

未風化粘土の有効利用

安藤敏夫^{*1}、水野修^{*2}、水野秀之^{*3}

Effective Use of Unweathering Clay

Toshio ANDO, Osamu MIZUNO and Hideyuki MIZUNO

Seto Ceramic Research Center, AITEC^{*1}

「風化粗土」、「青サバ」などの未風化粘土の有効利用を図るため、粒度分析、化学分析、X線分析、電気伝導度などにより基礎的な性状を把握した。自然環境における実証試験を5ヶ月にわたって行い、可塑性の変化、基礎性状の変化を観察した。その結果、「風化粗土」については、粘土分があまり含まれていないことから、可塑性の改善が、また、「青サバ」については、鉄等の不純物の低減が求められることが分かった。

1. はじめに

陶磁器原料として、未風化粘土は、木節粘土、蛙目粘土などと比べると粘性・可塑性に劣っている。現在産出する「風化粗土(写真1)」、「青サバ(写真2)」もこれに類するものであり、低品位であり、加工コストもかかるため、タイルなどの原料としてしか利用されていない。

原料の枯渇化、低価格化が進む中、既存製品の差別化、高品質化は、不可欠であり、その品質を向上させ、既存の粘土原料の代替を目指すものである。

2. 実験方法

粒度分析、化学分析、X線分析、電気伝導度などにより基礎的な性状を把握する。その後、自然環境における実証試験を5ヶ月にわたって行い、可塑性の変化、基礎性状の変化を観察する。

各原土は、堆積場から200Kgを任意に採取し、1ヶ月間日陰干しにし、ロールクラッシャーで2mm以下程度まで粉碎混合した。



写真1 風化粗土



写真2 青サバ

3. 実験結果及び考察

3.1 基礎性状の把握

3.1.1 篩い分け

風化粗土は、蛙目粘土と比較すると未風化であるため粘土ではなく、粗土といわれているが、性状的には、

青サバよりは粘土に近い。

表1及び図1、図2からも分かるように平均粒径も細かい順に「A蛙目」、「風化粗土」、「青サバ」の順となっている。特徴的なことは「青サバ」は、全体に平均して粗いのに対し、風化粗土は、細粒から中粒付近にブロードなピークを持っており、風化が進んでいないことを示している。



図1 篩い分けの種類

表1 各原料の平均粒径

粒度測定結果		平均粒径(μm)		
	青さば	風化粗土	A蛙目	
微粒	20.65	16.4	7.12	
細粒	125.1	203.9	77.98	

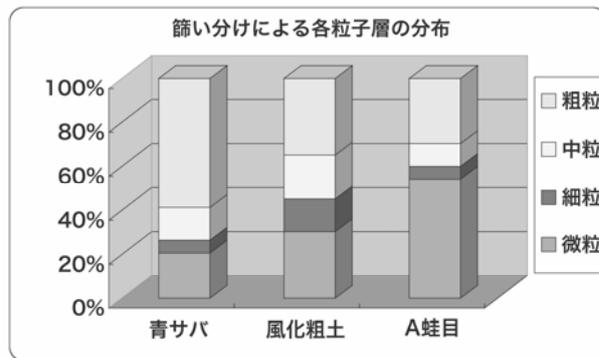


図2 粒子層の分布

*1 瀬戸窯業技術センター 応用技術室 *2 瀬戸窯業技術センター 開発技術室 *3 丸石窯業原料株式会社

3.1.2 化学分析

表2~3に示す化学分析の結果から見ると原鉱レベルでは青サバが若干シリカリッチであることを除けば大きな成分的な差はない。しかしながら、鉄・チタンに注目すると風化粗土の少なさが顕著であり、逆に青サバは、表4に示すように蛙目と比べ若干多く、その有効利用を困難にしている。

表2 風化粗土の化学分析 (wt.%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	lg.loss	Total
超微粒	48.10	36.60	0.52	0.09	12.87	100.00
微粒	51.40	33.60	0.47	0.07	11.10	100.07
細粒	69.30	19.40	0.23	0.04	5.01	100.00
中粒	86.90	8.40	0.09	0.02	2.45	100.02
粗粒	91.80	5.40	0.09	0.01	1.69	99.94
原鉱	74.30	17.10	0.22	0.04	5.38	100.00

*超微粒：水ガラスと原鉱の体積で倍の純水で水職。
1週間放置後上水の半分を採取したもの

表3 青サバの化学分析 (wt.%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	lg.loss	Total
微粒	53.90	29.50	2.43	0.32	9.74	99.90
細粒	75.00	14.40	0.58	0.07	1.89	100.05
中粒	84.10	8.80	0.16	0.03	0.38	100.03
粗粒	87.90	6.60	0.11	0.02	0.34	100.01
原鉱	77.10	13.00	0.66	0.09	3.99	100.00

表4 蛙目原鉱の化学分析 (wt.%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	lg.loss	Total
蛙目原鉱	72.60	17.70	0.49	0.31	6.67	99.96

3.1.3 水簸分取した微粒径領域の比較

それぞれの粘土成分を比較するため、平均粒径が数ミクロン程度となるようそれぞれの原鉱を倍の水でスラリーとし、1週間放置、水簸・採取した。

風化粗土は、ほとんどがカオリナイトであり、石英、カリ長石のピークはわずかに認められる程度であった。

一方、蛙目、木節は、石英のピークがわずかに認められるものの、カオリナイトに関しては、風化粗土に比べピークがブロードであり、風化粗土の結晶性の良さが確認された(表5)。

表5 水簸採種物の化学分析 (wt.%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	lg.loss	Total
水簸風化粗土	48.1	36.6	0.52	0.09	12.87	100.00
水簸蛙目	46.4	36.9	1.16	0.60	14.04	100.06
水簸木節	45.0	36.3	1.17	0.80	15.81	100.05

表6 平均粒径とFe、Alの比

	平均粒径(μm)	Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (mol%)	TiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol%)
水簸風化粗土	12.09	0.91	0.11
水簸蛙目	1.34	2.01	0.7
水簸木節	0.41	2.06	0.95

風化粗土と蛙目・木節を比べると鉄の固溶度、カオリナイトの結晶性、有機物の含有量、粒度分布等大きくその特性は異なっている。

この地域の蛙目・木節粘土の特徴は、カオリナイト内部に鉄を固溶し、このことによって電荷の乱れを引き起こし、結晶性を阻害していると言われている。

このことは、付着水の量にも関係し、有機物とともに粘性を特徴づける大きな要因となっている。

これに比べると風化粗土は、蛙目・木節と比べると鉄の固溶度が半分以下であり、カオリナイトの結晶性は高く、有機物をほとんど含まない。平均粒径については、一桁大きいことが分かる。(表6)

3.1.4 水洗いによる電気伝導度

風乾した原鉱 10g に純水 100ml を加え、ガラス棒で攪拌。さらに超音波洗浄器にて 30 分間処理。24 時間放置した後、5000rpm で 10 分間遠心分離器に掛け、上澄み液の伝導度を測定、1 日目とした。2 日目以降、水を交換、同様の処理を繰り返した。

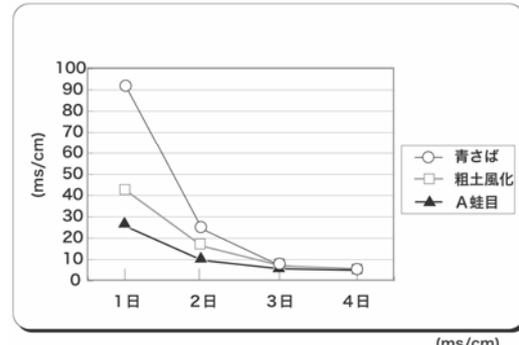


図3 水洗による電気伝導度の変化

青サバ、風化粗土、蛙目いずれもイオンの溶出が認められる。特に、青サバに関しては風化粗土の2倍以上の溶出があるものの2日目以降いずれも水洗により大きく低下する(図3)。

このことから、水洗いによるイオン溶脱の可能性とともに錆込み特性の改善が期待される。

3.1.5 分散性の確認

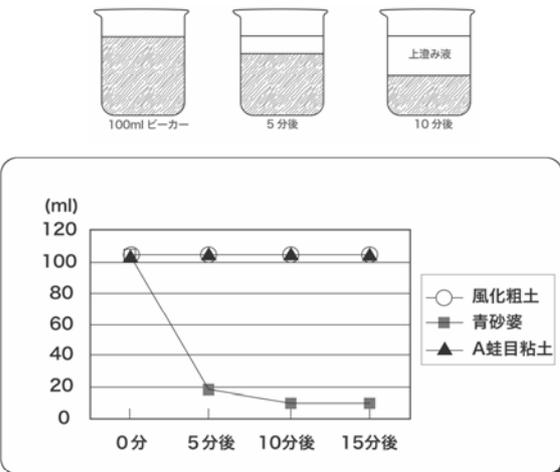


図4 粒子沈降による液面変化

数字は、ビーカーの目盛り

風乾した原鉱 10g に純水 100ml を加え、ガラス棒で攪拌。さらに超音波洗浄器にて 30 分間処理。ピーカーに移し替え粘土分沈降面を観察した。

・風化粗土

珪砂等粒子が粗く、水と親和性がないものは、沈降が早く、逆に粘土分として粒子が細かく、水と親和性が高いものは沈降しにくく、水簸分級による錆込みに適している。

・青サバ

粒子が粗いものも細かいものもともに沈降しやすい。Ca、Mg、Al 等のイオンが溶出、凝集が起きている。(図 4)

3.2 屋外試験

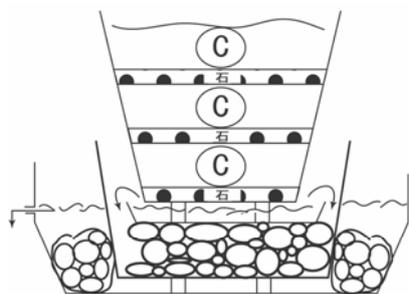
2.1 の実験から「風化粗土」については、粘土分があまり含まれていないことから、可塑性の改善が、また、「青サバ」については、鉄等の不純物の低減が求められることが分かった。

図 5 のように 4 種類の準備をし、図のように試料と 1cm 大の石と交互に配置し、3 日間で 1 リットルの雨水が染み込むようにした。

また、「風化粗土」、「青サバ」については、鉱山から 200kg を採取。1 ヶ月間自然乾燥し、その後、ロールクラッシャーで 2mm 程度のパウダーとした。

草溶液については、スギナを中心とした雑草 0.7kg、雨水 2 リットルをミキサーで粉碎。植物細胞を破壊し、酸化を促進するとともに、攪拌(25、pH6.2)を行った。その後 1 週間放置(20、pH5.1)、色は緑色から茶色に変色した。

図のように組み立て、7/28 日から 12/16 まで実験。その後 20 日放置し、バケツを開け、それぞれポットミルで 12 時間、フィルタープレスをした。



- ①の部分に
- 1 風化粗土 7kg + 草溶液
 - 2 風化粗土 7kg
 - 3 青サバ 7kg + 草溶液
 - 4 青サバ 7kg

図 5 屋外実験の模式図

3.2.1 電気伝導度と pH

屋外処理した試料の pH、電気伝導度について調べた

結果を図 6、7 に示す。図中、風化粗土 W は、風化粗土 7kg を図 5 により屋外処理したもの。風化粗土 B は、草溶液を混ぜて屋外処理したもの。青サバについても同様である。

この結果、pH、電気伝導度とも草溶液を加えないもの(W)より 2 ヶ月間にわたって高い値を示した。

始め草溶液だけで pH5.1 であったものが粘土と混ぜることにより pH12 まで上昇するにはそれなりのイオンの介在があることを示し、電気伝導度も同様の結果となった。

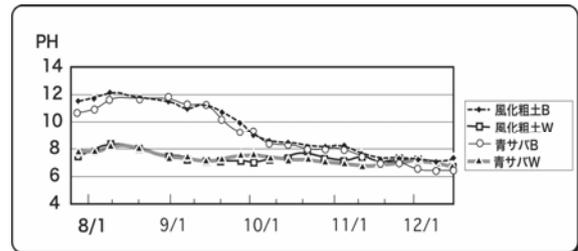


図 6 各原料の pH 変化

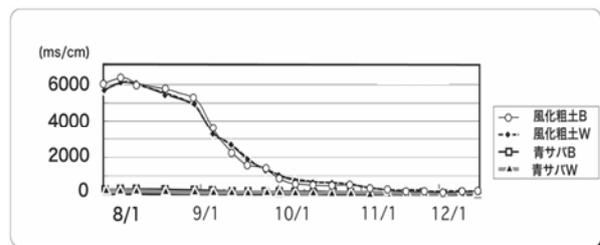


図 7 各原料の電気伝導度変化

3.2.2 DTA-TG

図 8 のように風化粗土 B、青サバ B とともに 200 ~ 400 のトータル減量は 1.03% であった。計算上、草の混入率が 10%、内水分が 90%。トータル草に由来する有機物は 1% となり、外部に溶出していないと考えられる。

通常、有機物を含む粘土の DTA-TG では、比較的シャープなピークが得られる。このようにブロードな減量はミキサーで草の細胞壁を破壊・攪拌したこと、また、粘土中にうまく入り込んでいることが予測される。

これらから断言はできないものの将来的に粘性に対する改善の期待は高まったといえる。

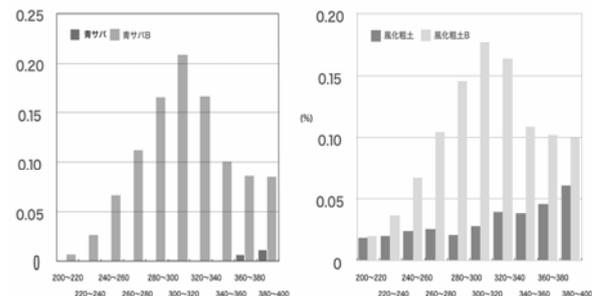


図 8 DTA TG による減量割合

3.2.3 風化粗土・青サバの粘土特性

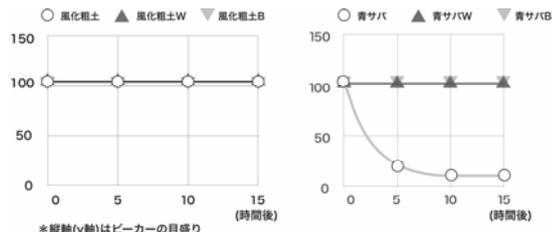


図9 粒子沈降による液面変化

原土である青サバ()と比べ、屋外処理した青サバ(B、W)は、凝集が抑えられ、分散性が明らかに向上している。これは可溶性のイオン等が溶脱され、分散性が向上したと思われる。

3.2.4 可塑性

可塑性を定量化することは非常に難しく、これまで様々な方法で検討がされてきた。ここでは、芝崎¹⁾らが行ったペツハーコルンによる試験と併せて、熟練した作業者に触感による可塑性の判断を行った(表7)。

可塑性 CV 値を見ると青サバについては、改善が見られなかったが、風化粗土についてはA蛙目には及ばないものの約20%改善している。

表7 可塑性

	風化粗土	風化粗土 W	風化粗土 B	A蛙目	青サバ	青サバW	青サバB
WR	0.21	0.22	0.27	0.37	0.16	0.18	0.21
PI	28.77	28.59	30.77	24.02	28.75	27.99	29.14
CV	0.71	0.76	0.88	1.56	0.57	0.63	0.73
感触	△	△	○	◎	×	×	×

*熟練工による手の感触による可塑性

4. 結び

4.1 風化粗土

粒子径が細かい領域になるほどカオリナイトの量が増え、逆に粗い領域になるほど石英が増える。また、カリ長石を主とする長石類に関しては、化学分析の

K₂Oの量、X線回折のピークからすると細粒(60~200メッシュ)をピークに細くなるほど、また、粗くなるほど少なくなる。

全体の1.85%まで水簸分取した非常に細かい粒径領域には、少量のカリ長石、石英のピークが見られる。

一方DTAにおいて、100~400に発熱反応はなく、TGの減少も0.34%と非常に少なく有機物はほとんど含まれていない。

また、実証試験から有機物の混入による可塑性の改善がみられた。

4.2 青サバ

風化粗土より石英分が多く、粒子径が粗い領域ほどその量は多くなる。長石に関しては、細粒・中粒をピークに多く含まれている。特筆すべき点は、カオリナイトと雲母類である。粒子径が細かい領域ほどカオリナイトが増え、それに伴って雲母の量も増えている点である。Fe₂O₃/Al₂O₃のモル比8.24%はカオリナイトではなく、雲母に固溶していると推測される。また、上記のような理由からイオンの溶脱により分散性の向上を確認できた。

4.3 有効利用の可能性

粘土層中は、水の流動性に非常に長い時間を要する。今後、有機物を利用したバイオマスによる微生物の活性化など、風化の促進が可能になれば、資源の有効活用に大きな道が開けることになる。

今後は、植物の種類、量、また、より長期間にわたる可塑性の変化などに検討の必要があろう。

文献

- 1) 芝崎靖雄ら：37 回名工試研究発表会予稿集，P41(1984)
- 2) 素木洋一：窯業原料第4集，99，(1952)碩学書房
- 3) 上島雅人・田崎和江：粘土科学討論会講演抄録，P47(1998)
- 4) 小林祥一・林学・坂本尚史：粘土科学討論会講演抄録，P45(1998)