

泥岩（クチャ）中の可溶性塩と白華現象について

窯業室 花 城 可 英
与 座 範 弘
照 屋 善 義

まえがき

白華現象^{1),2)}は、可溶性塩が乾燥過程で素地の表面に溶出し沈積したものであり、その形態は炭酸塩や硫酸塩の析出によるものとされている。

沖縄の赤瓦表面にはこの白華（白い粉状物）がよく見られ原土による大きな欠点の一つとなっている。沖縄の赤瓦は島の風土ともよく馴染み屋根瓦として多く使われてきた^{3),4)}。

ジャーガルを使っていた時代の瓦は、現在の瓦ほど白華は現われなかったと言われ、この白華現象が目立つようになったのはクチャを利用するようになった頃からである。

クチャは成因的に海成堆積物であるため可溶性塩の多いことが予想される。海成堆積物⁵⁾中には特に硫酸イオンが多く含まれ白華現象を誘発する要因になっているものと考えられる。

このようにクチャは、低品位の原土であるにも拘らず白華防止対策もなされていない。例えば業界の瓦製造は、ロールクラッシャーで粉砕し真空土練によって成形する極めてシンプルな工程である。一方、クチャの賦存量や採掘性の面から⁶⁾焙器素地への利用開発を図ろうとする気運が高まってきたおり、クチャに関する研究は緊要な課題となっている。

そこで、本研究ではクチャ中の可溶性塩の挙動と白華現象及びその防止対策について検討したのでその結果について報告する。

1. 泥岩（クチャ）中の可溶性塩

瓦や陶器の品質を高めるためには、原土の前処理工程すなわち製土技術が重要である。瓦と陶器の製土技術は当然のことながら異にしているが瓦の製土が乾式によって量的に処理されるのに対し、陶器のそれは湿式法が一般的である。

以下では、クチャを湿式法で処理する場合処理の違いによる可溶性イオンの変化を求めその挙動について明らかにした。なお、可溶性イオンは、カリウムイオン (K^+)、ナトリウムイオン (Na^+) が炎光法、カルシウムイオン (Ca^{++})、マグネシウムイオン (Mg^{++})、鉄イオン (Fe^{+++}) は原子吸光法、塩素イオン (Cl^-)、硫酸イオン (SO_4^{--}) は吸光光度法で測定した。

1.1 くり返し洗浄する方法

蒸留水 100 ml にクチャ 10 g を懸濁させマグネチックスターラーで 5 分間攪拌したのち 24 時間放置する。その後遠心分離により上澄液を得る。次に残渣のクチャに再び蒸留水 100 ml を加え同様な操作を行ない上澄液を得た。同様な操作を 6 回くり返し、それぞれの上澄液中の可溶性イオンを測定した。

図 1 にくり返し洗浄したときの各イオンの溶出量の変化を示す。

イオン濃度はクチャ 10 g より水 100 ml に溶出したイオンの mg 数である。くり返し 6 回の測定値の合計はイオン濃度と見做すことができる。可溶性イオンは $Na > SO_4 > Fe > K > Ca > Mg > Cl$ の

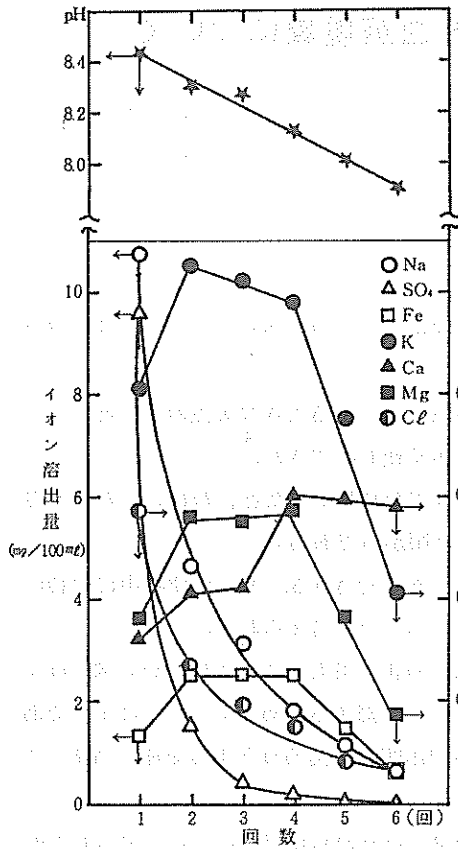


図1 イオンの溶出量の変化

順に多く、 Na^+ 2190 ppm、 SO_4^- 1176 ppm、 Fe^{++} 1080 ppm等とかなり高い値を示している。くり返し洗浄による可溶性イオンの溶出効果は、 Na^+ 、 SO_4^- 、 Cl^- に見られ特に SO_4^- は1回の洗浄により82%の溶出効果がある。また、検定の結果 Na^+ と Cl^- (相関係数 $r = 0.99$)、 Na^+ と SO_4^- (相関係数 $r = 0.92$)の相互間には強い相関関係が成立する。

このように白華や錆込性を妨害する SO_4 イオンは1回の水処理で大部分溶脱することから、瓦土においてはさらし効果 (風雨にさらす)、錆込土では水籤かフィルタープレスの脱水によって SO_4 イオンの影響を少なくすることができる。

Fe^{++} 、 K^+ 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} は1回目より2回目の溶出量が多いなど洗浄効果は評価し難い傾向を示している。

可溶性イオンを含むクチャの洗浄液は概して pH が高く洗浄をくり返すごとに直線的に低くなる傾向がある。

1.2 可溶性イオンの経時変化

クチャ 10 g に蒸留水 100 ml を加えよく攪拌し1時間、1日、2日と順次30日間放置したときの上澄液中の可溶性イオンを測定した。図2は経時による可溶性イオンの変化である。

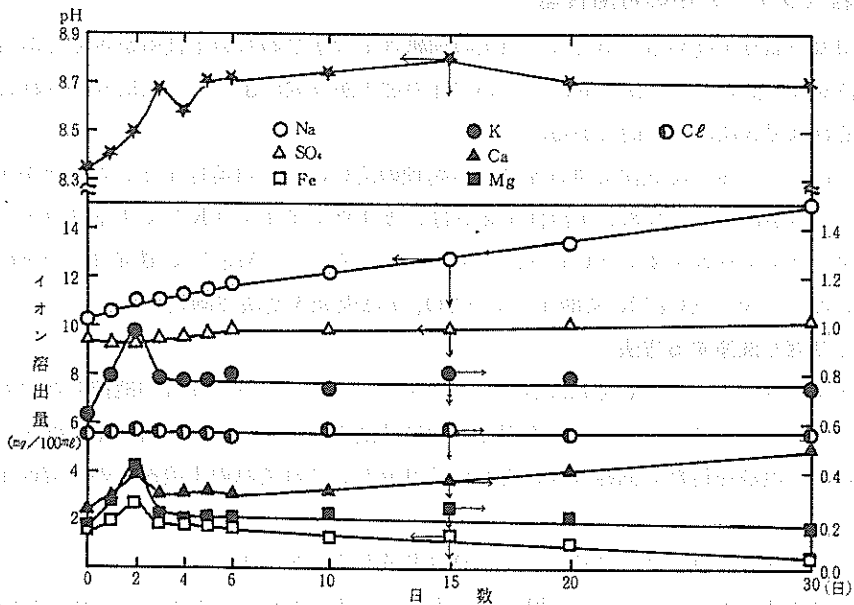


図2 可溶性イオンの経時変化

Fe⁺⁺⁺、Ca⁺⁺、Mg⁺⁺、K⁺は2日後に極大値を示すがその後の溶出効果は殆んど見られない。pHは経時によって高くなる傾向を示し各イオンの溶出量にも影響を与えているものと考えられる。Na⁺は経時とともに僅かながら溶出量の増加が見られるが、SO₄⁻とCl⁻は経時によって殆んど溶出量の差が認められない。

従ってクチャを水箆またはフィルタープレスで処理するときは少なくとも2日間の浸漬後脱水する方法が望ましい。

1.3 仕込量の違いによる可溶性イオンの変化

蒸留水 100 ml にクチャを 5 g、10 g と順次 40 g まで加え 24 時間 放置する。1.1 項と同様に 処理した上澄液について可溶性イオンを測定した。図 3 に仕込量の違いによる可溶性イオンの変化を示す。

仕込量の変化すなわちクチャの濃度が増すに従って pH は僅かずつ上昇しそれに伴い Fe⁺⁺⁺、K⁺、Ca⁺⁺、Mg⁺⁺ はクチャ濃度 20% までは溶出量の増加傾向を示すが 20% 以上の濃度では逆にこれらのイオン溶出量は減少している。一方 Na⁺、SO₄⁻、Cl⁻ はクチャ濃度が増すに従って直線的にイオン溶出量が大きくなる傾向を示している。

クチャのように細い粒子（5 μm 以下 59%）の粘土をフィルタープレスで脱水する場合は仕込濃度が脱水時間に影響を与えるものと考えられ経験的にもクチャ濃度は 20~25% が適当と考えられる。

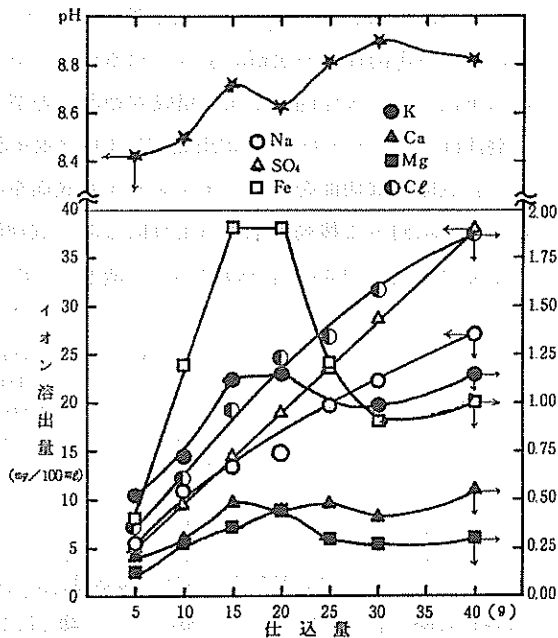


図3 仕込量の違いによる可溶性イオンの変化

洗浄、経時、仕込量の違いによる以上の結果から、クチャを湿式によって改質を促進する場合は洗浄効果を最大限に図りながらフィルタープレス等で脱水処理する方法が得策である。

2. クチャの交換性イオン

1 規定酢酸アンモニウム溶液を用いるショーレンベルジャー法（吉田らの改良法）によりクチャの交換性陽イオンと陽イオン交換容量（CEC）を測定した。表 1 に測定結果を示す。

表 1 交換性陽イオンとイオン交換容量

イオン	Na	K	Ca	Mg	計	交換容量 CEC
—	4.0	3.0	91.5	25.5	124.0	32.3
割合	3.2%	2.4%	73.8%	20.6%	100%	

(単位: meq/100 g)

一般的に交換性イオンが粘土に吸着される順序はCa²⁺ > Mg²⁺ > K⁺ > Na⁺の傾向を示すがクチャの交換性陽イオンもほぼ同傾向である。

クチャの交換性イオンのうち特にCa²⁺とMg²⁺が高い値を示すのはクチャの堆積環境に起因するものと考えられる。すなわちクチャ中の石灰質やマグネシア質が風化によって多量のCa²⁺やMg²⁺を含有することとなり、かつ吸着順位も上位であるためK⁺やNa⁺とのイオン交換によってCa-粘土やMg-粘土として存在することを示唆している。

3. クチャ素地の白華現象

クチャ中にはNa⁺やSO₄²⁻などの可溶性イオンを多く含むことがわかった。白華は乾燥過程で水の移動に伴う可溶性塩の沈積によって起る現象であることからクチャの生業地（シラ地）と焼成素地の白華についてX線回折による組成鉱物と走査型電子顕微鏡写真による表面観察を行なった。

試験体はペッファーコーン測定用金型により含水率30%練土を用いて径33mm×高さ40mmの試料を成形した。試験体は側面をパラフィンシールし底面を湿ったスポンジ上に3日間放置し可溶性塩が下面から上面に向かって移動濃縮するようにした。試験体は乾燥物（シラ地）と1050℃焼成物とした後測定に供した。図4は白華のないシラ地と白華の多いシラ地のX線回折の結果である。

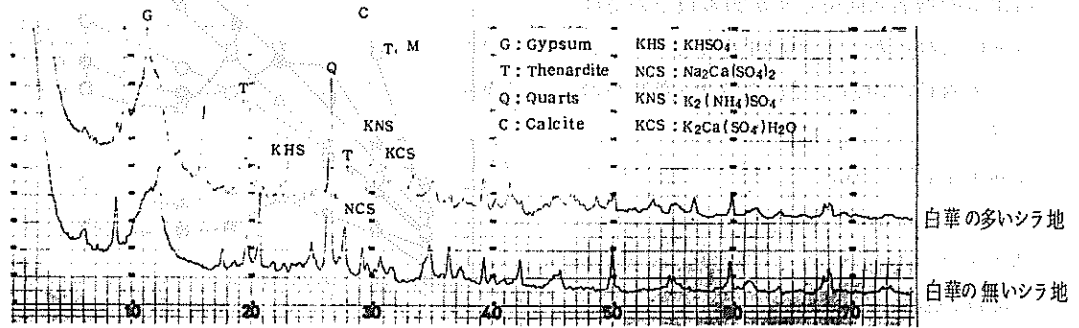


図4 シラ地のX線回折図

X線回折の結果からシラ地の白華中には、Thenardite (Na₂SO₄)をはじめカルサイト (CaCO₃)、Gypsum (CaSO₄·2H₂O)、Magnesite (MgCO₃) などの鉱物が確認できる他、KHSO₄、Na₂Ca(SO₄)₂、K₂(NH₄)SO₄、K₂Ca(SO₄)H₂O 等を示唆する回折線も見られる。一方、1050℃焼成素地の白華部分のX線回折を図5に示したが、主な鉱物は無水石膏 (CaSO₄) と Gypsum (CaSO₄·2H₂O) である。

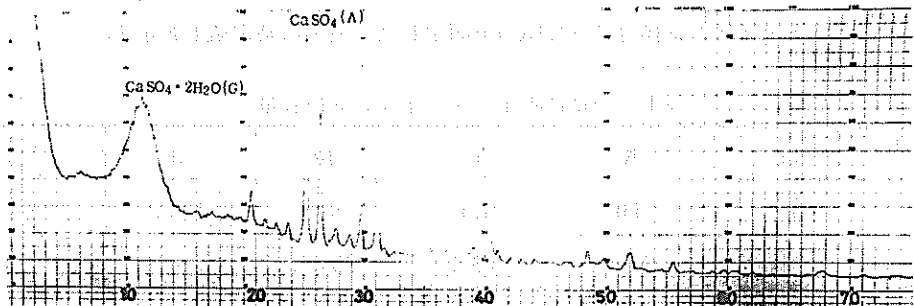
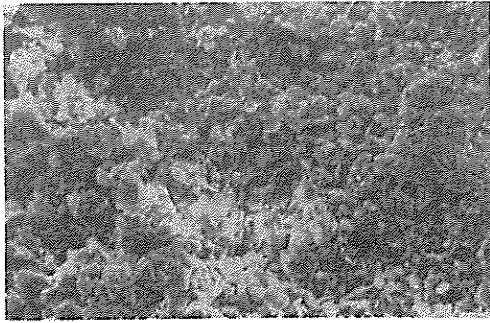


図5 焼成素地 (1050℃) のX線回折図

写真1と写真2には走査型電子顕微鏡による白華の状態を示す。

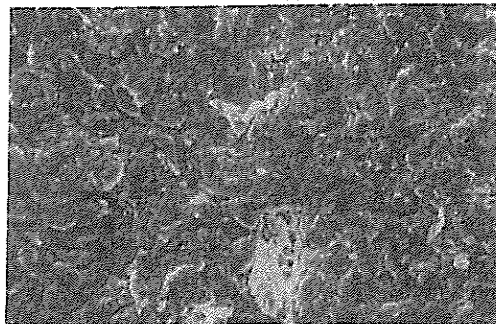


白華のないもの 1,000倍

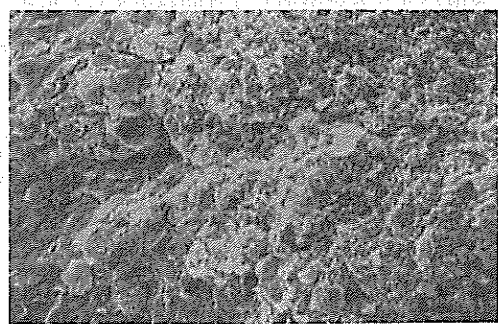


白華のあるもの 1,000倍

写真1 シラ地の電子顕微鏡写真



白華のないもの 1,000倍



白華のあるもの 1,000倍

写真2 焼成物の電子顕微鏡写真

白華の状態は肉眼でも明らかに確認できるが電子顕微鏡で1,000倍に拡大して観察するとシラ地の白華は針状結晶が発達しそれが焼成によって素地内部から噴出したように白い石膏が確認できる。

4. 白華防止

原土中に SO_4^{2-} が 200 ppm 以上含有すると白華現象が現われるとされている。クチャ中には SO_4^{2-} が 1176 ppm とかなり高い値を示すことから著しい白華を誘発する要因となっている。

この白華防止対策の一方として原土に予め炭酸バリウム (BaCO_3) を添加し硫酸バリウム (BaSO_4) として固定化する方法がある。

以下では炭酸バリウムの添加効果と添加後のねかし効果について検討した。

4.1 炭酸バリウムの添加効果

風乾したクチャ 100 g に対し炭酸バリウムを 0% から 0.30% の範囲で添加し水分 30% の練土と

した。ペッファーコーン用金型で成形後パラフィンシールし上面のパラフィンだけ剥ぎとり乾燥した。写真3は試験体を1050℃で焼成した結果である。

その結果、0.20%までの炭酸バリウム添加までは試験体周縁に白華が認められるものの0.25%と0.30%の炭酸バリウム添加によって白華が消失し防止できることを示している。クチャ中の SO_4^{2-} 1176 ppm に対する炭酸バリウムの反応当量（計算値）は244mg/100gクチャすなわち0.244%となり実験値ともよく一致している。

4.2. 炭酸バリウム添加によるねかし効果

硫酸イオン SO_4^{2-} と炭酸バリウムの反応性は緩慢であるため経時変化による坯土のねかし効果について検討した。

風乾クチャ100gに対し計算値の2割増（0.29%）の炭酸バリウムを添加し4.1項と同様な試験体を作製し0日から14日間のねかし効果について観察した。試験体の焼成結果を写真4に示す。

試験体の表面を観察すると、2日間ねかした結果は試験体周縁にうすく白華が見られるが3日間以上ねかしたものは殆んど白華が現われていない。

以上のことから含水率30%の練土を使用する場合は風乾原土クチャに対し0.29%（≒0.30%）の炭酸バリウムを添加し3日間ねかすことによって白華防止が可能である。

瓦土のように含水率の低い素地を調整する場合はねかし時間をより長くするのが効果であろう。

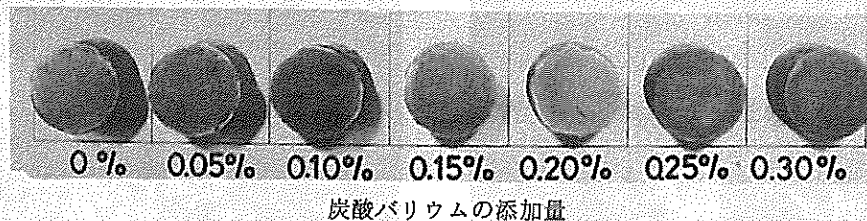


写真3 炭酸バリウムの添加効果

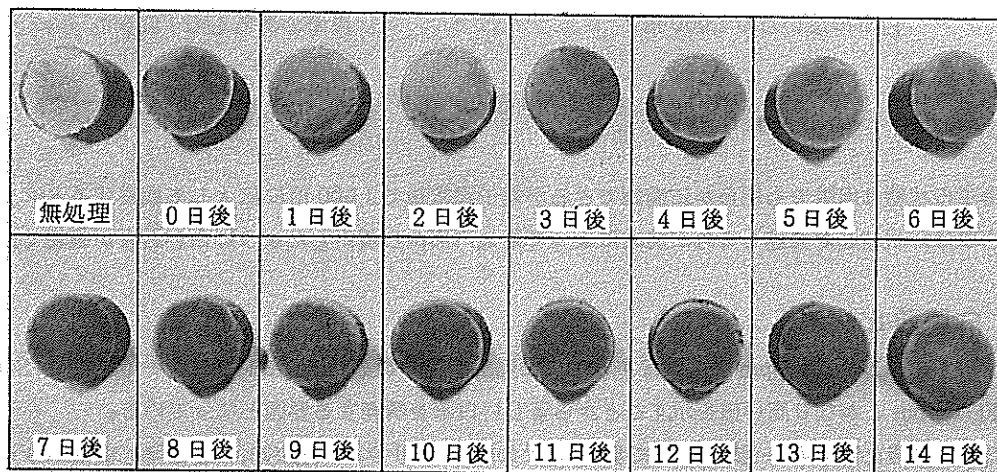


写真4 炭酸バリウム添加によるねかし効果

ま と め

クチャ中の可溶性塩について明らかにし、白華現象の状態と白華防止策について検討した結果次のことがわかった。

1. クチャ中の可溶性イオンは $\text{Na} > \text{SO}_4 > \text{Fe} > \text{K} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Cl}^-$ の順に多く、特に Na^+ 2190 ppm、 SO_4^- 1176 ppm と高く両者間には強い相関関係がある。
2. クチャの交換性イオンは $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{K}$ の順に高く、クチャはCa-粘土やMg-粘土として賦存している。
3. クチャのシラ地に発生する白華はThenardite (Na_2SO_4)、カルサイト (CaCO_3)、Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、Magnesite (MgCO_3)などの鉱物であり、可溶性イオンの相関性ともよく一致している。また焼成物の白華は無水石膏 (CaSO_4)とGypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)であった。
4. 炭酸バリウム添加法による白華防止は練土(含水率30%)において0.30%炭酸バリウム添加と3日の熟成期間が必要である。

瓦土に対しては炭酸バリウムを0.30%添加し、ねかし効果をさらに高める必要があろう。

あ と が き

クチャ中の可溶性イオンを明らかにすることによってそれに起因する白華現象の実態を把握することができた。

この成果は今後クチャを活用していくための製土技術や成形技術の向上にも寄与するものと考えている。瓦工場における白華防止対策並びに陶器工場でのクチャの利用開発に参考となれば幸甚である。

参考文献

- 1) 素木洋一著：わかりやすい工業用陶磁器、技報堂
- 2) 田中稔著：粘土瓦ハンドブック、技報堂
- 3) 木崎甲子郎、目崎茂和編著：琉球の風水土、筑地書館
- 4) 照屋善義・照屋輝一：赤瓦製造業の現状、工業試験場研究報告、1976
- 5) 市原優子：海成堆積層に見られる粘土鉱物風化の一例、粘土科学の進歩(3)
- 6) 照屋善義、宜野座俊夫、与座範弘、花城可英、宮城勝臣、宮城勝一郎：泥岩(クチャ)の珪器素地への開発研究、工業試験場研究報告、1985
- 7) 素木洋一：セラミック外論(I)、窯業協会、1969

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。