41	SK20-	SK20-
皿山低火度酸処理陶石	2.41	78.12	14.69	0.37	0.01	0.05	0.05	0.69	3.18	SK18	SK19*
浜平酸処理陶石	3.02	78.92	14.20	0.31	0.02	0.04	0.02	0.34	2.69	SK19*	SK20
木山酸処理陶石	3.37	78.30	14.54	0.37	0.02	0.15	0.02	0.26	2.60	SK20-	SK20*
木山低火度酸処理陶石	2.57	78.10	14.55	0.33	0.02	0.05	0.03	1.04	3.00	SK16*	—
共立酸処理陶石	3.04	78.70	14.44	0.31	0.02	0.06	0.03	0.18	2.76	SK19*	SK19*
共立低火度酸処理	2.45	77.91	14.60	0.28	0.02	0.02	0.03	1.01	3.30	SK16	SK16
市販撰上陶土(細工用)	3.89	74.16	17.40	0.50	0.05	0.08	0.07	0.27	3.10	SK27*	SK27
市販撰上陶土(鑄込用)	4.12	72.44	18.79	0.62	0.03	0.08	0.04	0.08	3.43	SK27*	SK27

の3件で、内容は天草陶石の出荷量の推移、陶磁器出荷額の推移、未利用陶石の活用事例などであった。

意見交換会では陶石業の現状について、陶石業3社とも「従業員が減少しており、20歳代が少し入っているが50、60歳代が多く、その間の年齢層が辞めている」、「陶石の選鉱には長年の経験が必要であり技術継承が途絶えることが危惧される」という状況が紹介された。他に酸処理陶石製造にかかるコストのこと、やきもののふるさと納税への取組などの質問があり、活発な意見交換が行われた。

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昨年度に引き続き調査した。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、酸処理陶石は塩素濃度が低いと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測であったが、塩素濃度が1ppm以下領域ではpHが一部6~8と大きくばらついており、明らかな傾向は見られなかった。この点は原因の追究と調査条件の見直しが必要と思われるが、今回のpHの変動範囲では使用において全く支障はなく、また陶土を含めた耐火度においても大きな影響はなかった。

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

本事業にご協力いただいた肥前陶土工業協同組合、各会員の皆様、なら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 (2022).