

陶磁器原料の精製技術

山 田 義 和

1. はじめに

瀬戸地区における陶磁器産業は、和洋飲食器、ノベルティ、電気用品等を中心に生産がなされている。それらの主原料である木節・蛙目粘土や長珪石原料としての“砂婆”、珪砂等、多くが当該地区より産出している。かつて一大窯業地区を形成し、豊潤な原料供給地として栄えた瀬戸地区も、最近では、必ずしも情勢は芳ばしくない。大量生産による原料消費の拡大とそれに伴う良質原料の枯渇化、長びく円高による輸出の不振と国内需要の低迷、他産地との競合や韓国、台湾等近隣諸国の追随にあって、陶磁器業界は苦しい対応を迫られている。一方では、消費者のニーズの多様化や差異化指向を反映し、これまでにはない新しい感覚や透光性の優れた白色磁器等、高級イメージの製品が求められるようになった。

このような状況にあって、企業合理化等の努力はもとより、かつての大量生産方式から多品種少量生産や高付加価値製品への転換が図られると共に、第一義的にその原料に対して、品質の安定化や原料精製技術の向上による高品位化等の要求がますます高まりつつある。特に原料中に含まれる鉄化合物やチタン成分は、素地着色の原因となり、透光度の減少や耐火度の低下を招き、製品品質に大きく影響する。このため、含鉄鉱物の除去を目的とした原料精製技術の確立が早急に必要となってきた。

本稿は、陶磁器原料の脱鉄処理を中心とした精製技術の概要について述べ、次いで、瀬戸地区で非可塑性原料として使われているサバ（花崗岩風化物）、珪砂並びに珪砂精製時の副産物であるキラの脱鉄精製実験結果について報告するものである。

2. 脱鉄精製法の原理と研究の経緯

陶磁器原料の脱鉄精製法には、数多くの原理と操作方法があり、通常、原鉄の種類や性質によって選択され、幾通りかの組み合わせで用いられることが多い。それらは、大別して二つの処理法に区分される。それらは、物理的な方法並びに化学的な方法である。物理的処理法とは、原料の粒径、比重、電気・磁氣的性質等、原料鉄物固有の性質の差を利用して分離精製するものである。一方、化学的処理法は、酸、還元剤、ガス等によって原料鉄物と化学的な反応を起こさせて分離する除去手段をさす。それぞれの方法について、次にいくつかの具体例を記す。

2-1 物理的処理法

(1) 分級

分級とは、気体又は液体を媒体に、固体粒子に働く重力を利用して、沈降速度の差によって分離するものをいう。最も代表的なものが水簸^{すいひ}で、古来より粘土原料の精製に多く用いられている。最近では、自然の重力の代わりに遠心力を利用した遠心分離法も取り入れられ、泥漿^{でいじょう}の分離、脱水、濃縮に威力を発揮している。

分級を応用した脱鉄処理は、珪砂精製におけるテーブル選鉄がよく知られている。これは、珪砂中に含まれる磁鉄鉱、チタン鉄鉱、雲母鉄物等の重鉄物を珪砂との比重の違いを利用して分離を行なうもので、水平より少し傾斜した平面盤に振動を与え、原砂を水とともに流して比重の軽い珪砂分だけを集める方法である。

水箨による粘土質原料の脱鉄精製に関しては、芝崎らの報告がある。これは、粘土原料を粗粒部から細粒部へ段階的に分けていき、その中に含まれる鉄化合物やチタン鉱物の割合を調べると粗粒部により多く見られるというもので、この原則を応用して粘土原料の精製が試みられている。

(2) 浮遊選鉱

浮遊選鉱とは、1 μ m以下の鉱石を含む懸濁液に、起泡剤、捕集剤、pH調整剤等を加えて攪拌し、目的とする鉱石を気泡に付着させて液面に浮上させ分離する精製法をいう。気泡に付着して回収される部分をフロス、液中に残存する部分をテールといい、採取を目的とする鉱石の種類によって、鉄浮選、雲母浮選、長石浮選等と区別する。

浮遊選鉱を陶磁器原料に試みた例は古く、すでに昭和初期、有田の泉山で陶石中に含まれる硫化鉄の除去に応用されている。その後、各地の陶石に対しても同様の試験がなされ、最近では、砥部の低品位陶石に対する実施例が報告されている。

また、風化花崗岩中の珪石、雲母を分離し、長石含有率を高めた例が報告されており、いずれも原鉱の粒度の調製とスリップ（懸濁度）濃度の選択、浮選時のpH調整が重要な因子になると述べている。

一方、珪砂の浮選脱鉄については、山本が詳しく解説しているが、具体例として、高橋が山形県産の珪砂について、次に述べる磁力選鉱との併用例を報告している。

(3) 磁力選鉱

多くの固体物質は磁性を有しており、その強度の違いによって、強磁性、常磁性、あるいは反磁性と分けている。磁力選鉱は、こうした物質の持つ磁性の差を利用して分離する方法である。一般に強磁性物質は、わずかの磁界によって分離されるが、常磁性～反磁性物質は、相当の強磁界での相互の分離は困難である。

磁力選鉱法には、乾式法と湿式法とがあり、乾式法は、乾粉のまま磁選機を通すもので、湿式法は、スラリー（泥漿状態）にして供給する。また、用いる磁石によって永久磁石型と電磁石型とに分けられる。それぞれ一長一短があるが、いずれも除鉄手段としては手軽で優れた方法であるため、古くから研究事例が報告されている。初期のものでは、電磁石を用いた乾式分離により、花崗岩半風化物中の雲母を除去した例が戦後間もなく発表されている。

その後、八嶋は、永久磁石を用いたドラム型磁気分離機を考案し、粘土鉱物の脱鉄精製にかなりの効力がある事を証した。また、久保は、長石中に混在する黒雲母の除去に、浮選、テーブル選鉱、磁力選鉱を試み、それぞれの方法の除去率を比較して磁力選鉱法の卓越性を認めた。

最近では、磁界内に大きな磁場勾配を持った磁気分離機も開発され、強磁性物質のみでなく、常磁性のような弱磁性物質に対しても分離が可能となり、陶磁器原料の脱鉄精製技術に一段の進歩が見られるようになった。

2-2 化学的処理法

(1) 酸処理

原料を酸に浸漬し、鉄分を溶解させて脱鉄する方法で、酸は、一般には塩酸、硫酸又は硝酸等の鉱酸が用いられる。この方法は、微細な炭酸鉄や水酸化鉄、あるいは硫化鉄を含有する粘土原料や、鉄分付着によって表面や亀裂内部が汚染された非可塑性原料に対して有効で、脱鉄効果も大きい。

研究事例は古く、戦後すぐに秋吉・山田により村上粘土の脱鉄法が検討されている。これは、水箆によって除去できない微細な含鉄鉱物を塩酸又は酢酸(注11)によって取り除くものである。また、磯松らは、陶石粘土中の含鉄鉱物の形状、性質等を調べ、種々の鉱酸による脱鉄状況を観察した。(注12)最近では、関により天草陶石の酸処理による諸性質の変化を鉱物学的見地から検討し、無処理陶石と比較してその諸欠点を補い、工業的利用への確立を図った。(注13)

(2) 還元脱鉄

原料に亜硫酸やその塩類、水素ガス等還元性物質を作用させて、原料中に含まれる三価の鉄化合物は、一般には可溶性であるため、水洗によって鉄分の除去が容易となる。あるいは、二価の酸化鉄が磁性を有することを利用して、磁気分離への道が開ける。

陶磁器原料の還元脱鉄の研究は、海外では、今世紀の初め頃からさまざまに検討されてきたが、我が国では、戦後、素木らによって始められた。その後、大津賀らは、還元剤としてハイドロサルファイトを用いて、粘土、蠟石等の脱鉄処理を試み、懸濁液濃度、pH、液温、反応槽の雰囲気、還元剤添加量等をいろいろ変えてその最適条件を探した。また、佐藤らは、水素ガスによる還元処理と磁気分離とを組み合わせ、低品位天草陶石中の非晶質水酸化鉄を有効に取り除く方法を開拓した。変わったところでは、硫酸塩還元細菌によって硫酸根を硫化水素に還元し、これによって陶石中に含まれる鉄化合物を可溶性の鉄に変えて除去する試みも発表されている。(注14)(注15)(注16)(注17)

化学的処理法には、このほか、高温の塩素ガスを直接吹き込んで原料中の鉄分と反応させ、塩化鉄にして昇華脱鉄させる方法や、キレートにより錯塩を形成させて溶脱させる方法等、これまでに数多くの試みが提案され、また、おびただしい量の特許が申請されているが、そのほとんどが実験室段階での領域を出ていない。実際、工業化に当っては、薬品による原料特性の劣化や多量の薬品の処理及び回収、更には、工程の簡略化や経済性等、解決すべき問題は非常に多い。(注18)

このような理由から、今では、陶磁器原料の脱鉄精製に関しては、物理的処理法によるものが主流となっている。中でも、磁気分離法は、原理が簡単で複雑な工程を必要とせず、しかも脱鉄効果が著しいため、広い範囲で応用化が試みられている。その一つに、高勾配磁気分離機によって精製した朝鮮カオリン及び天草陶石の例を挙げることができる。これは、現在、市販品として流通し、高い評価を得ている。(注19)

次に、筆者らが試みた高勾配磁気分離機を使用した長石及び珪砂原料の精製について、その実験結果を報告する。

3. 高勾配磁気分離機によるサバ、珪砂並びにキラの精製

3-1 高勾配磁気分離機の原理

磁気分離機については、2-1.(3)「磁力選鉱」の項で述べたように、いくつかのタイプがあるが、この高勾配磁気分離機は、湿式の強磁界分離方式で、電磁石を用いるソレノイド型に属するものである。ここでいう「高勾配」とは、磁気分離部に属するソレノイドコイル内に、磁力線を集中させる特殊な細線を張り巡らすことによって部分的な磁束密度の濃淡を作り、全体として大きな磁場勾配が得られるようにしたものである。詳細は文献に譲るが、この原理によって、強磁性はもちろん、弱磁性粒子まで効率良く捕捉されるという際だった特徴を有する。(注20,21)長石や珪砂原料中に含まれる着色原因鉱物は、黒雲母やチタン鉄鉱、水酸化鉄等、弱磁性物質が大部分を占め

るため、本方式による分離精製は、かなりの効果が期待される。

3-2 実験の条件

実験の対象とした長石原料は、瀬戸市東部猿投山麓一帯に多く賦存する角閃石-黒雲母型風化花崗岩で、通称「サバ」と呼ばれているものである。試料の採取は、藤岡町～小原村で現在稼行中の鉱山から得られたものを2種類、瀬戸市山口地区で現在は未利用の低品位原料を1種類選定した。

珪砂原料は、瀬戸地区の陣屋～本山鉱山から採鉱され、当該地区の珪砂精製工場で水洗、選鉱されたものである。珪砂及びその副生物である「キラ」をそれぞれ1種類ずつ得た。これらの試料の化学分析値を表1に示す。

サバの原鉱は、粒径0.5～1.5mmの破砕物であって、珪砂及びキラは表2に示す粒度分布を持つ粒体である。これらは、内径250mm、容量15ℓの磁製ポットミルに入れて、8時間～24時間の範囲で粉砕を行った。粉砕時間を増すにつれて細かに細かい粒度分布を持ち、サバでは、粉砕時間8時間でJIS節105 μ m全通、同じく16時間で53 μ m、24時間で25 μ mほぼ全通となった。また、キラでもサバと同様の結果が得られた。

表1 原鉱の化学分析値

(単位：%)

	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
サバ (小原産)	0.28	78.3	11.8	0.25	0.03	0.48	0.02	2.25	5.85
〃 (藤岡産)	0.53	75.2	13.5	1.96	0.23	1.72	0.37	2.29	4.03
〃 (山口産)	1.10	73.3	13.8	2.24	0.25	1.25	0.42	2.99	4.11
珪砂	0.45	93.2	3.66	0.11	0.064	—	—	0.10	2.23
キラ	0.60	89.4	5.20	0.20	0.19	0.04	0.01	0.17	2.23

表2 珪砂原料の粒度分布

(単位：%)

(μ m)	～10	10～20	20～53	53～105	105～149	149<
珪砂	—	9.8	16.6	59.0	11.7	2.9
キラ	6.0	14.0	29.0	31.0	16.0	4.0

脱鉄に使用した磁力選鉱機は、サラ社製高勾配磁気分離機 (SALA-HGMS[®]) 5-15-5型で、本装置の最大磁場強度は6000ガウスである。

3-3 粒径及びスラリー濃度と脱鉄効率の関係について

磁力選鉱においては、試料の粒度及び供給時のスラリー (懸濁液) 濃度が、脱鉄効率に大きく影響を及ぼすことが、これまでいくつかの文献で報告されている。そこで、本実験においても、粒度、スラリー濃度をいろいろ変えたものについて試験し、最大の脱鉄効果が得られる条件を検討した。

粒度については、試料を粉砕する時間を変えて調節し、スラリー濃度については、原鉱に対して水を加え、湿量基準で10～40%まで10%置きに変えて調製した。対象試料は全部で5種類であるが、これをサバ系と珪砂・キラ系に大きく分類し、それぞれ1種類ずつ代表として選んだ。サバ系では小原産のもの、珪砂・キラ系ではキラをその代表とした。

脱鉄効率の求め方は、原鉱の Fe_2O_3 成分の分析から磁力選鉱で得られた精鉱（通過物）の分析値の差を求め、これを原鉱の分析値で除して比の値を求めたものである。粒度－脱鉄効率の関係を図1に、スラリー濃度－脱鉄効率の関係を図2に示す。

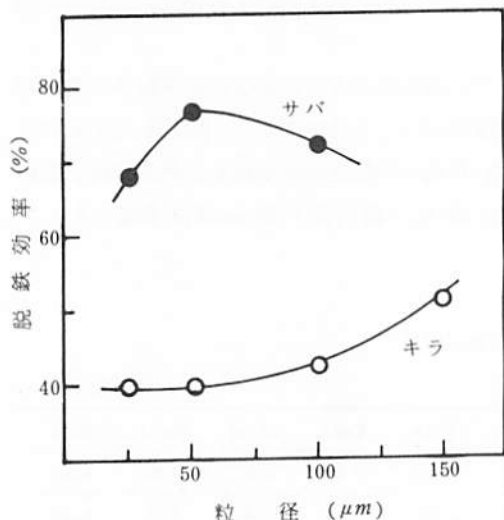


図1 サバ及びキラの粒度－脱鉄効率の関係

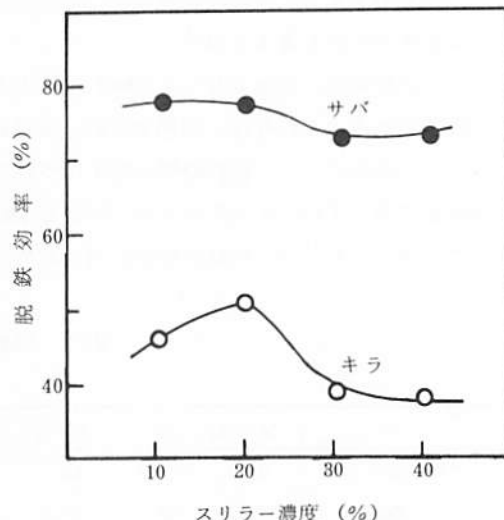


図2 サバ及びキラのスラリー濃度－脱鉄効率の関係

図1から、サバ系試料と珪砂・キラ系試料では、大きな相違が認められた。つまり、サバ系では、粒径 $53\mu m$ において最大の脱鉄効率を持つのにに対し、珪砂・キラ系では、粒径が増すにつれて脱鉄効率が良いという結果である。このことは、サバ系では、試料粉砕に際して、あまり細か過ぎても粗過ぎても良くはなく、丁度16時間前後の粉砕で最も効果が大きいことを示す。これに対して、珪砂・キラ系では、未粉砕の状態が最も良く、粉砕を重ねるにつれて効果が劣ることを示している。

次に、図2の結果から、サバ系では、スラリー濃度が20%までは脱鉄効率に変化がなく、これを越えると急に悪くなる。一方、珪砂・キラ系では、20%までは上昇するが、これより濃度が濃くなるとやはり脱鉄率は落ちている。これは、供給時のスラリー濃度が20%を越える場合は、試料に対する磁化が十分に働かず、その結果、着磁物の捕捉率の低下を来すと考えられ、本装置の能力範囲では、スラリー濃度は20%までが限界と思われる。

3-4 磁場の強さと脱鉄効率並びに精鉱収率の関係について

磁力選鉱においては、選別する物質にどの程度の強さの磁界をかければ取り除くことができるか、つまり、着磁性物質の磁化率と磁場強度との関係が重要なファクターとなる。この関係は、一部カタログに掲載されているほか、上村らによる報告があるが、本実験で対象としたサバや珪砂、キラについてのデータはない。そこで、磁場の強さを1000 Gaussから最大6000 Gaussまで

変化させて、その際の脱鉄効率との関係を調べた。図3に結果を示す。

この結果、サバ系及び珪砂・キラ系は、どちらも磁場の強さが増加するにつれて脱鉄効率も良くなる傾向を示すが、その値には大きな差が見られた。また、増加の割合も珪砂・キラ系が一次直線的な比例関係にあるのに対し、サバ系では二次曲線的に緩やかな増加を示す。つまり、珪砂・キラ系では、磁場の強さが増加するにつれて、更に良い脱鉄効率が見られると予想されるのに対し、サバ系では、すでにかかなりの脱鉄効率に達しているため、これ以上磁場強度を上げても見合う効果は期待できないものと思われる。

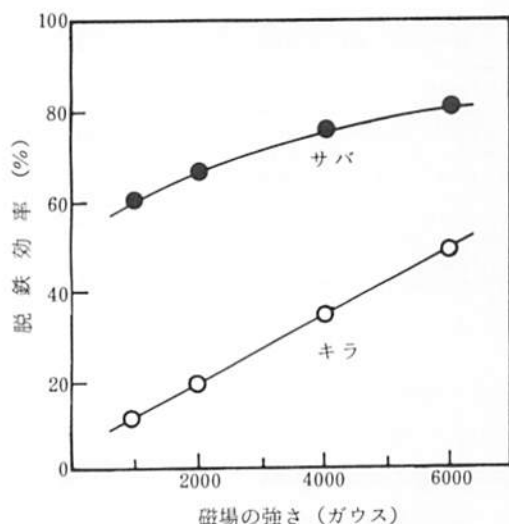


図3 サバ及びキラの磁場の強さ—脱鉄効率の関係

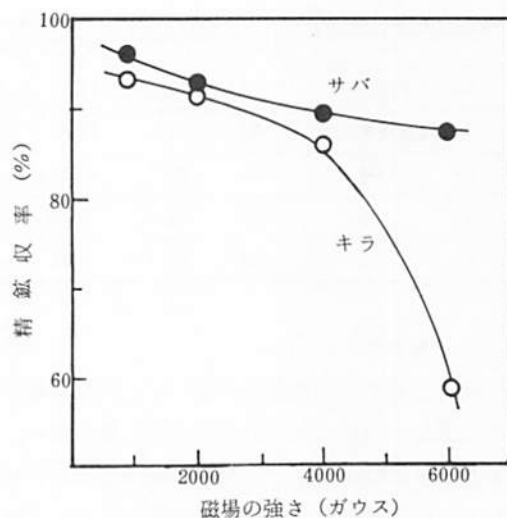


図4 サバ及びキラの磁場の強さ—精鉄収率の関係

次に、磁場強度と精鉄の収率との関係を図4に示す。この図は、図3の磁場強度—脱鉄効率の関係と全く正反対の傾向にあり、双方とも磁場強度の増加と共に収率が下がるが、サバ系では、その度合いは小さく、珪砂・キラ系では急速である。特に、キラでの6000ガウスにおける収率の著しい低下をどう見たらよいだろうか。

この関係は、恐らく、サバ及び珪砂・キラを構成する鉄物組成の相違に起因し、それぞれの鉄物に働く磁化率の違いに基づくものと考えられる。一般に、鉄物は、それぞれ固有の磁性を持ち、特定の磁束密度において最も強く磁化されるという特徴がある。本実験で対象としたサバの鉄物組成は、長石、石英、黒雲母を主成分とし、ジルコン、モナズ石、ゼノタイム等が微量含有される。これに対して、キラでは、主成分は石英であり、長石、カオリナイト、雲母族、チタン鉄鉄、電気石等、僅かの副成分を伴う。

さて、実験における磁場強度の変化に対して、比較的低い磁力で磁化される鉄物と、相当高い磁力でないと磁化されない鉄物があることは前述のとおりだが、ここで、対象としたサバ及びキラについて当てはめてみると、弱い磁場領域では、チタン鉄鉄、ゼノタイム、電気石、黒雲母等の弱磁性物質、強い磁場領域では、石英、長石、カオリナイト等の非磁性物質が磁化されるであろうと想像される。従って、磁場強度を上げるにつれて、磁化率の異なる構成鉄物が順次磁化されて取り除かれるため、脱鉄効率は上昇する反面、精鉄収率は小さくなって来る。特に、キラに

おける磁場強度6000 Gaussでの精鋳収率の著しい低下は、この磁場領域で、主成分の石英の一部が磁化され除去された結果と見ることができよう。事実、精製物の化学分析値を求めた表3のデータからも、キラの精鋳でのSiO₂成分の値が少なくなっているのが判り、これを裏付けている。この傾向は、サバ系でも同様に見受けられるが、珪砂・キラ系ほど顕著でないのは、サバ系中に含まれる石英の量が珪砂・キラ系と比べて相対的に少ないためと思われる。

表3 精製物の化学分析値

(単位：%)

	Ig _{loss}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
サバ (小原産)	0.25	77.3	12.5	0.054	0.015	0.48	0.02	2.32	6.31
〃 (藤岡産)	0.31	78.6	12.8	0.12	0.021	1.63	0.10	2.16	3.93
〃 (山口産)	0.46	76.7	13.4	0.26	0.04	1.56	0.07	3.25	4.21
珪砂	0.26	93.9	3.18	0.028	0.013	—	—	0.10	2.27
キラ	0.28	87.9	6.76	0.096	0.09	0.05	0.07	0.24	3.39

4. まとめ

陶磁器原料の精製技術に関して、脱鉄処理を中心とした各種の処理技術について述べ、その中でも扱いが容易で効果の優れた磁力選鋳法を、当該地区の非可塑性原料に応用した実験例を紹介した。その結果、サバ、珪砂及びキラについて、著しい脱鉄効果が認められた。特に、サバについては、最高で94%近い脱鉄効率が得られ(藤岡産サバ)、珪砂・キラについても、Fe₂O₃成分の品質管理基準の目安である0.1%を下回る値となり、従来の陶磁器原料としてはもとより、今後、高級白色磁器やファインセラミックス用の原料として、広く活用できる道が拓かれたと言っても過言ではあるまい。

文献

- 注1 芝崎靖雄、前田武久：「水ひ木節粘土、蛙目粘土中の不純物(鉄、チタン)の存在状態」名古屋工業技術試験所報告 第28巻 第8号 270~274 (1979)
- 注2 「浮遊選鋳法による硫化鉄の除去」陶磁器試験所報告 第10号 (1933)
- 注3 佐川浩之：「含硫化鉄陶石の浮遊脱鉄研究」愛媛県窯業試験場業務報告書 第10 12~17 (1982) 及び 第11 10~15 (1986)
- 注4 陣内和彦、樽見絹江、木村邦夫：「風化花崗岩に含まれる長石の浮遊選鋳について」九州工業技術試験所報告 第14 758~764 (1975)
- 注5 今井可作、稲垣甲子郎：「風化花崗岩の浮遊選鋳による雲母、長石の分離」愛知県瀬戸窯業技術センター報告 第5 45~54 (1976)
- 注6 山本秀：「ケイ砂の浮遊選鋳による脱鉄と問題点」セラミックス Vol.14 第4 327~332 (1979)
- 注7 高橋誠：「磁力選鋳および浮遊選鋳による県産珪砂の脱鉄、脱アルミナ」山形県工業技術センター報告 第19 1~5 (1987)
- 注8 磯松嶺三、松本衛雄：「MH型強力電磁石分離機による花崗岩半風化物中の雲母除去に関する研究」陶磁器試験所研究時報 第5巻 第4号 93~95 (1951)
- 注9 八嶋三郎：「新しい粘土鋳物脱鉄法の開発」セラミックス Vol.8 第6 433~439 (1973)

- 注10 久保義蔵：「黒雲母を混在する低品位長石の磁力選鉱法による除去精製に関する研究」 窯技 31
44～50 窯技社 (1974)
- 注11 秋吉致、山田義雄：「村上粘土とその脱鉄に就て」 窯業協会誌 Vol.56 108～111 (1948)
- 注12 磯松嶺造、栗本昭：「窯業原料の脱鉄精製について」 陶磁器試験所研究時報 第3巻 2・3号
55～59 (1949)
- 注13 関秀哉：「酸処理天草陶石の工業的利用法の確立に関する研究」 昭和49年度技術開発補助事業成果
普及講習会用テキスト 35～60 中小企業庁 (1975)
- 注14 素木洋一：「粘土に含まれている腐植の量と過酸化水素水処理による諸性質の変化」 窯業協会誌
Vol.65 65～75 (1975)
- 注15 大津賀望、素木洋一、ほか：「粘土原料の脱鉄精製 I～III」 粘土科学 Vol.12 №4 151～
159 (1972) 及び Vol.13 №2 55～64 (1973) 及び Vol.14 №2 45～57 (1974)
- 注16 佐藤孝順、戸田善久、橋本甲四郎、小林健吉郎、岡本洋一：「低品位天草陶石の水素還元及び磁気分
離による脱鉄」 窯業協会誌 Vol.93 786～790 (1985)
- 注17 伊藤隆、稲垣順一：「窯業原料の処理技術に関する研究」 三重県窯業試験場年報 Vol.16 6～9
(1981)
- 注18 大津賀望、素木洋一：「脱鉄精製技術の概要」 セラミックス Vol.14 №4 313～319 (1979)
- 注19 共立窯業原料㈱：「DIAMOND KAOLIN」 カタログ
- 注20 H. コールム、J. オバートユーフター、D. ケランド：「高勾配磁気分離」 サイエンス 1
22～31 河合七雄訳 日本経済新聞社 (1976)
- 注21 堀田祐邦、大森勝朗、俣川恭輔、中田三郎：「高勾配磁気分離機 (SALA-HGMS[®])の応用につい
て」 浮選 Vol.26 №2 57～68 (1979)
- 注22 蓮田哲彦、柳沢之彦、岩崎潤二：「微細粒子の高勾配磁力選別」 公害資源研究所 (1974)
- 注23 日鉄鉱業㈱：「サラ高勾配磁気分離機」 (1979)
- 注24 上村宏、田淵平次：「磁力選鉱による原料ケイ砂の精製」 セラミックス Vol.14 №4 320～326
(1979)