論文

粒状の低品位天草陶石の水熱処理による精製*

木村 邦夫¹ 石橋 修¹

Refinement of the Grained Low-Grade Amakusa Pottery Stone by Hydrothermal Treatment

by Kunio KIMURA¹ and Osamu ISHIBASHI¹

1. Kyushu National Industrial Research Institute, Shuku-machi, Tosu-shi 841

A method of hydrothermal treatment has been tested to refine low-grade Amakusa pottery stones in both size ranges from 2.36 to 4.75 and from 4.75 to 9.5 mm in order to upgrade for pottery use. Hydrochloric acid, 0.14 mol/l, with addition of aluminum chloride is proved effective to alter albite into kaolin mineral under the hydrothermal condition at 200 °C. This improves in the refractoriness of the treated samples as much as the same grade of the common high-grade Amakusa pottery stone. The treatment contributes to whiteness by decreasing Fe₂O₃ content of the products.

KEY WORDS: Amakusa Pottery Stone, Hydrothermal Treatment, Pottery Raw Material, Kaolin Mineral

1. 緒 言

天草陶石は有田・波佐見焼の主原料として用いられている。この天草陶石の主要鉱物成分は、石英、セリサイト、カオリン鉱物からなる。しかし、各種の低品位陶石中には、不純物として曹長石、褐鉄鉱、菱鉄鉱、方解石などが含まれている。最近、高品位陶石が枯渇化傾向にあるため、低品位陶石を有効利用する必要に迫られている。現在、15～20%の高濃度塩酸処理により、褐鉄鉱、菱鉄鉱、方解石などが除去されている¹⁾が、曹長石を含むものは、耐火度(SK)が低く、SK26以上という有田・波佐見焼等の磁器素地原料としての一つの条件を満たすことができない。SK18～20のものは、低火度陶石として、一部利用されているが、SK17以下のものは、全く利用されていないのが現状である。

長石を変質させる方法としては、水熱反応による方法が古くより行われている^{2)~4)}が、一般に温度・圧力が高く、工業的にその方法を応用するには限界があった。しかしながら筆者らは先に、上記の未利用低火度陶石を75μm以下に粉砕した陶土中の曹長石が、低温・低圧(温度:180～200℃, 水蒸気圧:約1～1.5MPa)下、数日間の低濃度塩酸溶液中での水熱処理で分解すること、条件によっては、カオリン鉱物が生成すること、さらに、塩化アルミニウムを添加すると、処理時間が大幅に短縮され、鉄含有量も半分以下になり、高級陶土としての利用が可能であることを明らかにした⁵⁾。

しかし、この方法によると、被処理物の粒度が小さいため水熱処理後の洗浄工程に長時間を要すること、また、溶液/試料量が10ml/gと多量の溶液を用いたため処理効率が著しく劣ること等、工業化を考えると問題点が多い。そこで、今回、これらの問題点を解決する目的で、粒状試料を用いて水熱精製を試みたので、これらの結果について報告する。

2. 実 験

2・1 実験試料

熊本県天草郡に産する数種の陶石脈⁶⁾の中から、皿山脈の合通採掘場、海岸脈の門の迫採掘場および新山五坑採掘場より、曹長石が含まれている低品位の陶石を採取した。実験には、これらの3種類の陶石を10mm以下に粗砕した後、2.36, 4.75, 9.5mmでふるい分け、得られた2.36～4.75mm, 4.75～9.5mmの各々2区分、合計6試料を用いた。なお、3種類の陶石すべて、各2区分の合計量は粗砕試料全量の50wt%以上含まれていた。以下、本論文では重量パーセントを用い、単に%と記載する。また、合通、門の迫および新山五坑の各採掘場より採取した試料を、それぞれUG, UKおよびKS試料、4.75～9.5mmの区分をL, 2.36～4.75mmの区分をSと略称する。

2・2 水熱処理

水熱処理条件をTable 1に示す。水熱処理には、70ml テフロン容器およびステンレススチール製ジャケットからなる密閉容器を用い、試料量は1実験に40gを用いた。この量は、容器の約8分目まで充てんされる量である。

塩酸の添加は、脱鉄および脱カルシウムを目的としたものである。溶液/試料量は、前報告⁵⁾では10ml/gとしたが、これは、工業化を考えると溶液が多く、処理効率が著しく劣ると思われる。そこで、今回の粒状試料では1ml/gとした。この量は、粒状試料が溶液に

Table 1 Experimental conditions for hydrothermal treatment.

Factor	Ranges
HCl content of solution (mol/l)	0, 0.14, 0.28
Ratio of solution/sample (ml/g)	1
Ratio of AlCl ₃ /sample (g/g)	0.10(for all sample) 0.26(for sample UG) 0.16(for sample UK)
Temperature (°C)	200
Time (hr)	120

* 1994年1月21日受付 4月4日受理 資源・素材学会平成6年度春季大会にて一部発表

1. 正会員 工博 九州工業技術研究所ファイン素材部

キーワード: 天草陶石, 水熱処理, 陶磁器原料, カオリン鉱物

Table 2 Chemical compositions of raw samples and high grade pottery stone.

Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. loss	Total
UG	75.46	0.02	14.83	0.85	0.09	0.14	3.02	3.13	1.58	99.12
UK	76.46	0.05	14.83	1.10	0.03	0.15	1.85	2.35	2.23	99.05
KS	74.02	0.02	14.45	0.83	2.19	0.16	1.12	3.33	4.37	100.49
high grade	79.80	0.01	13.73	0.29	0.04	0.09	0.08	3.72	2.47	100.23

すべて浸漬する限界値に近い値である。また、試料量に対する溶体量を少なくしたことにより、脱鉄および脱カルシウムが困難になることも予想されたので、塩酸濃度を 0, 0.14, 0.28mol/l (濃度では, 0, 0.5, 1%) と変化させた。また、反応は遅いが、塩酸だけでも曹長石 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) の分解とカオリン鉱物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の生成が起こる⁵⁾⁷⁾。この場合の反応は、(1)式が考えられる⁷⁾。

塩化アルミニウムの添加は、(2)式のように、曹長石がカオリン鉱物に変化するときに不足する Al_2O_3 を補い、反応を促進する⁵⁾⁷⁾。

そこで、 AlCl_3 /試料量は、試料に含まれている Na_2O がすべて曹長石に含まれている Na_2O であるとの仮定の基に、上記(2)式により算出される値とした。また、比較のため、前報告³⁾で最適と判断した 0.1 g/g の実験も行った。なお、KS 試料の上記(2)式による算出値は 0.1 g/g で、前報告³⁾の最適値と一致した。実験には塩化アルミニウムの 6 水塩 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を用いた。

なお、温度、圧力、処理時間は、前報告⁵⁾で最適と判断した 200 °C、約 1.5 MPa (200 °C における水蒸気圧)、120 h とした。

水熱処理後の試料は、濾過、水洗、乾燥し、次に述べる方法により、各種分析を行った。

2・3 処理前後試料の物性測定

水熱処理後の試料は、処理前の粒度より小さくなっていた。そこで、ロータップシーカーを用いて粒度分布を測定した。使用したふるいは、75, 150, 300, 600 μm , 1.18, 2.36, 4.75 mm の標準ふるいである。

鉱物組成の変化を検討するため、ステップスキャン法により粉末 X 線回折強度を測定するとともに、セリサイト、カオリン鉱物、石英、長石の積分強度を測定した。なお、本実験試料に含まれている長石は、そのほとんどが曹長石であるが、曹長石だけの積分強度の測定は困難である。そこで、ここでは長石の積分強度を求めた。装置はフィリップス製 APD-15 型を用いた。条件は、電圧：30 kV、電流：20 mA、ステップ幅：0.05°、測定時間：2 秒/ステップとした。積分強度の測定角度 (2 θ) は、セリサイト：8.30 ~ 9.50°、カオリン鉱物：12.00 ~ 13.30°、石英：26.20 ~ 27.30°、長石：27.30 ~ 28.30° とした。

天然原料の粉末 X 線回折における粘土鉱物の積分強度は、その含有割合にほぼ比例するが、水熱反応により初期に生成するカオリン鉱物は微粒であるため、必ずしも積分強度値に比例しない⁵⁾。一方、熱重量の測定における 400 ~ 1,000 °C 間の加熱減量値は、粘土鉱物の量にほぼ比例し⁵⁾、炭酸塩鉱物が含まれていない場合、その量は粘土鉱物の構造水の量に相当する。そこで、400 ~ 1,000 °C 間の加熱減量値を構造水量とし、粘土鉱物の増減の目安とした。装置は真空理工製 TGD-5000 型を用いた。条件は、試料量：約 150 mg、昇温速度：20 °C/min とした。

耐火度は、筆者らが開発した熱膨張曲線の測定を基にする耐火度の推定方法⁸⁾による値とした。

化学組成は、フィリップス製 PW-1400 型蛍光 X 線分析装置に

Table 3 Refractoriness and whiteness of fired raw samples.

Sample	refractoriness (SK)	whiteness (-)
UG	14	58.7
UK	18	62.5
KS	15	59.7
high grade	26+	85.0

より求めた。なお、検量線は、34 個の天草陶石試料の湿式法による化学分析値と、同試料の乾式プレス法による蛍光 X 線分析値を基に作成した。

白色度は、熱膨張曲線の測定による耐火度の推定で得られる直径 10 mm 弱の平板状ペレットについて、色差計で測定した Lab 値から算出⁹⁾した。なお、熱膨張曲線の測定における最高温度は、試料の耐火度により変化させており、大略、SK 14 で 1,310 °C、SK 18 で 1,380 °C であった。陶磁器の焼成は酸化焼成と還元焼成がある。熱膨張曲線の測定は、空気中で行っているため、この白色度は、酸化焼成で得られる陶磁器の白色度を表していることになる。

3. 実験結果と考察

3・1 原料の性状

実験に用いた 3 種類の陶石および最高級の陶石である特等石の化学組成を Table 2 に、耐火度および焼成物の白色度を Table 3 に示す。なお、特等石は、皿山脈の伝兵衛木場採掘場から採取したものである。一般に天草陶石は、低品位でも Table 2 に示すように、TiO₂ の含有量が極めて少ないのが特徴である。また、実験に用いた試料は、特等石に比べ、Fe₂O₃、CaO、Na₂O が多く含まれている。曹長石の含有割合は、Table 2 の Na₂O がすべて曹長石中に存在すると仮定すると、UG 試料で約 26%、UK 試料で約 16%、KS 試料で約 9%、特等石で 1% 以下となる。

現在出荷されている天草陶石の品位は、耐火度が SK 26 以上で、Fe₂O₃ 含有割合が 1% 以下である。等級は、Fe₂O₃ 含有割合により、0.4% 以下が特等石、0.4 ~ 0.5% が 1 等石、0.5 ~ 0.7% が 2 等石、0.7 ~ 0.9% が 3 等石、0.9 ~ 1.0% が 4 等石と定められている¹⁾。一方、通常の陶磁器用粘土、例えば陶磁器原料用木節粘土の Fe₂O₃ 含有割合は、0.33 ~ 2.65%、Na₂O 含有割合は 0.07 ~ 1.05%、耐火度は SK 26 ~ 35+ である¹⁰⁾。これらの値と比較すると、供試料の Fe₂O₃ 含有割合は多く、Na₂O の含有割合も多い。このため、Table 3 に示した耐火度が低く、白色度も小さな値になっていると推察される。このような物性では、3 試料とも、陶磁器原料として

Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern of pottery stone-samples from Amakusa.
S:sericite, K:kaolin mineral, Q:quartz, A:albite, C:calcite

Table 4 X-ray integrated intensities of sericite, kaolin mineral, quartz and feldspar, and structural water contents of raw samples.

Sample	Relative diffraction intensity				Structural water (wt%)
	sericite	kaolin	quartz	feldspar	
UG	28	8	184	57	1.42
UK	37	15	211	35	2.07
KS	24	14	199	11	-
High grade	18	17	161	-	1.94

は使用できない。

各試料の粉末X線回折図をFig. 1に示す。Fig. 1によると、各試料とも、主鉱物は石英、セリサイト、カオリン鉱物であるが、特等石に比べ、UGおよびUK試料には曹長石が、KS試料には方解石が多く含まれている。

上記の粉末X線回折測定で得られたセリサイト、カオリン鉱物、石英、長石の積分強度値をTable 4に示す。Table 4には、セリサイト、カオリン鉱物等の粘土鉱物の含有量に比例する構造水量も示した。なお、KS試料の400～1,000℃間の加熱減量値には、方解石中の炭酸ガスが含まれるため、この試料の構造水量は記載していない。

Table 4によると、3試料とも、特等石に比べ、セリサイトと曹長石が多く含まれ、カオリン鉱物は少ない。

3・2 粒度分布

これまでに、今回と同じ粒状試料を用いて、脱鉄、脱カルシウムの処理時間を短縮する目的で、150℃、約0.5MPa（150℃での水蒸気圧）の低温・低圧下で行った水熱処理実験¹¹⁾では、処理前後の粒度はほとんど変化しなかったが、今回は、大きく変化した。

一例として、3種類の陶石の中では最も粒度変化の大きかったUG-L試料と変化の少なかったKS-L試料の水熱処理後の粒度分布をFig. 2に示す。UK-L試料は、両試料の中間的な粒度分布であった。

Fig. 2 Particle size distribution of samples after hydrothermal treatment of the sample UG-L and KS-L.
H:HCl content(mol/l), R:ratio of AlCl_3 / sample(g/g), Dm:median diameter(mm)

Fig. 2によると、UG-L試料では、水熱条件により著しく差が認められ、50%平均粒径は、0.12～0.22mmとすべて処理前の1/10以下となっている。しかし、KS-L試料では、水熱条件による差はほとんど認められない。また、50%平均粒径は、3.54～4.78mmとすべて処理前の1/10以上である。後述の鉱物組成、化学組成等の変化は、UG試料が最も大きい。これらの結果は、鉱物組成、化学組成等の変化が大きい試料ほど、細粒化する傾向があることを示している。前述の低温、低圧下での鉄、カルシウムの溶脱を目的とした水熱処理¹¹⁾では、細粒化が起こっていないことから、この細粒化は、上記2・2で示した(2)式の反応における曹長石の分解とカオリン鉱物の生成に起因していると推察される。

UG-S、UK-S、KS-S試料では、陶石の種類による傾向は上記の粒度範囲の試料とほぼ同じであったが、細粒化は若干なかった。

この細粒化は、水熱処理後の工業的な水洗工程に若干のマイナス要因を与えることが考えられる。しかし、平均粒径0.12～4.78mmに細粒化した本実験試料の水熱処理後の水洗工程に要する時間は、 $3\mu\text{m}$ 以下の粒子が約60%も含まれている陶土⁵⁾を精製する場合に比べ、大幅に短縮できると思われる。

3・3 回収率

水熱処理前後の乾燥重量百分率として算出される回収率は、脱鉄、脱カルシウムを目的とした低温、低圧下での水熱処理実験の結果では、鉄およびカルシウムの溶脱のため、92～97%であった¹¹⁾が、今回の実験では、試料の粒度範囲に関係なく、UGおよびUK試料ではほぼ100%、KS試料で97%であった。(2)式によると、1gの曹長石から1.48gのカオリン鉱物が生成することになり、重量が増加するはずである。UGおよびUK試料では、上記の増加と鉄、カルシウムの溶脱による減少および下記3・4に示すセリサイトの若干の減少等とが相殺されたものと考えられる。一方、KS試料は、Fig. 1に示したように、曹長石の含有量も他試料に比べ少なく、また、方解石を他試料に比べ多く含んでいる。カオリン鉱物が生成し増加する量に比べ、鉄とカルシウムの溶脱量が多かったため、回収率が若干少なくなったと考えられる。

3・4 鉱物組成の変化

一例として、粒度分布を示したUG-L試料の水熱処理後の粉末X線回折図をFig. 3に、KS-L試料の水熱処理後の粉末X線回折

Fig. 3 X-ray powder diffraction pattern of samples after hydrothermal treatment of the sample UG-L.
H:HCl content(mol/l), R:ratio of AlCl_3 / sample(g/g).
S:sericite, K:kaolin mineral, Q:quartz, A:albite

Fig. 4 X-ray powder diffraction pattern of samples after hydrothermal treatment of the sample KS-L.
H:HCl content(mol/l), R:ratio of AlCl_3 /sample(g/g).
S:sericite, K:kaolin mineral, Q:quartz, A:albite

図を Fig. 4 に示す。Fig. 3 によると、曹長石の分解は、塩酸濃度と AlCl_3 /試料量が前報告⁵⁾で最適と判断された 0.14 mol/l (0.5%) と 0.1 g/g の条件、あるいは塩酸を添加せずに塩化アルミニウムだけを理論量添加する条件で進んでいる。一方、Fig. 4 によると、Fig. 1 で示した K S 試料で認められた曹長石と方解石のピークはほとんど認められない。この実験条件においては、塩酸濃度と AlCl_3 /試料量による差はほとんどない。

これらの試料も含め、全試料、全条件による実験後測定したセリサイト、カオリン鉱物、石英、長石の積分強度値を Table 5 に示す。Table 5 には、セリサイト、カオリン鉱物等の粘土鉱物の含有量に比例する構造水量および曹長石の分解の指針となる Na_2O 含有率も示した。セリサイトの積分強度は、Table 4 に示した原料に比べ、若干減少する傾向が認められる。しかし、上記 3・1 で示したように、低品位陶石には、高級陶石に比べセリサイトが多く含まれる傾向がある。このことから、水熱処理によるセリサイトの若干の減少は、利用面ではほとんど影響しないと思われる。UG および UK 試料では、塩酸濃度と AlCl_3 /試料量が上記の 0.14 mol/l と 0.1 g/g の条件、あるいは塩酸を添加せずに塩化アルミニウムだけを理論量添加する条件で、長石の分解が進み、また、粘土鉱物の含有量に比

例する構造水も増加する傾向を示している。

UG および UK 試料は、K S 試料に比べ、曹長石の含有量が多く、塩化アルミニウムの必要添加理論量は多くなる。塩化アルミニウムだけの添加でも pH は低くなり、さらに 0.14 mol/l 以上の高濃度塩酸を添加すると、pH はさらに低くなり、曹長石の分解とカオリン鉱物の生成を阻害する⁷⁾。Table 5 に示した Na_2O 含有率からも、曹長石の分解が阻害されていることがうかがえる。一方、塩化アルミニウムの添加は極力少ない方が工業的に有利である。これらのことから、最適塩酸濃度は 0.14 mol/l、最適塩化アルミニウム添加量は 0.1 g/g と考えられる。

一方、粒度範囲の違いによる積分強度および構造水量の差は、わずかに認められるが、大きな差はない。これは、天草陶石が熱水変成により生成したため多孔質であることに起因していると考えられる。すなわち、多孔質であるため溶液が粒子中心まで到達していることを示していると考えられる。この結果は、9.5 mm より大きな粒子を用いても、水熱精製が可能であることを示唆しているが、大きくなると精製後の水洗が困難になるため、工業的には限界があると思われる。

3・5 耐火度および白色度

上記の最適と判断した条件で得られた処理物の耐火度および焼成物の白色度を Table 6 に示す。前項と同様に、粒度範囲の違いによる差はほとんど認められない。耐火度は、Table 3 に示した原料の S K 14 ~ S K 18 が S K 20 ~ S K 26+ に上昇している。これは、水熱処理による曹長石のカオリン鉱物化、脱炭酸塩鉱物、脱鉄等に起因していると考えられる。

白色度は、原料で 60 前後が処理試料では 80 以上となり、精製効果が現れている。これは、水熱処理による脱鉄に起因していると考えられる。

3・6 化学組成の変化

上記 3・4 で最適と判断した条件で得られた処理物の化学組成を Table 7 に示す。前項と同様に、粒度範囲の違いによる差はほとんど認められない。陶磁器原料としては、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O の含有量は少ない方がよい。Table 2 に示した原料の化学組成と比較すると、 Fe_2O_3 含有量は、原料の 0.83 ~ 1.10% が大幅に減少し、0.3% 前後と特等石と同等の値になっている。また、 CaO 含有量は、

Table 5 X-ray integrated intensities of sericite, kaolin mineral, quartz and feldspar, and structural water and Na_2O contents of samples after hydrothermal treatment.

Sample	Hydrothermal condition		Relative diffraction intensity				Structural water (wt%)	Na_2O (wt%)
	HCl(mol/l)	AlCl_3 (g/g)	sericite	kaolin	quartz	feldspar		
UG-L	0	0.26	26	18	183	25	2.76	1.55
	0.14	0.26	29	18	173	34	2.52	1.89
	0.28	0.26	23	15	176	33	2.36	2.02
	0.14	0.10	21	16	168	28	2.79	1.08
UG-S	0	0.26	20	20	178	23	2.97	1.53
	0.14	0.26	23	12	149	30	2.36	1.87
	0.28	0.26	22	14	160	29	2.43	1.89
	0.14	0.10	17	13	166	26	2.89	0.98
UK-L	0	0.16	27	29	207	11	3.35	0.69
	0.14	0.16	34	33	225	9	3.21	0.62
	0.28	0.16	28	25	216	8	3.02	0.59
	0.14	0.10	25	27	214	8	3.26	0.49
UK-S	0	0.16	29	22	193	16	3.02	0.79
	0.14	0.16	32	20	209	15	2.92	0.75
	0.28	0.16	29	23	219	18	2.75	0.87
	0.14	0.10	24	18	216	12	3.16	0.50
KS-L	0	0.10	28	23	207	1	3.71	0.27
	0.14	0.10	31	26	201	4	3.45	0.42
	0.28	0.10	25	26	204	1	3.61	0.26
KS-S	0	0.10	28	24	215	4	3.38	0.40
	0.14	0.10	25	20	205	3	3.53	0.40
	0.28	0.10	27	23	213	3	3.47	0.36

Table 6 Refractoriness and whiteness of fired samples after hydrothermal treatment.

Sample	refractoriness (SK)	whiteness (-)
UG-L	20	81.0
UG-S	20	81.3
UK-L	26-	82.6
UK-S	26-	82.4
KS-L	26	84.0
KS-S	26+	84.8

方解石の含有量が多かった K S 試料で 0.05 % 以下、他試料で 0.01 % 以下となっている。Na₂O 含有量は、曹長石の含有量が多かった UG 試料で 1 % 前後、他試料で 0.4 ~ 0.5 % となっている。Table 2 および Table 7 中の Na₂O がすべて曹長石中に存在すると仮定すると、曹長石の含有割合は、UG 試料で処理前の約 26 % が約 8 % に、他試料で処理前の 16 ~ 9 % が約 4 % に減少したことになる。

4. 結 言

熊本県天草郡に産する天草陶石の皿山脈の合通採掘場、海岸脈の門の迫採掘場および新山五坑採掘場より、曹長石が含まれている低品位の陶石を採取、粗砕、ふるい分けして得た 2.36 ~ 4.75 mm、4.75 ~ 9.5 mm の試料を用い、工業的に精製処理が可能と考えられる条件下で水熱処理し、下記の結果を得た。

1) 最も効果的であった条件は、試料量の 1/10 の重量の塩化アルミニウムを添加し、0.14 mol/l の塩酸溶液を試料量と同重量加え、容器を密閉し、200 °C (約 1.5 MPa の水蒸気圧) で 120 h 処理する条件であった。

2) Na₂O がすべて曹長石中に存在すると仮定した曹長石の含有割合は、皿山脈の合通採掘場の低品位試料で処理前の約 26 % が約 8 % に、他試料で処理前の 16 ~ 9 % が約 4 % に減少した。

3) 耐火度は原料の S K 14 ~ S K 18 が水熱処理による曹長石のカオリン鉱物化、脱炭酸塩鉱物および脱鉄等により、S K 20 ~ S K 26+ に上昇した。

4) 処理物の Fe₂O₃ 含有量は、上記最適条件の場合、0.3 % 前後

Table 7 Chemical compositions of samples after hydrothermal treatment.

Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. loss	Total
UG-L	75.37	0.02	16.75	0.30	0.01	0.13	1.08	2.65	3.06	99.36
UG-S	75.51	0.02	16.86	0.29	tr.	0.13	0.98	2.53	3.16	99.54
UK-L	77.08	0.04	16.96	0.33	0.01	0.14	0.49	2.18	3.49	100.73
UK-S	77.08	0.04	16.40	0.33	0.01	0.14	0.50	2.18	3.39	100.08
KS-L	75.29	0.02	17.25	0.29	0.05	0.11	0.42	2.80	3.71	99.95
KS-S	75.29	0.02	17.39	0.27	0.03	0.12	0.40	2.81	3.82	100.14

と特等石と同等の値となった。また、有害と思われる CaO 含有量は、0.05 % 以下となった。

5) 処理前後の粒度は大きく変化し、処理物は細粒化した。しかし、平均粒径 0.12 ~ 4.78 mm に細粒化した本実験試料の水熱処理後の洗浄工程に要する時間は、3 μm 以下の粒子が約 60 % も含まれている陶土を精製する場合に比べ、大幅に短縮できると思われる。

6) 水熱処理原料の粒度の違いによる水熱処理後の鉱物組成、耐火度、白色度および化学組成の差は、ほとんど認められなかった。

謝辞 陶石試料の採取ならびに粗砕は天草陶石鉱業協同組合にお願いした。心より謝意を表する。

引 用 文 献

- 1) 林 文男・永田正典：セラミックス，Vol. 14, p. 333-338, (1979)
- 2) Gruner, J. W. : Econ. Geol., Vol. 39, p. 578-589, (1944)
- 3) Folk, R. W. : Am. Jour. Sci., Vol. 245, p. 388-394, (1947)
- 4) 中川善兵衛：東京工業大学博士論文，p. 33-69, (1973)
- 5) 木村邦夫・立山 博：日本セラミックス協会学術論文誌，Vol. 97, p. 439-446, (1989)
- 6) 富樫幸雄：地質月報，Vol. 25, p. 491-508, (1974)
- 7) 木村邦夫・石橋 修・陣内和彦：資源と素材，Vol. 109, p. 133-138, (1993)
- 8) 木村邦夫・立山 博・石橋 修・陣内和彦：窯業協会誌，Vol. 94, p. 689-693, (1986)
- 9) たとえば、窯業協会編集委員会編：窯業計測，p. 232-234, (1962)，窯業協会（東京）
- 10) 素木洋一：セラミックス手帳，p. 326-327, (1972)，技報堂（東京）
- 11) 木村邦夫・石橋 修・陣内和彦：資源・素材学会九州支部平成 4 年度春季例会講演要旨集，p. 38-40, (1992)