

粘土鉱物の産業応用

Q. 質問内容

使用済みの活性白土（廃白土）の造粒をしたいと考えています。廃白土のように油脂を吸着したモンモリロナイトを造粒するにはどのような点に考慮してプロセスを考えればよろしいでしょうか。粘土ハンドブックの応用編 p 517 によりますと a-3 解膠 粘土粒子は凝集しやすいため成形体の空隙率を小さくするためには、解膠剤を加えて粘土を十分に分散させることが必要になる、と書かれていますが解膠剤は必要になりそうでしょうか。

A. 回答

造粒の目的として、溶解性の向上、流動性の改善、飛散性の低減、偏析の防止による均一性の向上、打錠性の改善、粉体のハンドリング性の向上等々挙げられますが、造粒プロセスを検討する際に大切なことは、その目的のために、次の工程に供する仕様を決めることです。例えば、大きさ、形、強度をどうしたいか、造粒助剤として何が使用できるか、です。概ねそれが決まれば、造粒方法の選択肢は狭くなる、あるいは特定されます。

次に考慮すべきは造粒装置への供給方法と原料の性状です。供給可能とするために粉碎、乾燥、スラリー化が必要になるかもしれません。ご質問には、「油脂を吸着したモンモリロナイト」とありますので、塊状物（ダマ）のような状態を想定しますが、例えば乾式で粉碎する方法やスラリー化して流動性を持たせることを検討する必要があります。造粒体組成やモルフォロジーを均一にさせたい場合には、解膠剤などを加えて十分に分散させることが必要となります。また、造粒体強度を上げたい場合にはあらかじめ原料にバインダーを添加する必要もでてきます。

いずれにしても、造粒の目的と造粒体の仕様に応じて、方法を選択する、原料調製を行う、ことを検討されるのが良いのではないかと思います。
寒河江竹弘（日本ポリプロ（株））

Q. 質問内容

一般的に販売されている「油粘土」と「紙粘土」ですが、こういったものに溶けるのでしょうか。例えば、ガソリン、軽油、エタノールには溶けるのでしょうか。

A. 回答

原料を見てもみますと、「油粘土」は鉱油と粘土鉱物のカオリン、最近では炭酸カルシウムを混ぜて、粘度と色を調整したものが一般的です。鉱物はガソリン・軽油・エタノールには基本的には溶けませんが、鉱油は有機溶媒との親和性（相性）によっては溶ける（混じり合う）と思いますが、鉱油の詳細が不明なためははっきりとした答えはありません。「紙粘土」は一般にパルプと水・糊を混ぜたものなので、粘土鉱物は入っておりません。一般には水で溶けると思います。しかしながら、どちらの粘土もメーカーにより原料・作製方法・性能が異なりますので、メーカーにお問い合わせください。

Q. 質問内容

乾燥して固まる、紙粘土や、石粉粘土のようなものが、未来に生産や販売されなくなるようなことはありえますか？

A. 回答

紙粘土や、石粉粘土等の将来の生産性等について回答しかねます。

Q. 質問内容

私の住んでいる地区では昔から「老化した水田の土を若返らせる効果がある」として、水田への客土に古琵琶湖層群の粘土（特に青灰色の土）を用います。この粘土はどのような働きをしているのでしょうか。

A. 回答

老朽水田は水田の還元下の溶脱が進み鉄分が不足したり、硫化水素が発生する水田といわれます。この対策の第1は含鉄資材を供給し、硫化水素発生を防ぐことです。古琵琶湖層の青灰色の粘土には鉄分が3~5%含まれると報告されています。このため、古琵琶湖層の粘土を含鉄資材の代用品として用いるものと考えられます。

川地 武 (滋賀県立大)

Q. 質問内容

はじめまして。現在業務で、粘土・シルト分の多い土に、高分子凝集剤を添加することによって、植物の生育に適した団粒土壌に改良する工法を研究しているのですが、土壌工学的な知識はあまりないため、いくつか質問させてください。まず、粘土粒子が凝集するにはどんな条件が必要なのか？また粘土鉱物の種類によって、凝集しやすいもの、あるいはしにくいものがあるのか？もし、凝集しやすい粘土鉱物があるのなら、どの鉱物が凝集しやすいのか？などをお聞きしたいのですが、もしわかりましたら答えを頂きたいと思っております。よろしくお願いいたします。

A. 回答

粘土粒子が凝集する条件は、粒子表面の電荷量が少なくなるか、拡散二重層の重なりによって発生する浸透圧による粒子間反発力が小さくなることです。ご質問の内容から前者の条件が重要かと思われるので、これについてももう少し詳細に説明します。粘土粒子は負に帯電することが多いようですが、この負の表面電荷密度（粒子の単位表面積当りの電荷量で定義されています）が小さくなれば凝集します。そして、表面電荷密度を小さくさせるには、pHを変えて表面電荷の発生を少なくしたり、高分子凝集剤を添加して粒子表面に高分子を特異的に吸着させ、表面電荷を中和させたりします。また、粘土鉱物の種類によって電荷の発生のメカニズムが異なりますので、当然凝集しやすいものとしにくいものがあります。凝集しやすい鉱物の代表として、カオリナイトが挙げられます。カオリナイトを使った凝集実験のデータは数多くありますので、容易に情報を入手することができます。以上簡単にコメントしましたが、詳しく知るにはコロイド関係の本などを見ていただければと思います。また、土を対象としたコロイド関係の書籍としては、最近「土のコロイド現象、足立泰久・岩田進午編著、学会出版センター」が出ており、かなり参考になるかと思えます。

中石克也 (茨城大学)

Q. 質問内容

はじめまして。立川市在住の相原です。息子の通う小学校で、総合学習の一環で小さな池(ビオトープ)を創ろうとしていますが、池の防水がうまくいかないようです。息子は、生物の住環境を調べる係で、作業は終わって、ヤゴなども捕まえてきて教室で飼育しているようですが、池が完成しないことには先には進めません。そこで質問ですが、(1) 赤土(関東ローム)を使って池の防水をすることは可能でしょうか？(2) 赤土だけで難しい場合、何かを混ぜれば可能でしょうか？(3) 池の防水に利用できるような粘土には、どのようなものがありますか？以上、よろしくお願いいたします。

A. 回答

(1) 赤土自体が保水性がありますので、赤土を用いた池の防水は可能であります。ただしビオトープの規模が小さい場合は、貯めた水が速く蒸発する事が考えられます。また人力で締固める場合は、何層かに分けて十分に締固めを行わないと土の間隙が大きくなり、赤土のみの場合、水が貯まりにくくなることも考えられます。

(2) 赤土の材質が均質で無い場合、ベントナイトを混ぜることをお勧めします。弊社では約10%を目安に混合したものを使用しております。

(3) 弊社では、現地発生土とベントナイトを混合したものについて、使用しております。またその代用品として、シートにベントナイトが付着したものも使用しております。

水野克己 ((株)ホージュン)

Q. 質問内容

はじめまして、お世話になります。アルミニウム圧延の際に使うクーラント(圧延油)の浄化にベントナイト(粒状)を使用しております。更なる清浄度の向上を検討しており、そこで、ゼオライト、アパタルジャイト等々の濾過、浄化に使える鉱物粘土について、その特性や、仕様用途、適正などを知りたいのですが、又何か参考になる書籍の紹介をお願いしたいのですが、すいませんが、よろしくお願いいたします。

A. 回答

「鉱産物の知識と取引」－工業用鉱物編－、吉田國夫著、(財)通商産業調査会

¥8,800(改訂新版第10版 平成4年3月7日)

をお奨めします。

古賀 慎 (株式会社ホージュン)

Q. 質問内容

お世話になります。松阪と申します。ダイオキシン、重金属、ハロゲン化物等で汚染された土壌を1,000~1,100°Cに加熱し前記のような物質の蒸発や不溶化を図るプラントを作っているものです。このようなプラントで製造される土壌の製品の出来、不出来を見る指標に製品の色が赤褐色になれば良好とされています。この赤褐色になる処理には1,100°C近くまで温度上昇させないとならないようです。また、赤褐色になった土壌は重金属等の溶出が少ないことが経験的にわかっています。そこで、この現象の機序を知りたいのですが、1,000°C付近で土壌中のFe⁺⁺がFe⁺⁺⁺になるため赤褐色になるのはいか、またこの温度付近で土壌構成物質の構造が変わり不溶化するのではないかと想像していますがわかりません。このようなことを調べる書籍またはご見解をご教示ください。

A. 回答

土壌の色を支配しているのは腐植物質と鉄イオンでしょうが、空气中で高温に加熱すれば腐植物質は燃えてしまいますので、遊離している酸化鉄が重要になります。見かけの色は鉄イオンの2価から3価への変化だけでなく、3価酸化鉄の化学形態、例えば水和酸化物であるかヘマタイト(α -Fe₂O₃)であるかにも、また結晶の粒径にもよるようです。鮮やかな赤い色はヘマタイトによると考えられますが、それだけのためには1000°C以上に加熱する必要はないと考えられます。特徴的な色と重金属の不溶化がヘマタイトの生成と高温における粒子の焼結などによる表面積の減少に関係していれば、文献(1)が参考になると思います。高温による粘土鉱物の構造変化が必要な条件であるとすると、不溶化の機構はわかりませんが構造変化については文献(2)が参考になると思います。鉱物組成やイオン交換特性の変化を調べることも参考になると思います。

(1) R. M. Cornell and U. Schwertmann (1996) The Iron Oxides. VCH, Weinham, pp573.

(2) G. W. Brindley and J. Lemaître (1987) Thermal, oxidation and reduction reaction of clay minerals. In A. C. D. Newman ed., Chemistry of Clays and Clay Minerals. Longman, Essex, pp319-370.

相馬光之 (静岡県立大学)

Q. 質問内容

初めまして、向谷と申します。現在、真砂土へ腐葉土やパーライトなどの土壌改良材を添加して植物を生育させています。当然灌水を行うのですが、次第に土壌が硬くなっていきます。そこで質問なのですが、(1) 土壌が固化する機構、(2) 土壌の固化を防ぐ方法、を教えてくださいませんか。

A. 回答

お使いの土はマサ土とのことですので、砂質であり腐植含量の多くないものと推察致します。1番目のご質問については、土壌が固化する機構にはいろいろありますが、ご質問の状況を考えますと(1) 灌水にたたかれて砂、シルトやあまり含量が多くないと思われる粘土粒子が一旦バラバラになったあと、水が土に浸透するときに隙間少なく詰まってしまった、(2) 人間や農業機械による踏圧を受けて固くなった、などではないかと思えます。2番目の土の固化を防ぐ方法として、上のような場合には、良く腐熟させた堆厩肥などの有機質資材を多めに作土に混合することによって土の団粒(土の粒子が隙間の多い状態に集合したもので、有機物はこの集合体ができるための接着剤の役割をする)の形成を促す、灌水は土にあまり衝撃を与えないようにする、踏圧をかけないようにする、などが一般的には有効です。

南條正巳 (東北大学)

Q. 質問内容

アルカリシリカ反応によるコンクリート膨張を抑制するために、モンモリロナイト含有骨材をコンクリート材料に使用した研究を行っています。モンモリロナイトが高い陽イオン交換能を有した粘土鉱物であることから、コンクリート中のカリウムイオンやカルシウムイオンを吸着することを想定しました。結果、反応性骨材を使用し、高アルカリなコンクリートでも膨張を抑制することが可能であるとわかりました。しかし、研究では化学的な試験を行っていないため、陽イオン吸着による結果とは断定できません。粘土鉱物の陽イオン交換容量は溶液のpHにも依存しますが、コンクリートのような高アルカリな環境ではどの程度なのでしょう。また、モンモリロナイトによるナトリウム捕捉量を計算で求めることは可能でしょうか。参考になる文献があればご紹介ください。

A. 回答

モンモリロナイトの陽イオン交換容量は、pHに依存しない永久負電荷とpHに依存する変異負電荷の総量であり、通常、モンモリロナイトなどの膨張性粘土鉱物の場合は、ほぼ永久負電荷(層電荷)に相当することが分かっています。しかし、質問にあるような高アルカリ環境では、変異負電荷の量が増加するのでそれにとまって陽イオン交換容量が大きくなることが予想されます。しかし、これらの

議論が成り立つためには、イオン交換のホストであるモンモリロナイトが高アルカリ環境でも安定に存在することを仮定しなければなりません。残念ながら、 $pH=13.5$ 以上ではモンモリロナイトは安定に存在せず、溶解して別の物質に変化してしまいます。セメント内部で長期的に予想されている $pH=12.5$ 程度でのモンモリロナイトの安定性の研究は現在進行中で、アルカリシリカ反応によるコンクリート膨張を議論する期間内での安定性については明確にお答えできません。したがって、高アルカリ条件下での陽イオン交換容量を求めるには、実際に所定の pH で実測し交換反応後の固相に変化がないことを確認するという作業が適当でしょう（上述した電荷の詳細をお知りになりたい場合は、粘土基礎講座を参照ください）。

モンモリロナイトによるNa捕捉量を計算する方法は、理論的には永久負電荷（層電荷）と変異電荷を求めることとなります。永久負電荷は、化学分析値から導出した化学構造式から求めるか、アルキルアンモニウム吸着法で求めることができます。これに対し、変異電荷を求めようとする場合は、表面錯体モデルからの計算で求めようという試みがなされています。しかし、この計算には扱ったモンモリロナイトの表面電荷密度を求める必要があるなどの困難が山積し、現状ではモンモリロナイトの実測値を良く説明できていません。

モンモリロナイトを含んだ岩石を骨材として利用すると膨張を抑制できることが判明したようですが、そのような骨材を使用したコンクリートに擬凝結現象やひび割れなどが生じる例も知られており、元の建設省の土木研究所を中心に精力的に調べられました。これらの現象は、コンクリート打設時の施工性を低下させるとともに、耐久性や強度を低下させるなど、コンクリート構造物にとって大きな問題になっているそうです。それらの研究によると、モンモリロナイトの含有量やタイプによってもモルタル・コンクリートに生じる現象は異なっていたようです。モンモリロナイト含有骨材といっても含有量やタイプは様々でしょうから、メカニズムを明らかにするにはより詳細に調べる必要があるようです。とてもおもしろい研究だと思いますので、メカニズムが明らかになりましたら、是非当学会の会誌「粘土科学」や「Clay Science」に投稿してください。

佐藤 努（金沢大学）

Q. 質問内容

はじめまして。東京の下町で陶芸をやっている佐々木と申します。ちょっと教えていただきたいことがあるのですが、パサパサな粘土を扱いやすくするのにボールクレーを少し混ぜれば良いと聞いたのですが、そのボールクレーはどこで手に入るのでしょうか？陶芸関係にあたってみたのですが、みな？々なのです。ちょっと的はずれな質問ですが、もしご存知でしたら教えて下さい。よろしく願いいたします。

A. 回答

ボール・クレーですが、このような商品名で取り扱っている陶芸店は現在なさそうです。もともとボールクレーはイギリスの高可塑性粘土のことを言うそうです。焼成色は黄色から淡黄色で、SK5~10の広範囲の温度で焼成するそうです。可塑性が強いものは腐植が~5%程度含んでいます。国産の粘土では、可塑性の強い木節粘土がその相当するものらしいです。ですから、ばさばさした粘土に微粒子の可塑性の強いカオリン系木節粘土を混合すると扱いやすくなるかもしれません。陶芸店でそのような粘土を扱っていると思います。

山口一裕（岡山理科大学）

Q. 質問内容

耐火粘土とは、どうゆうものを言うのでしょうか？
おもに何に使われて、どんな成分で出来てるものを言うのでしょうか？お手数ですが、回答よろしく願いいたします。

A. 回答

耐火粘土とはJIS規格で定められている耐火度26番(1,580℃)或は27番(1,610℃)以上の耐火特性を示す粘土のことを指します。これらの粘土は、カオリナイト、ディッカイト、ハロイサイト、パイロフィライトなどの高温耐熱性をもつアルミニウム質粘土鉱物を主体とした粘土に限定されます。耐火粘土としてよく知られている粘土には、木節粘土と蛙目粘土があり、これらの粘土は優れた可塑性を示すことから、耐火レンガ以外にも白色磁器、磚子、衛生陶器、陶磁器などの原料として利用されています。なお、木節粘土と蛙目粘土の産地には、愛知県瀬戸市、豊田市、岐阜県多治見市、土岐市、中津川市、山岡町、三重県上野市、島ヶ原村などがあります。

加藤正昭（株）丸長

Q. 質問内容

最近、食器で電子レンジにかけられる陶器が有りますが、普通の粘土とどう違うのでしょうか。原料などを教えていただけませんか。

A. 回答

一般にはコーディライト質の磁器が用いられています。コーディライトは $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ 組成の低膨張の結晶で、これを多く含有する磁器は耐熱衝撃性に優れた特性を示します。原料はタルク、カオリン、アルミナ、マグネシアなどです。焼成温度範囲が狭いのでカオリナイト粘土や長石を加えて焼かれます。熱膨張係数は $0.7\text{-}1.5 \times 10^{-6}/K$ 程度です。このほかの低膨張セラミックスに Li を含むものもあり、こちらはスポジューメンの低膨張性を利用したセラミックスです。このときは原料にペタライトなどの Li 化合物を用います。上のどちらにも結晶化ガラスでできたものがあり、市販されています。
浦部和順（龍谷大学）

Q. 質問内容

「粘土科学」のバックナンバーを読みたいのですが、首都圏の図書館などで置いている所はないのでしょうか。できれば気軽に手にとって読める所がよいのですが、教えてください。

A. 回答

国会図書館や早稲田大学理工学部図書館にはそろっていると思います。それ以外の所は名簿の「図書館など」にあるところで閲覧できると思います。個人的には、早稲田大学理工学部環境資源工学科の山崎淳司研究室には多分 1 号から全部あると思います。

坂本尚史（岡山理科大学）

名簿の「図書館など」は「粘土科学」が配布されている図書館等のことです。首都圏近郊の図書館等をご紹介します。

- ・科学技術振興事業団（東京都千代田区四番町 5-3）
- ・（財）化学情報協会（東京都文京区本郷込 6-25-4）
- ・神奈川県立川崎図書館（川崎市川崎区富士見 2-1-4）
- ・国立国会図書館（東京都千代田区永田町 1-10-1）
- ・（財）地盤工学会（東京都千代田区神田淡路町 2-23）
- ・東京大学海洋研究所図書館（東京都中野区南台 1-15-1）
- ・東京大学農学部図書館（東京都文京区弥生 1-1-1）
- ・東京農業大学図書館（東京都世田谷区桜丘 1-1-1）
- ・（社）日本化学会（東京都千代田区神田駿河台 1-5）
- ・日本学術会議（東京都港区六本木 7-22-34）
- ・文部省大学学術局（東京都千代田区霞ヶ関 3）
- ・早稲田大学理工学図書館（東京都新宿区大久保 3-4-1）

Q. 質問内容

現在、セピオライトの研究をしています。それに関して文献を探していましたところ、粘土科学という雑誌でセピオライトを特集した号が出ているのを知りました。そこで、それを手に入れたと思った次第です。私が欲しいのは、粘土科学 第 32 巻 第 3 号 1992 年です。私は日本粘土学会の会員ではありません。その本を手に入れるには日本粘土学会の会員にならなければならないのでしょうか？また、費用等についても教えていただきたいのでよろしくお願いします。

A. 回答

1992 年は、在庫がありません。どうしても必要なら、コピーしてお送りします。その際はコピー代がかかりますので、必要頁を事務局にご依頼ください。あるいは、セピオライトのことでしたら個人的にお答えすることもできますので、私宛にご連絡いただいても結構です
坂本尚史（岡山理科大学）

Q. 質問内容

粘土鉱物を触媒として用いる研究を行っております。粘土学会のホームページを見まして、雑誌「粘土科学」をしばらく購入したいと考えておりますが、これは粘土学会員であれば無料で配布されるもの（化学会の「化学と工業」のように）なののでしょうか。もしそうであれば入会したいと考えています。お忙しいとは思いますが連絡頂ければ幸いです。

A. 回答

日本粘土学会に入会されますと、和文誌「粘土科学」と英文誌「Clay Science」が自動的に送付され

ます。特別な手続きや料金は必要ありません。入会方法は粘土学会のホームページに掲載されています通り、入会申込み書をコピーして、必要事項をご記入の上、事務局までご送付下さい。後日年会費（正会員 7,000 円(平成 28 年現在)）の請求書が送られてくると思います。日本粘土学会への入会を心より歓迎申し上げます。

河野元治（鹿児島大学）