

## 大谷石由来天然ゼオライト粉末の表面吸着特性と焼結特性

小山工業高等専門学校 物質工学科・セラミックス化学研究室 5年

宮堀 明香 (みやぼり あすか)

**【概要】** 大谷石の主成分であるゼオライト，斜プチロル沸石，の物性に着目し，それらを生かした大谷石の利用方法を検討した．大谷石粉末はボールミルや分級によって得た．表面への色素の吸着を調べることで，色材利用としての新たな可能性を見出した．さらに廃棄粉の再利用として，粘土の焼結助剤や釉の材料として検討した．

**【栃木を元気にするには】** 栃木県産の大谷石を建材以外に有効利用することで様々な地域貢献が期待できる．粉碎や分級で大谷石廃材から質高い粉末を得ることができる．色材利用では，天然色素と組み合わせることで環境への配慮という付加価値が生まれ，益子焼への添加や釉としての利用では，県内原料のみ使用という付加価値が生まれ，ビジネス展開も期待できる．

### 1. はじめに

大谷石の主成分はゼオライトである斜プチロル沸石とシリカである．合成ゼオライトは陽イオン交換，吸着，触媒用途に応用されているが，天然ゼオライトは組成のばらつきなどにより安定した性質のものが得られないため，その用途は限定的である．本研究では天然ゼオライトの表面吸着特性や焼結特性を調べ，それら特性を生かした大谷石廃材の再利用方法を検討する．

### 2. 実験方法

大谷石建材等の廃材を粉碎した大谷石小石(2~3 cm 程度)を回転ボールミルで粉碎し，表面吸着実験に用いた．セラミックポットに小石と水を適量入れ，160 rpm で1時間回転させ，小石表面の汚れを除去した．その後大谷石を数回洗浄し，100℃の恒温槽で乾燥した．セラミックポットに直径20 mmのセラミックボール20個とほぼ同量の洗浄した大谷石を入れ，水150 mLを加えて，10時間，160 rpmで粉碎し，ポットの中身を1 mmメッシュのふるいに通し，通過した粉末が分散した水をさらに120メッシュのふるいに通し，100℃で蒸発乾固後の残留物を乳鉢で粉末化したものをサンプルとした．表面吸着は赤キャベツ色素を用いて調べた．大谷石粉末を色素を溶解した水に入れ，マグネチックスターラーで4時間攪拌した後，吸引ろ過を行い，得られた粉末を空气中，100℃で乾燥した．

大谷石廃材を粉碎した小石はさらに粉碎され，4 mm以上のものはペット用の吸着剤などに再利用される．その際排出する微粉末，粉塵からなる廃粉末を焼結実験に用いた．この粉末を数回水洗し，上澄みと浮遊物を捨てた．1 mmメッシュ，120メッシュ(132 μm)，400メッシュ(4 μm)の順でふるいにかけて，120~400メッシュの粉末と400メッシュ以下の粉末(それぞれ大谷石(A)，(B)と表記)を用いた．廃粉末から大谷石(A)は約60 mass%，大谷石(B)は約15 mass%得ることができた．各粉末をペレット状に加圧成型後，空气中，1200℃で4時間焼結した．次に，粘土と大谷石粉末を混合し，その焼結特性を調べた．粘土には益子赤土を用い，100℃で1昼夜乾燥させたときの質量に対して大谷石を質量比で添加した．焼結体は，密度測定，粉末X線回折(XRD)，走査型顕微鏡(SEM)，エネルギー分散型X線分光法(EDS)で調べた．さらに，大谷石(B)の釉としての利用を検討した．800℃で素焼きした益子赤土板に，水とCMCを加えた大谷石(B)及び，ドロマイトを10 mass%添加した大谷石(B)を塗布し，室温で乾燥後，1200℃または1250℃，空气中，4時間焼成した．

### 3. 結果および考察

**原料** ボールミルで粉砕した大谷石粉との SEM 写真を図 1 に示す。ボールミルでは約 10  $\mu\text{m}$  以下まで粉砕され、より細かい粒子が多くみられる。ボールミル粉砕粉、大谷石(A)と(B)の XRD では斜ブチロル沸石やシリカのピーク以外、大谷石のミソに相当する酸化物は検出されなかった。粉砕や分級の過程でミソはほとんど除去されたことがわかる。XRD のピーク強度比より、斜ブチロル沸石とシリカの質量比は、ボールミル粉で約 7:3、大谷石(A)で約 8:2、大谷石(B)で約 9:1 と変化していた。

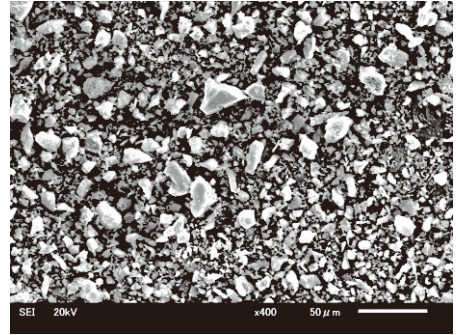


図 1 ボールミルで粉砕した大谷石粉末

**表面吸着特性** 赤キャベツ色素溶液をクエン酸で酸性にしたものと水酸化ナトリウムでアルカリ性にしたものを用いて、ボールミル大谷石粉の着色を試みた結果、酸性の場合のみ着色した。酸性色素は陽イオン性なので、ゼオライト骨格の Al 位置の表面に吸着し、骨格内の陽イオン金属と交換したものである。赤キャベツ色素であるアントシアニンを布に吸着させると、温度や光で容易に退色してしまう。大谷石に吸着させた場合非常に安定で、吸着後 100  $^{\circ}\text{C}$  で乾燥させたにもかかわらず退色しないので、色材への利用が期待できる。しかし、陽イオン性天然色素は種類が少なく、色の種類が限られる。そこで、草木染の媒染手法を模して大谷石への五倍子タンニンの吸着を試みた。五倍子タンニンのみでは大谷石に着色しなかったが、媒染剤として塩化第一鉄を加えた場合、黒色になった。これはタンニンが表面の Al 位置に吸着した鉄イオンと錯体を作ったものと推測される。

**焼結特性** 1200  $^{\circ}\text{C}$  で焼成した大谷石(A)と(B)のペレットは、融解により変形した。大谷石(A)は黄土色で、変形は小さかった。シリカ分の少ない大谷石(B)では赤褐色で、発泡による大きな変形が見られた。この結果から、大谷石を粘土に対する焼結助剤に利用することを考えた。市販の益子赤土に大谷石を混合し、1200  $^{\circ}\text{C}$  で焼結したときのペレットの密度と開気孔率を図 2 に示す。益子赤土に大谷石(A)を質量比 5:5 で添加すると開気孔率はゼロになった。開気孔率は水を機構に充填することで測定しているの、ゼロということは水が染み込まない緻密な焼結体であることを示している。大谷石(B)の場合、8:2 で開気孔率がゼロ近くになっていることから、より少量の添加で緻密なものを作ることが可能である。次に、大谷石(B)を釉に利用することを検討した。大谷石(B)の場合、1200  $^{\circ}\text{C}$  と 1250  $^{\circ}\text{C}$  でそれぞれ濃赤色と黒褐色になったが、十分に溶けずに隙間が生じた。そこで、栃木県産のドロマイトを 10 mass% 添加したところ、両温度で完全に溶けて表面全体を透明黄土色で覆うことができた。

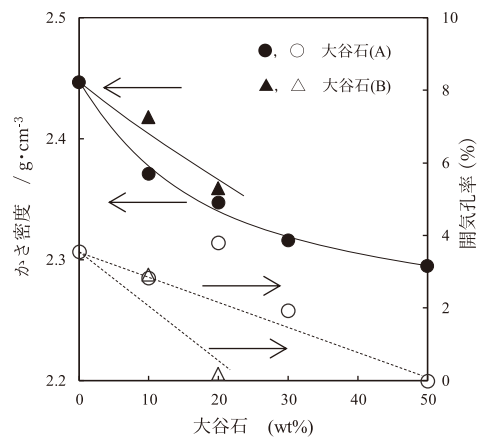


図 2 粘土-大谷石焼結体(1200 $^{\circ}\text{C}$ )のかさ密度と開気孔率

### 4. まとめ

大谷石廃材から得た粉末の吸着特性と焼結特性を調べ、再利用を検討した。大谷石を粉末化し、それに含まれるゼオライトの表面吸着を利用して、顔料としての利用の可能性を示した。さらに、粉末の融点や焼成したときの色の変化を利用し、粘土の焼結助剤や釉の原料としての可能性を示した。

**謝辞** 大谷石の廃材を提供していただきました(有)鈴木石材工業様に感謝いたします。