

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第45号

昭和63年3月

特別研究報告書

松前産滑石の開発利用技術に関する研究

工業技術院

北海道工業開発試験所

特別研究報告書

松前産滑石の開発利用技術に関する研究

研究期間

昭和58年度 ~ 昭和60年度

研究担当者

後藤藤太郎・関口逸馬・山口義明・下川勝義
植田芳信・藤垣省吾・佐山惣吾

序

北海道松前地区の滑石は、古くから豊かな鉱量と高品位なことで知られ、我が国の生産量の約20%を占めた時もあった。しかし、年とともに鉱量が枯渇し、品位も低下しつつある。このような事態に対処するため、北海道工業開発試験所および北海道開発局は、新しい鉱床の開発を目標に当該鉱床の総合調査を行った。本研究報告は、特別研究“松前産滑石の開発利用技術に関する研究”（昭和58年4月～昭和61年3月）として当所が担当した調査研究結果を取りまとめたものである。その内容は鉱床の性状、低品位滑石鉱の選別並びに選鉱設計からセラミックスへの利用にまで及んでおり、松前地区滑石の開発利用に関する将来の指針を与えるものと自負している。また、詳細な測定データは当該滑石に係る基礎資料として貴重であると考えている。

本研究において特に注目すべきは、北海道産の鉱物資源からステアタイト磁器、炭化ケイ素、窒化ケイ素のような新素材製造の可能性が示されたことである。また、これを契機に当所にニューセラミックスへの関心がたかまり、現在、材料開発部で行われているいくつかの研究の源流をなしていることも忘れることはできない。

本研究は、北海道開発局との密接な協力の下で行われた。このような総合研究は多くの分野の協力が必要不可欠である。この場を借りて、北海道開発局、地下資源調査所、北海道鉱業(株)、(有)三幸鉱業を始め、関係各位に感謝の意を表したい。

昭和63年3月

北海道工業開発試験所長
後藤 藤太郎

松前産滑石の開発利用技術に関する研究

目 次

序

第1章 松前産滑石鉱床の性状	1
はじめに	1
1.1 位置と経緯	1
1.2 地質および鉱床	1
1.3 鉱床調査	2
1.4 採取試料の性状	2
1.4.1 外観および形状	3
1.4.2 化学組成	3
1.4.3 鉱物組成	6
1.4.4 熱的性状	8
1.4.5 比重・白色度測定	9
1.5 まとめ	10
参考文献	11
第2章 低品位滑石鉱の選別(I)	12
はじめに	12
2.1 乾式粉碎試験	12
2.1.1 粗細粉碎と粒度別鉱物組成	12
2.1.2 乾式微粉碎と粒度別鉱物組成	15
2.1.2.1 ハンマー型微粉碎試験	15
2.1.2.2 高圧噴流型微粉碎試験	15
2.1.3 乾式微粉碎の評価	17
2.2 湿式粉碎試験	18
2.2.1 ボールミルによる微粉碎	18
2.2.1.1 鉄ボールを媒体とするボールミル試験	18
2.2.1.2 アルミナボールを媒体とするボールミル試験	19
2.2.2 アトリッション(摩鉱)試験	20
2.3 サイクロン分級試験	22
2.3.1 実験装置と方法	22
2.3.2 実験結果	23
2.3.3 流量に対する評価	23
2.3.4 濃縮性能に対する評価	26
2.3.4.1 濃縮比と希釈比	26
2.3.4.2 遠心係数とパルプ滞留時間	26
2.3.4.3 アンダーフロー中の固形物分布率と水分分布率	27

2.3.5	分級性能に対する評価	27
2.3.6	鉱物の分離性からの評価	29
2.3.7	白色度からの評価	32
2.3.8	サイクロン試験結果のまとめ	32
2.4	浮遊選鉱試験	32
	参考文献	35
第3章	低品位滑石鉱の選別(II)	36
3.1	高磁力選別試験	36
3.1.1	試料・装置および実験方法	36
3.1.2	流入速度の影響	37
3.1.3	磁場の強さの影響	39
3.1.4	マトリックスの影響	40
3.1.5	赤サメ鉱の処理	43
3.1.6	高磁力選別のまとめと総合試験	45
3.2	廃水処理試験	46
3.2.1	滑石廃水のジャーテスト	46
3.2.1.1	試料および実験方法	46
3.2.1.2	実験結果	47
3.2.2	モデル廃水のジャーテスト	46
3.2.2.1	モデル水および実験方法	46
3.2.2.2	実験結果	48
3.2.3	凝集沈降分離処理の総合試験	49
3.2.3.1	試料水および実験方法	49
3.2.3.2	実験結果	49
3.2.4	廃水処理系統と処理費	49
3.2.5	まとめ	51
	参考文献	51
第4章	松前産低品位滑石鉱の選鉱設計	52
	はじめに	52
4.1	選鉱系統作成のための基本概念	52
4.2	選鉱設計のための品質目標値と流量バランス	53
4.3	松前産低品位滑石鉱選鉱設計	54
4.3.1	計画の要件と系統および設備仕様	54
4.3.2	設備費	54
4.3.3	生産費	59
4.3.4	総合評価	59
4.4	まとめ	62
第5章	ステアタイト磁器の製造と評価	63
	はじめに	63
5.1	原料および測定試料の作成	63

5.1.1	試料の調整と成形	64
5.1.2	成形体の焼成	64
5.2	電気特性値の測定方法および計算式	64
5.2.1	給水率の測定	65
5.2.2	絶縁耐力の測定	65
5.2.3	誘電体損失角および誘電率の測定	65
5.2.4	体積抵抗率と T_e 値の測定	65
5.3	結果と考察	66
	参考文献	69
第6章	炭化ケイ素・窒化ケイ素の合成	70
	はじめに	70
6.1	試料および実験方法	70
6.2	炭化ケイ素の合成	72
6.2.1	反応生成物におよぼす配合割合の影響	72
6.2.2	反応温度の影響	72
6.2.3	反応時間の影響	73
6.2.4	ガス流速の影響	73
6.2.5	各種ポートの反応生成物に与える影響	74
6.3	窒化ケイ素の合成	75
6.4	Fe-Si 化合物の合成と分析	75
6.5	走査型電子顕微鏡による生成物の観察	76
6.6	まとめ	78
	参考文献	79
結 言		80
英文要旨		81

第1章 松前産滑石鉱床の特性

植田芳信・下川勝義・関口逸馬
藤垣省吾・山口義明

はじめに

北海道松前地区から産する滑石は古くから知られており、その生産高も相当なものであった³⁾。それは良質鉱を主体にして採掘されたものであり、なおかつ未選のまま利用されていた。このことから近年同地区滑石鉱床は全体として枯渇状態にあると言われており、新しい鉱床の開発と、それと並行してこれまで利用されないで放置されて来た低品位滑石鉱の利用を図ることが望まれている。

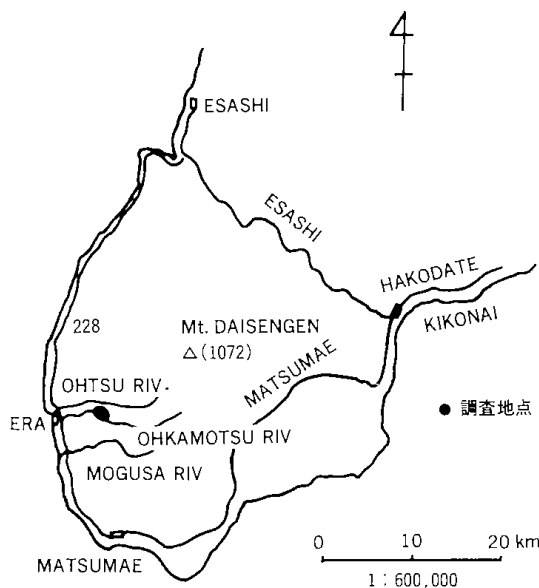
そこで北海道開発庁はそれを特定鉱床開発促進地区と定め、地質・鉱床賦存状態の調査を昭和57年度から昭和59年度の間、関係機関との協力を得て重点的に行った。そして当所はこれより一年遅れて昭和58年度から昭和60年度の間、特別研究として当該鉱石の利用の試験研究を分担し進めた。

それらのうち本章は松前産滑石鉱床全体の概要と北海道開発庁が行った鉱床調査結果の概要ならびに利用を図る上での基礎資料となる採取鉱石の性状試験結果についてとりまとめた。

1.1 位置と経緯

松前地区に産する滑石鉱床は函館の西南に位置する大千軒岳(1071.6 m)と前千軒岳(1056 m)に源を発し、西流して日本海に注ぐ大鴨津川、小鴨津川および大潤川の下流域に存在する(第1.1図)。この鉱床は明治末期に発見され、ろう石とか石筆石として珍重されたものといわれるが、本格的には昭和24年以降で、殺虫剤の希釈材や、製紙用、農薬用等の充填材とかビルダー材として使用されるようになってからで、一時は全国滑石生産額の20%にもおよぶほどになった¹⁾²⁾³⁾。

この地域の鉱床はこれまでに北から江良鉱山、新湯岩タルク鉱山、松前鉱山、稲倉沢鉱山、清部鉱山などで開発されたが、現在は松前鉱山のみが生産しており、他は鉱量が枯渇のため閉山となっている²⁾。



第1.1図 調査位置図

本研究で調査した松前鉱山は、前国鉄松前線松前駅から一般国道228号を約18 km北上すると松前町江良があり、この手前約600 mの地点から大鴨津川沿の町道を上流へ約4 km進んだ地点に位置する。この鉱山は幾度かの経営者が交代した後、昭和54年に北海道鉱業(株)の所有となり、祥竜坑と新栄坑を開発し、昭和58年休山した。次いで昭和58年11月から(有)三幸鉱業の所有となり、白色度72以上の鉱石を年間9600 t、同じく68以上の鉱石を年間1200 tの採掘規模で操業しており、鉱石は全量日本タルク(株)に売鉱している。日本タルクではこの鉱石のうち白色度70以上のものを顔料として群馬県の埼玉鉱業(株)藤岡工場に納入し、また白色度が74前後の鉱石は自社の苫小牧工場で粉碎し、王子製紙(株)苫小牧工場に納入している。

1.2 地質および鉱床¹⁾²⁾³⁾

松前地域の地層は粘板岩、珪岩を基盤とする中・古生層群とこれを買入する斑れい岩、輝緑岩、蛇

(2)

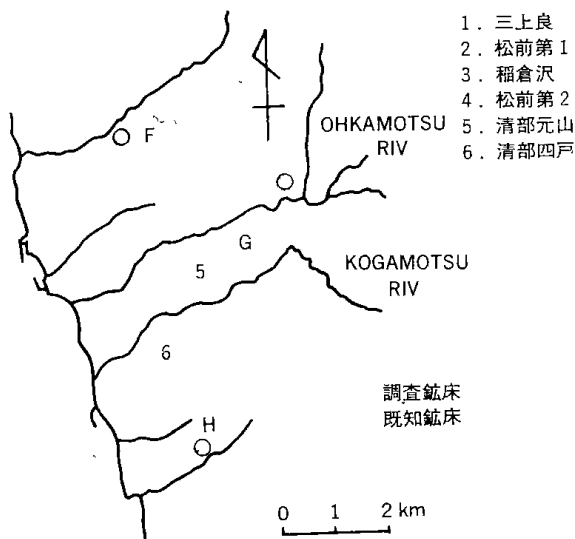
紋岩があり、さらにこれらを不整合に角閃石安山岩など新第三紀層で覆われている¹⁾。

松前鉱山周辺は特に蛇紋岩が発達しており、その他の岩体は小さなレンズ状となって分布している。断層が多く動力変成の著しいことがうかがえられ、従って片状化が著しく、一般に暗緑色を呈している。構成鉱物はアンチゴライト、透角閃石、方解石、ドロマイト、マグネサイト、緑泥石、滑石、クロム鉄鉱、磁鉄鉱などであり、とくに片状化部分は緑泥石、滑石が発達している¹⁾²⁾。

松前鉱山は大鴨津川を挟んで北側の第1鉱床と南側の第2鉱床の2つの鉱体があるが、第1鉱床の開発が進んでおり、現在も採掘を進めている。しかし全体として枯渇状態にある。第2鉱床はかつて採掘を試みた形跡が認められるが、開発が進んでおらず未調査地域である。

1.3 鉱床調査²⁾

このことから北海道開発庁は昭和57年度から39年の計画で松前地区滑石鉱床の調査を行った。第1.2図に調査した個所を示した。昭和58年度は現在開坑している松前鉱山第1鉱床の西部および東部隣接地区(A~C点)で行われた。鉱体Aはかつて銭谷鉱山によって採掘されたが、鉱体は東側で断層があり、粘板岩と接しており、鉱体は小さい。また鉱体Bも同様に珪岩と接しており、表面に薄く賦存する程度で、鉱床として開発するのは困難であることが判明した。このことから昭和59年度はさらに調査区域を他に展開して行われた(C~H点)。第2鉱床の鉱体Cは白色度68前後の並鉱で約



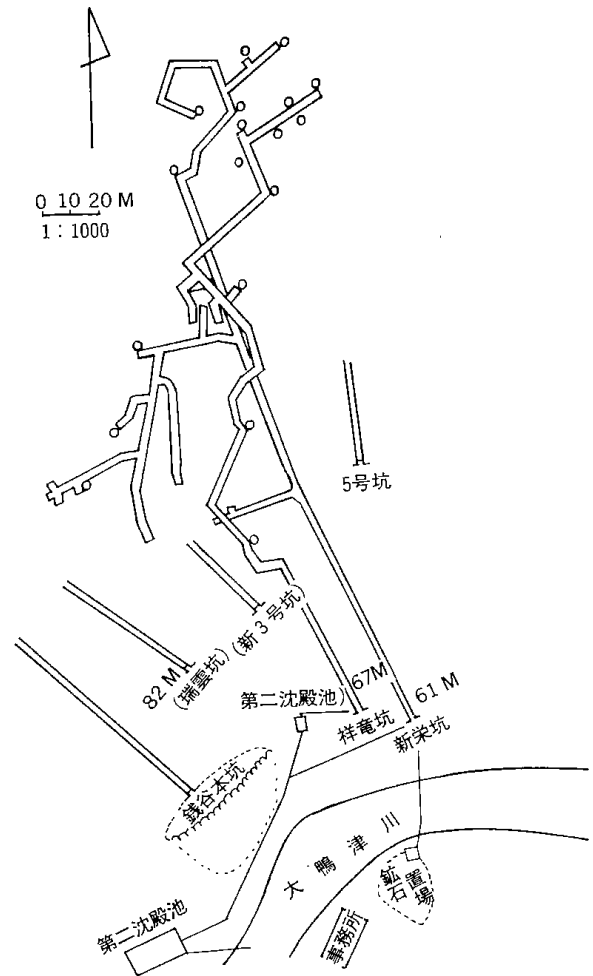
第1.2図 鉱床分布図

47万tが期待でき、またこのうち白色度72前後の良質鉱のみを対象にしても約19万tが期待できるなど、本地域でも有数の鉱床が発見された。しかし鉱体が酸化鉄で汚染されているとか、炭酸塩鉱物などが部分的に多いなど、品質の変動が大きいと考えられることから、選鉱手段によってより有効に利用が図られる必要があると考えられた。

また新たに発見された鉱床は5鉱体である(D~H点)が、これらの鉱量は地表調査手段でかなりの規模と予想される。しかし発見後日も浅く、ボーリング等の資料も無いため算出が困難であり、今後の調査に期待される。

1.4 採取試料の性状

本研究に必要な試料の確保ならびに松前産滑石の性状を調査するため現地鉱山で試料採取を行った。採取した個所は第1.3図に示した松前鉱山祥竜坑および新栄坑から18個所(試料番号1~18)、第1.2図のB調査鉱床から5点(試料番号19~23)、同



第1.3図 松前鉱山坑内略図及び試料採取個所

第1.1表 試料名及び試験項目一覧

試料番号	名 称	走査電顕観察	X線回折分析	蛍光X線分析	ICP分析	示差熱分析	灼熱減量測定	比重測定	白度測定
1	青サメ 蛇紋ルク タタルク タタルク 蛇紋ルク 粘板岩 坑上質サメ 蛇紋岩	メ①	○	○	○				○
2		メ①	○	○	○				○
3		メ①	○	○	○				○
4		メ②	○	○	○				○
5		メ③	○	○	○				○
6		メ②	○	○	○				○
7		メ④	○	○	○				○
8			○	○	○				○
9			○	○	○	○	○	○	○
10		メ②	○	○	○	○	○	○	○
11	新栄 白サメ 白サメ 白サメ 黒サメ 坑サメ 坑タルク 坑サメ	メ①	○	○	○				○
12		メ②	○	○	○				○
13		メ③	○	○	○	○	○	○	○
14		メ①	○	○	○	○			○
15		メ②	○	○	○	○	○	○	○
16		メ②	○	○	○	○	○	○	○
17		メ②	○	○	○	○			○
18		メ③	○	○	○	○			○
19	三幸坑 タルク タルク サメ 露頭 炭酸塩	メ①	○	○	○				○
20		メ②	○	○	○				○
21		メ	○	○	○	○			○
22		メ	○	○	○	○			○
23		メ	○	○	○	○			○
24	その他 赤サメ 貯鋳上質 貯鋳サメ 北鮮産タルク 中国産緑泥石		○		○				○
25			○		○				○
26			○		○				○
27			○	○	○	○	○	○	○
28			○	○	○	○	○	○	○

じくC調査鋳床から1点(試料番号24)、採掘済の貯鋳から上質とサメの2点(試料番号25, 26)、さらに以上の試料と比較するため輸入鋳石(北鮮滑石(27)、中国産緑泥石(28))の合計28試料について試験した。

試料は乳鋳にて粉碎し、35 meshのふるいを全量通過させたものを第1.1表に示した試験項目の供試料とした。なお第1.1表の試料名は通称で記載した。

1.4.1 外観及び形状

採取試料の外観は、上質あるいはタルクと称せられる良質の滑石ほど樹脂光沢性があり、白ないしは淡青色を呈し、表面はすべすべしてなめらかである。また砕け安く、軟質である。これに対して“サメ”と称せられる低品位鋳は表面がざらざらしており白ないしは淡灰色を呈している。また粘板岩とか蛇紋岩はそれが強い動力変成を受けている場合には表面が良質鋳と似ており、弱い場合には低品位鋳に似ている。それらの外観色は淡灰色から濃緑色を呈している。

粉碎試料の形状は写真1.1から写真1.6にそれらの代表試料の走査電子顕微鏡像を示した。写真から明確な相違は認め難いが、いずれも角ばっており塊状鋳を破碎したような形をしている。また良質の滑石ほど片状のものが多し。

1.4.2 化学組成

採取試料の化学組成を知るため、はじめに蛍光X線分析によって含有元素の定性分析を行い、続いてICP発光分光分析によって定量分析を行った。

蛍光X線分析の測定結果を第1.2表および第1.3表にとりまとめた。なお表中の丸印は強度を表わし、「強」から「検出せず」(無印)までを5段階に区分した。また各元素の下に解析した特性X線、2θおよび用いた単結晶を示した。

表から特徴的なところだけを述べると、けい素は主成分であるので、いずれの場合も強く認められる。このほかにアルミニウムはとくに粘板岩(No. 8)、青サメ(No. 1)に強く検出されるが、一部蛇紋岩(No. 2)、白サメ(No. 11)、タルク(No. 19)など

(4)

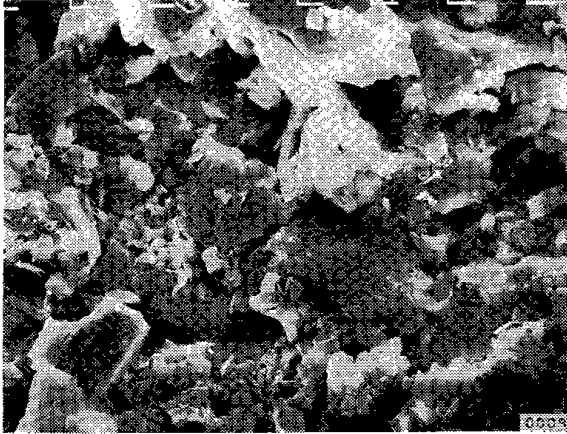


写真1.1 白サメ (No. 13) の走査型電子顕微鏡像

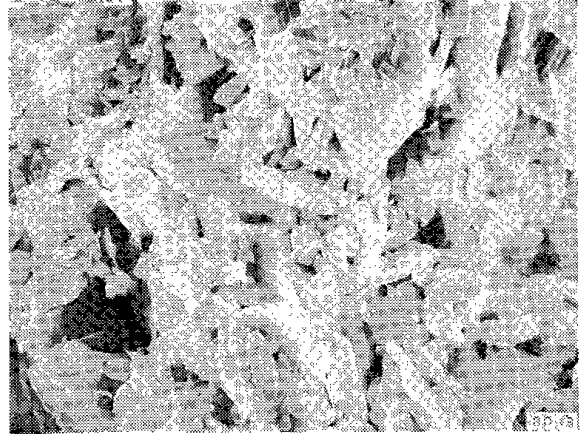


写真1.2 サメ (No. 14) の走査型電子顕微鏡像

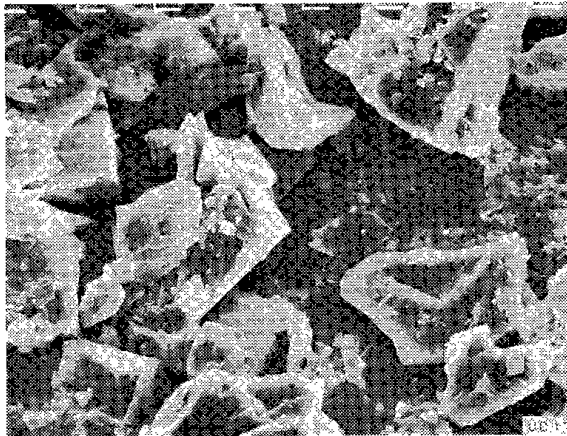


写真1.3 黒サメ (No. 15) の走査型電子顕微鏡像



写真1.4 滑石 (No. 17) の走査型電子顕微鏡像

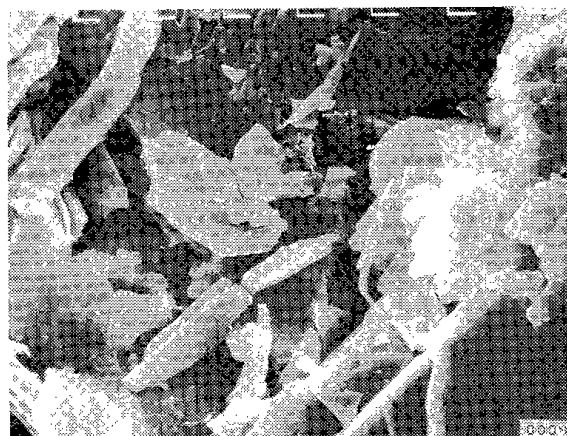


写真1.5 北鮮産滑石 (No. 27) の走査型電子顕微鏡像

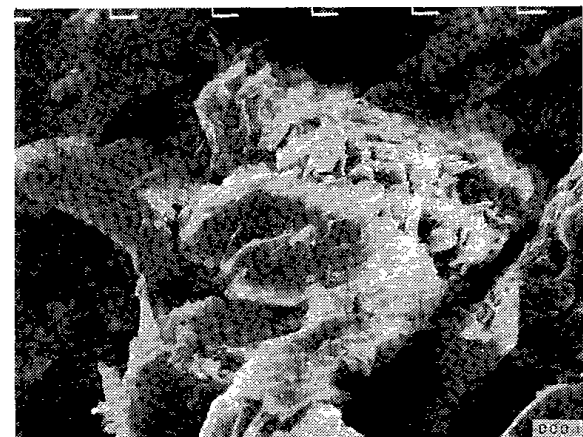


写真1.6 中国産滑石 (No. 28) の走査型電子顕微鏡像

第1.2表 蛍光X線分析結果(1)

試料 番号	名 称 2θ	Ai Kα	Si Kβ	Ca kβ	Fe kβ	Ni kα	Ti kα	Mn kα	Co kα	
		142.8 EDDT	100.5 EDDT	100.3 LiF	51.8 LiF	48.7 LiF	36.4 FDDT	63.0 LiF	52.8 LiF	
1	祥 竜 坑	青サメ	○○○	○○	○○	○○○○	○○	○○○○	○○	○
2		蛇紋岩①	○○○	○○	○○○	○○○	○○	○○	○○	
3		タルク①	○○	○○	○	○○	○○	○○		
4		タルク②	○	○○		○○	○	○		
5		タルク③	○○○	○○	○	○○○○	○○	○○		○
6		蛇紋岩②	○	○○	○	○○○○	○○○	○○	○○	○
7		タルク④	○	○○	○○○	○○○○	○○	○	○○	○
8		粘板岩	○○○○	○○	○○○	○○○○	○○	○○○○	○○	○
9		上質サメ	○	○○	○	○○○○	○○	○○	○	○
10		蛇紋岩③	○	○○	○○	○○○○	○○○	○○	○○	○
11	新 栄 坑	白サメ①	○○○	○○	○○○	○○○	○○	○○	○○	
12		白サメ②	○	○○	○○	○○○○	○○	○	○○	○
13		白サメ③	○○	○○	○○	○○○○	○○○	○○	○○	○
19	三 幸 坑	タルク①	○○○	○○	○	○○○	○○	○○	○○	○
20		タルク②	○○	○○	○	○○○○	○○	○○	○○	○
21		サメ	○	○○	○○	○○○○	○○○	○○	○○	○
22		露頭鉱	○	○○		○○○○	○○○	○○	○○	○
23		炭酸塩鉱		○	○○○○	○○○	○		○○	

○○○○ 強 ○○○ 中 ○○ 弱 ○ こん跡

第1.3表 蛍光X線分析結果(2)

試料 番号	名 称 2θ	Sr kα	As kα	Cu kα	Zn kα	Ca kα	K kα	S kα
		25.1 LiF	34.0 LiF	45.1 LiF	41.9 LiF	38.9 LiF	50.3 EDDT	75.2 EDDT
1	祥 竜 坑	青サメ		○	○	○	○○	○○
2		蛇紋岩①		○	○	○	○○○	○○○
3		タルク①		○		○	○	○○○
4		タルク②				○	○	○
5		タルク③		○			○	○
6		蛇紋岩②			○	○	○	○○○
7		タルク④		○	○	○	○	○○○
8		粘板岩		○○○	○	○	○	○○○
9		上質サメ		○	○	○	○○○○	○○○
10		蛇紋岩③		○	○	○	○	○○○
11	新 栄 坑	白サメ①		○	○	○	○	○○
12		白サメ②		○	○	○	○	○○○
13		白サメ③		○○○	○	○	○	○○○
19	三 幸 坑	タルク①			○	○	○○	○○
20		タルク②		○	○	○	○	○
21		サメ			○	○	○	○○○
22		露頭鉱			○	○	○	○○○
23		炭酸塩鉱	○○○			○		○

○○○○ 強 ○○○ 中 ○○ 弱 ○ こん跡

(6)

にも認められ、広く分布していることが分かる。カルシウムは炭酸塩鉱(No. 23)の他、蛇紋岩(No. 2)、粘板岩(No. 8)、サメ(No. 11)、タルク(No. 7)など広く分布し、外観だけではその多少を見分けることが困難である。鉄は多くの試料について強く検出され、良質なタルク(No. 3, 4)が比較的弱い。その他チタン、ニッケル、マンガン、硫黄などは大部分の試料で認められるが、他の元素は一般に微小である。その中において粘板岩(No. 8)はチタン、カリウムが特に強く、また青サメ(No. 1)がチタンを、炭酸塩鉱物(No. 23)がストロンチウムを強く認められることが特徴である。

次にICP分析による定量分析の結果を第1.4表に示した。表中のIg-lossは1030°Cにおける減量である。また表は各坑別に、けい素量の多い順に並びかえて示した。滑石(3MgO·4SiO₂·H₂O)のSiO₂の占める理論的割合は63.5%であり、MgOは31.7%、そしてH₂Oが4.8%である。この値を参考にして試料の分析値を比較すると、滑石鉱として良

質と思われるのは祥竜坑で3種(No. 3, 4, 9)、三幸坑で2種(No. 19, 22)と北鮮タルク(No. 27)の計6個である。しかし製品となる貯鉱の品質はSiO₂が42~43%以上、MgOが28%以上そしてIg-lossが13%以下程度の鉱石が上質として、それらの品位より劣るものがサメ(低品位鉱)として売られると考えられる。

また微量元素は第1.5表に示した。表はとくにNiOとCr₂O₃の含有量が多いことを示しており、平均してそれぞれ2200, 1200 ppm程度である。これは輸入鉱(No. 27, 28)に比べ、相当多いことが分かる。

1.4.3 鉱物組成

つぎにX線回折分析によって鉱物組成を同定した。その結果を前表と同様の並べ方をして第1.6表にまとめた。表中の丸印は蛍光X線分析の場合と同様に回折強度を5段階に区分して表わした。また代表的な試料について前述の化学分析結果を参考にして、含有するそれぞれ鉱物の組成に配分して求めた鉱物量の結果を第1.7表に示した。

第1.4表 化学組成

(%)

坑名 No.	祥竜坑										三幸坑				
	9 上質サメ	3 タルク①	4 タルク②	5 タルク③	2 蛇紋岩①	7 タルク④	8 粘板岩	10 蛇紋岩③	6 蛇紋岩②	1 青サメ	22 露頭鉱	19 タルク①	20 タルク②	21 サメ	23 炭酸塩鉱
SiO ₂	60.13	59.71	58.71	58.27	52.61	48.81	42.02	37.20	33.98	33.02	60.38	60.03	58.76	41.58	8.27
Al ₂ O ₃	0.20	0.32	0.25	0.56	0.82	0.13	8.56	0.11	0.14	1.73	0.38	0.26	0.70	0.20	0.13
Fe ₂ O ₃	4.68	4.45	4.81	5.00	8.41	4.46	9.19	6.63	6.34	7.58	5.22	5.19	5.51	6.50	3.26
MgO	28.99	29.23	29.82	28.62	19.59	26.66	17.99	35.36	37.07	33.33	28.29	28.48	28.33	33.97	18.03
CaO	0.17	0.03	—	0.91	10.59	5.36	6.57	1.52	—	1.27	—	—	—	2.46	23.63
Na ₂ O	—	0.07	0.08	0.02	0.05	—	—	—	—	—	0.23	—	0.07	0.02	0.03
K ₂ O	0.35	0.33	0.34	0.33	0.02	0.30	0.23	0.44	0.42	0.39	0.32	0.32	0.33	0.39	0.21
TiO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MnO	0.03	0.01	0.02	0.04	0.13	0.10	0.26	0.06	0.09	0.07	0.05	0.06	0.06	0.13	0.49
Ig. loss	5.30	5.44	4.70	5.76	7.01	13.41	14.76	17.78	21.81	22.39	4.87	5.15	5.07	14.00	45.07
Total	99.86	99.59	98.73	99.51	99.38	99.23	99.58	99.10	99.85	99.78	99.74	99.49	98.83	99.25	99.12
坑名 No.	新栄坑								その他						
	17 タルク	16 サメ②	11 白サメ①	13 白サメ③	15 黒サメ	18 サメ③	14 サメ①	12 白サメ②	27 北鮮タルク	25 貯鉱上質	26 貯鉱サメ	28 中国緑泥石	24 赤サメ		
SiO ₂	57.77	47.15	45.43	40.91	38.31	32.80	32.07	29.88	64.76	48.74	36.94	31.03	30.85		
Al ₂ O ₃	—	4.61	0.18	0.41	11.93	0.12	0.36	0.03	0.02	0.22	0.36	19.51	0.49		
Fe ₂ O ₃	4.36	6.86	4.54	6.59	9.47	5.99	6.45	6.10	0.25	5.11	5.60	4.84	5.96		
MgO	26.83	27.28	24.49	30.93	28.44	33.62	31.11	33.30	26.85	28.72	30.80	30.01	31.48		
CaO	2.06	2.21	8.34	1.98	—	1.74	4.17	2.09	0.09	2.07	3.33	—	5.55		
Na ₂ O	0.09	0.11	0.01	—	0.10	0.08	0.09	—	0.07	0.12	0.12	0.03	0.08		
K ₂ O	0.46	0.77	0.28	0.38	0.62	0.39	0.61	0.41	0.27	0.70	0.63	0.31	0.54		
TiO ₂	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.03	—		
MnO	0.02	0.05	0.10	0.10	0.06	0.10	0.05	0.08	0.01	0.05	0.05	0.06	0.05		
Ig. loss	7.79	9.82	15.82	18.00	10.00	24.20	24.25	26.95	5.17	13.43	21.25	13.58	23.77		
Total	99.38	98.87	99.19	99.30	98.93	99.04	99.16	98.84	97.49	99.16	99.08	99.67	98.77		

第1.5表 微量元素

(ppm)

坑名	祥竜坑										三幸坑				
	9 上質	3 タルク①	4 タルク②	5 タルク③	2 蛇紋岩①	7 タルク④	8 粘板岩	10 蛇紋岩③	6 蛇紋岩②	1 青サメ	22 露頭鉍	19 タルク①	20 タルク②	21 サメ	23 炭酸塩鉍
V ₂ O ₅	1	16	12	32	302	—	287	1	12	8	—	—	21	6	—
NiO	2249	2459	2417	1615	1444	2519	1197	3446	3071	2107	2010	1997	905	3205	117
Cr ₂ O ₃	1083	984	810	982	1745	968	1790	1270	1678	1724	1022	1020	1391	1289	—
CuO	12	173	27	26	18	24	73	8	15	—	—	—	5	29	—
ZnO	—	4	18	4	67	—	95	5	26	—	5	2	24	5	—

坑名	新栄坑								その他				
	17 タルク	16 サメ②	11 白サメ①	13 白サメ③	15 黒サメ	18 サメ③	14 サメ①	12 白サメ②	27 北鮮タルク	25 貯鉍上質	26 貯鉍サメ	28 中国緑泥石	24 赤サメ
V ₂ O ₅	1	110	—	4	120	—	—	—	—	2	—	210	1
NiO	490	1850	1935	3291	1290	2340	2310	3416	10	2030	2260	70	2160
Cr ₂ O ₃	240	1230	836	1605	1360	1060	1180	1127	10	790	1180	120	1410
CuO	—	6	46	79	—	—	3	6	—	20	6	—	8
ZnO	300	330	48	5	360	260	250	—	120	300	280	80	270

第1.6表 鉍物組成

		滑石	ドロマイト	マグネサイト	緑泥石	アンチゴライト	透角閃石	石英
祥竜坑	9 上質サメ	○○○○	○		○○			
	3 タルク①	○○○○	○		○○			
	4 タルク②	○○○○			○○			
	5 タルク③	○○○○	○		○○		○○○	○○
	2 蛇紋岩①	○○○○	○○		○			
	7 タルク④	○○○○	○○○	○	○			○○○
	8 粘板岩	○○	○○		○○○			
	10 蛇紋岩③	○○○	○○	○○○○		○○○○○		
	6 蛇紋岩②	○○		○○○○		○○○		
	1 青サメ	○○○○	○○	○○○○	○○○	○○		
新栄坑	17 タルク	○○○○	○○○		○			○○
	16 サメ②	○○○○	○○	○	○○○			
	11 白サメ①	○○○○	○○○○○		○			○○
	13 白サメ③	○○○○	○○	○○○○	○○			
	15 黒サメ	○○		○	○○○○○			
	18 サメ③	○○○	○○○	○○○○	○			
	14 サメ①	○○	○○○	○○○○	○			
12 白サメ②	○○○○	○○	○○○○	○				
三幸坑	22 露頭鉍	○○○○			○			
	19 タルク①	○○○○			○			
	20 タルク②	○○○○			○○			
	21 サメ	○○	○○	○		○○○○		
	23 炭酸塩鉍	○	○○○○	○○				○
その他	27 北鮮タルク	○○○○						○
	25 貯鉍上質	○○○○	○○○	○○○	○			○○
	26 貯鉍サメ	○○○	○○○	○○○○	○			
	28 中国緑泥石				○○○○			
24 赤サメ	○○	○○○	○○○○		○○○			

○○○○ 強 ○○○ 中 ○○ 弱 ○ こん跡

(8)

第1.7表 鉱物組成

(%)

試料番号	名 称	Talc	Magnesite	Dolomite	Chlorite	Antigorite	Quartz
9	上質サメ	98.1			0.8		
13	白サメ	64.4	21.6	5.0	1.6		
14	サメ①	40.1	29.8	16.5	1.7		
15	黒サメ	32.4	3.7		62.8		
16	サメ②	64.3	0.8	7.3	22.1		
17	タルク	81.6		8.1			6.1
21	サメ	48.8	34.9	6.9	0.6		
24	赤サメ	45.0	23.4	19.2		3.5	
25	貯鉱上質	71.6	9.9	8.2	1.2		4.0
26	貯鉱サメ	47.7	20.4	12.2	2.6		

第1.8表 鉱物の組合わせ

坑名	名 称	鉱 物 名
祥竜坑	タルク、上質サメ	滑石>緑泥石> ドロマイト、マグネサイト
	蛇紋岩	滑石>透角閃石>ドロマイト、石英>緑泥石
		マグネサイト、アンチゴライト>滑石>ドロマイト
	青サメ	滑石、マグネサイト>緑泥石>ドロマイト、アンチゴライト
新栄坑	タルク	滑石>ドロマイト>石英> 緑泥石
	サメ	滑石>緑泥石>ドロマイト、石英>マグネサイト
		マグネサイト>ドロマイト、滑石>緑泥石
	白サメ	滑石、ドロマイト、マグネサイト>緑泥石、石英
	黒サメ	緑泥石 > 滑石、マグネサイト
三幸坑	タルク	滑石 > 緑泥石
	サメ	アンチゴライト > 滑石、ドロマイト、マグネサイト
	炭酸塩鉱	ドロマイト>マグネサイト > 滑石、石英

以上の結果から鉱物の組合わせは第1.8表に示すように考えられる。

タルクは滑石を主とし、ドロマイト、緑泥石の他、石英を伴う。そしてサメはドロマイト、マグネサイトが特に多く含有し、外観をより粗く見せている。また青サメ、黒サメは緑泥石が多く、炭酸塩鉱はドロマイト、マグネサイトからなる。

また試料に含有する鉄量は第1.4表の結果からFe₂O₃で4.5~9.5%であった。この鉄を含む単独の鉱物はX線分析から確認できなかった。また後章に述べる高磁力選別でも濃縮物の中から鉄鉱物を確認することはできなかった。このことから鉄は他の鉱物の2価金属元素(Mg, Ca)と交代した形で存在する2価の鉄と考えられる。さらに赤サメの褐色物はおもに鉱物間の境に存在しており、水酸化鉄と考えられる。この鉄成分は水洗などで完全に除去できるようなものでなく、この鉱物の処理

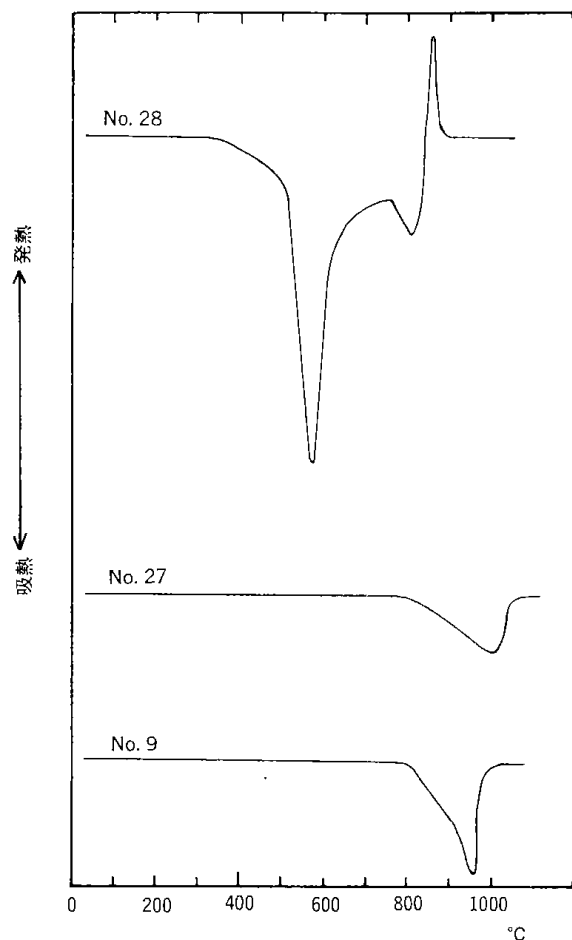
が困難であることが予想される。

1.4.4 熱的性状

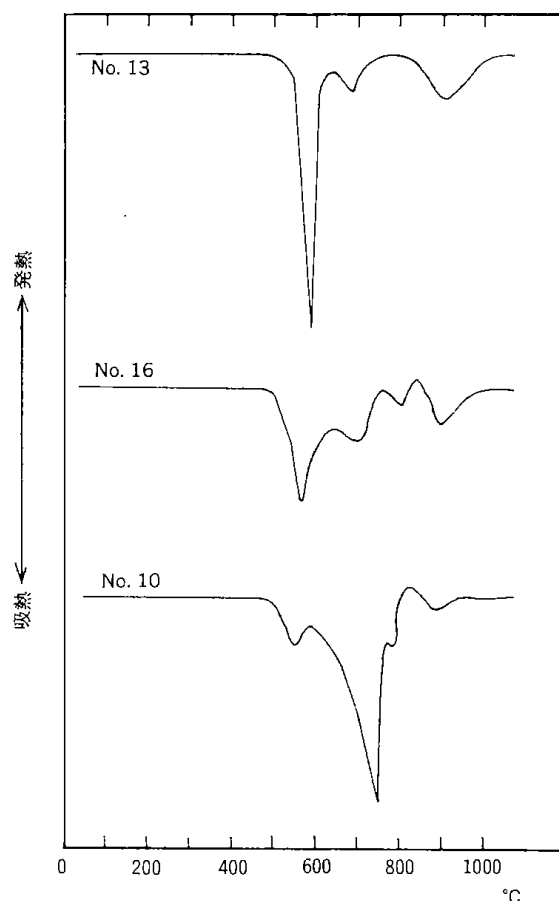
供試料の熱的性状は示差熱分析曲線および灼熱減量曲線から知ることができる。採取試料の代表例(試料番号 No. 9, 10, 13, 16)と比較のための輸入鉱(試料番号 No. 27, 28)の6試料について試験した。

第1.4図と第1.5図に示差熱分析曲線を、第1.6図に灼熱減量曲線を示した。なお測定時の昇温速度は10°C/minで行った。

これらの結果から北鮮タルク(No. 27)は約800°Cから吸熱が始まり、1010°Cにそのピークが認められる。この間の吸熱はOH基の放出によるものである。中国産緑泥石(No. 28)は270°Cと810°Cの吸熱ピークと、850°Cの発熱ピークが認められる。これらのピークは緑泥石特有のものであり、そして熱変化による減量はTG曲線から13.0%である。

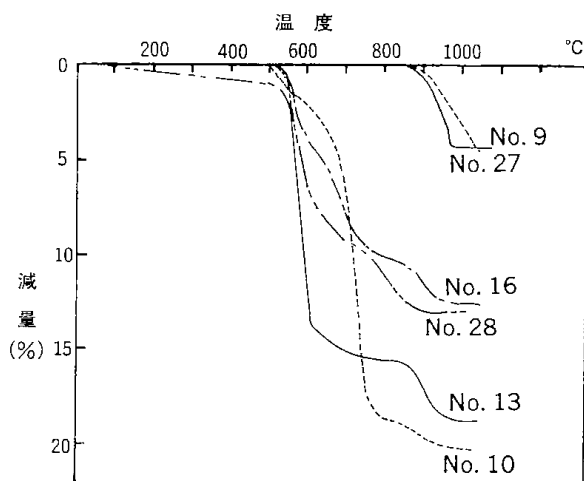


第1.4図 示差熱分析曲線(1)



第1.5図 示差熱分析曲線(2)

これらの標準試料に対して松前産の上質サメ(No. 9)は950°Cに吸熱ピークが認められる。これは滑石のピークと考えられるが、少量含有する緑泥石の影響で少しピークが低温にずれた。また白サメ(No. 13)は585°C, 690°C, 920°Cに吸熱ピークがあるが、これらは鉱物組成から考えてそれぞれマグネサイト, ドロマイト, そして滑石のピークであると考えられる。サメ②(No. 16)は565°C, 715°C, 805°C, 950°Cの吸熱ピークと825°Cの発熱ピークが認められるが、これらは鉱物組成から考えて、715°Cの吸熱ピークがドロマイトの、950°Cの吸熱ピークが滑石であり、他は主として緑泥石のピークと考えられる。そして蛇紋岩②(No. 10)は550°C, 735°C, 775°C, 895°Cの吸熱ピークと805°Cの発熱ピークが認められる。蛇紋岩の一鉱物であるアンチゴライトは700°C付近でOH基の放出による吸熱と800°C付近でカンラン岩の晶出による発熱ピークを示すとされている⁴⁾⁵⁾。また550°Cのピークはマグネサイトのそれであり、895°Cのピークは滑石の吸熱によるものと考えられる。



第1.6図 灼熱減量曲線

それらの結果は灼熱減量曲線とよく対応しており、また全体として減量は第1.4表の Ig・loss に示した値とほぼ一致している。

1.4.5 比重・白度測定

代表試料のピクノメータによる比重測定結果を第1.9表に示した。なお含有する鉱物の標準的な比重値は滑石が2.7~2.8, マグネサイトが3.0, ドロ

第1.9表 比重測定

	9	13	16	10	27	28
No	祥竜坑 上質サメ	新栄坑 白サメ③	新栄坑 サメ②	祥竜坑 蛇紋岩②	北鮮産 タルク	中国産 緑泥石
比 重	2.80	2.89	2.80	2.78	2.77	2.69

第1.10表 白度測定

		ハンター白度
祥 竜 坑	9 上質サメ	72.8
	3 タルク①	65.6
	4 タルク②	76.2
	5 タルク③	71.0
	2 蛇紋岩①	62.0
	7 タルク④	72.3
	8 粘板岩	24.6
	10 蛇紋岩③	63.2
	6 蛇紋岩②	56.9
	1 青サメ	62.4
新 栄 坑	17 タルク	85.4
	16 サメ②	66.2
	11 白サメ①	67.7
	13 白サメ③	64.6
	15 黒サメ	57.8
	18 サメ③	74.6
三 幸 坑	14 サメ①	69.6
	12 白サメ②	66.7
	22 露頭鉱	75.2
	19 タルク①	74.8
	20 タルク②	74.4
そ の 他	21 サメ	56.9
	23 炭酸塩鉱	84.2
	27 北鮮タルク	82.6
	25 貯鉱上質	74.0
	26 貯鉱サメ	69.5
28 中国緑泥石	65.1	
24 赤サメ	63.3	

マイトが2.85~3.0, 緑泥石が2.6~3.3, 蛇紋岩が2.6である⁶⁾。採取試料はいくつかの鉱物からなるので一定ではないが、いずれも2.7から2.9程度の値である。

つぎに供試料の白度測定結果を第1.10表に示した。供試料をめのう乳鉢で十分に粉碎して、上皿天秤で5gを正確に秤り取る。これを所定のガラスセル(30mmφ)に入れ、上部から約5kg程度の方で圧縮し、これのハンター白度を測定した。

表は各坑についてSiO₂量の多い順に並べたが、SiO₂あるいは滑石量との相関性はなく、むしろ緑泥石、アンチゴライト、透角閃石などの鉱物との

関係を有しており、それらの含有量が多いほど白度が低い。しかしドロマイト、マグネサイトは白度が高いので、これらを多く含む試料は滑石量が少ない場合でも白度は高い。

1.5 まとめ

北海道松前地区に産する未利用の低品位滑石鉱を有効に利用するため、有望と思われる地域の鉱床の規模とその性状を調査した。このうち鉱床調査は北海道開発庁などの関係機関が行い、高度な利用を図るための調査研究を当所が分担した。

(1) 今回の鉱床調査の結果によると現在稼行している鉱体(第1鉱床)は全体として残鉱を残す程度であった。しかし未調査地区であった第2鉱床については白色度68前後の並鉱で50万トン程度が、また白色度72前後の良質鉱でも20万トン程度の鉱量が期待できる、など有望であることが明らかとなった。しかしこの鉱床は品質の変動が大きく、従ってこれを有効に利用するには選鉱手段によって精製する必要がある。

さらに他の地域についても地表調査によって幾つかの手がかりが得られたが、精査をして確認する必要があるなど、今後の調査に期待された。

(2) 調査鉱床の性状を明らかにするため3鉱床より26種の資料を採取し、これを供試料にして幾つかの試験を行った。採取試料の外観はそれが良質であるほど樹脂光沢性があり、表面が滑らかである。そして白ないしは淡青色である。これに対して低品位鉱(サメ)は表面がザラザラしており、白ないしは淡灰色である。さらに粘板岩、蛇紋岩の混入率が高くなるにつれ淡灰色から濃緑色へと色が濃くなる。

(3) 採取試料の化学組成について、けい素、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムなどの主要成分は構成する鉱物の増減で変化するが、微量成分については鉄が特に多く、4~9%を含有する。このほかナトリウム、カリウム、チタニウム、マンガン、クロニウム、ニッケルなどが認められ

た。

(4) 構成鉱物は滑石、ドロマイト、マグネサイト、緑泥石、石英、アンチゴライト、透角閃石などからなり、それらが様々な組合せと組成割合で出来ている。また、これら試料の熱的性状は含有する鉱物の種類と量によってそれぞれに特徴のある温度域で吸熱あるいは発熱現象が認められた。

(5) 試料の真比重は含有する鉱物の比重がそれぞれ近いことから、それらの種類と量の変化に拘わらずいずれも2.7から2.9程度である。

また、白色度は良質の鉱石で70以上を示すが、緑泥石、アンチゴライトなどの鉱物が多くなるほど白度が低くなる。一方、ドロマイト、マグネサイトはそれ自体の白度が高いので、これらの鉱物

(11)

を多く含む鉱石は滑石量に拘わりなく白度が高い、などの特徴がある。

参考文献

- 1) 床谷幸夫, 杉本良也: 松前地区の滑石資源, 地下資源調査所報告第54号, (1983), 93~104.
- 2) 藤島秀幸, 他: 特定鉱床開発促進調査資料 松前地域 北海道開発局長官房開発調査課, 昭和60年3月.
- 3) 鉱業技術院地質調査所: 北海道金属非金属鉱床総覧, (1967), 67~68, 564~565.
- 4) 日本粘土学会編: 粘土ハンドブック, 技報堂.
- 5) 斎藤平吉: 熱天秤分析, 技術書院.
- 6) Ford, W. E.: Davcis Textbook of Mine-alogy, JOHN WILEY & SONS.

第2章 低品位滑石鉱の選別 (I)

植田芳信・関口逸馬・下川勝義
山口義明・藤垣省吾

はじめに

松前産滑石の低品位鉱“サメ”は相当量残存していると考えられているが、今回の調査結果でも数十万トンの鉱床が新たに確認された¹⁾。しかしこれらの鉱体の白度は70以下であり、また滑石の含有量のバラツキが大きく、部分的に鉄成分で汚染されているなど、品位の差の変動が大きいことが特徴であった。このことからそれらを製紙用原料として、あるいはそれ以上の高価値利用を図るには選鉱的手段によって品質を一定以上に保つ必要があった。

一方松前産滑石の選鉱はかつて試みられたことがあると聞かすが、その詳細は不明である。このことから同鉱の選別方法を確立するためには改めて全般的な選鉱性を明らかにする必要がある。

非金属鉱物の選別には乾式選別法と湿式選別法があるが、前者は後者に比べ、沈降、濃縮、脱水、水処理が不用であることからより経済的である。しかし反面、鋭利な分離が難しいことから、選別性は一般に劣る。

このことから実験の進め方として始めに乾式処理を考え粉碎操作について検討した。ここでは粗細粉碎と微粉碎を行い、粉碎性と選択破碎性について評価した。この結果に基づいて次にボールミル粉碎、サイクロン分級、浮遊選鉱の各湿式処理操作について試験した。

2.1 乾式粉碎試験

2.1.1 粗細粉碎と粒度別鉱物組成

松前鉱山から搬出された原鉱石2種(試料I：祥竜坑上質サメ(第1.1表のNo. 9に相当)と試料II：新栄坑白サメ(第1.1表のNo. 13に相当))をジョークラッシュャとロールクラッシュャで粗砕し、さらにこれをディスク型のトップグラインダーで細粉碎した。

第2.1表に細粉碎産物の粒度分布を示した。表で

第2.1表 細粉碎産物の粒度分布

粒度分布	試料 I		試料 II	
	祥竜坑 上質サメ		新栄坑 白サメ	
	重量	積算重量	重量	積算重量
mesh	wt%	wt%	wt%	wt%
+48	39.2	39.2	40.1	40.1
48~65	6.2	45.4	7.5	47.6
65~100	6.0	51.4	7.7	55.3
100~150	4.8	56.2	5.6	60.9
150~200	3.6	59.8	5.0	65.9
200~250	3.3	63.1	3.5	69.4
250~325	3.3	66.4	3.5	72.9
μm				
44.0~25.5	2.0	68.4	3.8	76.7
22.5~17.9	4.4	72.8	3.7	80.4
17.9~10.2	6.9	79.7	6.0	86.4
10.2~7.2	4.1	83.8	3.4	89.8
7.2~5.0	4.0	87.8	2.5	92.3
5.0~3.5	2.7	90.5	1.7	94.0
3.5~1.4	5.0	95.5	3.2	97.2
-1.4	4.5	100.0	2.8	100.0

325 mesh までは湿式ふるい分けで、それ以下の粒分はピペット法で求めたストークス粒径分布値である。また第2.1表の結果をロージラムラーベンネット線図に図示すると第2.1図に示す結果となる。いずれの試料の場合も粒径が10 μm 以上のところでほぼ直線に乗ることが分かる。この場合の分布特性値はそれぞれ試料Iで分布指数nが0.450、粒度特性値d'が370 μm であり、試料IIでnが0.590、d'が365 μm である。また平均粒径 d_{50} は前者が160 μm であり、後者が185 μm であった。

これらの結果から両試料間に顕著な差異は認められないが、上質サメのほうが白サメ鉱に比べ、若干粉碎され易いことが分かる。

つぎに粉碎産物の鉱物組成をX線回折分析によって試験した。第2.2図に試料Iの、そして第2.3図に試料IIの粒度別鉱物組成を表わしたもので、横軸の44 μm 以下の粒分は沈降法によって分けた。また縦軸の回折強度比は各粒度区分のそれぞれの

Körnungsnetz

zur graphischen Darstellung und Auswertung von Körnungsanalysen auf Grund der Rosin - Rammler - Gleichung
 nach E. Puffe 1950

$$R = 100 \cdot e^{-6d^2}$$

$$D = 100 - R$$

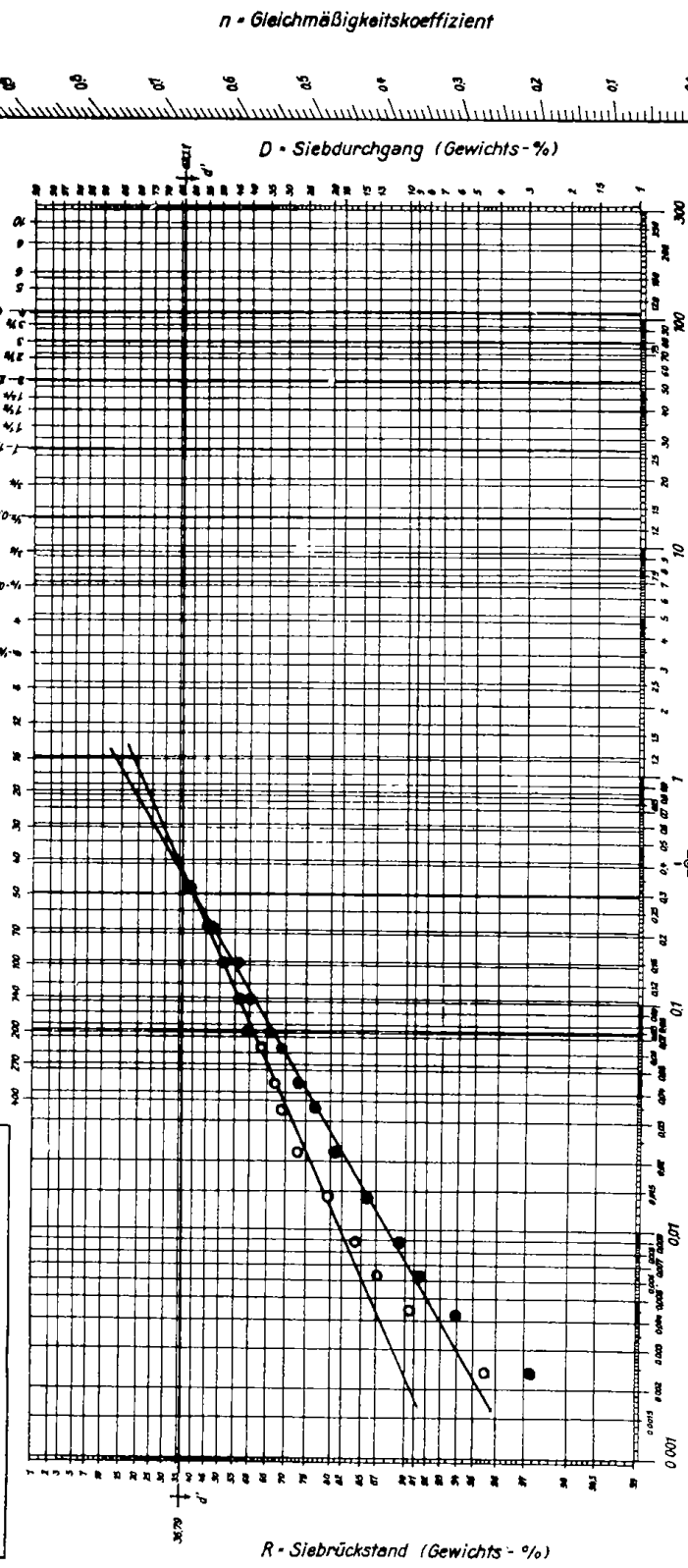
Material:	
○	上質サメ (試料 I)
●	白サメ (試料 II)
Gleichmäßigkeitskoeffizient $n =$	
(Richtungsfaktor)	
Korngrößenwert $d' =$ mm	

Tyler - Siebreihe

- 100 (1.000), 200 (0.850), 400 (0.710), 600 (0.600), 800 (0.500), 1000 (0.425), 1250 (0.354), 1500 (0.297), 2000 (0.250), 2500 (0.210), 3000 (0.177), 3500 (0.147), 4000 (0.125), 4500 (0.104), 5000 (0.085), 6000 (0.070), 7000 (0.057), 8000 (0.047), 10000 (0.038), 12500 (0.030), 15000 (0.025), 20000 (0.020), 25000 (0.016), 30000 (0.013), 35000 (0.011), 40000 (0.009), 45000 (0.008), 50000 (0.007)

1 - Sieböffnung in Zoll (Quadratloch)

U.S. Standard - Siebreihe



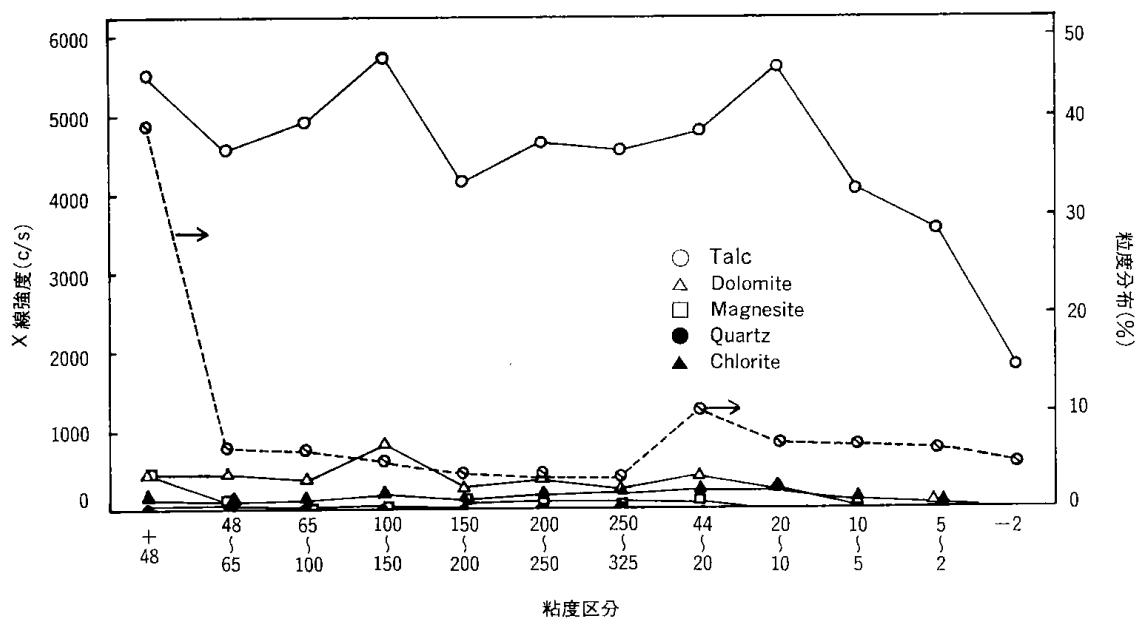
Der Schnittpunkt der RRS-Geraden mit der 30,70% - Kurve liefert auf der Abszisse den Korngrößenwert d' die Partikelgröße des RRS. Der Wert d' ist in μm und mm angegeben. Näheres siehe "Zehnschnitt für Erprobung und Metallkennwert Bd.I 1942, Heft 4".

Siebreihe DIN 1171 (neu)
 $d =$ Korngröße (Sieböffnung) in mm

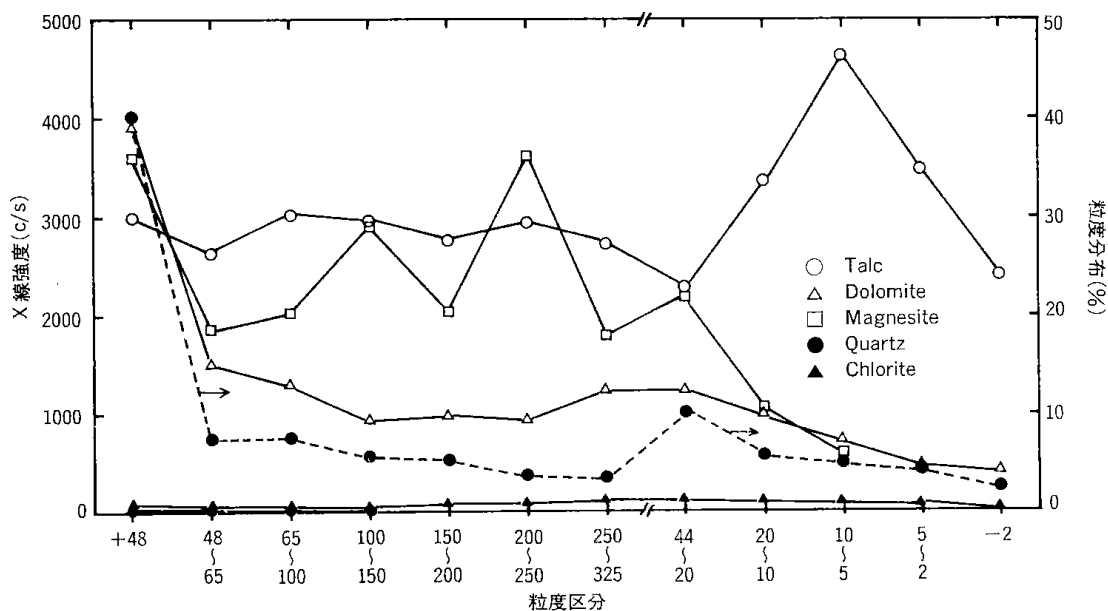
1	2	3	4	5	6	8	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90	105	125	150	180	210	250	300	350	400	450	500	600	700	800	900	1000
---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

第2.1図 細粉砕産物の粒度分布線図

(14)



第2.2図 細粉碎産物の粒度別鉱物組成(試料 I)



第2.3図 細粉碎産物の粒度別鉱物組成(試料 II)

第 2.2 表 原鉱の X 線回折強度

	滑 石	ドロマイト	マグネサイト	緑 泥 石	石 英
$2\theta(\text{CuK}\alpha)$	28.6	31.0	32.7	12.4	26.6
l/l_0	90	100	100	100	100
(cps)					
試 料 I	4800	440	240	160	80
試 料 II	2760	1060	1840	80	80

鉱物の回折強度を原鉱石のそれぞれに対応する鉱物の回折強度で除した値である。なお比較した原鉱の鉱物の回折角および強度は第2.2表の通りであ

る。図からとくに試料 II の+48 mesh でドロマイト、マグネサイトの強度が強く、粉碎され難いことを示している。またいずれの試料も 20 μm 以下

で石英、ドロマイト、マグネサイトが弱くなり、逆に滑石、緑泥石が強くなっている。このことから前者の鉱物は粉碎され難く、逆に後者の鉱物は粉碎され易いことを示しており、両者の選択粉碎の傾向を認めることができる。しかしこの程度の選択性では実際には選別として取扱うには不十分であり、とくに緑泥石が滑石と同一の粉碎性を示すことから両者を分離することが必要である。

2.1.2 乾式微粉碎と粒度別鉱物組成

前節で得られた細粉碎産物を試料にして微粉碎試験を行った。これに使用した粉碎機はハンマー型微粉碎機(ウルトラマイザー(不二パウダウ製))と高圧噴流型微粉碎機(ジェット・オ・マイザー(セイシン企業製))である。これらの粉碎機は粉碎条件を顕著に変えて行い得る構造にはなく、設置時の仕様条件で行ったが、高圧噴流型微粉碎機のみ供給量と流入圧の条件を変え試験した。

粉碎された微粉碎産物は粒度分布とその特性値、白色度、粒度別の鉱物組成の結果からその粉碎性について評価した。

2.1.2.1 ハンマー型微粉碎試験

はじめにハンマー型微粉碎機で行った微粉産物の粒度分布および分布特性値 n , d' , d_{50} を第2.3表に示した。

これらの結果からいずれの試料も粒径が10分の1以下に粉碎され、とくに+325 meshの粗組粒分が約50%減少した。また第2.3表の最下欄に細粉から微粉にする粉碎効率をそれぞれの特性値の比で表わしたが、いずれも値が大きいほど粉碎効率が良いことを示している。これらの結果からは顕著な相違は認められないが、試料IのほうがIIに比べ、粉碎され易いことを示している。

一方粉碎産物の粒度鉱物組成はそれぞれ第2.4図と第2.5図に示した。また同図に全体に対する量的な関係が分るように粒度分布を図示した。両図とも325 meshを界にして特徴ある傾向を示している。すなわち325 mesh以下の粒度区分ではそれ以上の区分に比べ、滑石は強くなり、その他の鉱物の強度は減少する。しかしまた微粒領域では滑石以外の鉱物が強くなることを示しており、しかも全体に占める割合が多いことから、この領域での選別が問題となることを示している。

2.1.2.2 高圧噴流型微粉碎試験

つぎに高圧噴流型粉碎機を用いた微粉碎試験は試料供給量とセル流入圧を変えて行った。

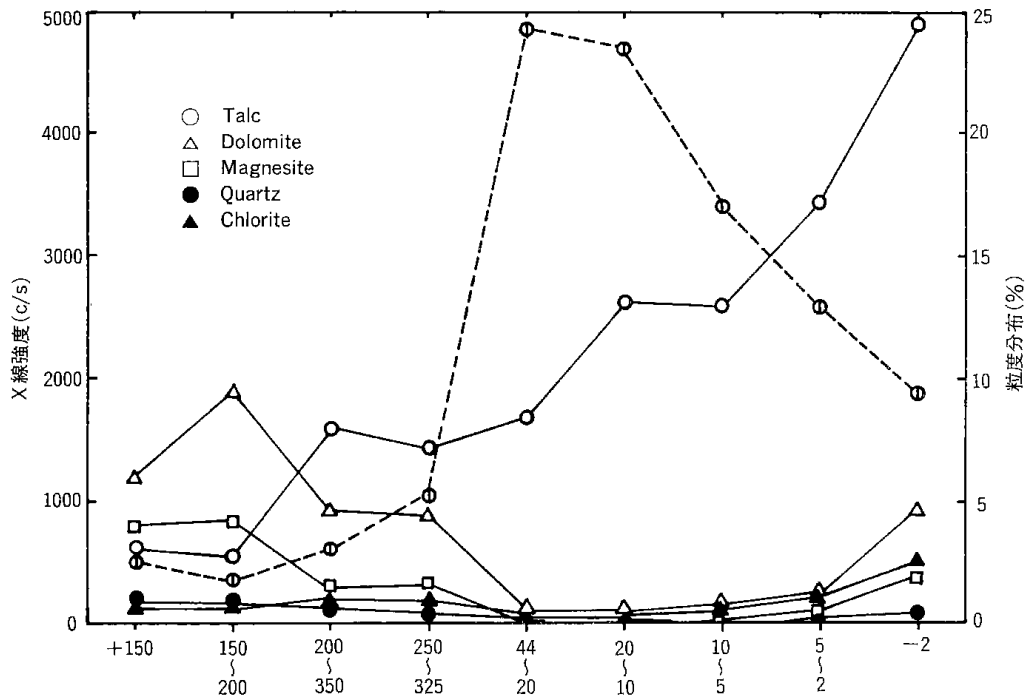
第2.3表 微粉碎産物の粒度分布
(ハンマー型微粉碎機の場合)

粒度分布	試料 I		試料 II	
	祥竜坑 上質サメ		新栄坑 白サメ	
	重量	積算重量	重量	積算重量
mesh	wt%	wt%	wt%	wt%
48~65	—	—	1.6	1.6
65~100	0.2	0.2	1.6	3.2
100~150	0.7	0.9	2.4	5.6
150~200	1.6	2.5	4.5	10.1
200~250	1.8	4.3	4.0	14.1
250~300	3.1	7.4	3.8	17.9
300~325	5.3	12.7	7.1	25.0
μm				
44.0~25.5	13.8	26.5	17.4	42.4
25.5~17.9	7.9	34.4	6.1	48.5
17.9~10.2	15.2	49.6	11.8	60.3
10.2~7.2	12.5	62.1	8.3	68.6
7.2~5.0	10.6	72.7	7.7	76.3
5.0~3.5	7.3	80.0	5.9	82.2
3.5~1.4	10.0	90.0	9.6	91.8
-1.4	10.0	100.0	8.2	100.0
n [-]	1.010		0.875	
d' [μm]	20.5		29.0	
d_{50} [nm]	14.0		20.0	
粒度効率	N (-)	2.24	1.48	
	D' (-)	0.055	0.079	
	D_{50} (-)	0.088	0.108	

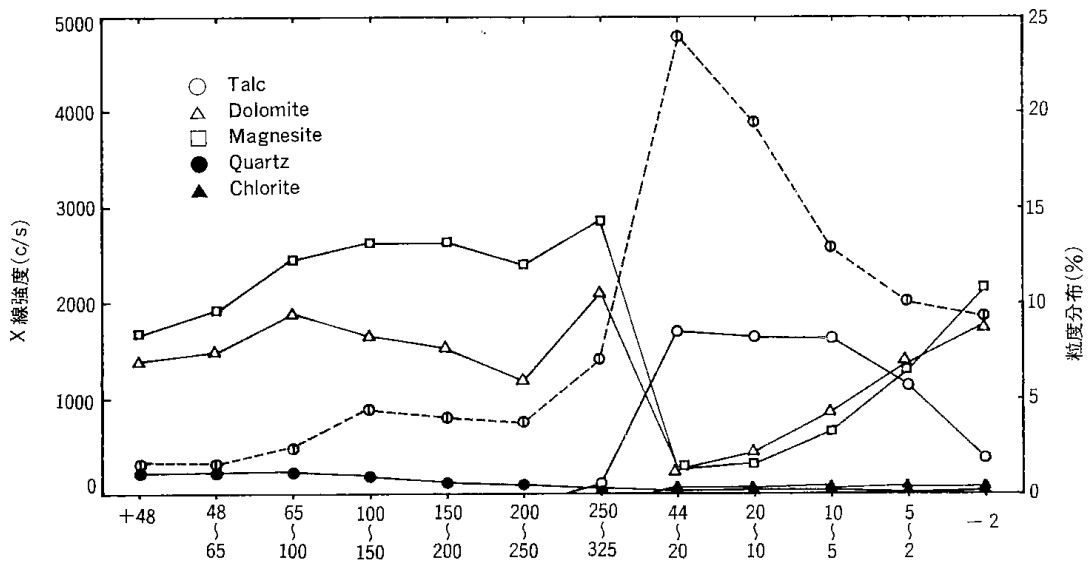
第2.6図は電磁フィーダの振動強度と試料供給量の関係を示した。

試験はフィーダの強度目盛りを7.0, 8.5, 10.0に、セルへの流入量を4.5, 7.5, 9.0 atmの条件で、おのおの3回行った。その一例として第2.4表にフィーダの強度を8.5, 流入圧を7.5 atmで微粉碎して得られた産物の粒度分布と分布特性値を示したが、産物の平均粒径は5 μm 以下であった。また、分布特性値について実験条件毎に平均し、とりまとめた結果を第2.5表に示した。さらに分布特性値 n と d' と、セル流入圧ならびに供給量との関係を第2.7図と第2.8図に図示した。図はセル流入圧が大なるほど粉碎が進み、粒度の広がりが狭くなることを示している。また流入量は多くなると粉碎が悪くなり、実験では供給量が2~3 kg/分程度まで急激な低下がないことを示している。さらに試料による違いは顕著でないが、僅かに試料II(サメ鉱)のほうが粉碎されにくいことが分かる。

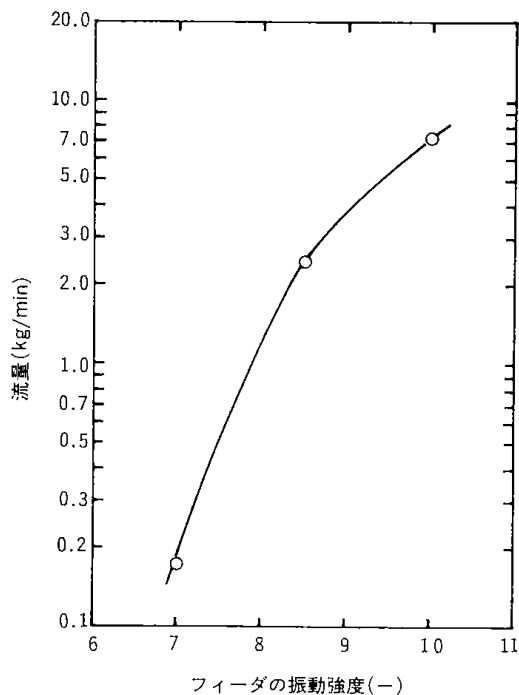
つぎに粉碎産物の粒度別鉱物組成は試料IIについて第2.9図に示した。試料Iも同図あるいは第2.4



第2.4図 ハンマー型微粉碎機処理産物の粒度別鉱物組成(試料I)



第2.5図 ハンマー型微粉碎機処理産物の粒度別鉱物組成(試料II)



第2.6図 電磁フィーダの流量曲線

第2.4表 微粉碎産物の粒度分布
(高圧噴出型微粉碎機の場合)

粒度分布	試料 I		試料 II	
	祥竜坑 上質サメ		新栄坑 白サメ	
	重量	積算重量	重量	積算重量
μm	wt%	wt%	wt%	wt%
44.0~25.5	0.4	0.4	0.5	0.5
22.5~17.9	0.2	0.6	1.7	2.2
17.9~10.2	1.0	1.6	7.9	10.1
10.2~7.2	3.8	5.4	9.2	19.3
7.2~5.0	9.5	14.9	14.1	33.4
5.0~3.5	23.8	38.7	17.7	51.1
3.5~1.4	39.5	78.2	30.7	81.8
-1.4	21.8	100.0	18.2	100.0
n [-]	1.600		1.120	
d' [μm]	4.7		6.0	
d ₅₀ [nm]	3.6		4.3	
粒度効 率	N (-)	3.56	1.90	
	D' (-)	0.013	0.016	
	D ₅₀ (-)	0.023	0.023	

第2.5表 試験結果の総括表

試料名	セル流入圧	フィーダ振動強度	n	d'	d ₅₀
試料(I)	4.5	8.5	1.48	5.8	6.0
	7.5	8.5	1.95	5.0	4.1
	7.5	10.0	1.70	6.2	4.9
	7.5	7.0	2.01	4.8	4.0
	9.0	8.5	2.00	5.0	4.1
試料(II)	7.5	7.0	2.25	4.9	4.2
	7.5	8.5	1.88	5.9	4.8
	7.5	10.0	1.68	6.6	5.1
	9.0	8.5	1.98	4.8	4.0

図と同様である。第2.9図は滑石が微粒であるほどX線強度が強くなり、その全体に占める割合が多くなることを示しており、逆に他の鉱物は減少する傾向を示した。

2.1.3 乾式微粉碎の評価

粉碎方式の異なる二種の微粉碎機を用いて乾式粉碎した結果をまとめると次のことが述べられる。

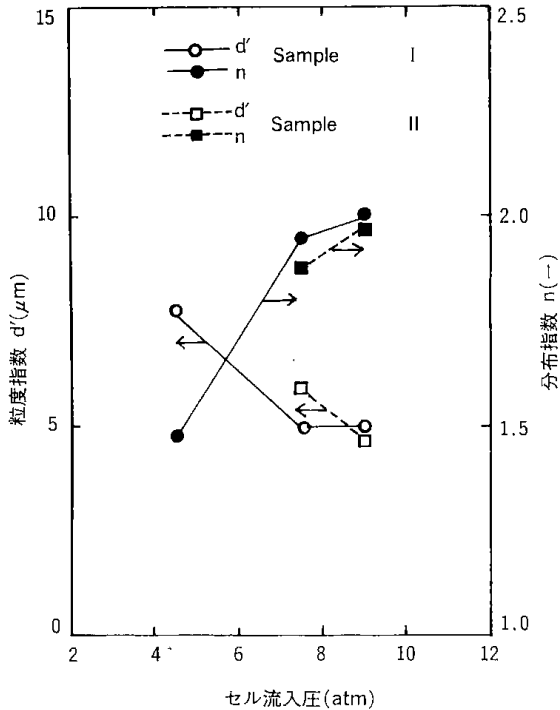
軟質で脆い滑石に対して衝撃型の破碎は有効である。この場合、ハンマー型微粉碎機は供試料に対して処理量が大きく、その平均粒径は20~30 μm であり、供給平均粒度に比べ1/10程度となる。また選択破碎の観点から見ると、44 μm を境にしてそれより粒径の大きい方にドロマイト、マグネサ

イト、石英などの鉱物が多く分布し、それ以下の粒分では滑石が多く、鉱物間の選択性が認められる。しかし44 μm 以下の粒分でも、とくに2 μm 以下の微粒域に滑石以外の鉱物が相当量あると考えられる。

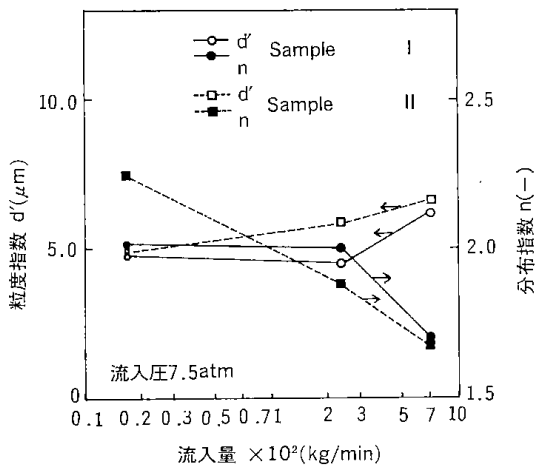
つぎに高圧噴流型微粉碎機は処理量が上記の粉碎機に比べ劣る。しかし粉碎により進行し、平均粒径が供給粒度に比べ、約1/10程度で、3~5 μm である。また選択破碎性についてはハンマー型と同様の傾向を示すが、全体的に微細となるため、各粒度区分においても滑石以外の鉱物の占める割合が多い。

以上の結果から低品位滑石鉱から滑石を選別濃

(18)

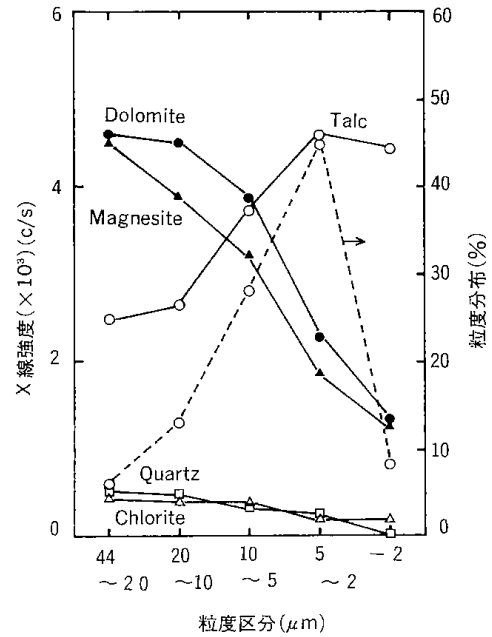


第2.7図 粉碎に及ぼすセル流入圧の影響



第2.8図 粉碎に及ぼす供給量の影響

縮する場合に、乾式の粉碎で行うには不十分である。できるだけ選択破碎を有効に働かせた破碎法を採る必要があるが、その場合の基本的な考えとして、効率良く不要鉱物を除去するにはできるだけ早い段階で粗粒を除くことが望ましい。しかしそれでも微粒域になお多くの不要鉱物と、とくに緑泥石などが混入しており、それらは滑石と全く同じ挙動をすることから、不要鉱物と滑石との分離を考える必要がある。それには乾式選別は困難であり、これにかわって湿式選別を考える必要がある。



第2.9図 高圧噴流型微粉碎機処理産物の粒度別鉱物組成

2.2 湿式粉碎試験

滑石を他の鉱物から分離し、濃縮するという観点から粉碎を考える場合、前節で述べたように乾式処理では効率が悪く、不十分であった。このことから、つぎに湿式粉碎であるボールミル法およびアトリション法について検討した。

ボールミル微粉碎はその粉碎媒体であるボールに鉄、アルミナ、ガラス球などが使用される。これらはそれぞれ長所短所を持っているが、本実験の場合、前処理行程として鉄あるいはアルミナボールを用いた粉碎を考え、さらに製品として粒度調整を行うための微粉碎としてガラスビーズを用いたアトリション²⁾を考慮することにして、それぞれの粉碎試験を行った。また試験に使用したミルのポットは磁製で、その寸法はそれぞれ直径が10.6 cmφ、筒の長さが10.6 cmであり、そして有効容積は935 mlである。

2.2.1 ボールミルによる微粉碎

2.2.1.1 鉄ボールを媒体とするボールミル試験

ミルに挿入する鉄ボールの大きさは直径が9.5 mmφであり、充填量は200個(約0.9 kg)である。またミルの回転数は100 rpmとし、これは臨界回転数のほぼ70%に相当する。

供した試料は試料IIで、これのミル充填量は0.15 kgとし、これに水を加え全体を300 mlとした。従ってパルプ濃度は約37.7 wt%で試験した。

これらの条件に対して粉砕時間を15分、30分、1時間にして行った場合の粉砕性について試験した。

摩砕して得られる産物の評価は同述と同様に粒度別に分け、それぞれの粒度割合をローゼンラムラ線図に表し、そこから得られる粒度特性値 d' で行った。

その結果を第2.6表に示した。表から粉砕時間が長くなるほど粉砕粒度は小さくなり、粒度分布が狭くなって、粉砕が進行することが分かる。処理量を別にして本試験結果を前節の乾式微粉砕(ハンマー型)結果(第2.3表)と比較して見ると、本試験で粉砕時間が30分の場合が第2.3表の結果に近いことが分る。

つぎに前と同様に選択破碎の効果を見るため、粉砕産物の粒度別鉱物組成を調べたが、その一例を第2.10図に示した。図は試料IIについて粉砕時間を30分で行った産物について試験した結果を示

第2.6表 鉄ボールを媒体としたボールミル試験結果

粉砕時間(分)		15	30	60
n	[-]	0.800	0.925	1.021
d'	[μm]	61	32	24
d_{50}	[μm]	39	17	13
粉砕効率	N (-)	1.36	1.57	1.73
	D' (-)	0.167	0.088	0.066
	D_{50} (-)	0.211	0.092	0.070

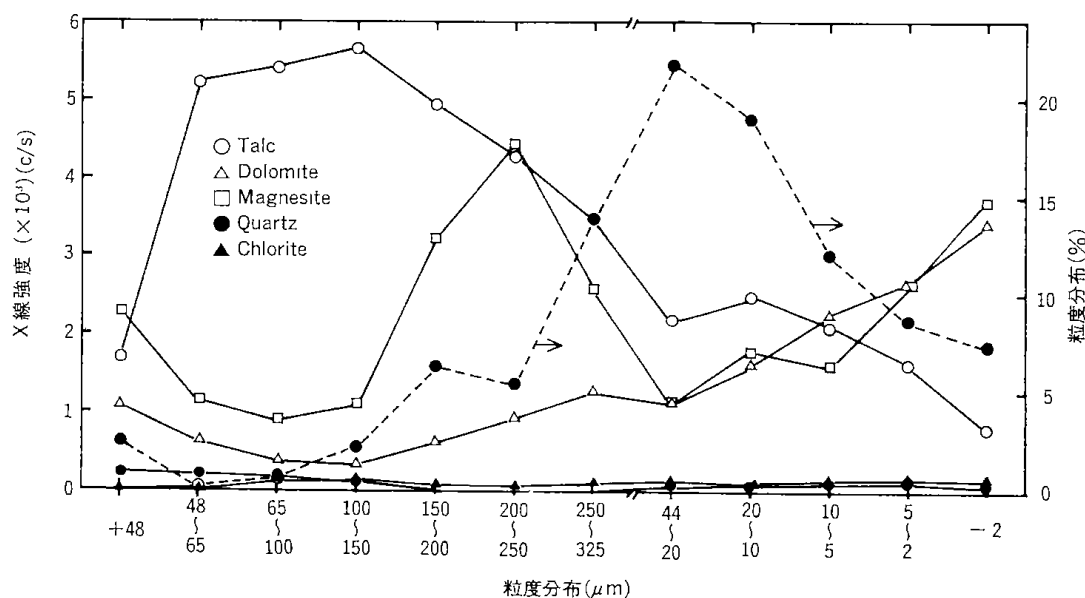
したものであるが、粒度構成および各鉱物の変化はハンマー型微粉砕機で行った結果(第2.5図)とほぼ同様である。すなわち滑石は微粒になるにつれX線強度は減少し、相対的に滑石の占める割合が少なくなる傾向である。それに対してドロマイト、マグネサイトは強くなり、滑石と逆の傾向を示した。

2.2.1.2 アルミナボールを媒体とするボールミル試験

ミルに挿入するアルミナボールは2種を用い、その寸法と充填量は直径が10 mm ϕ のボールを200個(約0.39 kg)と15.5 mm ϕ のボールを50個(約0.33 kg)である。ミル回転数は100 rpm、および試験試料の種類と調整方法は鉄ボールの場合と同じである。

実験は始めに試料の挿入量を0.15 kg(約37.7 wt%)にして粉砕時間を15、30分と1、3、5時間の5段階で行い、次いで試料挿入量を0.1 kg(約27.4 wt%)と0.25 kg(約54.0 wt%)、粉砕時間30分の場合について検討した。

試験結果を第2.7表に示した。また第2.11図に粉砕時間に対する粉砕効率の関係を、また第2.12図は $-2\mu\text{m}$ の得量の変化を示した。そして第2.13図にパルプ濃度に対する関係を示した。なお参考のため第2.11図には前述の鉄ボールで行った結果についても図示した。

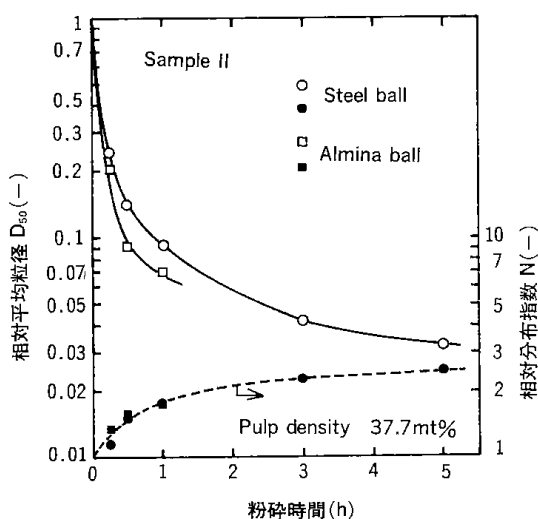


第2.10図 鉄ボールを媒体としたボールミル粉砕産物の粒度別鉱物組成

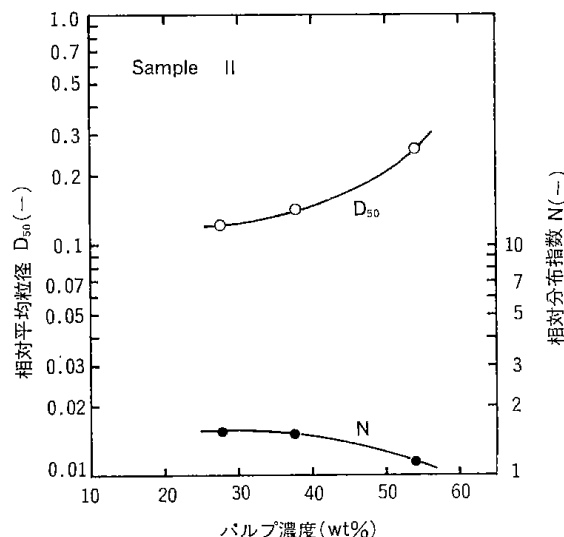
(20)

第2.7表 アルミナボールを媒体としたボールミル試験結果

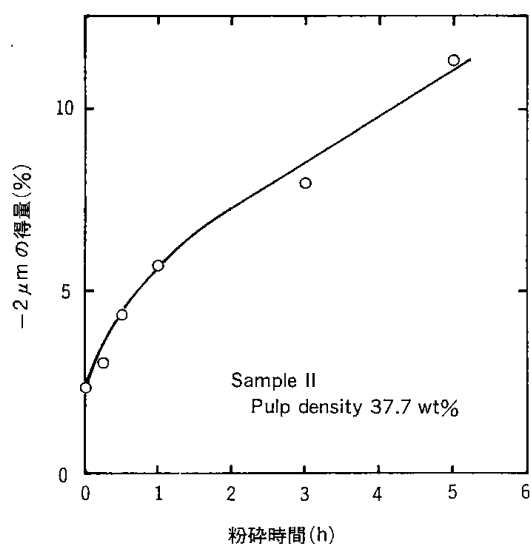
試料装入量(kg)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.1	0.25	
摩砕時間(時間)	0.25	0.5	1	3	5	0.5	0.5	
n	(-)	0.680	0.905	1.065	0.340	1.450	0.920	0.670
n'	(μm)	80	40	23	10.5	7.8	35	88
d ₅₀	(μm)	45	26	17	7.8	5.9	23	49
N	(-)	1.15	1.53	1.81	2.27	2.46	1.56	1.14
D'	(-)	0.219	0.110	0.063	0.029	0.021	0.096	0.241
D ₅₀	(-)	0.243	0.141	0.092	0.042	0.032	0.124	0.265



第2.11図 粉砕粒度特性値に及ぼす粉砕時間の影響



第2.13図 粉砕粒度特性値に及ぼすパルプ濃度の影響



第2.12図 $-2\mu\text{m}$ 得量に及ぼす粉砕時間の影響

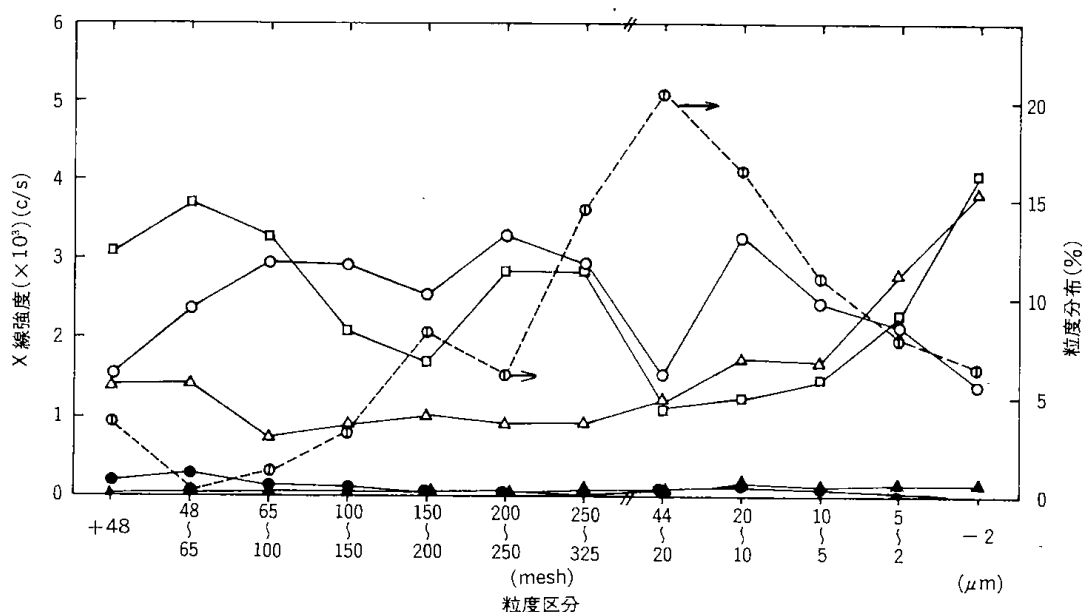
これらの結果はいずれも粉砕時間が長くなるほど粉砕が進行し、例えば5時間後で平均粒径 $185\mu\text{m}$ のものが約 $6\mu\text{m}$ になる。またパルプ濃度は増加するほど粉砕性が悪くなり、第2.12図の結果か

ら、本実験条件ではたかだか約 35 wt%程度までと考えられる。さらに第2.11図の結果からボールの材質による相違は本実験の場合、粉砕性だけを考えると両者の大きな違いはなく、ボールの大きさ、挿入量は粉砕効率に対して同程度の効果であると考えられる。

つぎに粒度別鉱物組成はパルプ濃度 37.7 wt%、粉砕時間30分で行った場合の結果を第2.14図に示した。粒度分布ならびに鉱物組成の変化は第2.10図と同様の傾向を示した。

2.2.2 アトリション(摩砕)試験

第2.12図の結果から分かるようにボールミルによる微粉砕では $-2\mu\text{m}$ 量を短時間で多量に得ることは困難であった。それは粉砕媒体であるボールの材質および寸法とか、供給物の粒度が大きく、目標とする粒度との開きが大きすぎるなどの理由によるものであって、前節で述べたボールミル粉砕は分級や浮選などの前処理工程として、おもに単体分離を行うために使用される。



第2.14図 アルミナボールを媒体としたボールミル粉砕産物の粒度別鋳物組成

一方、微粉砕を目的とした微粉砕法はいくつか考えられるが、ここで対象にしている滑石の用途を製紙用材として考えるとき、光沢性の観点から滑石の持つ板状結晶の性状をできるだけ残した粉砕方法を採用することが良く、それには擦り剥がし作用を強調したアトリッション(摩砕)法が最も良いと考える。

アトリッション法は通常攪拌槽とかボールミルの中で粉砕媒体(小球)と共に行われ、また供給物もある程度微粒にされた状態で取扱われる。

粉砕媒体に金属、たとえば鉄球を用いた場合、ボールの摩滅で粉砕物を汚染し、白色度を低下させる恐れがあることから、本実験では前節の磁製ポットを用い、粉砕媒体にはガラスビーズを用いた。

試験に供した試料は上質滑石鋳(試料I)をハンマー型微粉砕機で粉砕した産物を325 meshでふるい

分け、その通過物(実験I)と粉砕産物をサイクロンで分級して得られる溢流物(実験II)である。この場合のサイクロン分級条件は後述するサイクロン試験(実験2と3)で得られた溢流固形物(-65 mesh, 100%)である。

実験条件はミルポット内にイオン交換水250 mlを入れ、さらに8~16 meshのガラスビーズの挿入量が575 g、試料25 g(濃度約9 wt%)ミルの回転数は75 rpmとして摩砕時間は0.5, 1, 3, 5, 7時間について行った。なお分散剤としてピロリン酸ナトリウム(33.5 g/l)水溶液を1 ml添加した。

得られた摩砕産物の粒度分布の変化を第2.8表および第2.9表に示した。なお、これらの結果はいずれもロージンラムラ線図では直線とならず、その分布式には従わなかった。

両表から計算して平均粒径(算術平均径)と-2 μm の得量が求められ、それらをアトリッション時

第2.8表 アトリッション時間と摩砕粒度(実験I)

粒度区分	WT%					
	未処理	0.5 h	1 h	3 h	5.3 h	7 h
+25.4 μ	5.0	4.1	4.2	2.2	0.7	0.9
25.4~17.8	6.1	3.3	3.0	1.7	0.9	0.8
17.8~10.2	14.3	9.4	7.3	4.1	1.7	0.8
10.2~7.2	14.0	12.4	9.8	7.3	3.8	2.1
7.2~5.0	15.1	14.1	15.5	13.3	9.5	5.8
5.0~3.5	12.4	13.9	13.7	13.9	13.9	15.7
3.5~1.43	19.7	25.6	26.5	28.3	27.7	27.4
-1.43	13.4	17.2	20.0	29.2	41.8	46.5

第2.9表 アトリッション時間と摩砕粒度 (実験II) wt %

粒度区分	未処理	1 h	3 h
+150mesh	0	0	0
150~200	0.2	0	0
200~250	0.3	0	0
250~325	0.4	0.8	0
<hr/>			
44 ~25.5	2.1	0.9	0.8
25.5~17.9	2.0	1.1	0.8
17.9~10.2	5.9	3.1	0.4
10.2~ 7.2	10.7	5.3	2.8
7.2~ 5.0	11.7	11.1	7.3
5.0~ 3.5	14.2	12.1	12.1
3.5~1.43	26.8	26.7	25.2
-1.43	25.7	37.9	50.6

間に対して表わすと第2.15図に示す結果となる。

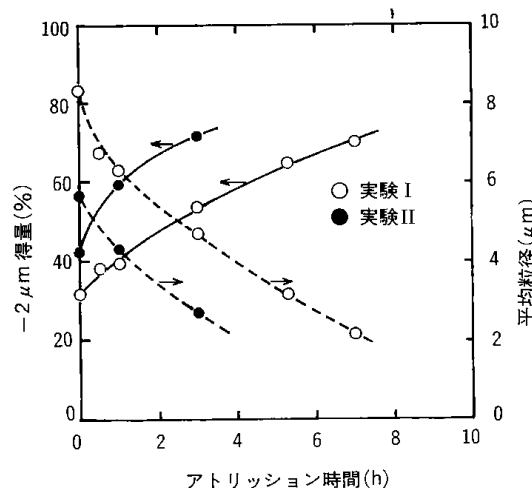
この結果からアトリッションによる微細化効果は顕著であることが分かるが、とくに、出発試料の粒径が小さいほどその効果が早く、短時間の処理で目的粒度を達成できた。

一方アトリッション処理によって得られた産物の白色度は実験Iの場合について第2.10表に測定結果を示した。これによれば処理時間の経過とともに白色度が低くなり、7時間後で約10%低下した。これはポット等からの汚染によるものと考えられるが、内壁ライニング材に硬質、耐摩耗材を使用することによって改善を図る必要がある。

2.3 サイクロン分級試験

前節の結果から乾式あるいは湿式粉砕で得られる粉砕産物を粒度別に見た場合、滑石の占める割合が多いのは微細領域であった。しかしまたその領域内でも石英、マグネサイト、ドロマイトあるいは緑泥石などの不要鉱物も相当量含まれている。そしてそのことは強力な粉砕機を用いる場合のほうが平均粒径が小さくなるので、滑石と他の鉱物との粉砕の差、すなわち選択破碎の傾向が一層弱くなる。

このことから粉砕物のなかから滑石を濃縮するには微細な領域の粒子群を回収することがまず初めに考えられる。このための方法として分級があり、このための装置としては水簸槽、サイクロン、遠心分離機、シクナなどがある。これらのうち本実験の粉体に対しては分級効率および処理し安さなどから考えると、湿式サイクロン分級が有利



第2.15図 -2 μm 得量に及ぼす摩砕時間の影響

第2.10 アトリッション産物の白色度

燃焼時間 (時間)	白色度
未処理	73.9
0.5	72.5
1	72.1
3	70.2
5.3	68.5
7	67.4

と考えられる。また取扱われる粒子径からしてサイクロンは円筒内径の小さいペンシルタイプ(マルチサイクロン)が適している。この型を用いた分級試験はすでにカオリンを取扱った結果について報告している³⁾。

本節では滑石鉱粉体産物の滑石を濃縮するために必要なサイクロンの仕様および操業条件について検討した。試験に用いた試料は前節の試料II(サメ鉱)をトップグラインダで粉砕した産物である。またサイクロン本体は当所の試作品を用いた。このサイクロンについてフィード流入圧、オーバーフローファインダー内径、アンダーフローノズル内径などの要因について分級性能試験を行った。

2.3.1 実験装置と方法

写真1に用いた試験装置を示す。装置は試作したものであるが、サイクロン本体(A)、攪拌機(B)、試料容器(C)、モーターおよびポンプ(D)、圧力調整バルブ(E)、圧力計(F)などからなる。またアンダーフロー(G)とオーバーフロー(H)は再び試料容器に入り、攪拌器で、一定濃度の給鉱となって循

環できるようにしている。

第2.11表にサイクロン本体の諸元と実験番号、試料の平均粒径 D_m と標準偏差値 σ および $-2\mu\text{m}$ 量を、さらに供給濃度を示した。なお実験番号4以上で用いた試料は実験番号2の流入圧が2 atm 時における溢流物である。また流出面積比とはオーバーフロー穴径の面積に対するアンダーフロー穴径の面積の比を表している。

実験は試料を所定の濃度に調整し、それを試料

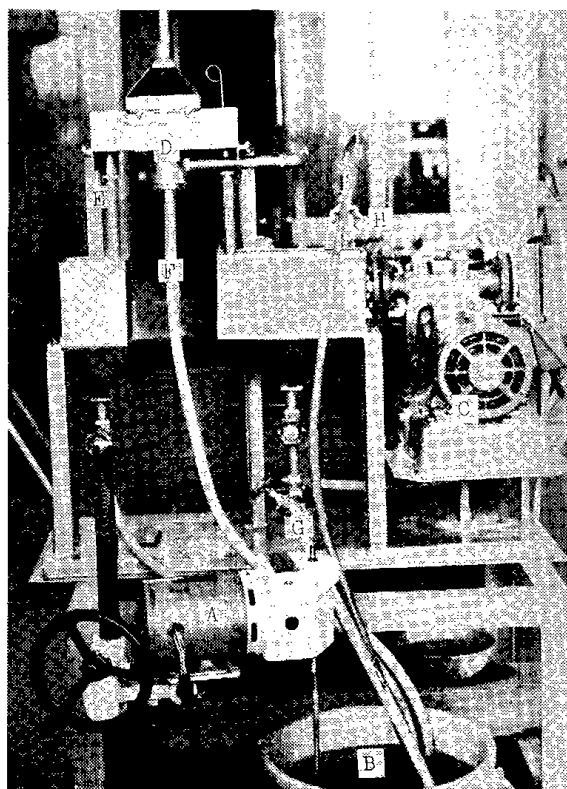


写真2.1 サイクロン分級試験装置

容器(20 l)に入れ、攪拌機(1500rpm)で一定濃度に混合した。ついでポンプを作動させ、圧力調整バルブで所定の流入圧力に調整する。定常状態になってから(約5分後)、オーバーフローとアンダーフローの流量を3~5回測定し、その平均値を測定値とした。さらに流入、流出個所で所定量の試料を採取し、濃度、比重、粒度分析およびX線分析用の試料とした。

実験条件は第2.11表に示したことのほか、フィード流入圧をほぼ1, 2, 3 atmの3段に変えて行った。

2.3.2 実験結果

オーバーフローとアンダーフローの流量 Q_{of} , Q_{uf} と、濃度 ρ_{of} , ρ_{uf} の測定結果を整理して、それぞれの場合におけるフィードの流量 Q_{fd} 、濃度 ρ_{fd} 、固体量 S のほか、流量比 Q_{uf}/Q_{of} 、遠心係数 Gc 、パルプ滞留時間 t_r 、濃度比 ρ_{uf}/ρ_{fd} 、希釈比 ρ_{of}/ρ_{fd} 、アンダーフロー中の固体分布率と水分分布率が求められる³⁾⁴⁾。

実験1から3までの結果を第2.12表に、同じく実験4から8までの結果を第2.13表に示す。

2.3.3 流量に対する評価

流入速度に対するフィード、オーバーフロー、アンダーフローの流量と流量比の関係の一例を第2.16図から第2.19図に示す。第2.18図中のカッコ内の数字は流出口面積比の値を示す。

これらの結果から次のことが述べられる。

- 1) いずれの場合も流入速度に対して Q_{fd} , Q_{of} , Q_{uf} は直線的に増加した(第2.16図, 第2.17図)。
またこれらから後述する性能との比較によって処理量が求められる。

第2.11表 サイクロン本体の諸元と実験条件

実験番号	1	2	3	4	5	6	7	8
フィード径 fd μm	7	5	5	2 x 2	2 x 2	2 x 2	2 x 2	1 x 3
オーバーフロー径 of μm	10	7	7	3	3	3	3	2
アンダーフロー径 uf μm	5	5	3	2.5	2	1.5	1	1
内筒径 μm	20	20	20	10	10	10	6	6
内容積 ml	20	18	18.5	3.5	3.6	3.7	1.3	1.3
流出口面積比	0.25	0.51	0.18	0.69	0.44	0.25	0.11	0.25
材質	ステンレス	ステンレス	ステンレス	ステンレス	ステンレス	ステンレス	ステンレス	ステンレス
試料	トップグラインダ産物 D_m 32.6 μ σ 53.3 μ -2μ 18.0%			実験2 D_m 4.67 μ σ 5.56 μ -2μ 53.5%		2 atm. 溢流		
フィード濃度	4.4~6.0 wt%			1.5~1.8 wt%				

(24)

第2.12表 サイクロン分級試験結果(I)

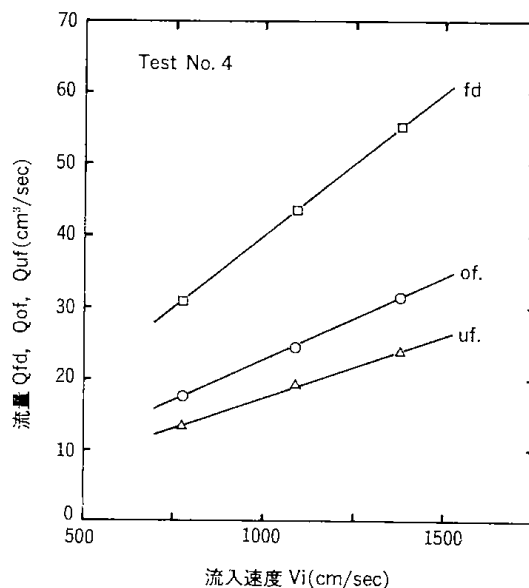
試験番号	1			2			3		
	1	2	2.7	1.2	2	3	1.2	2	3
流入圧 P[atm]									
溢流々量 Qof[cm ³ /sec]	200	285.7	333.3	105.2	144.9	176.9	151.5	200	243.9
排泥流量 Quf[cm ³ /sec]	47.6	66.6	74.0	54.6	69.4	81.9	20	25.2	30.3
フィード流量 Qfel[cm ³ /sec]	247.6	352.3	407.3	159.8	214.3	258.8	171.5	225.2	274.2
溢流濃度 ρof[g/cm ³]	0.0431	0.0373	0.0359	0.0258	0.0233	0.0214	0.0296	0.0268	0.0240
排泥濃度 ρuf[g/cm ³]	0.1331	0.1218	0.1093	0.1179	0.1161	0.0960	0.2412	0.2284	0.2044
フィード濃度 ρfd[g/cm ³]	0.0604	0.0533	0.0492	0.0573	0.0534	0.0450	0.0543	0.0494	0.0439
フィード固体量 S[g/sec]	14.96	18.77	20.05	9.15	11.43	11.65	9.31	11.12	12.05
フィード流入速度 Vi[cm/sec]	160.8	228.9	264.6	203.5	272.9	329.5	218.4	286.7	349.1
流量比 Quf/Qof[-]	0.238	0.233	0.222	0.519	0.479	0.463	0.132	0.126	0.124
遠心係数 Gc[-]	26.4	53.5	71.4	42.3	76.0	110.8	48.7	83.9	124.4
パルプ滞留時間 tr[sec]	0.0808	0.0568	0.0491	0.1126	0.0840	0.0696	0.1079	0.0821	0.0675
濃縮比 ρuf/ρfd[-]	2.204	2.285	2.222	2.058	2.174	2.133	4.442	4.623	4.656
希釈比 ρof/ρfd[-]	0.714	0.700	0.730	0.450	0.436	0.476	0.545	0.543	0.547
アンダーフロー中の固体分布率	0.424	0.432	0.404	0.703	0.704	0.675	0.518	0.517	0.515
アンダーフロー中の水分々布率[-]	0.177	0.175	0.170	0.320	0.302	0.300	0.094	0.091	0.920

第2.13表 サイクロン分級試験結果(II)

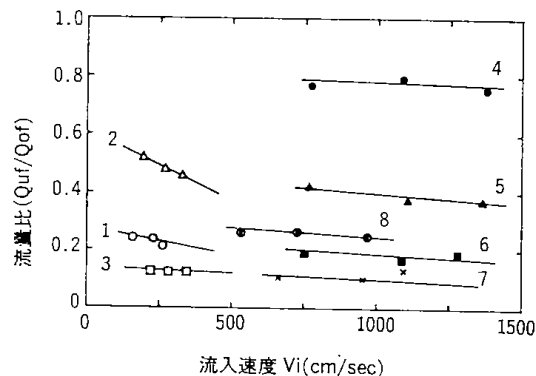
試験番号 本体	4			5			6			7		
	1	2	3.1	1	2	3.1	1	2	3	1	2	3
流入圧 P[atm]												
溢流々量 Qof[cm ³ /sec]	17.5	24.4	31.3	21.7	32.3	40.0	25.0	37.0	43.5	23.8	34.5	38.5
排泥流量 Quf[cm ³ /sec]	13.5	19.2	23.8	9.1	12.2	14.7	4.9	6.5	7.7	2.5	3.5	5.1
フィード流量 Qfel[cm ³ /sec]	31.0	43.6	55.1	30.8	44.5	54.7	29.9	43.5	51.2	26.3	38.0	43.6
溢流濃度 ρof[g/cm ³]	0.013	0.011	0.010	0.013	0.011	0.010	0.013	0.012	0.011	0.015	0.015	0.013
排泥濃度 ρuf[g/cm ³]	0.025	0.028	0.029	0.030	0.036	0.038	0.038	0.046	0.048	0.016	0.017	0.031
フィード濃度 ρfd[g/cm ³]	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.017	0.017	0.017	0.015	0.015	0.015
フィード固体量 S[g/sec]	0.558	0.785	0.992	0.554	0.801	0.985	0.508	0.740	0.870	0.395	0.570	0.654
フィード流入速度 Vi[cm/sec]	775.0	1090.0	1377.5	770.0	1112.5	1367.5	747.5	1087.5	1280.0	657.5	950.0	1090.0
流量比 Quf/Qof[-]	0.771	0.787	0.760	0.419	0.378	0.368	0.196	0.176	0.177	0.105	0.101	0.132
遠心係数 Gc[-]	1225.8	2424.7	3872.5	1210.0	2525.8	3816.4	1140.3	2413.6	3343.7	1470.4	3069.7	4041.2
パルプ滞留時間 tr[sec]	0.113	0.080	0.064	0.117	0.081	0.066	0.124	0.085	0.072	0.049	0.034	0.030
濃縮比 ρuf/ρfd[-]	1.389	1.556	1.611	1.667	2.000	2.111	2.235	2.765	2.824	1.067	1.133	2.067
希釈比 ρof/ρfd[-]	0.722	0.611	0.556	0.722	0.611	0.556	0.765	0.706	0.647	1.000	1.000	0.867
アンダーフロー中の固体分布率	60.5	68.5	69.6	49.2	54.8	56.7	36.6	40.4	42.5	10.1	10.4	24.2
アンダーフロー中の水分々布率[-]	43.2	43.6	42.7	29.2	26.9	26.3	16.0	14.5	14.6	9.5	9.2	11.5

第 2.13表 (つづき)

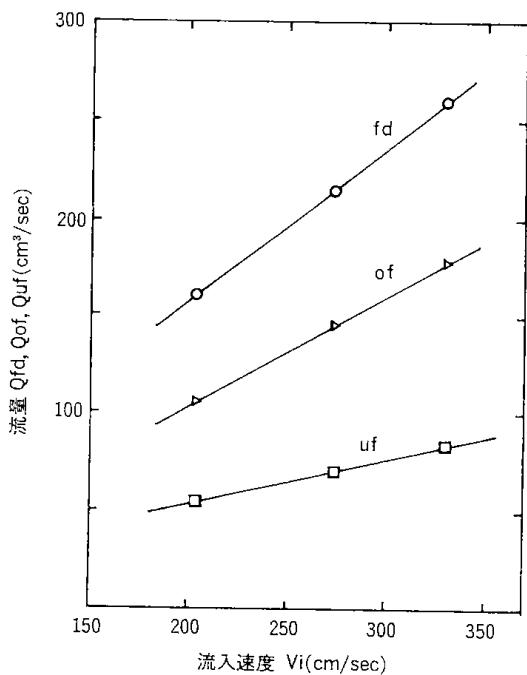
試験番号	本体	8		
流入圧	P [atm]	1	2	3
溢流々量	Qof [cm ³ /sec]	12.7	17.2	23.3
排泥流量	Quf [cm ³ /sec]	3.4	4.6	5.7
フィード流量	Qfel [cm ³ /sec]	16.1	21.8	29.0
溢流濃度	ρ_{of} [g/cm ³]	0.013	0.012	0.012
排泥濃度	ρ_{uf} [g/cm ³]	0.028	0.033	0.032
フィード濃度	ρ_{fd} [g/cm ³]	0.016	0.016	0.016
フィード固体量	S [g/sec]	0.258	0.349	0.464
フィード流入速度	Vi [cm/sec]	536.7	726.7	966.7
流量比	Quf/Qof [-]	0.268	0.267	0.245
遠心係数	Gc [-]	979.8	1796.2	3178.6
パルプ滞留時間	tr [sec]	0.081	0.060	0.045
濃縮比	ρ_{uf}/ρ_{fd} [-]	1.750	2.063	2.000
希釈比	ρ_{of}/ρ_{fd} [-]	0.813	0.750	0.750
アンダーフロー中の固体分布率		37.0	43.5	39.3
アンダーフロー中の水分々布率		20.9	20.7	19.3



第2.17図 流量に及ぼす流入速度の影響(実験 4)



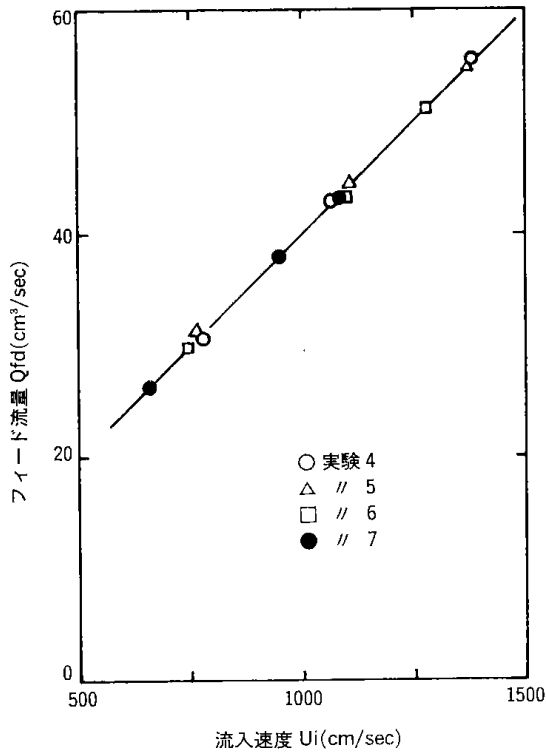
第2.18図 流量比に及ぼす流入速度の影響



第2.16図 流量に及ぼす流入速度の影響(実験 2)

- 2) アンダーフローノズルの径が大きくなるほど、すなわち流出口面積比が1に近づくほど Q_{of} と Q_{uf} 流量は等しくなる傾向にある。(第2.18図の実験 1, 2, 3 および実験 4, 5, 6, 7 の比較)。
- 3) 流入速度が大きくなるほど流量比は小さくなり、アンダーフローへの流量が小さくなる傾向にある。しかし口径が小さいサイクロンの場合、その変化はあまり大きくない。
- 4) フィードおよびオーバーフローの径が等しい場合、アンダーフローノズル径、内容積等に関係なく、流入速度に対するフィード流量の変化は等しい(第2.19図)。

(26)



第2.19図 フィード流量に及ぼす流入速度の影響

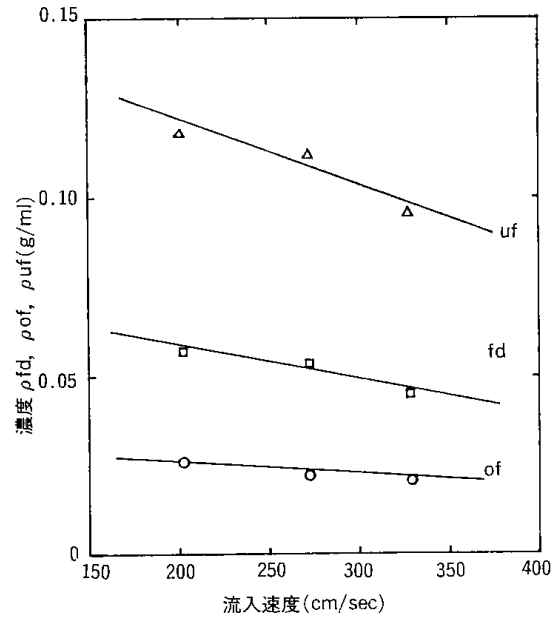
2.3.4 濃縮性能に対する評価

2.4.4.1 濃縮比と希釈化

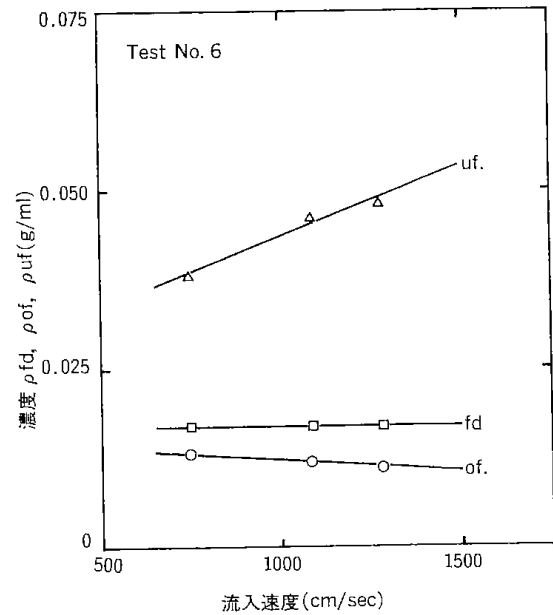
流入速度に対するフィード、オーバーフロー、アンダーフローの濃縮変化を、実験1から3の結果の一例を第2.20図に、実験4から8の結果の一例を第2.21図に示した。一般には第2.21図のようにフィード濃度が一定の場合、流入速度の増加とともにアンダーフロー濃度は増加し、逆にオーバーフロー濃度は減少する。しかし第2.20図の例では濃度がいずれも流入速度の増加とともに減少傾向にあるが、これはフィード濃度が減少傾向にあるからである。これは実験1から3の場合は他の実験に比べ、流量が極めて多く、試量容器の中で均一に混合しない内に供給されるためと考えられる。

これらの結果からフィード濃度に対するアンダーフロー濃度との比(濃縮比)あるいは同じくオーバーフロー濃度との比(希釈比)は流入速度に対して前者は増大し(第2.22図)、また後者は減少した(第2.23図)。図で実験7の場合、流入速度が1000 cm/sec 付近まで濃縮比、希釈比ともに値が1に近い。これは分級が行われてないか、極めて悪いことを示しており、単に分割をしているにすぎない。

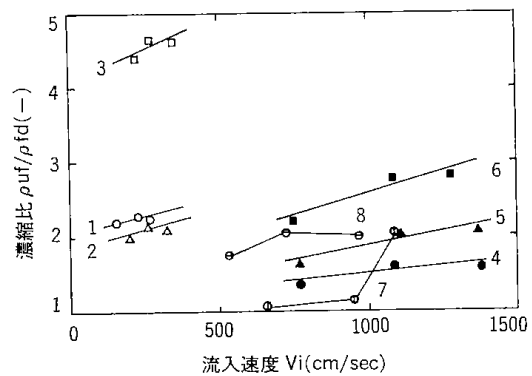
2.3.4.2 遠心係数とパルプ滞留時間



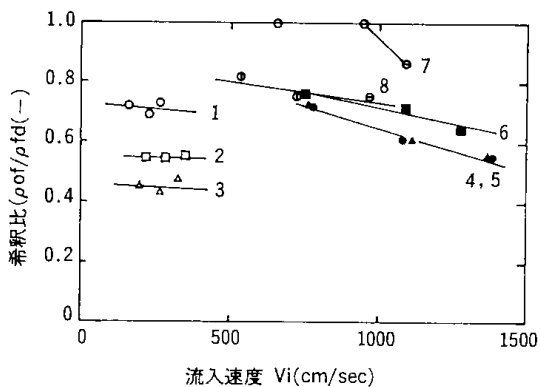
第2.20図 濃度に及ぼす流入速度の影響(実験2)



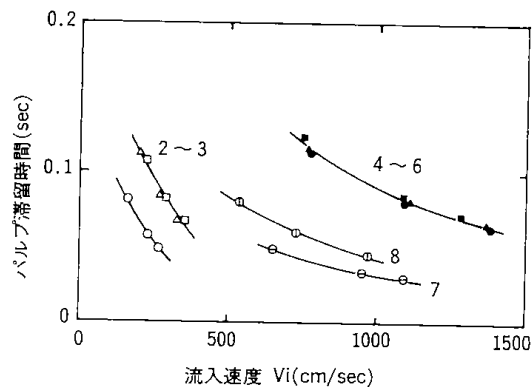
第2.21図 濃度に及ぼす流入速度の影響(実験6)



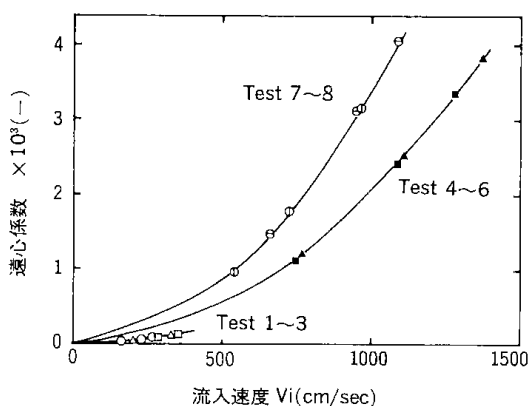
第2.22図 濃縮比に及ぼす流入速度の影響



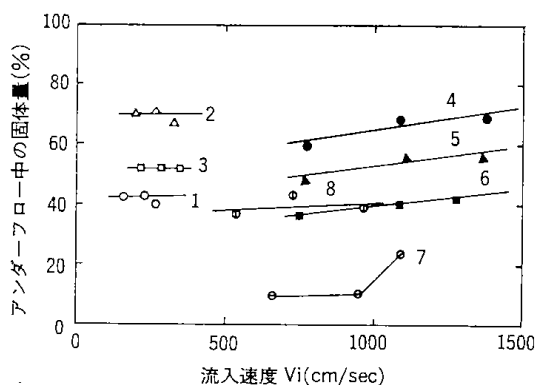
第2.23図 希釈比に及ぼす流入速度の影響



第2.25図 滞留時間に及ぼす流入速度の影響



第2.24図 遠心係数に及ぼす流入速度の影響



第2.26図 アンダーフロー中の固体量に及ぼす流入速度の影響

サイクロンの給鉱流入線の位置における遠心係数 G_c と、給鉱がサイクロン内に滞留する時間 t_r との間には固体の遠心沈降にとってお互いに逆の効果を与える³⁾。

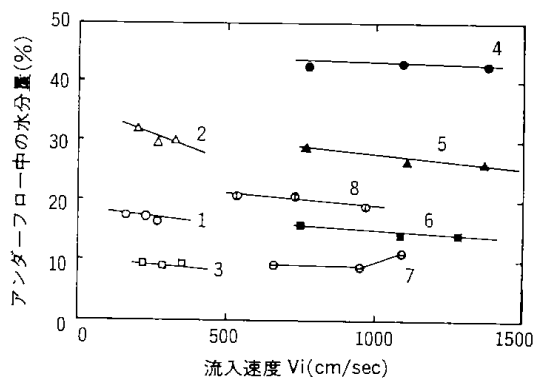
第2.24図は流入速度に対する遠心係数値の関係を図示したが、3本の曲線からなる。これは円筒部の半径の相違によるもので、それが大きいほど遠心係数は小さくなる。

また第2.25図は流入速度に対する懸濁液の滞留時間の関係を図示したが、これはサイクロンの有効内容積でまとめられる。すなわち内容積が大なるほど滞留時間は長くなる。

実験7と8は内容積が同じにもかかわらず実験7のほうが滞留時間が短いのはオーバーフローリップ径が実験8より大きく、従って内容積に占めるリップ部分の容積割合が大きくなり、その結果有効容積が小さくなるためである。

2.3.4.3 アンダーフロー中の固形物分布率と水分分布率

給鉱中の固体量および水分量に対するアンダーフローへ流れる固体量と水分量の割合を求めると、



第2.27図 アンダーフロー中の水分量に及ぼす流入速度の影響

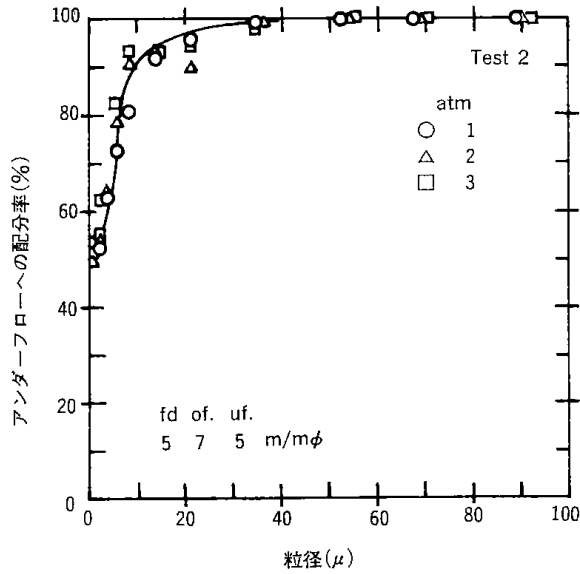
それぞれ第2.26図と第2.27図に示した関係になる。

固体分布率は流入速度の増加に対して直線的に増加するが、流入口の面積比と相関が認められる。また逆に水分分布率は直線的に減少するが、これも面積比と相関するとともに流量比の変化(第2.18図)と同様の傾向であった。

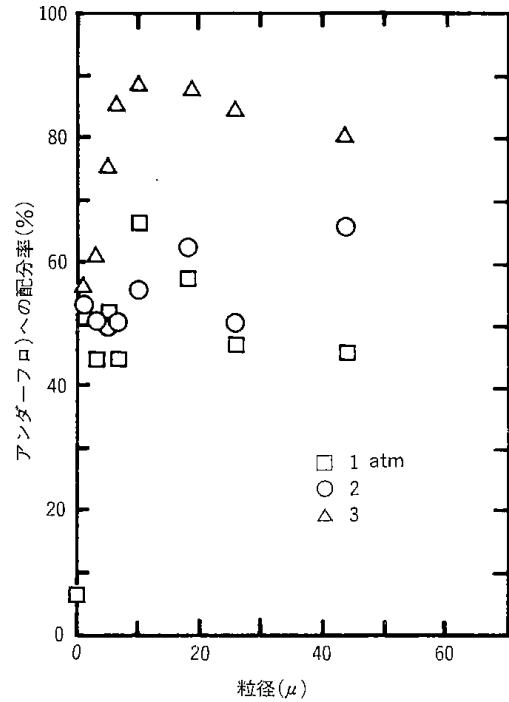
2.3.5 分級性能に対する評価

トロンブ配分率曲線概念は比重選炭の選別評価だけでなく分級、ふるい分けなど、粒度に関係する分離性能にも応用することができる⁵⁾。

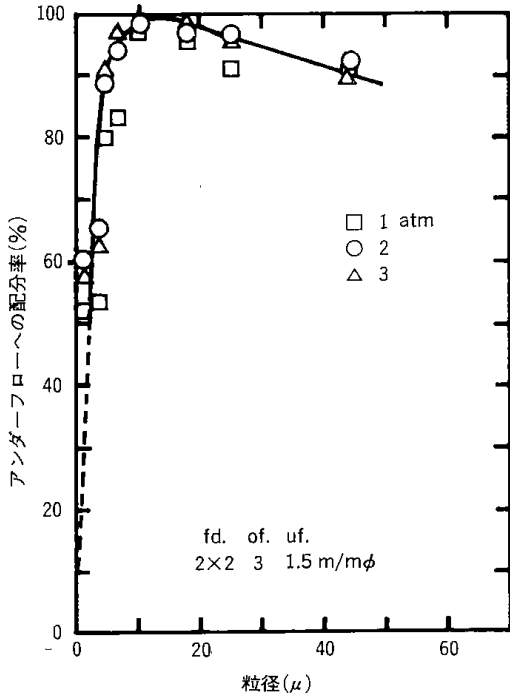
(28)



第2.28図 トロンプ配分率曲線(実験 2)



第2.30図 トロンプ配分率曲線(実験 7)



第2.29図 トロンプ配分率曲線(実験 6)

おのおの実験で採取したアンダーフローおよびオーバーフローの試料をふるい分け分析を行い、その結果をトロンプ配分率を求める手順に従ってとりまとめた。その結果から求めたトロンプ配分率曲線の一例を第2.28図と第2.29図に示した。縦軸はアンダーフローへの配分率を示した。

第2.29図で粒度が約 $15 \mu\text{m}$ 以上において配分率が100%より低下するのはそれとの差分量がオーバーフローに流出していることを示すものであり、

分級の精度が粗粒域で悪いことを示している。

実験7は流入速度が低いところで、分級性が悪く、単に分割の状態を表していることを前述したが、これをトロンプ曲線にすると第2.30図のようになり、粒度全域にわたってアンダーフローへの配分率が悪く、したがって分級性が悪いことが、この図からも確かめられる。

これらの配分率曲線から分離粒度 D_t が求められる⁵⁾。

第2.14表にその値をまとめたが、表の D_t は実験7を除くそれぞれの実験において流入圧を変えたことによる各粒度区分の配分率に大きな差がないことから、 D_t のそれらを平均し、一本の曲線にして求めた値である。

分離粒度はサイクロンの各流出口が小さくなるほど小さくなる傾向にある。また同表には各条件で採取した試料の粒度分布から求められる算術平均粒度径 D_m と $2 \mu\text{m}$ 以下の占める割合を示した。これらの値は D_t と同様の傾向を示しているが、とくに実験4, 5, 6, 8の場合の流入圧が2 atm 以上において $2 \mu\text{m}$ 以下の占める割合が80%を越えていることに注目される。これは製紙用塗布材として使用される場合の一応の基準(2級品相当)を超える値である。

第2.14表 分級性能比較表

実験	口 溢流	径 供給	φ 排泥	流入圧 atm	1		2		3	
					溢流	排泥	溢流	排泥	溢流	排泥
1	10	7	5	Dm μ	11.8	61.3	10.7	39.6	8.9	28.1
				-2 μ %	35	12	37	13	41	14
				Dt μ	6.0					
2	7	5	5	Dm μ	4.7	45.5	4.5	42.3	3.8	16.6
				-2 μ %	55	14	56	13	61.5	17.5
				Dt μ	2.5					
3	7	5	3	Dm μ	7.3	47.2	5.3	38.1	4.9	25.1
				-2 μ %	47.5	7.5	52	8	58	9
				Dt μ	2.0					
4	3	2x2	2.5	Dm μ	2.6	5.3	2.4	5.4	2.3	5.1
				-2 μ %	74.3	47.5	82.0	46.5	83.0	47.0
				Dt μ	1.85					
5	3	2x2	2	Dm μ	2.7	6.1	2.3	5.9	2.1	6.0
				-2 μ %	78.0	41.5	83.5	40.0	85.5	40.0
				Dt μ	1.75					
6	3	2x2	1.5	Dm μ	2.6	7.2	2.4	6.7	2.3	6.4
				-2 μ %	79.0	36.0	80.2	33.0	85.0	31.5
				Dt μ	1.75					
7	3	2x2	1	Dm μ	3.5	3.7	3.0	3.5	3.2	5.8
				-2 μ %	68.0	66.0	70.0	67.0	72.0	43.0
				Dt μ	—					
8	2	1x3	1	Dm μ	2.7	5.4	2.5	5.3	2.4	5.1
				-2 μ %	76.5	44.0	80.0	45.5	81.0	43.5
				Dt μ	1.75					

2.3.6 鉱物の分離性からの評価

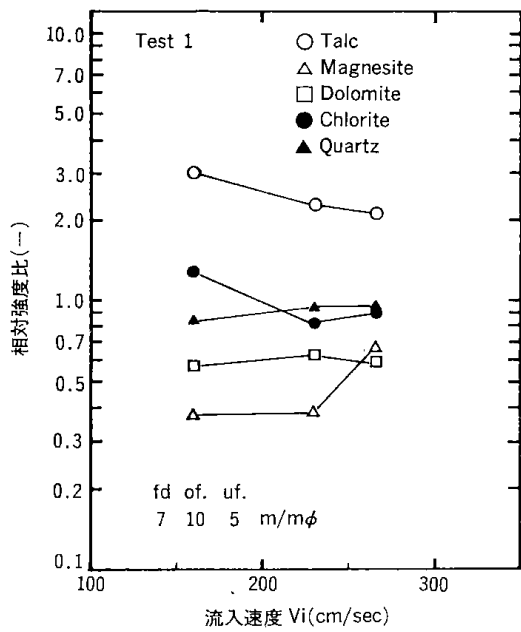
つぎに含有する鉱物の分離の状態からサイクロン結果を考察すると、オーバーフロー側に滑石ができるだけ多く、完全に回収できることが、逆にマグネサイト、ドロマイト、緑泥石、石英などの不用鉱物ができるだけ伴わないように回収できることが望ましい。

いま回収した各鉱物の品位を X 線回折分析の強度で比較すると、アンダーフローおよびオーバーフロー中に含まれる各鉱物の X 線強度をおのおの I_{ur} , I_{of} とし、分離の良否はそれらの比 (I_{of}/I_{ur}) で表わすことにした。そしてこれを相対強度比と呼ぶことにし、この値が 1 より大きいことはその鉱物がオーバーフロー中に濃縮することを示し、ま

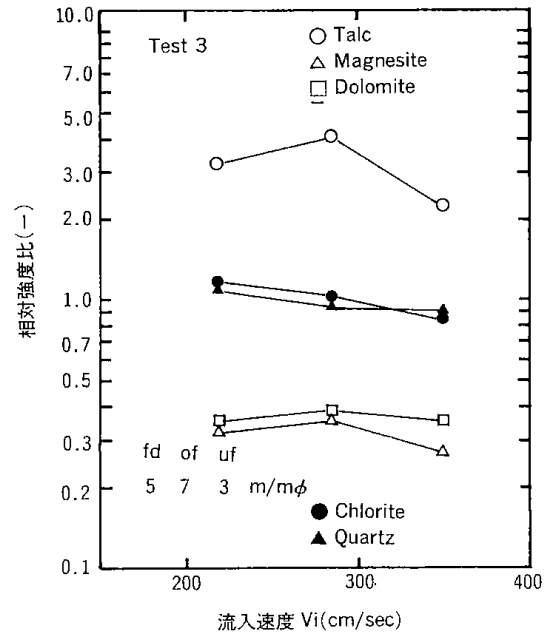
た 1 より小さいことは希釈を表わしている。一方、アンダーフロー側から見ると逆の関係となり、両者の値は相反することになる。

このような考えでオーバーフロー流出側から各実験の分離性を評価した。

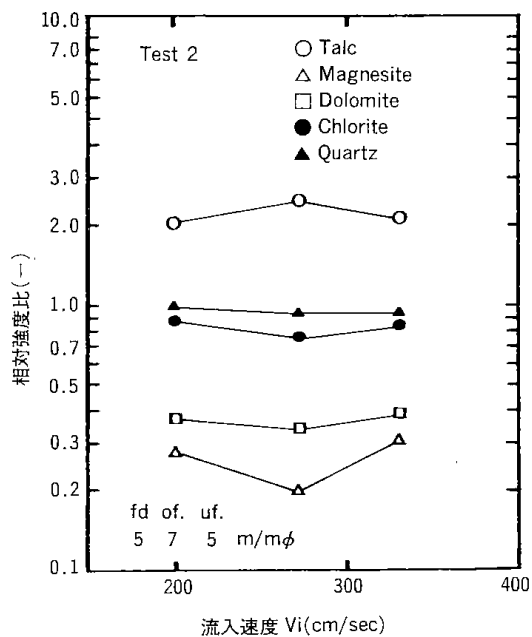
採取した試料の X 線回折曲線において目的鉱物のピークが他の鉱物のそれと重ならない回折角を選定し、その回折角での強度を読みとり、測定値とした。この時の選定した回折角 2θ は滑石が 28.6、マグネサイトが 32.7、ドロマイトが 31.0、緑泥石が 12.5、石英が 26.6 度で測定した。さらにデータ間の X 線入射強度を同じくするため標準物質として TiO_2 を添加し、その選定回折角は 25.3 度として、この位置での強度で比較補正して行った。



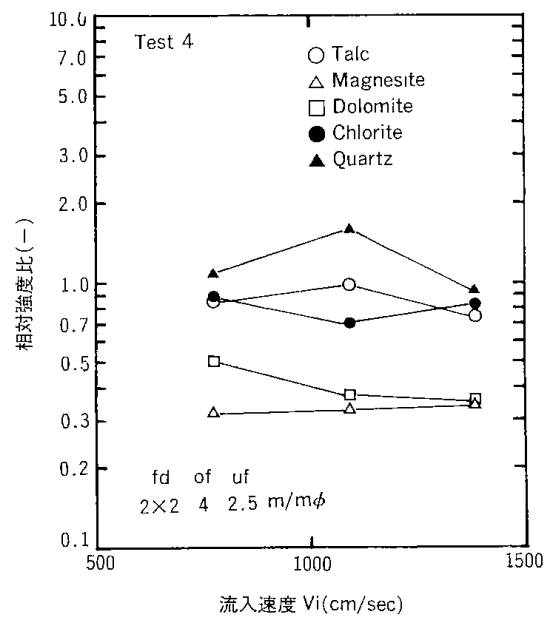
第2.31図 含有鉱物の分離性に与える流入速度の影響 (実験 1)



第2.33図 含有鉱物の分離性に与える流入速度の影響 (実験 3)



第2.32図 含有鉱物の分離性に与える流入速度の影響 (実験 2)



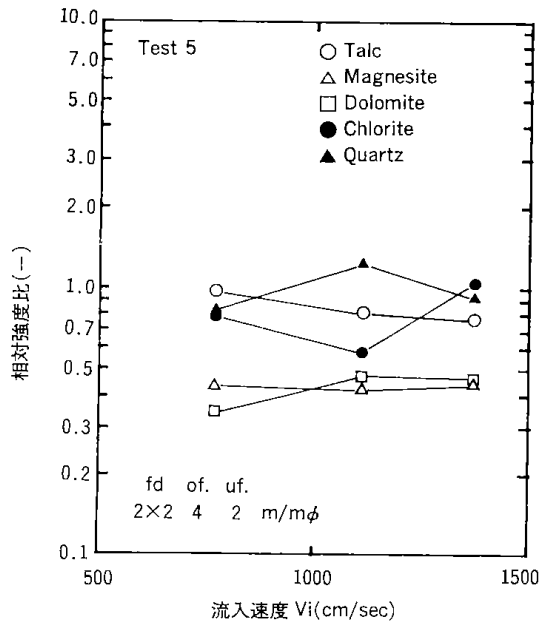
第2.34図 含有鉱物の分離性に与える流入速度の影響 (実験 4)

得られた測定値を各実験の流入圧別に I_{of}/I_{uf} を求め、流入速度に対して図示すると第2.31図から第2.38図の結果となる。

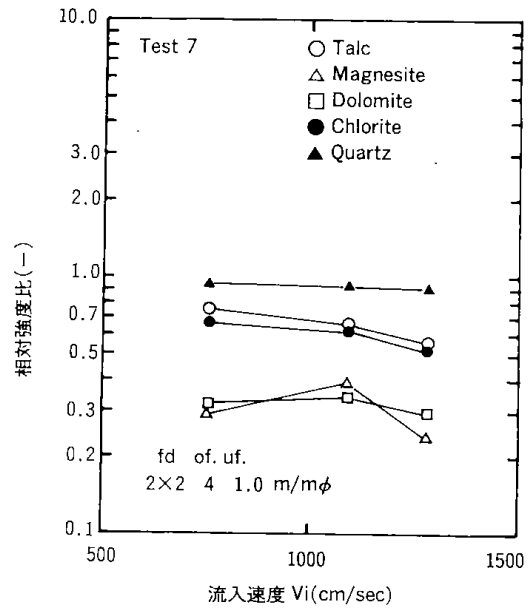
第2.31図から第2.33図に示した粗選ではいずれも同様の傾向を示しており、滑石がオーバーフローへ、マグネサイトとドロマイトがアンダーフローへ濃縮されるのに対し、石英と緑泥石は分割に

近い状態であることが分る。またそれらの傾向は流入速度の変化に対して大きな差は認められなかった。

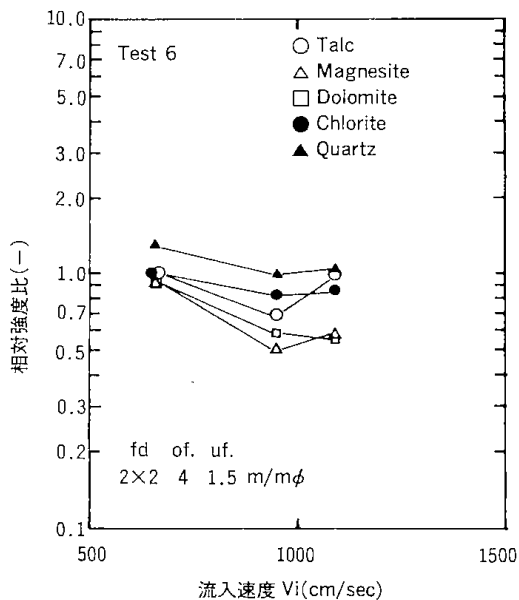
第2.34図から第2.38図に示した精選の結果についても粗選の場合と同様の傾向であるが、滑石、石英、緑泥石とドロマイト、マグネサイトの二グループに分けられ、両者の分離が良好である。



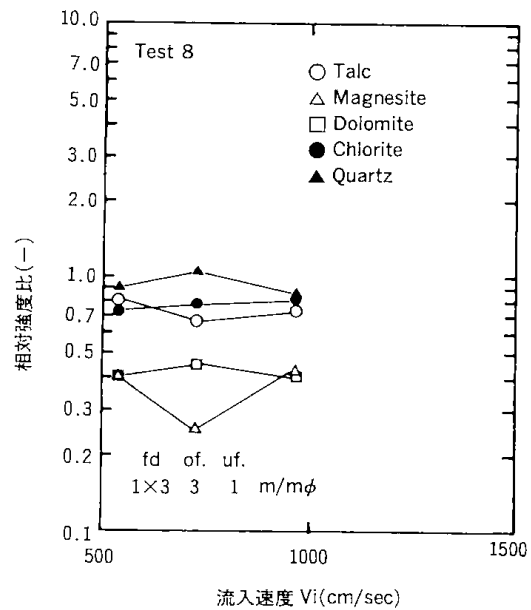
第2.35図 含有鉱物の分離性に与える流入速度の影響 (実験5)



第2.37図 含有鉱物の分離性に与える流入速度の影響 (実験7)



第2.36図 含有鉱物の分離性に与える流入速度の影響 (実験6)



第2.38図 含有鉱物の分離性に与える流入速度の影響 (実験8)

(32)

2.3.7 白色度からの評価

採取試料に白色度測定結果を第2.15表に示した。なお試験に供した試料 II(サメ鉱)の白色度は69.5であった。

表は実験1から8の順に、また流入圧が高くなるに従い溢流側の試料の白色度が低くなる傾向を示している。これはサイクロン本体の材質がステンレス製であるため、懸濁試料を循環して試験している内に汚染された結果であろうと考えられる。

従って表の結果は真のデータとして認められないが、この結果はサイクロン本体として適切な材質を選ぶ必要があることを示しており、アルミナ、炭化けい素などセラミックス材の検討が必要である。

第2.15表 サイクロン試験産物の白色度

実験	1 atm		2 atm		3 atm	
	溢流	排泥	溢流	排泥	溢流	排泥
1	72.5	68.2	72.2	69.2	72.3	68.5
2	72.3	68.1	71.1	68.3	69.2	70.0
3	69.2	66.8	68.6	66.3	68.5	66.8
4	67.3	68.6	67.0	67.0	65.8	67.9
5	68.7	70.4	68.6	70.6	69.0	70.8
6	69.2	69.7	68.0	69.7	68.1	70.7
7	68.1	68.3	67.9	69.1	65.6	67.9
8	66.6	68.3	65.5	68.0	66.3	68.9

2.3.8 サイクロン試験結果のまとめ

以上の試験結果からサイクロン分級法は粉碎混合物の中から細粒分に多く分布する滑石を回収する手立てとして有効な手段であるといえる。この場合、不要鉱物の分離性を考え、精選と粗選に分けて行うのがよく、これによって早い時点で滑石とドロマイト、マグネサイトの分離を行い、かつ粗粒分を除くことが得策である。また本試験で精選用に用いられたサイクロン処理で2 μ m以下に占める割合が80%以上のものが比較的簡単に回収できることが分った。しかしこの場合、サイクロン本体の材質がステンレス製では製品の白色度を低下させる恐れがあるので、セラミックス製など、最適な材質を選ぶ必要があった。

2.4 浮遊選鉱試験

滑石の選鉱は前述した粉碎、摩鉱、分級程度で製品にするのが一般的である。しかしこれまでの

試験結果からも明らかなように、とくに滑石と緑泥石、石英との分離が困難であった。このことからより高品位な滑石精鉱を得ることのできる選別法を考える必要があり、その一つに浮遊選鉱法がある。

滑石は浮遊選鉱で非常に浮きやすい鉱物に入り⁶⁾、起泡剤のみでも浮遊すると言われているが、一般にはアミン系の捕収剤が用いられている⁷⁾。この場合、懸濁液の最適 pH は弱アルカリから中性であり、起泡剤はパイン油、捕収剤は短鎖アミンを用い、その他にケロシン、アルキルスルホン酸ナトリウム、燃料油などが用いられる。そしてそれらの試薬量は起泡剤が 50 g/t、捕収剤が 200~750 g/t 程度とされている。また抑制剤としてデンプン、硫酸アルミニウム、デキストリン、にかわ、タンニンなどが少量添加される。

滑石の浮遊選鉱においてはその浮遊性が極めて大きいことから、それを尾鉱に回収するのは自然でなく、浮鉱として回収すべきである。しかし他の鉱物の抱き込みも行い易く、高品質の精鉱が得にくい、などのことが明らかとなった。

2.4.1 試料・装置および実験方法

浮選試験は予備試験を含めると、全体で60回程度になるが、供した試料は低品位サメ鉱(試料番号3)、上質サメ鉱(試料番号4)、赤サメ鉱(試料番号5)の三種である。

浮選原鉱の粒度は200メッシュ以下にして供した。使用した浮選機は平工製作所製 MODEL FT-1000で、浮選槽の容量は500 ml である。

予備試験ではパルプ濃度を5から20%程度にしたが、これらの結果にもとづいて検討した結果、本試験ではパルプ濃度を8と16%の2通りで行った。

浮選槽に水500 ml と原鉱を投入し、10分間攪拌する。インペラーはフェジャグレン型で、その回転数を毎分1,200回とした。pH は自然 pH(弱アルカリ)とした。pH 測定後捕収剤を添加し、条件付与時間を10分間行った。ついで、起泡剤を添加し、気泡を送り、浮選を開始した。この時の浮選時間は10分、気泡量は800 ml/分とした。浮選後半にフロスが掻き出されて、パルプレベルが低くなった時、適当に水を追加した。

おもな浮選試薬を第2.16表に示した。使用した捕収剤はMIBC、ACCの825と825Rである。また、起泡剤はパイン油を、スライム分散剤は澱粉、水ガラスである。

第2.16表 滑石浮選に用いられるおもな浮選試薬の一覧

RECOMENDED REGURATOR	NATURAL CIRCUIT
DEPRESANTS	600 SERIES, STARCH, GLUE, DEXTRIN, ALUM
PRINCIPAL PROMOTERS	801R, 825, CATIONICS, SHORT-CHAINED AMINES ^(S)
FROTHERS	AEROFROTH, FROTHERS PINE OIL
PROMTER-ASSISTING AGENTS	FUEL OIL, KEROSENE
SELECTIVITY-ASSISTING AGENTS	POLY-PHOSPHATES

浮選終了後、回収された試料を冷凍乾燥後、X線回折分析、白色度試験で、その結果を評価した。また、試料を325メッシュ以下に砕いたものについても浮選試験を実施し、粒度の相違による分離回収に与える影響についても検討した。

2.4.2 実験結果と考察

松前産滑石試料の浮選性とパルプ濃度、試薬の

種類と量との相関について検討した。それらの浮遊選鉱試験結果の一例を第2.17表に示した。

表は得られた産物の回収率と白色度の測定結果を示した。これらの結果の概要は以下の通りである。

原鉱の粒度は200メッシュ以下で良く、325メッシュ以下に砕いた試料の浮選結果は鉱物の単体分

第2.17表 浮選試験結果の一例

試料名	濃度 g/500 ml	捕収剤		起泡剤		浮鉱回収率 wt %	尾鉱回収率 wt %	白色度		
		名	滴数	名	滴数			浮鉱	尾鉱	
低品位サメ鉱 (試料番号3)	60	825	10		5	85	15	69.5	58.9	
		825	4		5	84	16	69.7	59.6	
		825	3	パイン油	3	80	20	67.3	52.8	
		825	2		2	75	25	68.4	55.4	
		825	1		1	58	42	70.9	56.3	
		801 R	4		5	84	16	68.9	50.9	
		平			均	77.7	22.3	69.1	55.7	
	30	825	2		1	66	34	70.8	56.2	
		825	1		1	58	42	71.2	57.5	
		825	2、S	5	パイン油	1	65	35	71.6	56.6
		825	2、S	10		1	56	44	70.6	57.8
		825	2、S	15		1	52	48	72.0	58.2
		平			均	59.4	40.6	71.2	57.3	
	10	825	10		5	76	24	69.3	61.8	
		825	5		2	66	34	70.8	60.8	
825		2	パイン油	2	67	33	71.3	58.3		
825		1		1	60	40	71.5	57.1		
		平				67.3	32.8	70.7	59.5	
全 体 平 均						68.8	31.2	70.2	57.2	
良質サメ鉱 (試料番号4)	60	825	10		5	95	5	73.6	66.5	
		824	4	パイン油	5	95	5	72.6	70.0	
		801 R	4		5	93	7	74.6	66.1	
		全 体 平 均				94.3	5.7	73.6	67.5	
赤サメ鉱 (試料番号5)	60	825	10		5	95	5	64.3	53.5	
		824	4	パイン油	5	87	13	64.2	51.9	
		801 R	4		5	86	14	63.9	54.0	
		全 体 平 均				89.3	10.7	64.1	53.1	

(34)

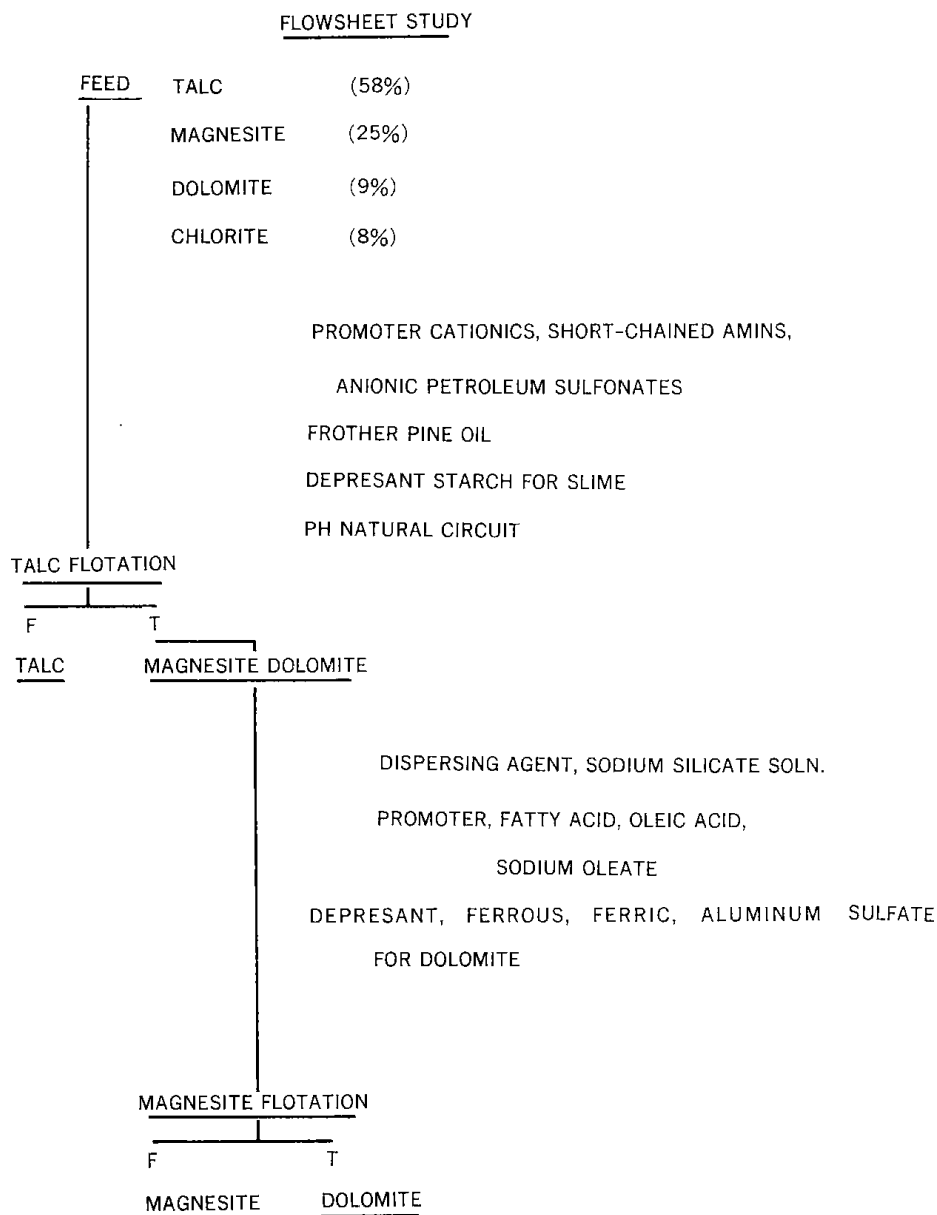
離を若干上げた兆候が認められるものの、細かくしたことによる効果がとくに顕著であるとは認められなかった。しかし、浮選粒度は浮選条件の中で最も重要な要因であることから、単体分離度との関連で、さらに検討が必要である。

澱粉を少量添加すると、スライムの分散を助け、結果として滑石の品位を良くする。さらに、添加量を増加させると、これが全鉱物を抑制する力として働いた。鉱物の浮遊度の大きいものから、滑石、マグネサイト、緑泥石、ドロマイトの順序と考えられるので、この浮遊度の差との兼ね合いで分散剤の添加量が求められる。

滑石の浮遊度は他の鉱物より高いので、適当量の捕収剤と起泡剤で、高い収率が期待されるが、他の鉱物の混入が避けられず、品位が悪くなるので、高品位を期待する場合には捕収剤と起泡剤の添加量を出来るだけ少なくすればよい。

しかし、このようにすると、一方で滑石の収率が悪くなるので、回収する滑石の用途先の仕様に対応した行い方をする必要はある。

ここで、浮選原鉱の鉱物組成割合を、おおよそ滑石 58%、マグネサイト 25%、ドロマイト 9%、緑泥石 8%と推定して、浮選処理システムを考えた。そのシステムを第2.39図に示した。



第2.39図 松前産滑石浮選系統図

スライム分散剤として澱粉，捕収剤に陽イオン性のもの(陰イオン性でも良い)，そして少量の起泡剤を使用し，自然 pH で浮選を行い，滑石をフロスして回収する。尾鉱中に残されたマグネサイト，ドロマイトに対しては分散剤として水ガラスを，ドロマイトの抑制剤として鉄マルミ硫酸塩を，捕収剤として脂肪酸を使用し，いわゆる石礪浮選を行い，これによってマグネサイトを回収し，尾鉱中にドロマイトを残す。滑石の浮選はこのように単純優先浮選で良いが，場合によっては逆浮選も考えられなくもない。

つぎに組成鉱物の浮選速度を十分考慮したうえで，パルプ濃度などの最適浮選条件を決めれば良い。浮選歩留まりは最終産物の純度に逆比例する。

以上述べたように，これらを浮選によって分離する場合，通常の浮選成績で期待される範囲以内であれば特に問題はない。しかし，ある鉱物(または成分)の混入量を浮選分離精度以上に制限しなければならない場合には，なんらかの分離方法を別に考慮する必要がある。このような場合には単に

除去率(分離効率)を高めれば良いというのではなく，混入率の限界値を示したうえで，分離精製の方法を検討しなければならない。

最終的には滑石の用途先の仕様によって浮選条件が決定される。

参考文献

- 1) 北海道開発局官房開発調査課：特定鉱床開発促進調査資料(松前地区)，昭和60年3月，12～24。
- 2) 山口義明，関口逸馬：日本鉱業会誌，96，1110，('80-8)，541～545。
- 3) 関口逸馬：北海道工業開発試験所報告，第28号，第3章，24～42，昭和57年11月。
- 4) 今泉常正：日本鉱業会誌，96，777，1953，83～89，および70，797，1954，507-512。
- 5) 今泉常正：選炭，17，31，1957，221-227。
- 6) A. M. Gaudin：Flotation, Mc, GRAW-HILL, 486-500。
- 7) 富田堅二：選鉱便覧，58-60。
- 8) 諫早易二：日本鉱業会誌，77，879，1961，779-783。

第3章 低品位滑石鉱の選別 (II)

植田芳信・関口逸馬・藤垣省吾・下川勝義

3.1 高磁力選別試験

第1章で述べた化学分析試験結果では4~8%の鉄(Fe_2O_3)が含有していた。しかしこの鉄成分はX線回折分析などの結果から見て、単体鉱物としての存在は認められず、他の鉱物の組成と置換した形で存在していると考えられる。また、鉱山から得られる鉱石は通常白色であるが、これを高温で焼成すると茶褐色を帯びる。このことは含有する鉄成分が自然界では第一鉄の形で存在していたものが焼成によって酸化されて第二鉄に変わった結果であると考えられる。また、この場合の第一鉄が滑石、マグネサイト、ドロマイト中のマグネシウムやカルシウム成分と置換して存在していると考ええると、上述のことが良く説明できる。これらの確認は今後の研究に待つ必要がある。

以上の考えに立つとして、それらの鉱石が高磁場内にあるとすると、含有する鉄量に応じて鉱石の平均磁化率が異なるので、このことを利用して構成する鉱物相互の選別が可能である。

また、このことは鉄成分だけでなく滑石中に微量成分としてNi, Crなどが0.1から0.3%含まれている(第一章)が、これらも強磁性あるいは常磁性元素があることから、高磁場内での挙動に差異の生ずることが予想される。

本実験で行った高磁力選別は均一磁場中に強磁性の細線を置くことにより、その細線周囲に生じる高い磁場勾配を利用して分離する方法である¹⁾²⁾。この方法は湿式で行うことができるので、微細な粒子の分離が可能である。またこの分離法を用いた試験は多くあり、実用化の段階にある³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾。しかし滑石についてはこれまでに研究が行われておらず、滑石とマグネサイト、ドロマイトその他の鉱物との分離性について明らかとなっていない。このため高磁場内における松前産滑石鉱の選別性について明らかにすることを目的に一連の試験を行った。

3.1.1 試料・装置および実験方法

試験に供した試料は第3.1表に示した松前産滑石

第3.1表 試料及びその品位

試料番号	試料名	白色度	Fe_2O_3 品位
1	白サメ	73.4	4.95%
2	上質サメ	77.3	4.65
3	低品位サメ(貯鉱)	69.5	5.60
4	良質サメ(貯鉱)	74.0	5.11
5	赤サメ鉱	63.3	6.10

の5種である。

試料番号1, 2の試料は粗細粉碎を行った後、ウルトラマイザーで微粉碎した産物を高磁力選別試験試料とした。これの粒度構成は2.1.2節で述べた第2.3表の通りである。また試料番号3から5までの試料は粗細粉碎した後の産物をサイクロン分級処理を行い、オーバーフロー(溢流)とアンダーフロー(排泥)産物を試験試料とした。この場合のサイクロン分級条件は第2.11表に記載の実験番号1で行った諸元のサイクロン本体を用い、流入圧が2 atmで行った。さらに試料番号3と4についてはその条件で行った場合の流出産物について、同じく第2.11表に記載の実験番号5で行った諸元のサイクロン本体を用い、流入圧が2 atmにして処理した産物を供試料とした。これら磁選試料の粒度構成は第3.2表に示した。またこの表にはそれら試料の白度および高磁力選別試験の供給濃度(wt%)を示した。

試験に用いた装置は高勾配磁気分離機(SALA-HGMS, サイクリックタイプ, 10-15-20B)である。この分離機はソレノイド型コイルの内部磁界に強磁性の細線(マトリックス付キャニスタ)を入れるとその内部で局部的により強い磁界を生じさせることができる構造になっている。このような中では弱磁性微粒子はもとより、帯磁率の異なる粒子群をその帯磁率の差によって選択的に磁気捕促することができる。従って分離操作に対して重要な条件は一次磁界の強さ、マトリックスの種類、処理物の粒度構成、処理量、処理濃度などが挙げら

第3.2表 高磁力選別に供する試料の粒度構成

試料番号	3		4		5	
	低品位サメ		良質サメ		赤サメ鉍	
	溢流	排泥	溢流	排泥	溢流	排泥
+48 mesh		0.3		0.4		10.0
48~65		0.6		0.4		5.5
65~100		1.1		0.4		7.6
100~150		1.7		0.8	0.5	12.4
150~200		2.3		1.6	0.5	13.7
200~250		2.3		2.0	0.5	10.7
250~325		4.0		3.2	1.0	13.4
μ						
44.0~25.5	1.6	10.8	0.4	10.2	9.0	5.9
25.5~17.9	0.5	8.6	0.6	8.1	6.8	4.4
17.9~10.2	1.9	17.2	4.1	18.7	15.5	5.6
10.2~7.2	5.2	15.5	5.4	15.0	10.0	3.2
7.2~5.0	5.6	10.3	8.8	16.3	11.4	2.2
5.0~3.5	9.8	8.8	8.3	5.8	9.6	1.6
3.5~1.4	31.7	9.7	27.9	8.9	15.4	1.7
-1.4	43.7	6.8	44.5	8.2	20.3	2.1
白色度	70.5	66.5	76.3	77.3	63.5	55.9
濃度 wt%	0.91	6.98	0.63	4.72	1.46	9.17

第3.3表 マトリックスの種類と量および充填率

名称と種類	CX	FX	CW	FW	CX+FX	FX1+FW1	FX2×FW2
枚数	110	250	—	—	37	176	49
重量 g	177	336	67	67	60	224	56
部分充填率%	—	—	—	—	12.3	5.0	12.0
全充填率%	12.3	23.4	4.7	4.7	19.7	6.0	11.1

れる。

本装置のキャニスタは湿式用であり、その内径は39.4 mmφで、全長は558 mmである。またその中に入るマトリックスの断面積は12.2 mmφ、充填厚さは15 cm、充填容積は183 cm³である。用意されているマトリックスの種類、マトリックス量と充填率等は第3.3表に示した通りである。

表中の名称でCは粗(Coarse)を、Fは細(Fine)を、またXはエキスバンドメタルを、Wはウール状スチールを表している。

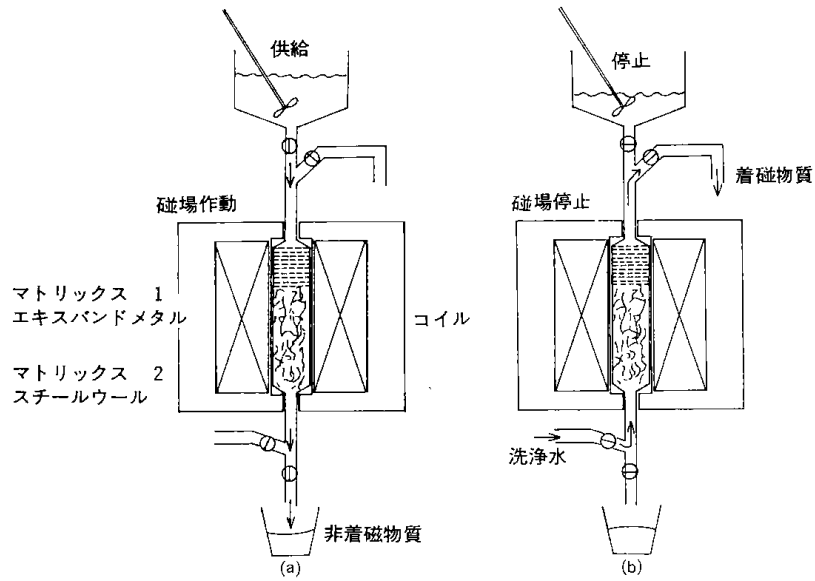
第3.1図に操作状況を図示した。図の(a)は試料供給状態を示しているが、所定の磁場の中で着磁鉍物はマトリックスに捕捉され、非着磁鉍物は流下し、下部より回収される。つぎに磁力を停止し、(b)の操作を行う。すなわち試料の供給と下部への流下を停止し、かわって下部から洗浄水を入れ、逆洗してマトリックスに捕捉されていた着磁鉍物を上部より回収する。

以上の操作を行うことによって試料中の着磁鉍物と非着磁鉍物の分離を行うことができる。

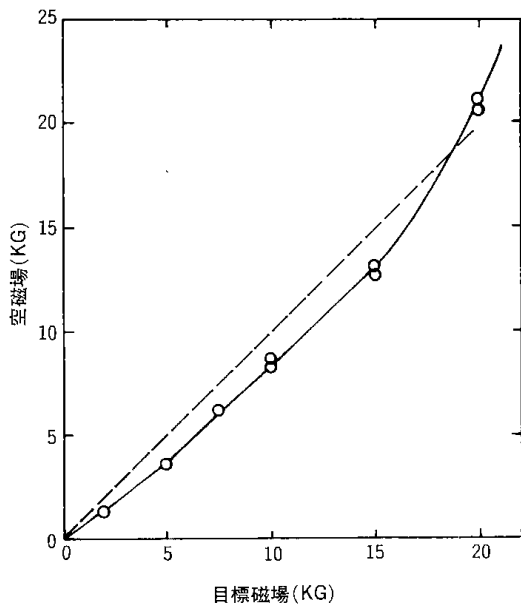
なお磁場の強さはタップの切り換えで行われるように装置上固定されている。タップ番号で目標磁場を選択することになるが、それは実測値と異なっている。第3.2図にタップで選んだ目標磁場に対する実際の磁場強さの関係を示した。実験中はどの場合も目標磁場と実測値の関係はほぼ同じ値を示した。しかしその場合の実測値は整数値とならない。このことから以下の実験では目標磁場の強さで整理することにした。

3.1.2 流入速度の影響

はじめに流入速度の影響を知るために、試料番号1を用いて磁場強度を空芯で約10 kGと15 kGの場合について、それぞれ流速を50, 100, 200に変え、その時の分離試験を行った。この場合のキャニスタはFWを用い、供給濃度は3 wt%になるように水道水で調整して試験に供した。



第3.1図 高磁力選別装置の操作状況概要図



第3.2図 実磁場換算補正図

第3.4表に試験結果を示した。表は各条件で得られた着磁物と非着磁物の重量割合, 1000°Cにおける加熱減量, Fe_2O_3 の化学成分量および白度を示した。全体として非着磁物の白度は約79で, 鉄(Fe_2O_3)は約3%であった。

また, 表は流入速度が速くなるほど非着磁物量が増加し, それとともに Fe_2O_3 値が増加することを示している。そのため, 着磁物の Fe_2O_3 分は増加し白度は減少する傾向が認められる。この場合, 着磁, 非着磁物の両方で Fe_2O_3 値が高くなるのは次のことが考えられる。すなわち帯磁率のより弱い鉱物すなわち鉄分のより少ない鉱物は流速が速い場においてマトリックスに捕促されにくい結果, その鉱物は非着磁側で回収されることになる。従って着磁側ではより鉄分の多い鉱物が相対的に多くなる。逆により鉄分の少ない鉱物は, (しかし, もともと鉄分の少ない鉱物よりは鉄分が高いのだ

第3.4表 流入速度の影響試験結果

磁場強度 KG	流入速度 m/時	着 磁 物				非 着 磁 物			
		重 量 wt %	加熱減量 wt %	Fe_2O_3 品位 %	白色度	重 量 wt %	加熱減量 wt %	Fe_2O_3 品位 %	白色度
10	50	98.4	21.57	5.25	72.9	1.6	6.64	2.90	
	100	92.7	21.18	5.32	72.8	7.3	5.81	3.03	78.9
	200	81.7	24.58	5.56	72.1	18.3	6.00	3.20	79.0
15	50	99.6	20.59	4.79	73.6	0.4	6.40	2.82	
	100	96.0	20.92	5.20	73.3	4.0	5.84	2.96	
	200	86.6	23.14	5.43	73.0	13.4	5.83	3.09	79.0

が)非着磁側へ入るために非着磁物としても多少鉄分が高くなる。

このことから各鉱物の磁界に対する強さの相違を知るため、各産物の鉱物組成の増減を X 線回折分析結果から推定した。

第3.3図に滑石、ドロマイト、マグネサイト、石英、緑泥石の X 線強度を流入速度に対して図示した。滑石を除く他の鉱物は第1ピークを図示し、滑石は第3ピークで図示した。図は磁場強度が 10 KG の場合であるが 15 KG の場合も同様の傾向であった。

非着磁物を構成する鉱物のうちドロマイト、緑泥石の X 線強度は流入速度とともに増加し、逆に石英のそれは減少する傾向を示している。

次に第3.3図に示した X 線強度について着磁物と非着磁物との比を、それを相対強度 (Relative Intensity) とすると、それは流入速度に対して第3.4図に示した結果で表わされる。図は相対強度が 1 より大きいか、小さいほど分離が良いことを示しており、1 より大きいほどその鉱物が着磁側に、1 より小さいほど非着磁側に濃縮していることを示している。

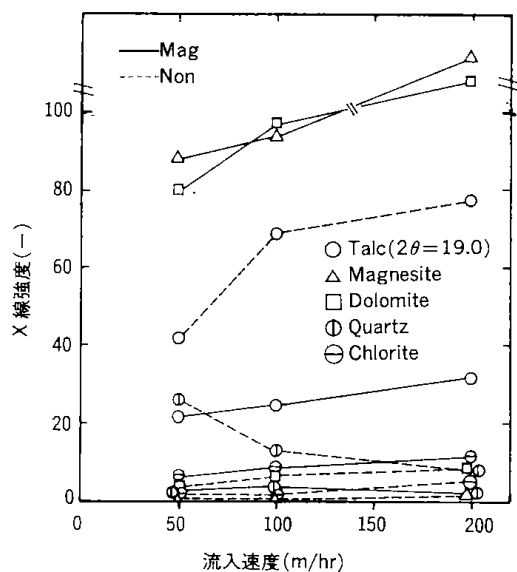
このことからマグネサイト、ドロマイト、緑泥石の順で着磁側に濃縮し、石英と滑石が非着磁側に濃縮することが分る。また流入速度との関係はそれほど顕著ではないが、100 m/時以上で行うことが良い。なお流入速度が 50 m/時、磁場強度が 15 KG の場合の滑石は着磁と非着磁との比が 1 であるが、これは分割状態を示している。流入速度をより速くするか、磁場を弱くする必要があることを示している。

3.1.3 磁場の強さの影響

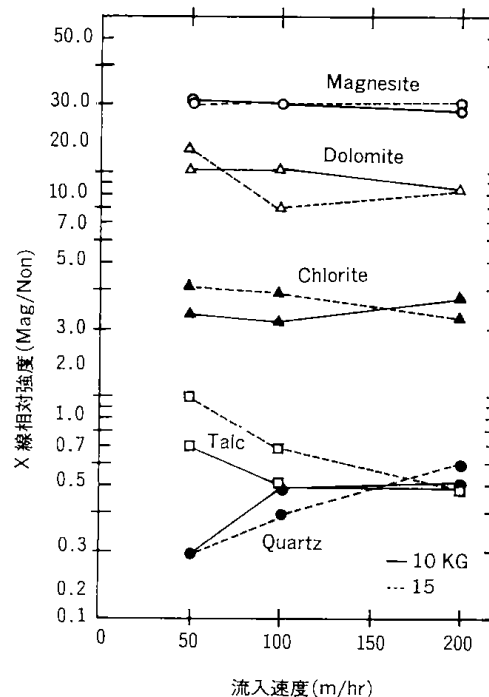
磁場の強さの影響を知るため、試料番号 2 を用いて流入速度 100 m/時として、空芯磁場 2.5, 10, 15, 20 KG に変えて分離試験を行った。この場合の実験は、はじめに供試料を最低磁場 (実験では 2 KG) で分離を行い、次のその場合の非着磁物を次の低磁場 (5 KG) で分離し、順次同様な手順でよい高磁場で分離する方法で行った。

この場合に使用したキャニスタ、供給濃度については前述と用じである。

第3.5表に試験結果を示した。表中の重量割合 (A) は一つの磁場での供給量を 100 とした着磁物と非着磁物の割合であり、重量割合 (B) は始めの試料量を 100 にし、それに対して各磁場で得られ



第3.3図 高磁力選別に及ぼす流入速度の影響



第3.4図 X 線相対強度と流入速度の影響

る着磁物、非着磁物の累積割合を示した。したがってある段階での非着磁物の割合が次の段階で得られる着磁物と非着磁物の割合の合計値に相当する。

表の結果から磁場が高くなるにつれ非着磁物で回収する量は僅かとなる。しかし着磁物の Fe_2O_3 は 4.2% ほどで一定であり、白度は高くなることから、滑石の抱き込みがあることを示している。これに対して非着磁物は高磁場になるにつれ Fe_2O_3 は減

第3.5表 磁場強度の影響試験結果

磁物強度 KG	流入速度 m/hr	着 磁 物					非 着 磁 物				
		重量 B wt%	重量 A wt%	加熱減量 wt%	Fe ₂ O ₃ 品位 %	白色度	重量 B wt%	重量 A wt%	加熱減量 wt%	Fe ₂ O ₃ 品位 %	白色度
2	100	44.1	44.1	9.49	5.03	53.5	55.9	55.9	5.37	4.24	79.4
5		39.6	71.3	5.54	4.29	69.3	16.3	28.7	5.21	4.24	80.0
10		14.2	88.2	4.91	4.24	72.6	2.1	11.8	6.05	4.02	79.7
15		1.7	83.5	4.98	4.15	75.8	0.4	16.5	8.07	3.38	80.2
20		0.3	45.5	6.72	4.25	78.2	0.1	54.5	8.70	2.73	80.3

少し、20 KGで約2.7になる。しかし白度は大きな差がなく、いずれも79~80程度である。

次に各産物の占める鉱物組成は第3.5図にX線回折強度で示した。滑石は5 KGまで非着磁側への分離が比較的良好であるが、高磁場の中では分割に近い状況となる。マグネサイト、ドロマイト、緑泥石はいずれも着磁側に同様の傾向を示すが、ほぼ10 KGまでに除去されていることが分る。また石英は低磁場産物の中で強度が低いのは相対的に存在量が少ないためであり、全体として非着磁側に入り、特に15 KG以上では石英の占める割合が極めて大きくなるものと考えられる。

従って以上の結果からすれば適当な磁場は10 KG程度と考えられる。

また原鉱中の鉱物組成に対するX線回折の相対強度は第3.6図に示した通りである。この結果からマグネサイト、緑泥石、ドロマイトの順で分離が良いことが示されており、また全体的に見て10 KG程度の磁場が適当と考えられる。

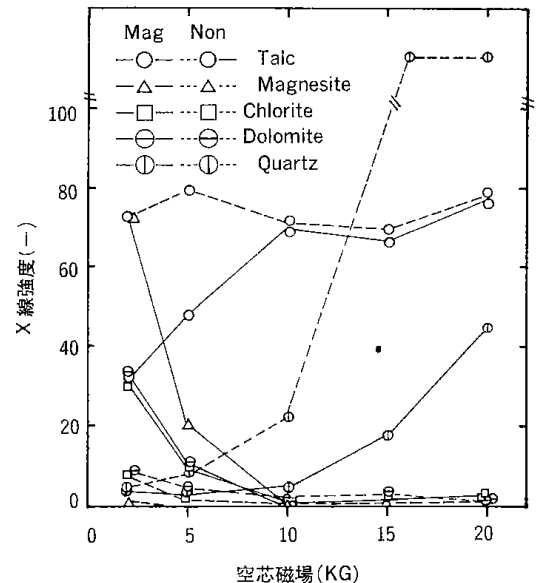
3.1.4 マトリックスの影響

マトリックス素材の選択は取扱われる鉱物の種類だけでなく、その粒度によっても影響される。

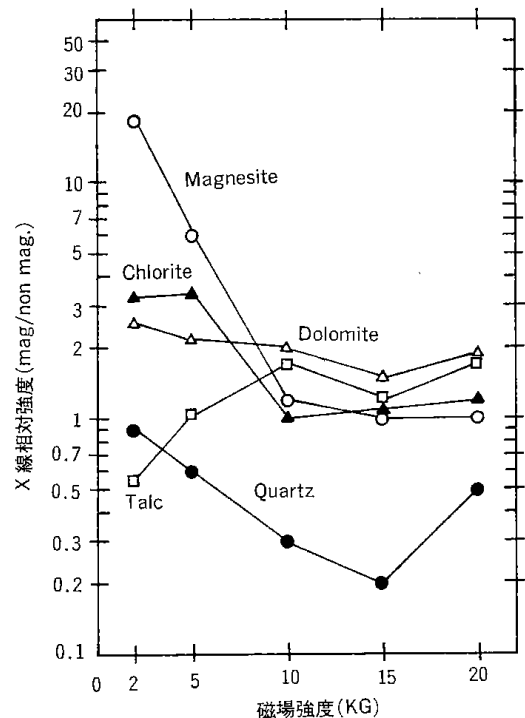
このことからキャニスタと分離性の関係を知るため、試料番号3の原鉱をウルトラマイザーで微粉碎した産物を試料にして所定の磁場においてFW, FX, CW, FX1+FW1の異種のキャニスタを用い、分離試験を行った。なおFWを使用した場合は最低磁場(空芯2 KG)で分離を行ったところ、非着磁物は全く得られず、キャニスタ内に閉塞を起こした。このためこのキャニスタは不適ということで、実験を中止した。

本実験における流入速度は100 m/時、濃度は3 wt%に調整して行った。

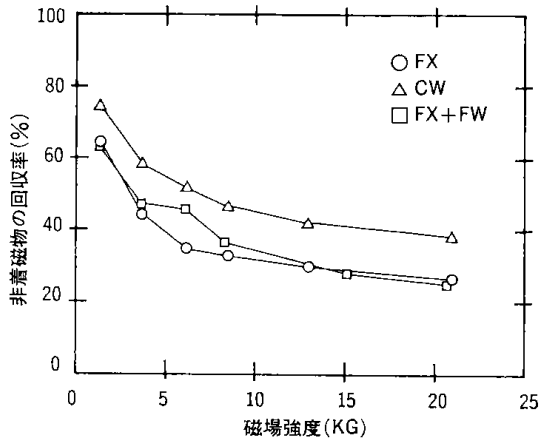
第3.7図に空芯磁場の強さに対する非着磁物の回収率の関係を示した。CWが少なく、同程度でFX



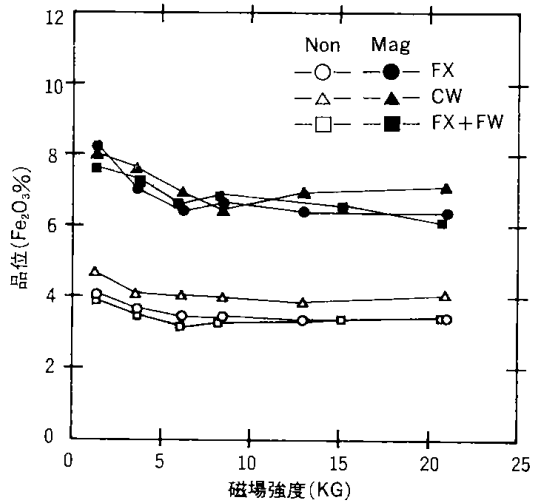
第3.5図 高磁力選別に及ぼす磁場強度の影響



第3.6図 X線相対強度と磁場強度との関係



第3.7図 非着磁産物回収率に及ぼすマトリックスの影響

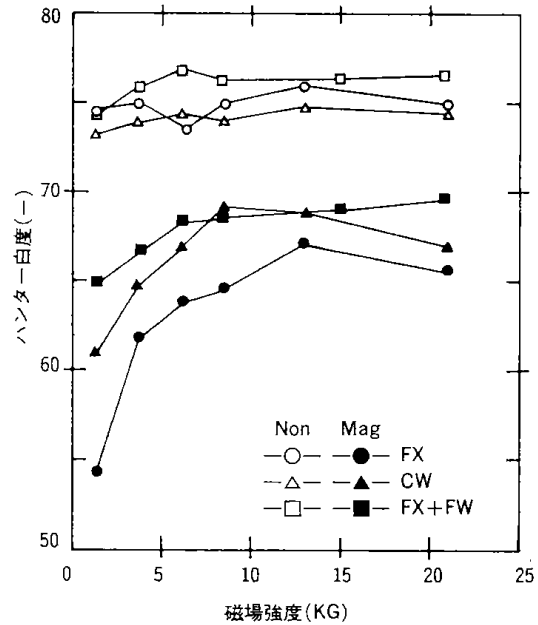


第3.8図 回収産物の Fe₂O₃ 値に及ぼすマトリックスの影響

と FX1+FW1 が多いことが分る。また全体的に高磁場になるにつれ回収率が低下し、2 KG と 20 KG とではほぼ半分に減少する。

第3.8図に空芯磁場の強さに対する着磁物、非着磁物の Fe₂O₃ 分析値を図示した。いずれのキャニスタの場合も磁場が強くなるほど Fe₂O₃ 含有率は低くなる。そして非着磁の方でより明確に表われているのが、CW の場合が他に比較し鉄分が多い。他の二つは磁場に対して同程度の変化と含有率を示している。

第3.9図に同じく磁場と産物の白度との関係を図示したが、磁場が高くなるほど白度が上昇した。着磁物では FX, CW, FX1+FW1 の順に白度が高くなり、非着磁物から見ると CW, FX, FX1+FW1 の順で高い。これらの関係はそれらのキャニスタをどのような目的で使用するかによって評価



第3.9図 回収産物の白色度に及ぼすマトリックスの影響

第3.6表 マトリックス (FX) の影響試験結果

磁場強度 KG	非着磁産物 wt %					
	2	5	7.5	10	15	20
+65 mesh	—	—	—	—	—	—
65~100	0.1	0.4	—	—	—	—
100~150	0.4	0.9	0.2	—	—	—
150~200	0.9	0.7	—	—	—	—
200~250	0.9	0.4	—	—	—	—
250~325	2.4	1.3	0.5	0.2	0.3	0.3
-325	95.3	96.3	99.3	99.8	99.7	99.7

磁場強度 KG	着磁産物 wt %					
	2	5	7.5	10	15	20
+65 mesh	4.2	3.4	3.8	2.6	2.8	2.2
65~100	3.9	3.9	2.4	2.5	1.8	2.2
100~150	5.8	5.3	4.7	4.4	3.7	2.9
150~200	8.3	5.0	5.4	6.4	3.6	3.8
200~250	7.6	3.9	3.3	6.1	2.9	4.3
250~325	13.0	11.8	10.8	6.7	9.0	7.0
-325	57.2	66.7	69.6	71.3	76.2	77.6

の仕方が異なるが、白度の高い非着磁物を得ることを目標にするのであれば FX1+FW1 で分離するのが良いと言える。

次に処理産物を粒度の観点から整理すると第3.6表に FX で分離して得られた非着磁物の粒度構成を磁場の強さに対して取りまとめた結果を示した。また第3.7表に CW で行った結果を、第3.8表に FX1+FW1 で行った結果を示した。

第3.7表 マトリックス(CW)の影響試験結果

非着磁産物							wt %	
磁場強度 KG	2	5	7.5	10	15	20		
+65 mesh	—	—	—	—	—	—		
65~100	—	—	—	—	—	—		
100~150	0.3	0.1	—	—	—	—		
150~200	0.9	0.4	—	—	—	—		
200~250	0.8	0.3	0.3	0.5	—	—		
250~325	4.2	2.5	1.1	1.5	1.7	1.5		
+325	93.8	96.7	98.6	98.0	98.3	98.5		

着磁産物							wt %	
磁場強度 KG	2	5	7.5	10	15	20		
+65 mesh	5.2	3.6	2.6	3.0		2.6		
65~100	5.2	3.2	3.1	2.5		3.1		
100~150	9.0	6.5	5.9	4.7		5.7		
150~200	9.4	6.9	6.8	5.6		5.7		
200~250	4.2	4.3	4.2	13.4		2.8		
250~325	13.9	13.0	13.2	8.7		11.9		
-325	53.1	62.5	64.2	62.1		68.2		

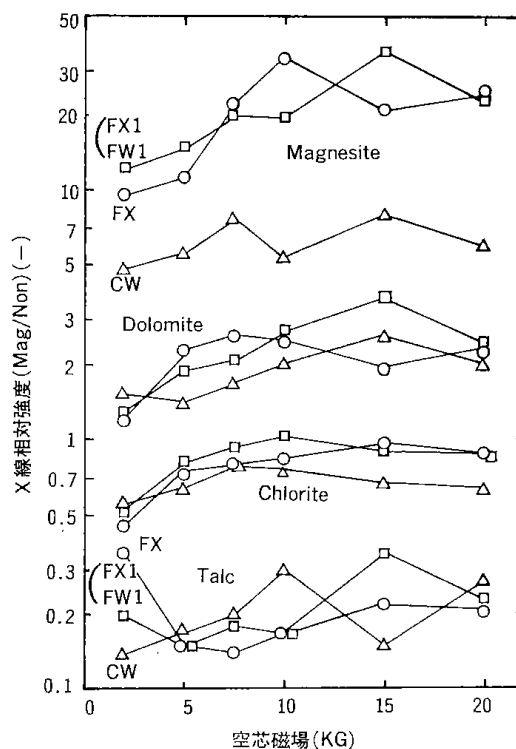
第3.8表 マトリックス(FX1+FW1)の影響試験結果

非着磁産物							wt %	
磁場強度 KG	2	5	7.5	10	15	20		
-325 mesh	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		

着磁産物							wt %	
磁場強度 KG	2	5	7.5	10	15	20		
+65 mesh	1.9	2.1	2.6	1.8	1.9	2.0		
65~100	2.8	2.7	2.9	2.0	2.3	2.2		
100~150	4.9	5.0	5.3	3.9	4.1	4.1		
150~200	5.6	5.9	5.7	4.3	4.5	4.5		
200~250	3.2	3.2	3.8	2.8	3.3	3.6		
250~325	12.4	12.2	12.4	11.0	10.1	8.9		
-325	69.2	68.9	67.3	74.2	73.8	74.7		

これらの結果はいずれも磁場が高くなるほど処理産物の粒度構成は細くなることから、分級作用も行われていることを示している。また三種のキャニスタでは回収率との関係で考える必要があるものの、粒度構成のみから見るとFX1+FW1, FX, CWの順に粗粒分が多くなり、CWが最も粗粒試料に対して適していることを示している。

マトリックス素材を鉱物組成の観点から見ると、X線回折強度からそれを推定した。比較した回折



第3.10図 鉱物の分離性に及ぼすマトリックスの影響

ピークは各鉱物の第1ピークであるが、滑石は第2ピークを採用した。

得られた結果を標準物質として添加したTiO₂のX線強度で全体を調整して整理し、さらにそれら回折強度値について非着磁物の強度に対する着磁物の強度の割合(相対強度)で表わした。

それらの結果について各鉱物別にまとめ、それを第3.10図に示した。

磁場の強さについては10 KGを境にしてそれ以下で変化が大きく、以上で変化が小さい。また滑石とマグネサイトの分離が良好である。さらにマトリックス素材としては緑泥石の場合を除いてFX, FX1+FW1が良く、CWが前者に比べ劣る。

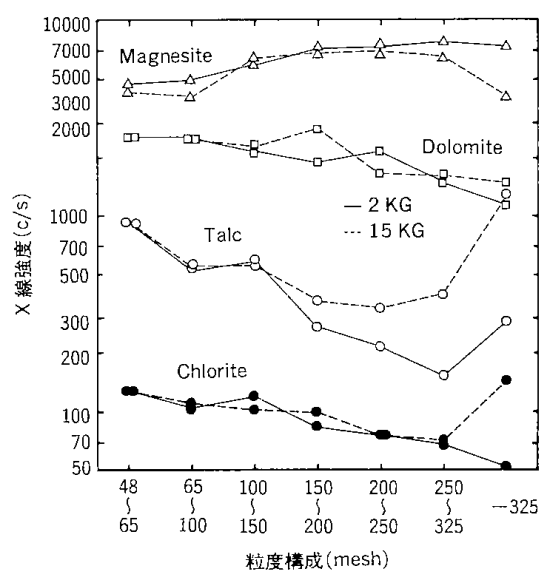
この他のマトリックスを個々の鉱物の関係で見ると、マグネサイトの場合、特にCWが劣っている。次いで着磁側へ多く捕獲されるドロマイトは高磁場内で処理するほうが分離が良い。緑泥石は他の鉱物のなかで最も分離が困難な鉱物である。この鉱物を分離するには5 KG以下の低磁場で行うほうが良いが、滑石と挙動を同じくすることになり、それとの分離法が他に求められないとすれば極めて難しいといえる。滑石は磁場が高くなると着磁の方への誤入量が増加する傾向を示している。

次に粒度構成の相違による分離の状況を見るた

めにそれぞれの処理産物を粒度別に区分した。そして各粒度区分した産物を X 線回折によって鉱物組成分析を行い、この結果から検討した。第3.11図にその一例を示した。図はキャニスタに FX を用い、磁場を 2 KG (実線) と 15 KG (破線) で行った場合の着磁物についての結果を示した。各鉱物と粒度別 X 線強度変化は両磁場ともマグネサイトは粒度が細かいほど強く、着磁側への分離が良いことを示している。これに対して滑石、ドロマイト、緑泥石は逆の傾向を示し、粗粒であるほど着磁側へ捕捉されやすいことを示している。これは分級作用が働いていることも考えられる。また特に 15 KG の場合、325メッシュ以下の粒度で滑石、緑泥石の強度が強くなり、逆にマグネサイトが低くなっているが、これは抱き込みによる影響が考えられる。

3.1.5 赤サメ鉱の処理

松前産滑石鉱床調査において新たに発見された鉱物の地表近くは鉄の水酸化物のような物質で汚



第3.11図 鉱物の分離性に及ぼす粒度の影響

染されている部分(赤サメと称されている)があり、その量は少なくない。

このことから赤サメ鉱を処理する方法の開発が望まれており、その一方法として磁気分離が考えられる。

はじめにウルトラマイザーおよびサイクロン分級を行い、粗粒分を除いた赤サメ鉱(試料番号5)を試料にして、キャニスタに FX を用い、流入速度を 100 m/時、濃度を約 3 wt% の条件で磁場の強さを変えて、分離試験を行った。

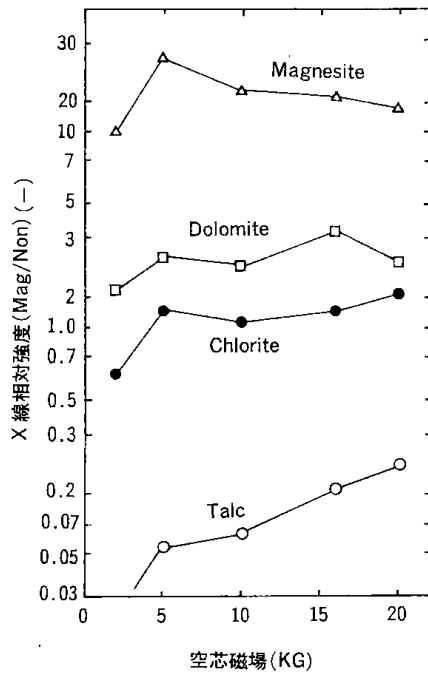
第3.9表に磁場に対する分離産物の重量割合、白濁度および Fe_2O_3 の測定値を示した。この結果から磁場が強くなると、全体として分離が悪くなる傾向である。すなわち、着磁物の重量が増加し、その傾向とともに白濁度は増加し、 Fe_2O_3 値は減少する。非着磁物は逆の傾向を示すが、白濁度、 Fe_2O_3 値の変化はそれに比べ大きくない。この最も良い結果が得られた 10 KG で白濁度は約 68、鉄量は約 4% である。

次に得られた産物を鉱物組成の観点から検討した結果を第3.10表に示した。赤サメ原鉱(試料番号5)は他の試料に比べ、緑泥石の含有量が多い。この表から着磁物と非着磁物の X 線相対強度を求め、それを図示すると第3.12図となる。図の示す結果はこれまで述べて来た結果(第3.4図、第3.10図)と比較して、マグネサイト、ドロマイトの分離が悪く、逆に滑石の分離が良好である。この分離の悪いことが非着磁物の白濁度に影響を及ぼしていると考えられる。

以上の結果、赤サメ鉱を一回の磁力選別だけを行っても非着磁物の性状を大幅に改善することが期待できないことから、次に二段階処理を行った。すなわち一段目にキャニスタ CW を用い、5 KG 程度の磁場で分離(粗選)を行い、さらに二段目としてその非着磁物をよりマトリックス素材が細かいキャニスタと、より高い磁場の中で分離(精選)を

第3.9表 赤サメ鉱の高磁力選別試験結果

磁場強度	重量割合 wt%		白濁度		Fe_2O_3 品位 %	
	着磁物	非着磁物	着磁物	非着磁物	着磁物	非着磁物
1.4 KG	29.8	70.2	52.1	66.7	8.61	4.48
3.7	48.2	51.8	55.7	66.3	7.62	4.13
8.4	60.5	39.5	58.4	68.1	7.12	3.96
12.8	61.7	38.3	60.2	66.0	6.14	4.05
20.7	65.3	34.7	60.2	66.8	6.09	4.12



第3.12図 高磁力選別による赤サメ鉱の分離性

行った。二段目に使用したキャニスタはFWであり、磁場は7.5, 10, 15, 20 KGの条件である。その結果を第3.11表に示した。表でFWで行った着磁と非着磁実収率の合計はCWの非着磁物の実収率と等しい。

この結果は前述の一段階処理に比べ、多少向上したことを示している。すなわち二段階処理では三産物が得られることになるが、その一つは品質が最下位であるCWの着磁物がそれであり、産物全体の約33%を占め、これの白色度は54.6で、 Fe_2O_3 は約8.2%である。二産物目は中間物でFWの着磁物がこれに相当し、これは全体の20から30%を占め、白色度は62から65程度であり、 Fe_2O_3 は5.7から6.5%である。そして三産物目は残りの品質の最も良い物で、FWの非着磁物であるが、これの白色度は約69、 Fe_2O_3 は3.8から3.9%である。

この結果では最も良い産物でも白度が低く、製紙用として使用するには難しい品質であると考えられる。

第3.10 赤サメ鉱の高磁力選別処理産物の鉱物組成

鉱物名		滑石	マグネサイト	ドロマイト	緑泥石	
原鉱		392 c/s	2972 c/s	1480 c/s	1128 c/s	
磁場強度 KG	2	着磁物	0	7036	1836	644
		非着磁物	1196	992	1692	1540
	5	着磁物	112	6944	2212	1388
		非着磁物	2048	408	1400	1596
	10	着磁物	136	4672	1892	1108
		非着磁物	2152	408	1304	1464
	15	着磁物	220	4604	2296	1204
		非着磁物	2084	440	1064	1408
	20	着磁物	364	4880	2116	1528
		非着磁物	2612	524	1400	1480

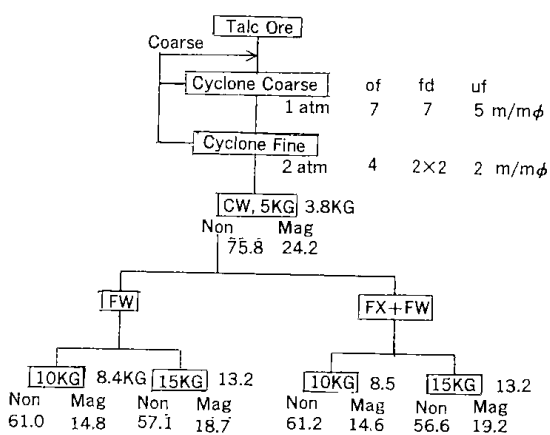
第3.11表 赤サメ鉱の高磁力選別による2段処理試験結果

磁場強度 KG		実収率 %		白色度		Fe_2O_3 品位 %	
		着磁物	非着磁物	着磁物	非着磁物	着磁物	非着磁物
CW	5	33.3	66.7	54.6	67.4	8.17	4.88
	7.5	21.7	45.0	62.1	69.2	6.46	3.88
FW	10	25.1	41.6	62.9	68.7	6.39	3.93
	15	29.0	37.7	63.6	69.0	6.05	3.79
	20	33.6	33.1	65.1	68.9	5.74	3.87

3.1.6 高磁力選別のまとめと総合試験

これまで松前産滑石鉱を処理するのに際して高磁力選別に係る個々の条件について検討して来た。この結果によれば、以下のことが述べられる。①供給物は粉碎、分級など前処理を必要とする。②キャニスタは二種以上用い、粗選、精選等のプロセスが必要である。③磁場は強すぎると滑石の収率が低くなる。④供給物の流入速度や濃度は処理量との関係で考える必要があるが、流入速度は100 m/時前後を、濃度は3~5 wt%程度が良いと考えられる。⑤赤サメ鉱は別系統にして前処理を行い、それを精鉱として利用するか、またはサメ鉱の処理系統に戻すなどのことが考えられる。

これらの条件を考慮して、現地鉱山で製紙用材



第3.13図 低品位滑石鉱の高磁力選別総合試験結果

第3.12表 高磁力選別総合試験結果

キャニスタの種類	磁場強度 KG	実収率 wt %	白色度	Fe ₂ O ₃ 品位 %	含有鉱物 l/lo					
					滑石	ドロマイド	マグネサイト	緑泥石	石英	
CW	3.8	着磁物	24.2	62.6	6.65	0.29	1.91	4.13	1.35	0.23
		非着磁物	75.8	76.6	4.61	1.42	0.57	0.23	0.52	0.96
FW	8.4	着磁物	14.8	71.0	4.91	0.46	2.35	4.60	2.43	0.60
		非着磁物	61.0	79.1	3.61	1.19	0.73	0.14	0.90	1.10
FX + FW	8.5	着磁物	14.6	71.2	5.05	0.59	2.59	4.51	3.05	0.57
		非着磁物	61.2	77.1	3.84	1.07	0.65	0.0	0.57	0.96
FW	13.2	着磁物	19.2	71.9	5.00	0.52	2.12	3.87	2.81	0.97
		非着磁物	56.6	78.0	3.80	1.02	0.67	0.0	0.52	1.19

として採掘している鉱石を試料にして、それをサイクロン分級して得られた産物を供試料(試料番号4)として総合的な高磁力選別試験を行った。

実験は供試料の濃度を約3 wt%に調整して、一段目にキャニスタはCWを用い、5 KGの磁場で処理して着磁、非着磁物を得る。さらにその非着磁物を二段目のキャニスタFWまたはFX+FWを用い、10 KGと15 KGの磁場で処理して、それぞれの産物を得た。

第3.13図に処理系統および分離産物の収支を示した。なお磁場の強さは実測値で示した。

磁選供給量を100としたとき、粗選(CW)で回収される最も低品位着磁物(最低品位産物)の割合は約24%であり、精選(FW, FX+FW)で回収される着磁物(中間産物)の割合は磁場が8.4 KGで約61%、13.2 KGで約57%であり、非着磁物(最高品位産物)の割合はそれぞれの残り(約15%と約19%)である。また各段階で得られた産物のFe₂O₃値、白色度、およびおもな鉱物組成を第3.12表に示した。なお鉱物組成はX線回折分析値で検討したが表中の値はそれぞれの段階での供給物中に占める鉱物のX線強度に対する比(相対比)で表わしている。例えばCWでは着磁、非着磁物の各鉱物のX線強度を供給原鉱のX線強度と比較した値であり、FWでは同じくCWで得た非着磁産物のX線強度に対する比をそれぞれ表わしている。

この結果によればCWから得られる最も低品位の産物のFe₂O₃は6.65であり、白色度は62.6である。そして中間産物のFe₂O₃は8.4 KGで4.9~5.1,

(46)

13.2 KG で4.5~5.0程度であり、同じく白色度はそれぞれ71と72程度である。また最も高品位の産物では Fe_2O_3 値が 8.4 KG で3.6~3.8, 13.2 KG で3.6~3.8であり、白色度がおのおの77~79と78である。

以上の結果から高磁力選別で処理された三産物のうち、最も低品位産物は白色度から評価して製紙用としての品質は難しく、農業用充填材等の用途を考える必要がある。また中間産物も製紙用としては今一步であり、さらに品質向上を図る必要があるが、製紙用たとえば新聞紙などの充填材に使用が可能である。これに対して高品位産物は製紙用上質紙などへ使用できる品質に達しているばかりでなく、後章に述べる電子材、セラミックス原料としても供し得るなど、化学原料としても利用できる製品が得られた。

3.2 廃水処理試験

松前産滑石鉱床を湿式選別する場合に、用廃水は最終的には水処理を必要とする。この場合、本研究で対象にしている鉱石の性状とか、選別方法を廃水処理の観点から見て、通常の取扱とは異なった難しい問題が起こり得るとは考えられないが、処理の対象となる場所は廃水の pH と浮遊物質が予想される。この場合に行われる一般的な処理法は pH の調整と単純沈殿処理が主体である¹⁰⁾。さらに廃水処理を考える場合の基本的な姿勢として、用廃水システムをリサイクルする完全閉回路系湿式選鉱法を確立することを前提としていなければならない。当所ではすでにこのことに関してはカオリンを対象にした選鉱システムの閉回路化を行い、その結果を報告している¹¹⁾。

以上の観点から、松前産低品位滑石の湿式選鉱システムの選鉱設計の資料に供するために、湿式選別で得られた廃水を用いて、ジャーテスト等の実験を行った。そしてこれらの結果から凝集沈殿処理に関する種々の知見が得られ、処理効果の検討および簡単な処理費等を計算した。

3.2.1 滑石廃水のジャーテスト

廃水処理では、水中に懸濁する微細分子の分離を行うために、凝集操作が広く用いられる。そしてこれに使用する凝集剤には無機、有機系(高分子)など、非常に多種類のものがある。最適な凝集剤および凝集条件を選択するためのテーブル試験法として、通常ジャーテストが行われる。これらは

フロックの形成と粒度、沈降性、また静置後の上澄液の水質(浮遊物質、濁度、色度等)などを観察、測定することによって検討される¹²⁾。

3.2.1.1 試料および実験方法

実験に用いた試料水は、湿式選別の末端工程となるシクナナのオーバーフローおよびフィルタープレスの溢流水である。試料水は6種で、試験番号の No. 1 は赤サメ鉱処理廃水、No. 2 はサメ鉱処理廃水を4日間静置した後の上澄水、No. 3 はサメ鉱処理廃水を6時間静置した後の上澄水、No. 4 はサメ鉱(良質)処理廃水である。

それら試料水の濁度は No. 1 が 266 mg/l, No. 2 が 250 mg/l, No. 3 が 314 mg/l, No. 4 が 6260 mg/l であり、また浮遊物質は No. 1 が 122 mg/l, No. 2 が 113 mg/l, No. 3 が 515 mg/l, No. 4 が 625 mg/l であった。また、これら試料水の pH はいずれも 8.5~9.5 の弱アルカリ性である。

つぎに使用した凝集剤は無機系凝集剤として硫酸アルミニウム、有機系高分子凝集剤としてオルフロック(商品名オルガノ製)を用いた。オルフロックにはカチオン(強、中、弱)、ノニオン、アニオン(強、中、弱)などの製品があるが、それぞれの中から代表的なものを選んで用いた。強カチオンでは、ジシアミンジアミド系の CL-561(商品名)、中カチオンでは、メタクリルアמיד共重合物系の OX-188、弱カチオンでは、中カチオンと同系の OX-202、ノニオンでは、ポリアクリルアמיד系の ON-1、アニオンでは、ポリアクリルアמיד部分加水分解系の中アニオン Ap-1 である。これらの凝集剤の濃度は、高分子凝集剤で 0.05% 溶液、硫酸アルミニウムで 1% 溶液とし用いた。

実験は始めに凝集剤による処理効果を調べるために、硫酸アルミニウムを用い、適合する添加量を検索した。添加量は試料水 500 ml に対して 5 ml, 10 ml, 15 ml, 20 ml, 25 ml, 30 ml, 50 ml である。次に高分子凝集剤を選定するために、試料水 No. 1 および No. 3 を対象として、各種イオン性の異なる凝集剤による処理効果を調べた。添加量は同じくそれぞれ 5 ml とした。最後に高分子凝集剤と硫酸アルミニウムの併用による凝集処理効果を調べた。高分子凝集剤は選定された OX-188 を用い、5 ml を添加した。また硫酸アルミニウムの添加量は、15 ml, 20 ml, 25 ml, 30 ml, 35 ml である。この場合の試料水は No. 3 および No. 4 を対象とした。

実験の手順は検水 500 ml をビーカーに取り、ス

タラーで均一に攪拌したのち、検水の pH および濁度を測定する。次に凝集剤を添加して(併用処理の場合には高分子凝集剤をさきに添加した) pH を測定する。設定された凝集条件に調整するため、pH 調整剤 0.1N 水酸化ナトリウムおよび塩酸(2:1)を添加する。設定条件は河川の水質基準値 pH 6.5~8.5 および放流時の二次的な処理を省くため、pH 7.0 を選定した。次に調整された検水をエバラ製 4 連式のジャーテスト装置上にセットし、急速攪拌(120 rpm) 5 分、緩速攪拌(30 rpm) 15 分を行った後、30 分間静置した。この間、溶液のフロックの状態観察(発生から沈降分離、スラッジ量、性状等)が各段階ごとに調べた。なお、上澄液については、溶液の pH および濁度を調べた。濁度は日本精密光学 SEP-PL 型 No. 7044 を用いて測定した。試料水の浮遊物質は JIS K-0102 により測定した。

3.2.1.2 実験結果

滑石廃水の各試料について、硫酸アルミニウムの添加量変化による除濁効果、高分子凝集剤のイオン性による除濁効果そして併用処理による除濁効果の測定結果を第3.14図から第3.16図にそれぞれ示した。これらの結果から次の知見が得られた。(1) 硫酸アルミニウム添加量の変化による除濁効果(第3.14図)は、添加量の増加と共に除濁率が增大しているが、濁質によりその傾向は相異なる。また濁質が濃厚なほど添加量の増加に対する効果は顕著であり、同程度の濁質のものはその傾向が類似する(検水の No. 1 と No. 2)。除濁率 96% 以上における最適な硫酸アルミニウムの添加量は No. 1 の検水が 20 ml, No. 2 が 20 ml, No. 3 が 35 ml,

No. 4 が 30 ml であった。

(2) 高分子凝集剤のイオン性による除濁効果(第3.15図)は、メタアクリルアミド共重合物系の弱カチオン OX-202 および中カチオン OX-188 が良好である。特に OX-188 は試料水の相異にかかわらず同一の除濁率 99% を示している。この結果から中カチオンが妥当と思われる。

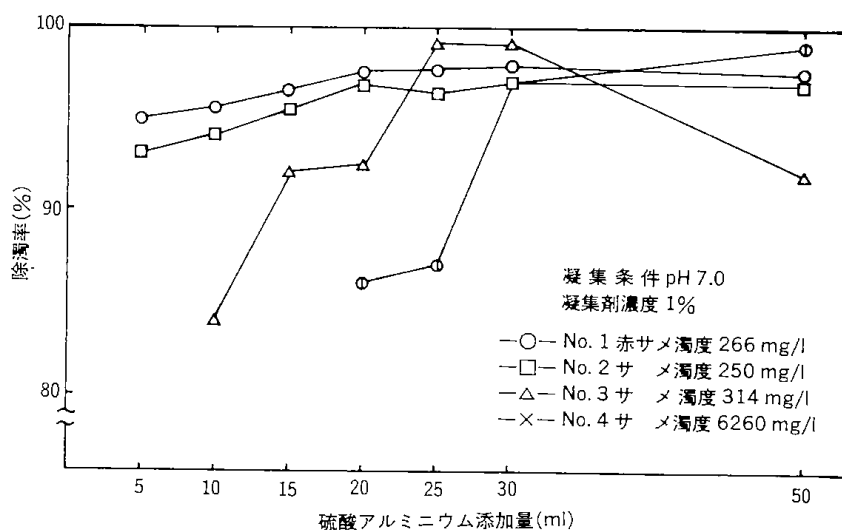
(3) 併用処理による除濁効果(第3.16図)は、高分子凝集効果では、高分子凝集剤 OX-188 の一定量(5 ml)の添加後における硫酸アルミニウム添加量の変化でも大差がみられない。これらは高分子凝集剤の添加による効果が現れているものとする。このことから高分子凝集剤の添加量は 5 ml 以下が妥当と考えられる。しかし、併用処理については無機凝集剤を先に添加する方法とか、硫酸アルミニウムの添加によって廃水の pH が酸性になるため、高分子凝集剤の選択を改めて考える必要があるなど、さらに検討しなければならない問題がある。

3.2.2 モデル廃水のジャーテスト

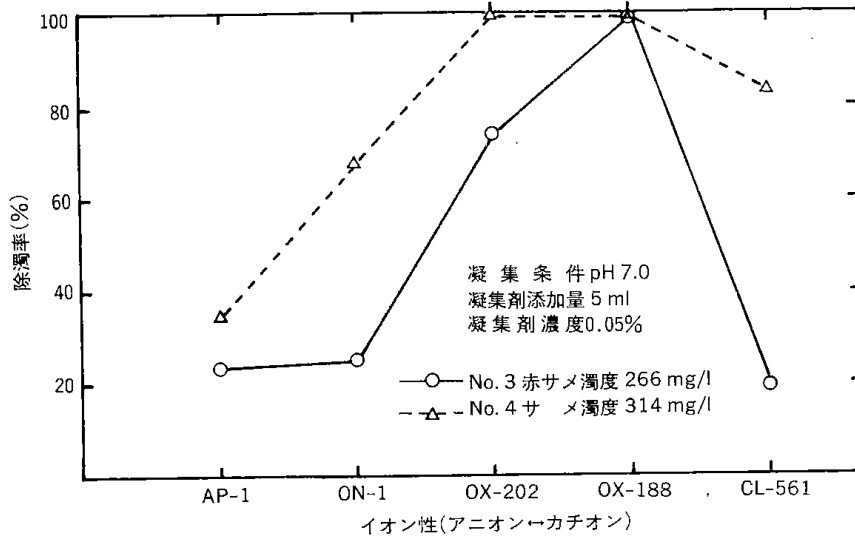
処理条件によっては排出される浮遊物質が高い濃度を示す場合が考えられるが、このような廃水の処理に当っては低濃度領域まで希釈することが、処理を容易にすると同時に処理効果も向上するものと考えられる。そこで、これまでの結果を参照して懸濁濃度の高い廃水を作成し、これをモデル水にして硫酸アルミニウム、高分子凝集剤を用いた各々の単独処理を行った。

3.2.2.1 モデル水および実験方法

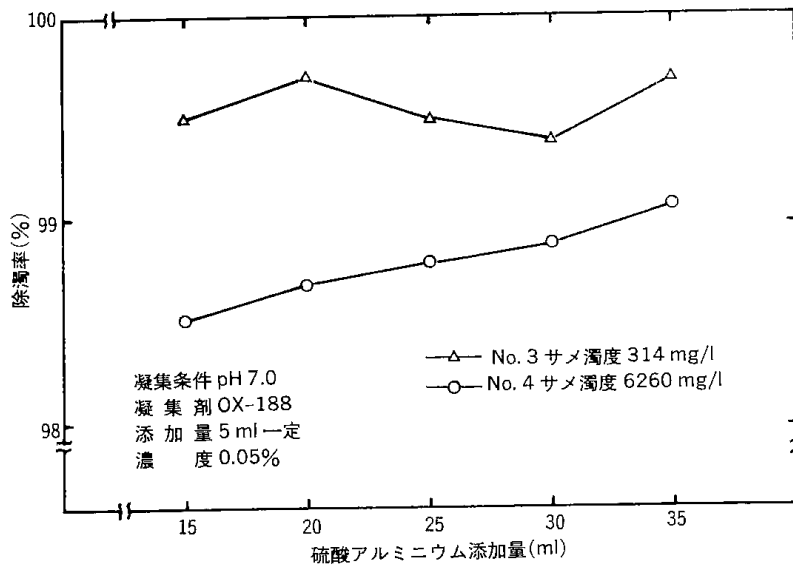
モデル廃水としては No. 4 サメ鉈(良質)、濁度 6260 mg/l のものを希釈して、濁度 1000 mg/l, 2000



第3.14図 凝集剤添加量の変化に及ぼす除濁効果



第3.15図 高分子凝集剤のイオン性による除濁効果



第3.16図 無機・有機凝集剤の併用処理による除濁効果

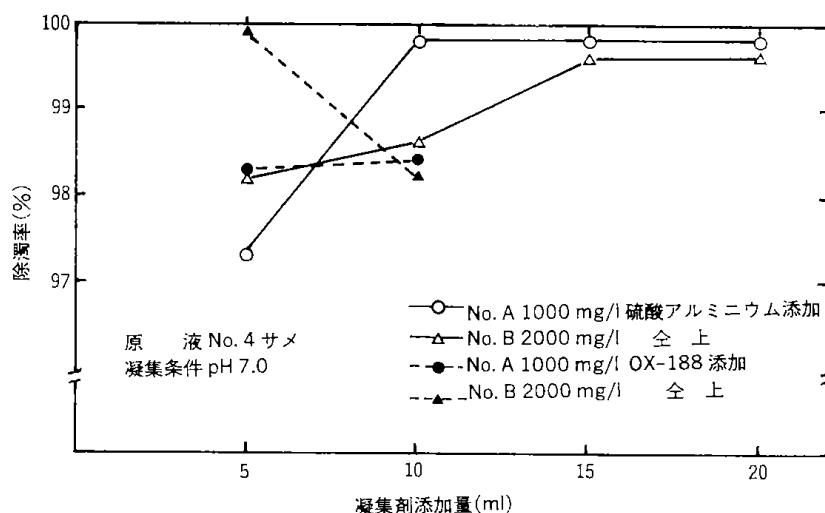
mg/lの2種類を作製し、これらを No. A, No. B とした。この濃度は現場における操業で想定される濁質を予測したものである。凝集剤は硫酸アルミニウムおよびメタアクリルアミド共重合体系の中カチオン OX-188 を用いた。

実験は硫酸アルミニウムおよび高分子凝集剤 OX-188 をそれぞれ単独に使用した場合における除濁効果を比較した。それぞれの添加量は前者が 5 ml, 10 ml, 15 ml, 20 ml とし、後者の添加量を 5 ml, 10 ml とした。一般に高分子凝集剤は少量を添加するのが普通である。ジャーテストの手順および測定方法、凝集剤の濃度は前述と同様である。

3.2.2.2 実験結果

モデル廃水 No. A, No. B について、凝集剤(硫酸アルミニウム、高分子凝集剤 OX-188)を用いた各単独処理を行った。この添加量の変化による除濁効果を第3.17図に示した。これらの結果から次の知見が得られた。

- (1) 相異なる濁質の廃水であっても硫酸アルミニウムを添加する単独処理では、添加量の変化にともない除濁効果は逐次増大する傾向を示した。しかしある一定値(添加量)を越えると殆ど変らない。また相異なる濁質の廃水では、濃度の高い廃水の方が一定値(添加量)は大きな値を示している。
- (2) 高分子凝集剤 OX-188 を添加する単独処理



第3.17図 モデル廃水の凝集剤添加量に及ぼす除濁効果

では、添加量の増加による除濁効果はあまり変わらないが、濁質の濃度が高くなると逆の現象が見られた。これらからこの濁質における最多添加量 5 ml であり、高い濁質ほど 5 ml 以下の添加量を検討する必要がある。

3.2.3 凝集沈殿分離処理へのアプローチ

これまでの実験では、滑石廃水の懸濁液およびモデル廃水の懸濁液を用いるジャーテストが行われた。このジャーテストにより廃水処理に使用する凝集剤および最適な添加量、処理法(単独,併用)等が判明したが、これらはあくまでも定性的な取扱いである。凝集沈殿分離工程を考えると、凝集効果に関する定量的な評価が必要であるが、ここでは便宜的に沈降速度を測定するシリンダーテストを行った。

3.2.3.1 試料水および実験方法

実験に用いた試料水は、No. 3 サメ鉱処理廃水を 6 時間放置した後の上澄水と No. 4 サメ鉱(良質)の廃水である。それぞれの濁質濃度は 314 mg/l と 6260 mg/l であり、浮遊物質は 515 mg/l と 625 mg/l であった。凝集剤はメタアクリルアמיד共重合物系の中カチオン OX-188 を用いた。沈降速度を調べるために濁質濃度が高いものおよび凝集効果があるなどの観点から選択した。

試料水 1000 ml をビーカーに取り、ジャーテストを用いて凝集処理を行った。凝集条件は添加量 5 ml と 10 ml の 2 種類および pH を 7.0 に設定した。ジャーテスト終了後メスシリンダーに移し、転倒による強攪拌を 1 分間行った後、静置後におけるフロックの形状と沈降状況を経過時間毎に測定した。

3.2.3.2 実験結果

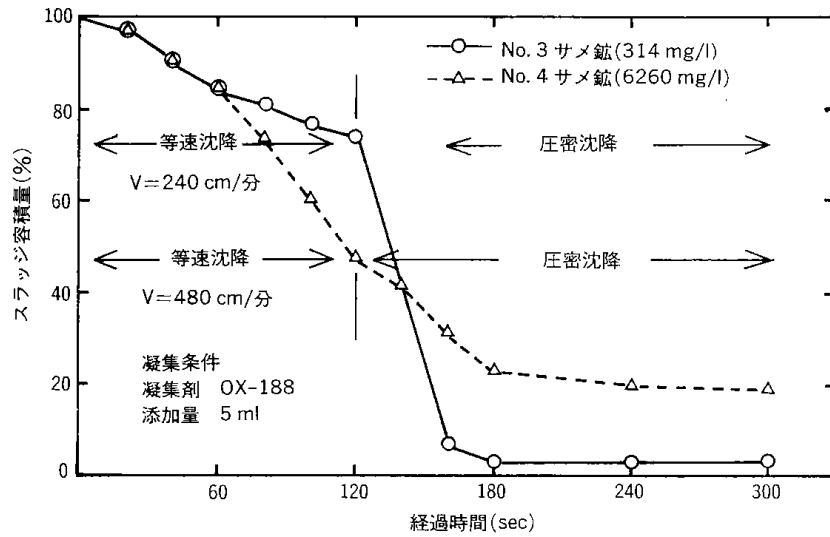
試料水 No. 3 と No. 4 について、凝集剤 OX-188 を 5 ml, 10 ml を添加した溶液のシリンダーテストを行った。このシリンダーテストによる経時変化を第3.18図と第3.19図に示した。これらの結果から次の知見が得られた。

- (1) 同一添加量(凝集剤)におけるスラッジの沈降速度は、濁質濃度の高い方が約 2 倍の値を示した。また同様に圧密沈降領域が長い。
- (2) 同一濁質濃度におけるスラッジの沈降速度は、添加量(凝集剤)の多い方が約 2 倍の値を示した。また同様に圧密沈降領域は類似している。
- (3) 凝集沈殿分離処理の面から、ある程度の濃さを有する濁質の方が、沈降速度等から処理が容易である。

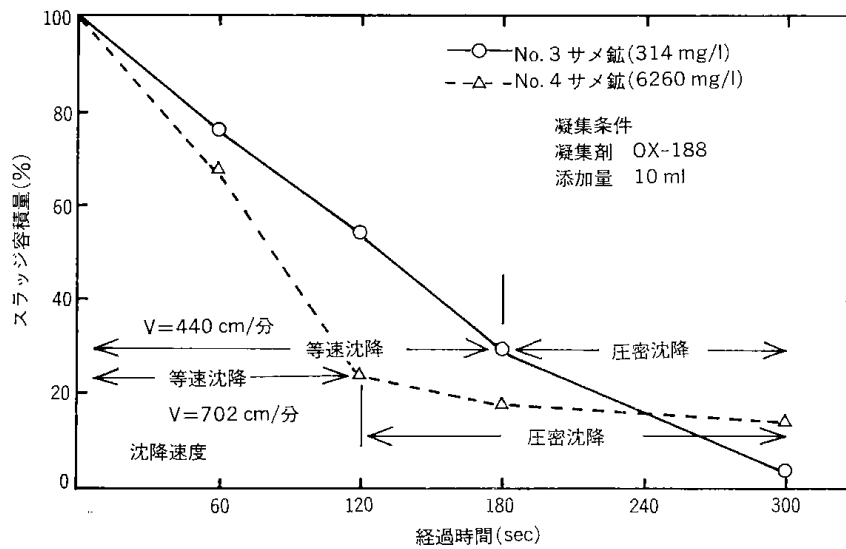
3.2.4 廃水処理系統と処理費

以上の結果から廃水処理系統として、凝集沈殿分離処理のフローシートを第3.20図に示した。この系統の特徴は、

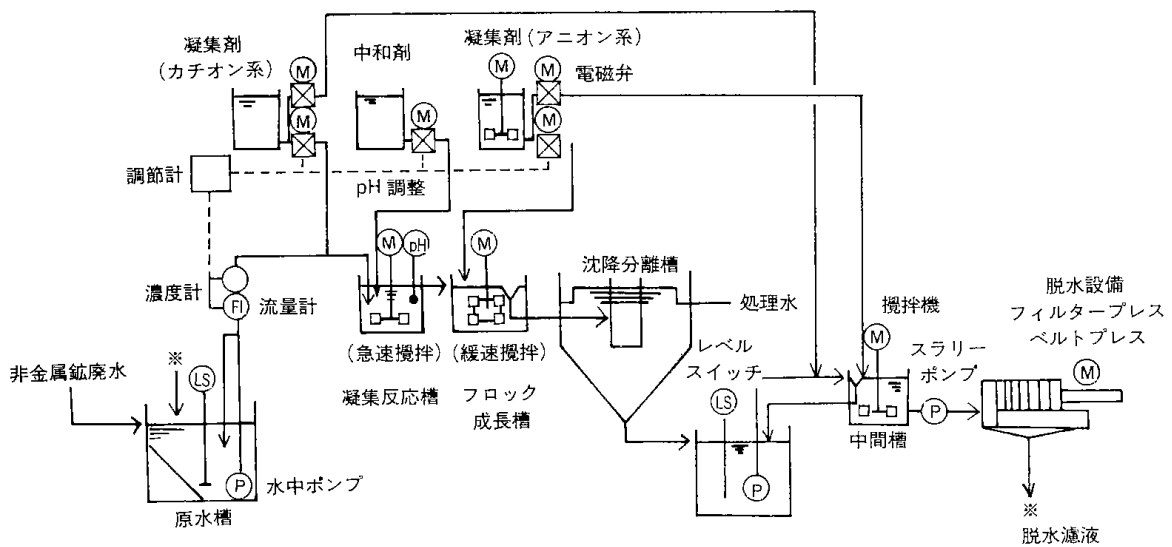
- ①凝集反応槽とフロック成長槽を設けた。
- ②沈殿分離槽の後にスラッジ処理貯留槽を付加した。
- ③脱水機の前に中間槽を設け、凝集と濃度調整を行う工程を設けた。
- ④脱水(フィルタープレス, ベルトプレス)へと処理される。
- ⑤この脱水濾液は原水槽へと循環される。
- ⑥原水の流量と濃度を測定し、これらと関連付けて沈降槽の pH 調整と凝集剤の添加量を自動抑制する。



第3.18図 スラッジの沈降曲線に及ぼす凝集剤添加量の影響(1)



第3.19図 スラッジの沈降曲線に及ぼす凝集剤添加量の影響(2)



第3.20図 松前産低品位滑石鋳選鋳廃水の凝集沈降処理系統図

次に凝集処理に要するランニングコストの試算は硫酸アルミニウムのみを添加する場合の最適凝集点について行った。硫酸アルミニウムは試薬1級品で単価1.1円/g、濃度1%で用いるとして考えると、試料水 No. 1 から No. 4 について概算した。No. 1 および No. 2 は最適凝集点が 20 ml を必要としたので44円/m³、No. 3 は 25 ml を必要としたので55円/m³、No. 4 は 30 ml を必要としたので66円/m³の処理費であった。

3.2.5 まとめ

今回の実験では、滑石廃水の濁質濃度があまり濃厚でなく、一般に用いられる無機凝集剤が主体であった。この場合の廃水処理システムを提示した。そして凝集処理に要する試薬の操業経費を試算した。

しかし、無機凝集剤の添加によって形成されるフロックの機械強度は強くない。現場処理では、有機高分子凝集剤を少量添加する併用処理の方が、フロックが締り効率も良くなるものとする。

現場においてはたとえば凝集剤の添加場所、方法など、実験室では求められない幾つもの問題がある。本試験結果は基本的なところを行ったものであり、さらに検討する必要がある。

参考文献

- 1) 堀田祐邦, 大森勝朗, 俣川恭輔, 中田三郎: 浮選, 26, 2, 1979, 57~68; 27, 2, 1980, 75~80.
- 2) 八嶋三郎, 斎藤文良, 堀田祐邦, 俣川恭輔, 中田三郎: 粉体工学会誌, 18, 1, 1981, 28~36.
- 3) Y. George, Jr. Robinson, G. M. Peter: Australian Mining, 1975, Nov.; 14~18.
- 4) M. Emanuel, R. K. David, S. J. Israel, M. L. Lionel: Fuel, 61, 1982, Apr., 369~376.
- 5) R. R. Oder, C. R. Price: Tappi, 56, 10, 1973, Oct., 76~78.
- 6) B. J. Richard, A. S. Jerry: 112th AIME Annual Meet., 1983, March.
- 7) 岩崎潤二, 蓮田哲彦, 小林治二: 浮選, 24, 4, 1977, 127~134.
- 8) 蓮田哲彦, 柳沢之彦, 岩崎潤二: 浮選, 28, 1, 1981, 18~22.
- 9) 伊藤信一, 鷺見新一, 鳥居一雄, 岡田豊明, 岡原義旦: 粘土科学, 23, 4, 1983, 139~148.
- 10) 武藤暢夫編: 公害防止のための, 業種別, 排水処理実務マニュアル~プラント計画から管理まで, オーム社, 昭和53年10月.
- 11) 関口逸馬, 藤恒省吾, 植田芳信, 山口義明, 田村勇: 北海道工業開発試験所報告, 28, 昭和57年11月, 9~183.
- 12) 日本粉体工業技術協会編: 凝集工学~基礎と応用~, 日刊工業新聞社, 昭和57年5月.

第4章 松前産低品位滑石鉱の選鉱設計

植田芳信・関口逸馬

はじめに

前章までに松前産低品位滑石鉱の選鉱性について一連の試験を行ったが、各処理プロセスにおける得られる産物の性状と処理条件を明らかにした。この結果によれば、原鉱中には滑石以外にいくつかの類似の不要鉱物が混在しており、それらを相互に分離することが困難であった。また選鉱によって得られる精鉱の品質を高度に改質するには従来の選別技術では不十分であり、より高度な選別法の導入が必要であった。例えば、極微粒子の製造、濃縮、分級などの技術とか、鉱物の有する微弱な帯磁率の差を利用した高磁力選別技術等である。

これらのことを考慮して松前産滑石をできるだけ高度に利用できるように、かつ経済的に処理するための最適な選別工程のトータルシステムとそと操業条件、ならびに生産規模を明らかにする必要がある。

4.1 選鉱系統作成のための基本概念

これまでに行った種々の選鉱試験の結果を参照し、選鉱性並びに得られる精鉱の歩留、品質が最良となる系統を得るには次の要件を満たす必要がある。

① 細・微粉碎の工程では、滑石が坂状結晶である特徴を残した粉碎方法を考える必要がある。このことから衝撃作用を主とする粉碎法ではなく、摩り剥がし作用を主体とした粉碎法、例えばボールミルとか、ロッドミル粉碎等が適当である。しかしこの場合も粉碎媒体であるボールとか、ロッドの材質が鉄製であると、それから出る鉄成分によって滑石粒子表面が汚染される恐れがあり、磁製ボールを用いるとか、ミル内壁を硬質ゴムライニングを施す等の処置が必要である。

② 後の工程の負荷軽減と鉱物の分離性を良くするには、早い段階で粗い粒子とか、不要鉱物を除くのが良く、そのための必要な工程を加える必要がある。例えば細粒(200~250 mesh 以上)の分級と

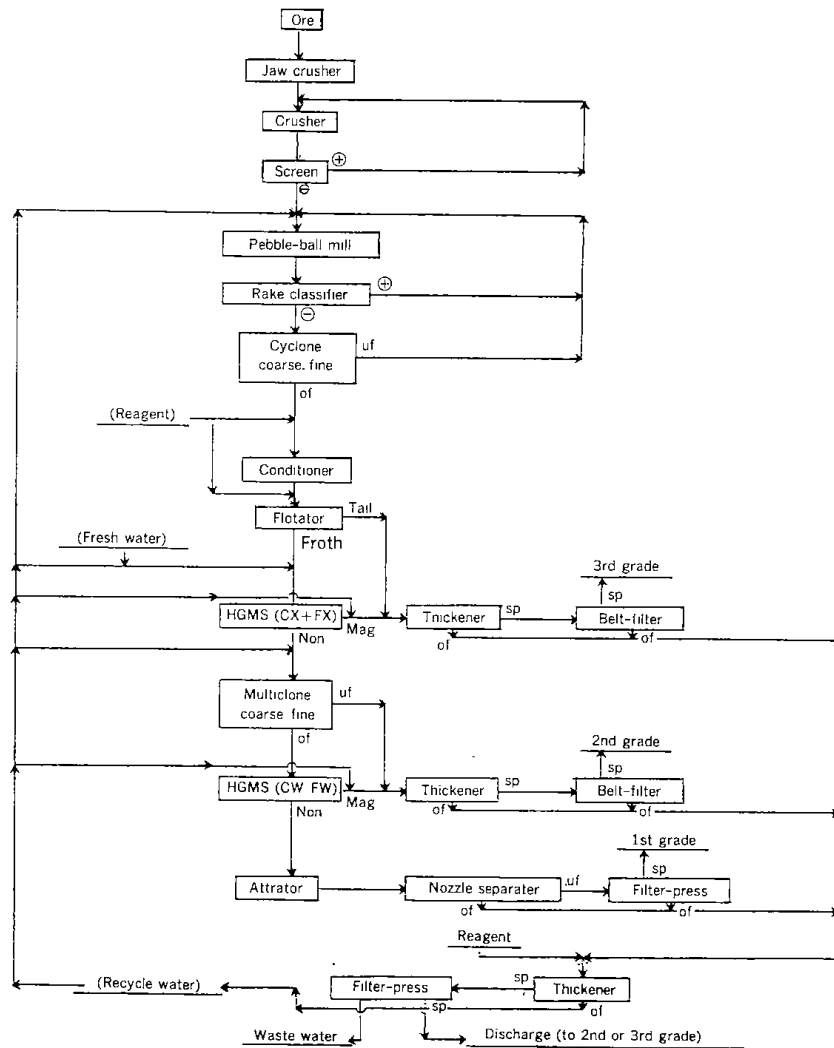
か、マグネサイト、ドロマイト、石英等を除去するための浮選工程などである。

③ 分離除去の最も困難な緑泥石、及び微細粒子中に分布する不要鉱物に対する対策が必要であり、このためマルチサイクロン及び磁場の中心にマトリックスの入った高磁力選別機を用いた工程が必要である。

④ 精鉱の回収はその粒度構成によって用いる機種が異なるが、微細ないしは極微細粒子についてはフィルタプレスで処理するのが適当である。またこの溢流水は廃水処理工程に供給されるが、そこで処理された水は用水として再循環が可能である。従って用水は完全循環に近い状態で操業することができる。この場合の処理水は循環する先の工程の選別に悪い影響が出ない程度の処理であれば良く、廃水規制値まで行う必要はないことになる。

以上の基本的な考えと第2章、第3章で述べた各単位プロセスの試験結果から、松前産低品位滑石鉱の湿式選鉱系統は第4.1図に示した工程から成る。

原鉱石はジョウクラッシャ及びコン型、ロール型クラッシャで20 mmφ以下に粗破碎される。これをアルミナボールを充填したペブルボールミルによって細粉碎し、これの粗細粒分(+200 mesh)はレーキ分級機あるいはサイクロン分級機によって除かれ、ボールミルへ再循環される。-200 mesh産物は浮選で処理され、おもにドロマイト、マグネサイトが尾鉱として回収され、系外に排出される。浮鉱は比較的低磁場の磁選機で処理され、その着磁物(マグネサイト、ドロマイト、緑泥石等)が系外に除かれる。次いで非着磁物はさらにマルチクロンで石英、マグネサイト、ドロマイトを多く含む細粒がアングフロー口から系外に除かれる。微粒分は再び高磁場の磁選機で処理され、着磁物が系外に除かれる。その非着磁物はさらに必要に応じて極微粒にするため摩砕(アトリッション)さ



第4.1図 低品位滑石鉱の湿式選鉱系統図

れ、最終産物となる。

これらの系統から回収される精鉱は3種類であり、その1つは浮選と低磁選工程から排出する最も品位の低い3級精鉱と、マルチクロン及び高磁選工程から排出する2級精鉱、そして最終産物で最も良質の滑石が得られる1級精鉱である。

また、廃水処理工程から得られる排泥はその品質に応じて2～3級の精鉱に混入することが可能である。処理水はそれぞれボールミル、サイクロン、磁選工程に循環して補給水、逆洗水、流し水として使用される。このため、系外から入る新鮮な補給水量は用水として不足する水量に相当する量と言うことになるが、これも浮選試薬と共に供給される水量で十分充足している。

4.2 選鉱設計のための品質目標値と流量バランス

選鉱設計は第4.1図の系統を基本にするが、この場合、それぞれの工程で得られる産物の品質目標値と操業条件を検討しておく必要がある。

そのことに関して最も重要となる条件は原鉱と3種類の精鉱の品位目標値である。本研究では鉱山の鉱床状態及び製品の市場性を考え、稼行対象とする鉱石の品質はハンター白度(HW)を65以上とし、また精鉱の品位及び用途は3級品を農薬用増量材、分散材に、2級品を製紙用充填材あるいは顔料材に、1級品を製紙用塗布材あるいは電子用部品原料として使用し、それらに適する品質を確保することである。

これまでの試験結果を参照して上述の要件を満すための各工程における品位目標値と操業条件は第4.2図に示す値である。

浮選工程では7セル以上が必要であり、パルプ濃度は10～15%、そして懸濁粒子は200 mesh以下

(54)

である。ここでの尾鉱の白度は60以下であり、浮鉱の白度は71を目標にしている。

低磁選工程(粗選：キャニスタはCX+FXを使用、空芯磁場強度は2~5 KG)では着磁物の白度が60%以下であり、 2μ 以下の粒分が20%程度と考えられる。そして非着磁物の目標値は白度が73以上、 2μ 以下の粒分が40%程度とした。従って3級精鉱の品質は白度が60、粒度が200 mesh以下である。

マルチサイクロン(流入圧が2~3 atm)の排泥(細粒)は白度が72以上、 2μ 以下粒分が15%である。また溢流(微粒)は白度が75以上、 2μ 以下粒分が70%である。磁選(精選：キャニスタはCWかFWを使用し、空芯磁場強度は10~15 KG)では着磁物の白度が72、 2μ 以下粒分が47%である。また非着磁物の白度が77以上、2%粒分は70%とした。従って2級精鉱の品質は白度が72以上、 2μ 以下の粒分が20%程度を予想した。

さらに磁選非着磁物は摩鉱によって白度が78~82、 2μ 以下の粒分が80~90%、ないしはそれ以上も可能である。

また廃水処理で得られる排泥の品質は白度が70程度、 2μ 以下の粒分は90%以上になることが考えられる。

以上の目標値と試験結果から鉱石と水量バランスが考えられる。その結果を第4.3図に示す。

図に示した数値は鉱石量(g)、水量(g)そして固形物濃度(wt%)である。

図で、精鉱濃度はいずれも80 wt%である。また廃水処理にかかる懸濁水の濃度は800 ppmであり、これは未処理で直接循環使用しても差し支えないほどの濃度である。しかし、循環や操業状態によっては許容濃度以上に蓄積する場合も考えられるので、そのような時は他の系に悪い影響が出ない程度の処理が必要である。

以上の結果から、鉱石全体の回収率は1級精鉱が14.1%、2級精鉱が49.9%、3級精鉱が34.0%、その他廃水系から1.96%となり、全体として99.96%になる。

さらに補給水量は浮選試薬からの供給があるので、特に必要とせず、零である。また廃水量、付着水量は全所要水量に対しておのおの4.6%と0.9%である。

4.3 松前産低品位滑石鉱選鉱設計

これまでの結果を基礎にして松前産低品位滑石

鉱を湿式選鉱処理をする場合の概略設備費、生産費を試算した。算定に際しては日鉄鉱コンサルタント(株)の助言を得て行った。

滑石の湿式選鉱処理の実施は国内において殆ど例がなく、記録もない状況であるので、設備能力等の算定は推定で行わらるを得なかった。

4.3.1 計画の要件と系統及び設備仕様

これらの制約の中で考えた選鉱設計の基礎条件は以下の通りにした。

1) 生産計画

原鉱石処理量は月産2000トンと1000トンの2例の場合について検討した。また銘柄別製品の種類とそれらの歩留は前節で述べた値とした。

2) プラント能力計画要件

運転日数は25日/月(300日/年)、運転片数は1日につき受入破碎工程が1片、粉碎工程以降が3片とした。また、運転時間は1片につき受入破碎工程が5時間(125時間/月、1500時間/年)、粉碎工程以降が23時間(575時間/月、6900時間/年)とした。さらに設備能力計画上の余裕率は10%とした。

これらの条件から求められる受入破碎工程の設備の時間当り能力(トン/H)は、原鉱石が2000トン/月処理の場合で18トン/時間、1000トン/月の場合で9トン/時間である。また、粉碎工程以降では同じく2000トン/月の場合で4トン/時間、1000トン/月の場合で2トン/時間となる。

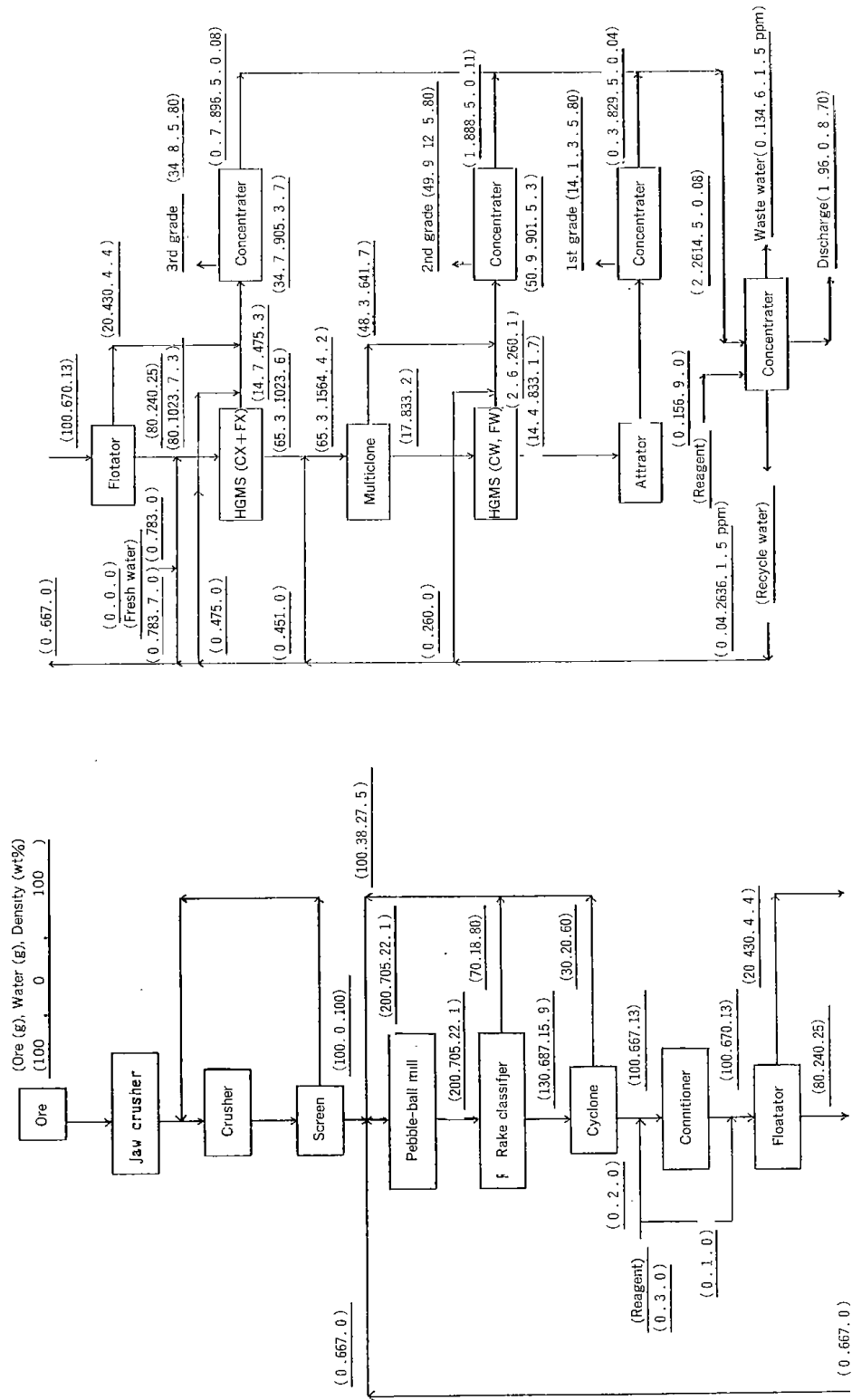
3) その他の条件

本研究で検討する設備の範囲は原鉱受入ホッパーから製品(脱水ケーキ)土間までであり、立地条件は平地、地耐圧は10トン/m²以上、水源は清水2 kg/cm²、廃水は域外放流、電源は3300 V 受電盤渡し、建物は鉄骨スレート葺などである。

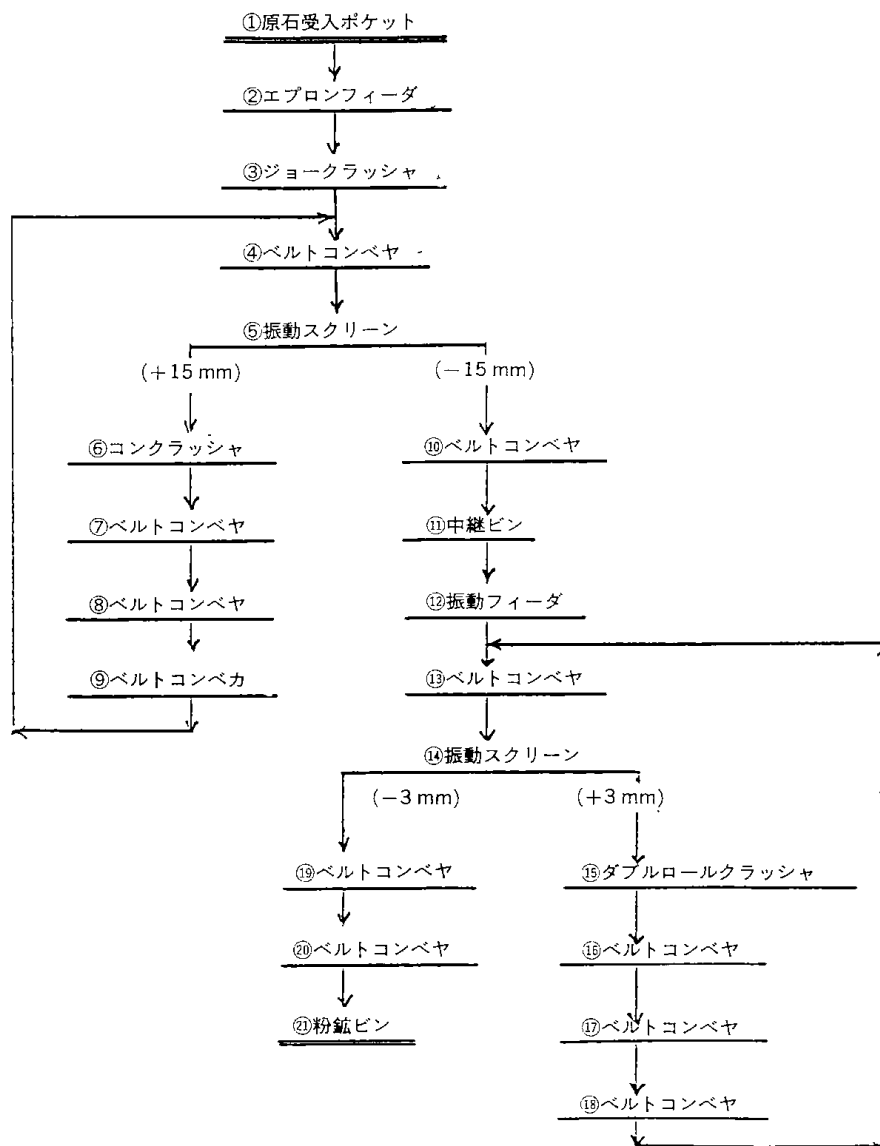
第4.4図に第4.1図を参考にして考えた破碎設備系統図を、また第4.1表に破碎設備概略仕様を示した。表は2000トン/月の場合であるが、1000トン/月の場合も同様に求められる。また、第4.5図に粉碎工程以降の設備系統図を、第4.2表に2000トン/月の場合の設備概略仕様を示した。

4.3.2 設備費

当プラントの設備費を類似の設備の費用を参考にして第4.1表、第4.2表のせつびを積算した。また、その他の付帯設工事についても他の例を参考にして求めた概略の試算値である。その結果を第4.3表に示す。



第4.3図 流量バランス図



第4.4図 破碎工程設備フローシート

第4.1表 破碎設備概略仕様(2000T/月の場合)

番号	名 称	寸 法 mm (又は公称能力)	rpm (又は速度)	設 備 動 力 kw	台数	そ の 他
1	受入ポケット	容量約7 m ³			1	鉄構
2	エプロンフィーダ	幅 900×2650	0.5m/分	0.75	1	
3	ジョークラッシャ	30"×20"		45	1	S・T
4	ベルトコンベヤ	幅 600×20m		5.5	1	
5	振動スクリーン	4'×8'		3.7	1	15mm目、傾斜
6	コンクラッシャ	φ 700		45	1	油圧
7	ベルトコンベヤ	φ 450×10m		2.2	1	
8	ベルトコンベヤ	φ ×30m		5.5	1	
9	ベルトコンベヤ	φ ×10m		2.2	1	
10	ベルトコンベヤ	φ ×30m		3.5	1	
11	中継ピン	容量約10 m ³		—	1	鉄構
12	振動フィーダ	幅 350×900		0.35	1	
13	ベルトコンベヤ	幅 450×20m		3.5	1	
14	振動スクリーン	6'×14'		11	1	3mm目、水平
15	ダブルロールクラッシャ	幅 750×500		15×2	1	
16	ベルトコンベヤ	幅 350×5 m		1.5	1	
17	ベルトコンベヤ	φ ×30m		3.5	1	
18	ベルトコンベヤ	φ ×10m		1.5	1	
19	ベルトコンベヤ	φ ×10m		1.5	1	
20	ベルトコンベヤ	φ ×30m		3.5	1	
21	粉鋸ピン	φ 5×5 m		—	1	鉄構
	電動チェンブロック	吊能力2 t		1×3	3	
計				172.7		

表には原鉱石の採掘、鉱石置場、搬入設備、道路、事務所、原価償却、本社経費、倉庫などは含まれていない。

いま、これらの設備費を借入によって賄われるとすると、原鉱石1トン当りの費用は次に求められる。

借入金利を年8.06%で、元利均等払いとし、設備費の償却年数を10年にする、支払うべき総額X円は月額

$$X = n \times \text{設備総額} \quad (\text{円/月})$$

の関係で求められる。次のnは月割の利率で、

$$n = 0.012154$$

である。従って原鉱石トン当りに占める設備費の経費は、上式に第4.3表と第4.4表の総額を入れると、2000トン/月の場合で6642円に、また1000トン/月の場合で9503円になる。

4.3.3 生産費

償却費を除く直接生産費は第4.5表、第4.6表に示した金額が見込まれる。表で人件費は係員が600万円/年・人、作業員が400万円/年・人を見込み、

機械部品代については機械代の30%を、またボールミルのボール消費量は2000トン/月の場合で、一次ミルが1.5kg/トン、二次ミルが1.0kg/トンとし、それらボールの単価をそれぞれ900円/kgと1530円/kgとした。さらに動力費は単価を1KWHにつき16円として破碎系が15.7万KWH/年、それ以外の系が303.6万KWH/年として試算した。

これらの数値を基にして原鉱石1トン当りの原価を求めると、

2000トン/月の場合

$$183,010 \text{ 千円} / (2000 \text{ トン/月} \times 12) = 7,625 \text{ 円}$$

1000トン/月の場合

$$137,910 \text{ 千円} / (1000 \text{ トン/月} \times 12) = 11,493 \text{ 円}$$

になる

4.3.4 総合評価

計画の作成に際しては機種選定と能力査定の点で大部分が推定によらざるを得なかった。特にペブルボールミルによる粉碎や、分級、脱水設備などの能力については全くの推定値である。また直接生産費に占めるペブルボールの消費量の割合が

(60)

第4.2表 粉碎以降設備概略仕様(2000T/月の場合)

番号	名 称	寸 法 mm (又は公称能力)	rpm (又は速度)	設 備 動 力 kw	台数	そ の 他
1	ベルトフィーダ	幅 400×1500	3m/分	1.5	1	
2	ベルトコンベヤ	幅 300×10m		2.2	1	
3	ペブルミル	φ 8'×20'	18	135	1	
4	スパイラル分級機	φ 610×4400	9.5	2.2	1	
5	スラリーポンプ	2"		7.5×2	1+1	
6	サイクロン	MD-6		—	1+1	
7	条件槽	φ 1.5m×2.0m		2.2	1	
8	浮選機(FW)	#24 2区/台		0.4×5 11×10	10	
9	アジテーションタンク	φ 1.5m×2.0m		1.1	1	
10	スラリーポンプ	3"		11	1	
11	HGMS	モデル 75-15-5		20	1	
12	アジテーションタンク	φ 1.0m×1.0m		0.3	1	
13	スラリーポンプ	3"		15	1	
14	マルチクロン	2"×10ヶ		—	1	
15	アジテーションタンク	φ 2.0m×2.2m		1.5	1	
16	スラリーポンプ	3"		11	1	
17	HGMS	モデル 107-15-15		180	1	
18	アジテーションタンク	φ 2.0m×2.2m		1.5	1	
19	スラリーポンプ	2"		7.5	1	
20	シクナー	φ30m×5 m		5.5	1	
21	スラリーポンプ	φ30		1.5	1	チューブポンプ
22	チューブミル	5'×18'		45	1	
23	アジテーションタンク	φ 1.5×1.5m		0.75	1	
24	スラリーポンプ	φ30		1.5	1	チューブポンプ
25	フィルタープレス	濾過面積80㎡		20.95	1	
26	スラリーポンプ	1"		2.2	1	
27	アジテーションタンク	φ 1.6m×1.6m		1.1	1	
28	スラリーポンプ	1"		2.2	1	
29	シクナー	φ 7 m×3 m		1.1	1	
30	スラリーポンプ	φ40		2.2	1	チューブポンプ
31	ベルト脱水プレス	濾過面積13㎡		23.9	1	
32	スラリーポンプ	1"		2.2	1	
33	アジテーションタンク	φ 1.5m×1.5m		1.1	1	
34	スラリーポンプ	3/2"		7.5	1	
35	シクナー	φ22m×5 m		5.5	1	
36	スラリーポンプ	φ30		1.5	1	チューブポンプ
37	ベルト脱水プレス	濾過面積33㎡		49.45	1	
38	スラリーポンプ	3/2"		7.5	1	
39	シクナー	φ12m×3 m		1.5	1	
40	スラリーポンプ	φ30		1.5	1	チューブポンプ
41	アジテーションタンク	φ 1.5m×1.5m		0.75	1	
42	スラリーポンプ	φ30		1.5	1	チューブポンプ
43	フィルタープレス	濾過面積24㎡		11.35	1	
44	スラリーポンプ	φ30		1.5	1	チューブポンプ
45	用水槽	樹脂製25㎡		—	1	
46	タービンポンプ	3"		15×2	1+1	
	薬注ポンプ	φ20		0.2	1	
	凝集剤溶解添加装置	溶解タンク 1㎡		0.3	1	
	吊揚設備	ホイスト 0.5 t		0.75×5	5	
計				754.35		

第4.3表 概略設備費(2000 t/月の場合)

項目	摘 要	金額(千円)
機械設備	内訳別記参照	642,870
土工事	掘削捨土等 2000 m ³ (土砂主体)	5,000
機械基礎工事	コンクリート 650 m ³ (210~160 kg/cm ³)	42,250
運搬据付工事	機械設備(コンベアタンクを除く) 235 t	17,625
鉄骨架構工事	ホッパー、シュート、踊場、配管等 105 t	47,250
建家工事	鉄骨スレート葺、コンクリートブロック壁、700 m ²	44,800
電気工事	受電設備(3300 V、1000 KVA 1基) 配電設備	112,800
雑工事	上記工事費の15%	41,000
調査設計費	各種試験調査、プラント設計費等	40,000
予備費	上記の10%	99,400
計		1,092,995

第4.4表 概略設備費(1000 t/月の場合)

項目	摘 要	金額(千円)
機械設備	内訳別記参照	447,300
土工事	掘削捨土等 1600 m ³ (土砂主体)	4,000
機械基礎工事	コンクリート 470 m ³ (210~160 kg/cm ³)	30,550
運搬据付工事	機械設備(コンベアタンクを除く) 165 t	12,375
鉄骨架構工事	ホッパー、シュート、踊場、配管等 80 t	36,000
建家工事	鉄骨スレート葺、コンクリートブロック壁、525 m ²	33,600
電気工事	受電設備(3300 V、700 KVA 1基) 配電設備	77,900
雑工事	上記工事費の15%	29,000
調査設計費	各種試験調査、プラント設計費等	40,000
予備費	上記の10%	71,100
計		781,825

第4.5表 直接生産費(2000 t/月の場合)

項目	摘 要	金額(千円/年)
人件費	係員1人×3方、作業員2人×1方 3人×3方	62,000
物品費	機械部品代 ボール その他	19,300 37,910 4,000
動力費	3,193,000 KWH/年	51,090
経費	上記計の5%	8,710
計		183,010

第4.6表 直接生産費(1000 t/月の場合)

項目	摘 要	金額(千円/年)
人件費	係員1人×3方、作業員2人×1方 3人×3方	62,000
物品費	機械部品代 ボール その他	13,420 18,955 2,700
動力費	2,142,000 KWH/年	34,270
経費	上記計の5%	6,565
計		137,910

(62)

大きい、これも原鉱石及びペブルの性状によって大幅に変わるものであり、今後の研究課題である。

以上のように系統そのものを含め、今後の検討事項が多いことから、設備費の中に調査設計費の項目を設けて、その凡その見込み金額を計上した。しかしいずれにせよ現段階では不確定要素が多いことから、いずれの値も概算見込額である。

設備の償却費と直接生産費を合わせた概算見込額は原鉱石1トン当たり、2000トン/月の場合で14,267円であり、また1000トン/月で20,996円となる。一方、収入は、現在の市場を考え、3級精鉱が12円/kg、2級精鉱が25円/kg、1級精鉱が32円/kgであるとすると、それぞれの精鉱の歩留を考慮して算出すると、原鉱石1トンから得られる製品の販売価格は21,168円となる。

この結果を前述の経費と比較する時、月産1000トンの生産規模では経営的に困難であることが両者の比較から理解される。

4.4 まとめ

松前産低品位滑石鉱を湿式選鉱処理するためには選別系統を決定し、そのプラント建設を行うための選鉱設計を行う必要がある。そしてその結果から、経済的に可能な生産規模を知ることができれば鉱山開発を行う際の大きな知見となる。

はじめに前章までに述べた一連の選鉱試験結果を基にして、松前産低品位滑石鉱を精製するための個々の選別法を考え、それらを組合わせた基本的な系統を作成した。さらにその系統に従い処理

する時、各工程での産物の品質目標値と操業条件を検討した。そしてそれらの条件で処理した場合の鉱石と水のマテリアルバランスを求めた。

次に以上のデータを基に、プラントの設計を試みた。この場合に検討した採掘量は1000トン/月と2000トン/月の2例についてであり、またいくつかの条件を設定した中で考えた。

計画を作成するのに際しては機種を選定や、その能力の算定に関して、確かな資料がなく、大部分は推定に頼らざるを得なかった。また、これまでの試験データでは不十分な所があり、今後の研究に待たなければならない課題もいくつかある。

このように不確定要素が多いという前提のもとで検討した結果、次のことが述べられる。

設備の建設および選鉱処理に要する経費について原鉱石1トン当たりの設備償却費と直接生産費を合わせた金額は月産2000トンの場合で約14,300円であり、月産1000トンの場合で約21,000円であった。

これに対して原鉱石1トンから回収される精鉱の販売によって得られる予想収入額は約21,000円である。

両者の比較から月産1000トン規模の生産量では経営が困難であると予想された。

本鉱床の鉱山経営を予測するには以上の結果を参考にして、さらに系統そのものの見直しも含め、幾つかの課題とより詳細な資料によって検討することが必要である。

第5章 ステアタイト磁器に関する研究

下川勝義・関口逸馬 佐山 惣壽

はじめに

現在、我が国において年間数十万トン以上消費されている滑石の多くは、中国、オーストラリア、アメリカなどに依存している。また、それは高純度のものが求められており、ステアタイトとして、あるいは、粉体の滑石として輸入されている。筆者らは、これまで、低品位滑石の付加価値を高め、利用するための一方策として、ステアタイト磁器の合成について研究を行って来た¹⁾。ステアタイト磁器は、 $MgO \cdot SiO_2$ の組成から成り、一般に白色又は淡褐色の光沢を持つセラミックスで、3種の多形がある。その中でも重要なものは、電気的特性の良い $1000^\circ C$ 以上で合成される高温型のプロトエンスタタイト(斜方晶系)である。これは、高周波損失が小さく、機械的強度も大きい。また、耐熱衝撃性に優れ、高温絶縁抵抗が大きく、さらに、寸法精度が高いなどの特長を有している。このことから、硝子、電子銃、自動車エンジンの電気絶縁端子類、及び電子工業関係など、幅広い分野で利用され、また、価格の面で安価であることから多岐に利用されている。

以上の事から、国内資源の有効利用と低品位資源の高度利用の観点から、松前産滑石からステアタイト磁器を合成する実験を行った。その結果、滑石原鉱中に炭酸塩を始め、数%程度の鉄分が酸化鉄あるいは固溶体として、含有していることから、これらがステアタイト磁器の電気的特性などに大きく影響を与えた。すなわち原鉱から合成されたステアタイト磁器の電気的特性は、市販品より劣る結果が得られた。このことから、この原鉱から出来るだけ不純物を除去する目的で、高勾配磁気分離機などによって、鉄分や炭酸塩を除去した。それを原料にしてステアタイト磁器の合成を行った。そして得られた合成品の電気的特性の測定試験を行った。

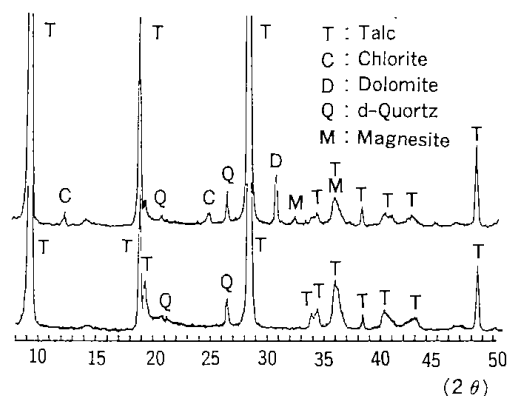
5.1 原料および測定試料の作成

本実験に用いた原料は、原鉱石である松前産滑

石 No.1(上質：原料1)と松前産滑石 No.2(良質品である中国海成産滑石(原料3)である。また、松前産滑石を選鉱処理した原料4、原料5、原料6の3種類を用いた。原料4は、第2章及び第3章で得られた試料すなわち松前産滑石(上質)No.1をサイクロン分級で行ったオーバーフローを、さらに高磁力選別機(マトリックスはFWで、15KGにて分離した時の非着磁物)によって得たものである。原料5は、松前産滑石(良質)No.2を同様の前処理を行ったものを、さらに、磁気分離機により(マトリックスはCWで15KGで分離した場合の非着磁物)得た物である。原料6は、原料4をさらに、塩酸処理したものである。塩酸処理とは、次章で説明するソックスレー抽出器を用いた方法である。

第5.1図には、これら試験試料の代表的なもののX線回折図を示した。原鉱および各処理試料のいずれも、X線回折分析結果から鉄を主成分とする鉱物は確認されなかった。磁気分離した試料は、比較的多く含まれていた炭酸塩鉱物がほとんど除去されている。しかし、緑泥石およびドロマイトはまだ、かなりの量が残っている。これに対し、塩酸処理後の試料では、 α -石英はそのまま残っているが、緑泥石およびドロマイトは完全に消失している。

以上の原料の他、添加試料として、アルミナ源



第5・1図 滑石の磁気分離および酸処理後のX線回折図

(64)

に朝鮮カオリン，炭酸カルシウム源としてネズミ石灰石を用い，その他，炭酸バリウム，炭酸マグネシウム，炭酸リチウム，炭酸ストロンチウムなどを試薬特級を用いた。

5.1.1 試料の調製と成形

前述した原料からステアタイト磁器を合成するために試料調製を行った。この時の原料別，試料調製の種類を第5.1表に示した。表で松前 No. 1，松前 No. 2，海成 No. 1，海成 No. 2，No. 4，No. 12そして No. 14 は原料の相違による合成品の特性を比較するために調製したものである。また，No. 5と No. 8はマグネシウムの影響について，No. 6と No. 7はリチウムおよびストロンチウムの影響について調べるために調製したものである。これらは，いずれも原料中に混入する可能性がある物質とか，アルカリ成分を添加したものであり，さらに高純度に精製した試料などである。

それらの試料調製には，ボールミルで15時間湿式粉碎した原料を用いた。これらの試料 85 wt% に対し，それぞれの焼結助剤の割合に相当する量を添加し，再び同量の水を加え，ボールミルで約15時間粉碎，混合した後，試料を取り出し，濾過，乾燥した。次に，これらの試料に16メッシュ以下に砕いたパラフィン を 5 wt% 加え，約 130°C に加熱しながら混合し，それを成形試料とした。

調製した試料については，金型を使って円板状成形体を作製した。この場合の成形圧は 750 kg/

cm² で，試料約 13 g を成形し，直径 60 m/mφ，厚さ約 2 m/m の成形体を得た。

5.1.2 成形体の焼成

前述した成形体試料をアルミナ板上のホワイトモランダム粒子(アルミナ 150~200 mesh)上に平らに乗せ，電気炉で焼成した。この時の焼成温度は 1290°C，1300°C，1310°C，1320°C の 4 点とした。これらの温度にまで到達する時間は，いずれも 6.5 時間とし，所定の温度で 1 時間保持した後，約 10 時間かけて室温まで冷却し，これを電気特性測定用試料とした。

5.2 電気特性値の測定方法および計算式

電気絶縁特性として吸水率，絶縁耐力，誘電体損失角，誘電率，体積抵抗率および Te 値について検討した。

この中で吸水率は焼成体の気孔や焼結性などについての知見を得る事が出来る。

絶縁耐力(KV/mm)とは，絶縁破壊を起こす限界の電圧をいい，高い値である程良い。この場合に使用する周波数は商用周波数である。

誘電率(ε)とは，電荷を引きつける能力を示す尺度で，一般的に電気絶縁用磁器は10以下の値をとる。また，誘電体損失角(tan δ)とは，電気エネルギーが熱エネルギーに変る割合を示し，一般には 1 MHz の周波数に対する絶縁性が基準となっており，誘電率及び誘電体損失角は小さいほど優れて

第5.1表 アテアタイト磁器合成における試料調製表

原料名	試料名	試料重量 (%)	焼 結 助 剤 (%)			添 加 剤 (%)		
			炭酸バリウム	朝鮮カオリン	ネズミ石灰石	炭酸マグネシウム	炭酸リチウム	炭酸ストロンチウム
原料 1	松前 No. 1 (1290°C)	85	10	3	2			
原料 2	松前 No. 2 (1290°C)	85	10	3	2			
原料 3	海成 No. 1 (1320°C)	85	10	3	2			
	海成 No. 2 (1290°C)	85	10	3	2			
原料 5	No. 4	85	10	3	2			
	No. 5	82	10	3	2	3		
	No. 6	85	10	3			2	
	No. 7	85	10	3				2
	No. 8	85	10	3		2		
原料 4	No. 12	85	10	3	2			
原料 6	No. 14	85	10	3	2			

いる。

体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)は、その物質の単位体積の中を流れる直流の抵抗値をいい、一般に温度が高くなると磁器の抵抗は小さくなるので、それは高い値であることが良い。また、Te 値とは体積抵抗率が $10^6 \Omega \text{cm}$ まで維持できる温度値をいい、この値が高いほど高温での電気絶縁性が優れていることを示す。

これらの特性についての測定ならびに解析方法については、すでに報告したので、ここでは簡単に説明する。

5.2.1 給水率の測定

給水率(wt%)は乾燥重量 W1 と飽水重量 W2 から、次式で求められる。

$$\text{給水率(wt\%)} = ((W2 - W1) / W1) \cdot 100 \quad \dots\dots(1)$$

5.2.2 絶縁耐力の測定

絶縁耐力(KV/mm)は、試験片の厚さ(m/m)に対する破壊電圧(KV)を測定することにより求められる。

$$\text{絶縁耐力(KV/mm)} = \text{破壊電圧(KV)} / \text{試料の厚さ} \quad \dots\dots(2)$$

5.2.3 誘電体損失角および誘電率の測定

はじめに、Qメーターの線輪用の端子に標準線輪を挿入し、蓄電気で同調を取る。この時の容量

C' とメーター値 Q1 を読む。次に、電極用の端子に誘電体損失測定電極を挿入し、再び同調を取る。この時の C1, Q1 を読む。ついで、試料をマイクロメーターのついた電極の間に挟み、試料の厚さ t_x を測定する。この状態で同調を取り、C2, Q2 を読む。さらに、試料を取外して、同調量が C2 と等しくなる場所の電極間の距離を t_0 とし、次式により、誘電体損失角($\tan \delta \times 10^{-4}$, 1 MHz)と誘電率(ϵ , 1 MHz)を得る。

$$\tan \delta = C' \cdot t_0 \cdot ((Q1 - Q2) / Q1 \cdot Q2) \quad \dots\dots(3)$$

$$\epsilon = t_x / t_0 \quad \dots\dots(4)$$

しかし、試料変形によって誘電率((4)式)にバラツキが生じた場合は、より正確に測定する方法として、電極と導線をハンダ付けにして求め、次の式によって誘電率が求められる。

$$\epsilon = 11.3 \cdot (C \cdot t_x / S) \quad \dots\dots(5)$$

但し、S は試料の電極面積(cm^2)、 $C = C1 - C2$ である。

第5.2表に各ステアタイト磁器試料における誘電率および誘電体損失角の測定結果を示した。

5.2.4 体積抵抗率と Te 値の測定

測定には高温用体積抵抗率測定装置を用いるが、この装置は、決められた試験片を 800°C まで均一に加熱し、 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温、降温ができる構造になっ

第5.2表 誘電率、誘電体損失角測定結果

試料 No.	焼成 温度 ℃	電極 直径 (cm)	線 輪 の み		air 層		試 料 測 定 時		試料厚さ (cm) t_x	マイクロ メーター (間隔 cm) t_0	ϵ $11.3(C \cdot t_x / S)$	$\tan \delta$ ($\times 10^{-4}$) $C' t_0 (Q_1 - Q_2) / Q_1 \cdot Q_2$
			Q'	C'	Q ₁	C ₁	Q ₂	C ₂				
No. 4	1290	4.05	238.0	246.0	237.5	238.0	232.0	189.5	0.1636	0.0208	6.96	5.60
No. 4	1320	4.10	238.5	246.0	237.5	238.0	232.0	188.0	0.1593	0.0204	6.82	5.90
No. 5	1290	4.23	238.0	246.0	237.0	238.0	230.0	187.0	0.1692	0.0195	6.94	6.16
No. 5	1310	4.18	240.0	246.0	238.0	238.0	230.0	187.5	0.1682	0.0200	7.00	7.20
No. 6	1290	4.21	238.0	246.0	237.0	238.0	228.5	189.5	0.1715	0.0209	6.75	8.07
No. 6	1300	4.20	240.0	246.0	238.0	238.0	226.0	190.0	0.1732	0.0210	6.78	11.30
No. 7	1290	4.11	238.0	246.0	237.0	238.0	227.0	195.0	0.1667	0.0209	6.11	9.55
No. 7	1300	4.04	237.0	246.0	236.0	238.0	230.0	192.0	0.1660	0.0215	6.73	5.80
No. 8	1290	4.21	238.0	246.0	237.0	238.0	230.0	188.0	0.1691	0.0203	6.87	6.41
No. 8	1300	4.22	237.0	246.0	236.0	238.0	228.0	189.0	0.1703	0.0205	6.74	7.50
No.12	1290	4.33	238.0	246.0	237.0	238.0	227.5	187.0	0.1721	0.0195	6.74	8.47
No.14	1290	4.18	237.0	246.0	236.0	238.0	227.5	192.0	0.1767	0.0215	6.70	8.37
No.14	1300	4.11	240.0	246.0	238.0	238.0	231.0	194.5	0.1811	0.0233	6.71	7.30
No.14	1310	4.18	237.0	246.0	236.0	238.0	227.5	194.0	0.1837	0.0233	6.66	9.07
No.14	1320	4.28	237.0	246.0	236.0	238.0	226.0	193.5	0.1833	0.0227	6.41	10.40

(66)

ている。さらに、高温用の電極間に加えた電圧は1000 Vで行った。

体積抵抗率 ρ (Ω cm) は次により求められる。
 $\rho = (\pi d^2 / 4t) \cdot R$ (6)

但し、R は抵抗値 (Ω)、t は試料の厚さ (cm)、d は試験片主電極 D1 の半径 (cm) である。

5.3 結果と考察

松前産滑石の原鉱を調整して製造したステアタイト磁器試料(松前 No.1, 松前 No.2), さらに松前産滑石を高勾配磁気分離機で精製した滑石と、それを酸処理した後の滑石を原料にして製造したステアタイト磁器試料, そしてそれらとの比較のために市販品である中国産滑石を調整し製造した試料(海成 No.1, 海成 No.2)の電気特性測定結果を第5.3表~第5.8表に示した。

一般に給水率は0.02%程度が最適とされているが、ここに調製した No.4~No.14 までの試料は、焼成温度に殆ど影響なく、いずれも非常に良い給水率の値を示している。

しかし、滑石の含有量が多い海成鉱から製造した試料は、1320°Cの焼成温度でも0.7%の給水率を示しており、このことはさらに高温焼成しても良いことを示している。

また、原鉱を用いた松前 No.1, 松前 No.2 では、1290°C 付近の温度が最適と考えられ、温度範囲も非常に狭いことが分かった。ちなみに、1320°C で焼成した松前 No.1, 松前 No.2 のステアタイト磁器は過焼のため、磁器表面に多数の気泡が生じた。しかし、磁選工程を経て合成されたステアタイト磁器の最適焼成温度はかなり広くなり、1320°C においても、過焼による試料表面の影響は見られな

第5.3表 ステアタイト磁器の電気特性測定結果

	標準	海成 No.1 (1320°C)	海成 No.2 (1290°C)	松前 No.1 (1290°C)	松前 No.2 (1290°C)
吸水率 (%)	0.03	0.7	5.27	0.09	0.11
絶縁耐力 (KV/mm)	9~13	14.5	—	17.1	17.0
体積抵抗率 (Ω cm) (500°C)	10 ⁸	4×10 ¹⁰	6×10 ¹⁰	7×10 ⁷	3×10 ⁷
Te 値 (°C)	740	1042	1097	826	717
誘電率 (ϵ) (1 MHz)	6.3	4.1	3.8	3.8	3.7
誘電体損失角 ($\tan \sigma \times 10^{-4}$ 1 MHz)	4~6	2.1	4.5	8.5	4.5

第5.4表 ステアタイト磁器の電気特性測定結果

試料名	No. 4			
Temp (°C)	1290	1300	1310	1320
吸水率 (%)	0.03	0.04	0.03	0.02
絶縁耐力 (KV/mm)	14.9	14.5	15.0	14.5
体積抵抗率 (Ω cm) (500°C)	6×10 ⁷	6×10 ⁷		6×10 ⁷
Te 値 (°C)	808	802		808
誘電率 (ϵ 1 MHz)	6.96	6.89		6.82
誘電体損失角 ($\tan \delta \times 10^{-4}$ 1 MHz)	5.6×10 ⁻⁴	7.3×10 ⁻⁴		5.9×10 ⁻⁴

第5.5表 ステアタイト磁器の電気特性測定結果

試料名	No. 5			
Temp (°C)	1290	1300	1310	1320
吸水率 (%)	0.03	0.03	0.02	0.03
絶縁耐力 (KV/mm)	13.0	13.5	14.5	14.0
体積抵抗率 (Ω cm) (500°C)	3×10 ⁷		3×10 ⁷	
Te 値 (°C)	717		727	
誘電率 (ϵ 1 MHz)	6.94		7.00	
誘電体損失角 ($\tan \delta \times 10^{-4}$ 1 MHz)	6.16×10 ⁻⁴		7.2×10 ⁻⁴	

第5.6表 ステアタイト磁器の電気特性測定結果

試料名	No.6		No.7	
	Temp (°C)	1290	1300	1290
吸水率 (%)	0.02	0.03	0.04	0.03
絶縁耐力 (KV/mm)	14.9	13.5	14.4	14.3
体積抵抗率 (Ωcm) (500°C)	1×10^7	2×10^7	5×10^7	6×10^7
Te 値 (°C)	653	416	753	814
誘電率 (ϵ 1MHz)	6.75	6.78	6.11	6.73
誘電体損失角 ($\tan \delta \times 10^{-4}$ 1MHz)	8.07×10^{-4}	1.13×10^{-3}	9.55×10^{-4}	5.8×10^{-4}

第5.7表 ステアタイト磁器の電気特性測定結果

試料名	No.8		No.12	
	Temp (°C)	1290	1300	1290
吸水率 (%)	0.03	0.02	0.01	0.02
絶縁耐力 (KV/mm)	13.9	13.1	14.1	14.2
体積抵抗率 (Ωcm) (500°C)	4×10^7	3×10^7	7×10^7	8×10^7
Te 値 (°C)	727	737	826	838
誘電率 (ϵ 1MHz)	6.87	6.74	6.74	
誘電体損失角 ($\tan \delta \times 10^{-4}$ 1MHz)	6.41×10^{-4}	7.5×10^{-4}	8.47×10^{-4}	

第5.8表 ステアタイト磁器の電気特性測定結果

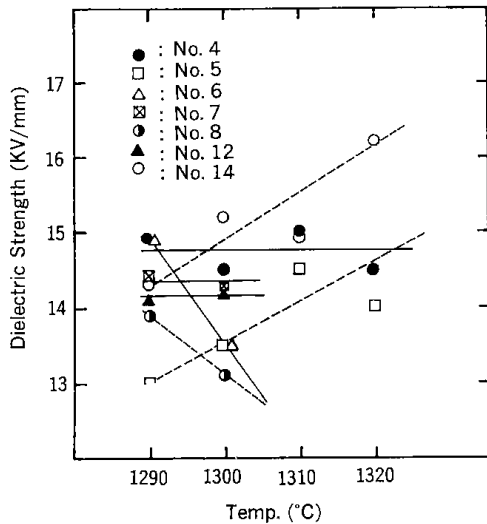
試料名	No.14			
	Temp (°C)	1290	1300	1310
吸水率 (%)	0.05	0.03	0.02	0.04
絶縁耐力 (KV/mm)	14.3	15.2	14.9	16.2
体積抵抗率 (Ωcm) (500°C)	4×10^7	5×10^7	5×10^7	5×10^7
Te 値 (°C)	737	774	747	758
誘電率 (ϵ 1MHz)	6.70	6.71	6.66	6.41
誘電体損失角 ($\tan \delta \times 10^{-4}$ 1MHz)	8.37×10^{-4}	7.30×10^{-4}	9.07×10^{-4}	1.04×10^{-3}

かった。これは、鉄分の約半分は磁選により除去されたこと、さらに、比較的多く混入していた炭酸塩鉱物であるドロマイトなどが除去されたなどによることが原因と考えられる。また、電気特性の測定結果のうち、未測定の部分(第5.3~5.8表中)があるがこれは、体積抵抗率測定中または測定後に試料が割れたため測定不能になったことによる。この原因は、焼結剤として添加したカオリン、すなわちアルミナ源が少なかったためと考えられる。

これは滑石が分解してステアタイト磁器に転移する時、1 mol の余分な SiO_2 が生成するが、これと添加した BaCO_3 が反応して、バリウムシリケートを生成する。しかし、このバリウムシリケートはガラス状で風解するため、アルミナを添加することによって他の夾雑物と共にガラス質の中で安定な状態になる。これらのことは、おのおの

原料に対して、それぞれに適合した理論量の焼結助剤を添加することが必要である。ステアタイトは湿気によって電気的性質が劣化したり、あるいは熱衝撃抵抗が弱いなどの欠点があるが、前者はシリコンで被覆するか、鉛硼酸系の防湿釉の使用により防ぐことができ、また後者はジルコニウム珪酸塩の添加による膨張係数の低下と熱伝導率の増加により、改善されていることが知られている²⁾。

第5.2図には、各焼成温度における絶縁耐力の傾向を示したものである。第5.3表で明らかなように海成 No.1 は、便覧などで公表されている標準とされる値よりも良い測定値を示しているが、同様に松前 No.1、松前 No.2 は 17 KV/mm という良い値を示している。これは、X線回折分析結果によると原鉱中に含まれる石英(SiO_2)量がそのままス

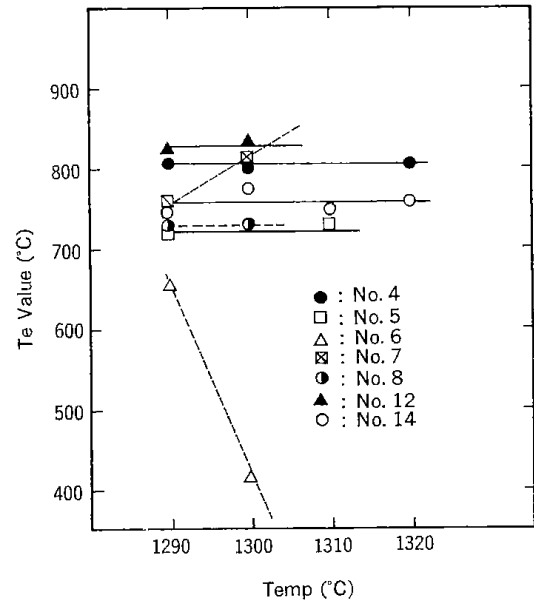


第5・2図 各調製試料の焼成温度と絶縁耐力との関係

テアタイト磁器表面に現れていることから、石英に起因して、ちなみに石英ガラス(SiO_2)の絶縁耐力は32 KV/mmである⁷⁾。また、No. 4, No. 12の試料は、焼成温度にあまり影響されず、ほぼ一定の値を示した。また、No. 5とNo. 14は焼成温度が上昇すると共に、高い値の傾向を示した。しかし、No. 6とNo. 8は、焼成温度の上昇と共に急激に低下する傾向を示した。その原因は、No. 6が典型的なイオン半径の小さいアルカリ成分であるため、絶縁性が急激に低下する傾向を示しており、またNo. 8は組成的に分子の大きなカルシウムに相当する量がマグネシウムに置換されるため、ガラス相の形成が不完全になったためと考えられる。

次に、焼成温度とTe値についてプロットしたものを図5.3図に示した。第5.3表で示した通り、松前No. 2のみが、わずかに標準値を下まわっているが、松前No. 1, 海成No. 1, 2のいずれもその値は大幅に高い値を示している。第5.3図に示したNo. 4, No. 12, No. 14はいずれも標準値を越えており、精製の影響が現れているように思える。No. 5とNo. 8はマグネシウムの影響によるものと考えられ、同じような値を示している。ストロンチウムを添加したNo. 7は焼成温度の影響により急激に高いTe値を示した。逆に、リチウムを添加したNo. 6は、高温で焼結が進むと共に低い値を示し、アルカリイオンの影響であることが分かる。

また、体積抵抗率では、海成No. 1, No. 2のように標準値を大幅に越えており非常に良い値を示している。しかし、松前滑石を原料にして製造し



第5・3図 各調製試料の焼成温度とTe値との関係

た試料はいずれも標準値に近い値は示しているが、それを越える値は得られていない。

誘電体および誘電体損失角では、海成及び松前原鉱の場合、松前No. 1の $\tan \delta$ 値以外は非常に良い値を示している。しかし、磁選や酸処理による効果はほとんど見られず、逆に原鉱を用いた松前No. 2より悪い値を示したが、No. 4とマグネシウムが入っているNo. 5, No. 8の $\tan \delta$ は比較的良好な値を示している。これは、過剰のマグネシウムと分解して生成した SiO_2 とが反応して新たにステアタイトが合成したためと考えられる。絶縁セラミックスの微構造から $\tan \delta$ を減少させることを検討する必要があるが、それには成分相と(結晶相と結合相)の損失を出来るだけ小さくする。結合相の損失を小さくするには、高い原子価や大きな電気的分極を持った鉛、ビスマス、テリウム、カドミウム、バリウムなどのイオンを含んだ相を用いれば良い。また、弾性に原因する損失を減ずること、すなわち、素地の主成分にpiezo(圧電効果)的原料を用いない。また、結合相間の誘電率の値を同じにし、ガラス相すなわち、結合相は結晶をかたく固着して、電気的エネルギーを機械的エネルギーに変えさせない。

さらに、素地は出来るだけ緻密にし、セラミックスの素地を極めて徐々に冷却する、などを考慮する必要がある⁸⁾⁹⁾。

1300°C焼成におけるNo. 6の $\tan \delta$ は大きな値を示した。この場合もアルカリイオンであるリチ

ウムの影響によるものである。また、酸処理試料から合成した No. 14(1320°C)の $\tan \delta$ も大きな値を示した。これは、乾燥の酸処理試料の蛍光 X 線回折分析結果によると塩素が確認されていることから、このステアタイト磁器に塩素が大きく関与しているものと考えられる。これは新たな発見であり、塩素の $\tan \delta$ に及ぼす影響についてさらに検討が必要である。

このように、磁気分離機および酸処理した試料を用いても、電気的特性を著しく良くすることは出来なかった。

しかし、原料に見合った理論量の焼結助剤を添加することにより、さらに、改良できるものと考えられる。このことについても検討の余地が残されている。

参考文献

- 1) 下川勝義, 関口逸馬: 北海道工業開発試験所報告, 第41号, p. 25~33, (1987).
- 2) 吉木文平: 鉱物工学, 技報堂, 昭和35年, p. 466, p. 483.
- 3) JIS, C 2110-1975(固体電気材料の絶縁耐力の試験法)
- 4) JIS, C 2141-1978(電気絶縁用セラミックス材料試験法).
- 5) JIS, C 2141-1974(電気絶縁用セラミックス材料試験法).
- 6) 八角正士, 糠沢健次: 窒協, 55, 71~73, 93~94, 129~132(1947).
- 7) 小西良弘, 辻俊郎: エレクトロセラミックスの基礎と応用, オーム社, p. 16~19.
- 8) M. M. BunAg and J. H. KoeNIG.: J. Am. Ceram. Soc., 42[9]442~449(1959).
- 9) 浦 満: 機能材料, 6, 23~30(1982).

第6章 炭化ケイ素・窒化ケイ素の合成

下川勝義・関口逸馬

はじめに

炭化ケイ素(SiC)、窒化ケイ素(Si₃N₄)は硬度、熱伝導率、耐熱性、耐熱衝撃性および化学的安定性などに対して優れた性質を有しており、そのことを利用して耐火物原料、各種耐摩耗ライニング材、エンジン用材料、半導体素子、高温用発熱体材料、燃料電池のマトリクス材など多方面で利用あるいは研究がなされている。また、これらセラミックスの製造法は、原料の反応性、生成物の性状および経済性など、目的とする製品の用途に応じて種々の方法が開発されており、近年はその製造法としてPVD法、プラズマ法などによって高純度で極微粒子などの研究が行われている。従ってこれらの製造には高純度な原料を出発源としているのが常である。しかしながら一方では低品位であっても、得られる粉体の性状は上述の特長を

有していることから、その品質に応じた利用の仕方もあるので、その方面の研究もまた必要である。

これまでに、原鉱として低品位ではあるが、量的に多く見込まれる松前産滑石の高度利用を図る研究を行っているが、本章ではこの滑石を原料にして、SiC、Si₃N₄などのセラミックス合成について、特に反応温度、反応時間の影響などの最適合成条件の要因について検討したのでその結果をまとめた。

6.1 試料および実験方法

実験に供した代表的な滑石試料4種の化学分析値および鉱物組成値を第6.1表に示した。これらの試料を、325メッシュ以下に粉砕して実験に供した。さらに、試料中に存在する鉄などの不純物を除去するため、高磁力選別した滑石(第3章参照)を、

第6.1表 原料の化学分析値

試料名	松前タルクNo.1	松前タルクNo.2	松前タルク	黒サメ鉱No.4	中国産
化学分析値	上質	上質	最上質	緑泥石	海成タルク
SiO ₂ (%)	48.74	57.86	57.77	38.31	61.00
Al ₂ O ₃	0.22	0.36	—	11.93	0.20
Fe ₂ O ₃	5.11	4.65	4.36	9.47	0.16
MgO	28.72	27.95	26.83	28.44	30.15
CaO	2.07	1.23	2.06	—	0.05
Na ₂ O	0.12	0.01	0.09	0.10	0.00
K ₂ O	0.70	0.33	0.46	0.62	0.35
MnO	0.05	—	0.02	0.06	—
lg loss	13.43	6.88	7.79	10.00	6.22
Total	99.16	99.27	99.38	98.93	98.13
Talc	71.6	—	81.6	32.4	—
Chlorite	1.2	—	0	62.8	—
Dolomite	8.2	—	8.1	0	—
Magnesite	9.9	—	—	3.7	—
Quartz	4.0	—	6.1	—	—
Total	94.9	—	95.8	98.9	—

* Chlorite : $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9 \sim \text{H}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{SiO}_9$
 Fe 固溶 Fe 固溶

Dolomite : $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$

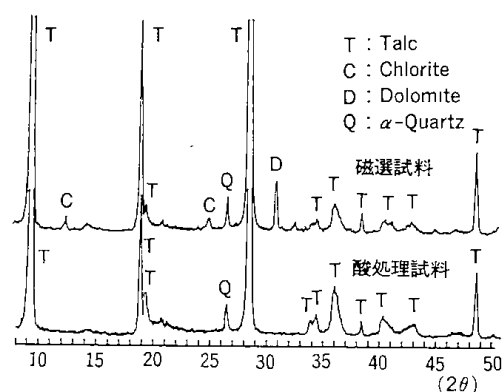
H₂O=1:1)により、鉄などの溶解成分を抽出除去した。この時の抽出温度と処理時間は70°Cで約24滑石と石英が残り、緑泥石、ドロマイトが消失した。この場合の酸処理方法はソックスレー抽出器を用い、シリカ繊維の円筒口紙に塩酸が完全消費されない程度の量の滑石を入れ、塩酸希釈(HCl: さらに塩酸処理したものを使用した。これらのX線回折図を第6.1図に示したが、酸処理によって、時間以上行った。これによって抽出液に黄色い色が帯びなくなるところを終点とした。その後、蒸留水にて、酸が確認されなくなるまで水洗し、108°Cで24時間以上乾燥(以後この試料を酸処理試料と称する)した。

次に還元剤である炭素源には、325メッシュ以下に粉碎した木炭チャーを用いた。また、滑石の酸処理試料と同様の方法によって処理した木炭チャーも還元剤として用いた。これらのX線回折図を第6.2図に示した。このうち、微粉碎した木炭チャー

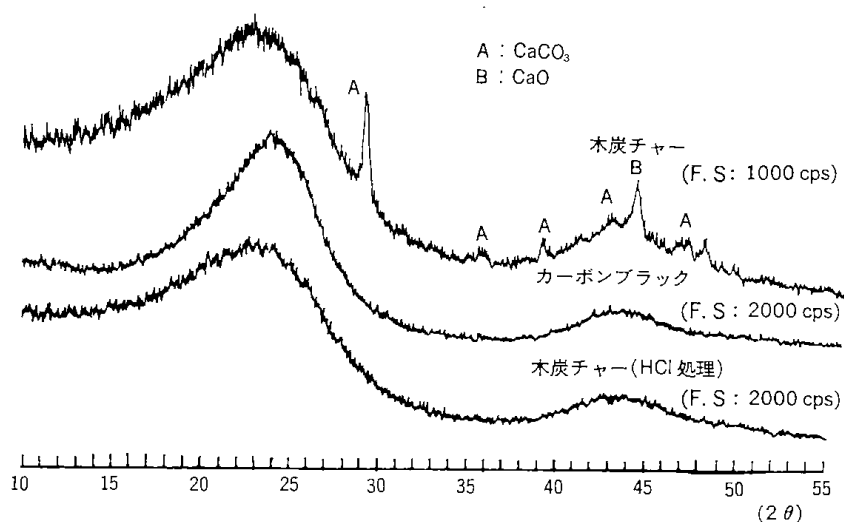
の中にはCaCO₃およびCaOなどが含まれているが、酸処理した木炭チャーあるいはカーボンブラックには、結晶質の不純物は認められない。

また、このように、試験に使用した試料の処理内容と試験項目について、第6.2表に示した。

合成装置は1550°Cまで加熱できるシリコニット発熱体を備えた電気管状炉を用いた。反応管はア



第6・1図 滑石鉱石の磁選試料と酸処理試料のX線回折図



第6・2 木炭チャー及び酸処理後のX線回折図

第6.2表 試験に使用した試料および試験項目

試料名	処理内容	試験項目及び写真
上質サメNo.1	未処理	6・2・5、 P・6・1
上質サメNo.1	磁選、酸処理、C酸処理	6・2・1、 6・2・3、 P・6・2
上質サメNo.2	未処理	6・2・2、 6・3・1、 P・6・3
上質サメNo.2	未処理、アトマイズド鉄分添加	6・4
黒サメNo.4 (緑泥石)	C酸処理	6・2・4、 6・2・5、 P・6・6、 P・6・7
中国産海成滑石	未処理	P・6・4、 P・6・5

P: Phort、 磁選: 第3章による高磁力選別法
C: 木炭、 酸処理: 第6.1章による酸処理方法

(72)

ルミナ製であり、内径 28 mmφ、長さ 1 m で、両端には真空シールのできるステンレス製フランジを備えている。反应用試料ポート素材には、アルミナ、ムライトおよび炭素質のものを用いた。

実験手順は、始めに所定量の滑石粉末と木炭チャーを良く混合した後、精秤した試料をポートに入れ反応管中央に置く。次にフランジを装着し、反応管内の空気をキャリアーガスで十分置換した後、所定の流量を流しながら決められた昇温速度で上昇させ、所定の温度で一定時間保持し、合成した。雰囲気用に用いた Ar ガス (99.99%)、N₂ ガス (99.5%) は市販のガスで、脱酸素および脱水処理などは特に行わなかった。反応後の試料の残留カーボンは空气中 650°C で 2 時間マッフル炉中で加熱処理により除去した。

原料および反応生成物は X 線回折分析結果 (CuKα 線) により同定した。粒子形態については走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察を行った。また、化学分析では高周波プラズマ発光分光分析 (ICP 分析) により元素分析を行った。

6.2 炭化ケイ素の合成

6.2.1 反応生成物におよぼす配合割合の影響

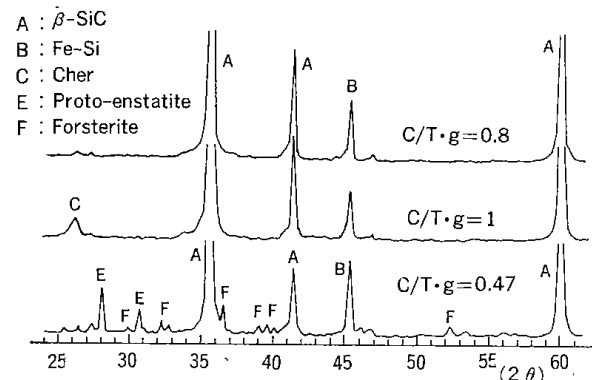
反応生成物の X 線回折分析結果を第 6.3 図に示し、ピーク強度との関係を第 6.4 図に示した。これは、原料の滑石と還元剤である炭素の配合割合によって、生成物である β-SiC と不純物である Fe-Si 化合物の変化について示したものである。ここで、原料中の SiO₂ が全て SiC に変化し、且つ、反応に際して原料中の MgO 成分の O₂ が C によって消費され、Mg が他の物質に変化するか、その全てが蒸発すると仮定した場合、配合割合の比 C/T・g (C:炭素, T・g:滑石) の理論値は 0.47 である。いま炭素と滑石との配分割合の影響を調べるため、C/T・g の比をそれぞれ 0.17, 0.47, 0.80, 1.00 に変えて合成した。このときの混合試料は全量で 1 g とし、反応管およびポートは共にムライト質を用いた。また、キャリアーガスはアルゴンガスで 10 ml/min の流速で流し、反応温度は 1550°C で 1 時間保持した。

第 6.3 図に示したように、いずれも主反応生成物は β-SiC である。上述の C/T・g=0.47 以下の結果では、ステアタイト (P-E) とフォルステライト (F) が生成しており、まだ炭素分が不足していることを示している。C/T・g が 0.8 以上では比較的純度の

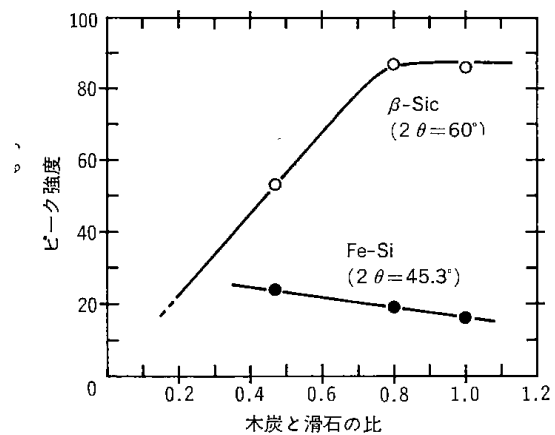
良い β-SiC が生成しており 2θ=26° 付近の炭素のピークはほぼ消失し、1.0 では過剰な炭素が残っている事が分かる。また、不純物である Fe-Si 化合物は、いずれの場合も生成しており、C/T・g が小さいほどピーク強度が強くなる傾向を示した。第 6.4 図は、配合割合に対する β-SiC と Fe-Si 化合物のピーク強度の変化を示したが、炭素量の増加と共に β-SiC の生成率が高くなり、C/T・g が 0.8 以上で、定常状態を示した。これに対し、不純物である Fe-Si 化合物のピーク強度は C/T・g の増加と共に小さくなる傾向を示した。配合割合 0.17 では、反応生成物とポートが溶融した。この時の X 線回折分析結果によると生成物は、ステアタイト (P-E: MgSiO₃: 大)、フォルステライト (Mg₂SiO₄: 小) および微量の β-SiC であった。

6.2.2 反応温度の影響

試料は滑石上質 (No. 1) 0.5 (g) と木炭チャーの混合試料 1.0 (g) を用いた。試料ポートおよび反応管はムライト質で、キャリアーガスは Ar ガスを 50 ml/min の流速で流した。反応温度は 1200°C



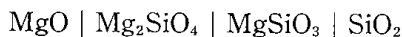
第 6.3 配合割合を変えて得られる生成物の X 線回折図



第 6.4 図 反応生成物に及ぼす配合割合の影響

～1550°Cまで変化させ、保持時間はいずれも1時間とした。

各反応温度において得られる生成物のX線回折分析結果を第6.5図に示した。1200°Cでは、その殆どがステアタイト(P-E)であり、β-SiCはまだ生成していないものと考えられる。炭素はアモルファスの状態で系内にそのまま残っている。一般に、滑石からプロトエンスタタイト(MgSiO₃)が合成される場合、およそ900°C付近から滑石の分解が起こり、約1300°C付近が最適合成温度となる。しかし、還元剤である炭素を含んだ雰囲気中では、1200～1300°C付近の温度において分解生成したSiO₂は系内の不純物であるFeと反応し、β-SiCが生成する以前に、Fe-Si化合物が生成する。また、1300°Cでも主反応はステアタイト(P-E)であるが、その時、余分となる分解した活性なSiO₂と炭素とが反応し、この温度ではじめてβ-SiCが生成している。1400°Cでは主反応がβ-SiCになり、微量のステアタイト(P-E)の他にフォルステライトが確認された。SiO₂-MgO系において、フォルステライト(Mg₂SiO₄)と、エンスタタイト(MgSiO₃)の2つの化合物が知られているが、この系では、1540°C以上で共融により液相を生じる¹⁾。これより低い温度範囲ではSiO₂とMgOを接触させると、界面に次のような化合物が層状に生成されることが確認されている²⁾³⁾⁴⁾。



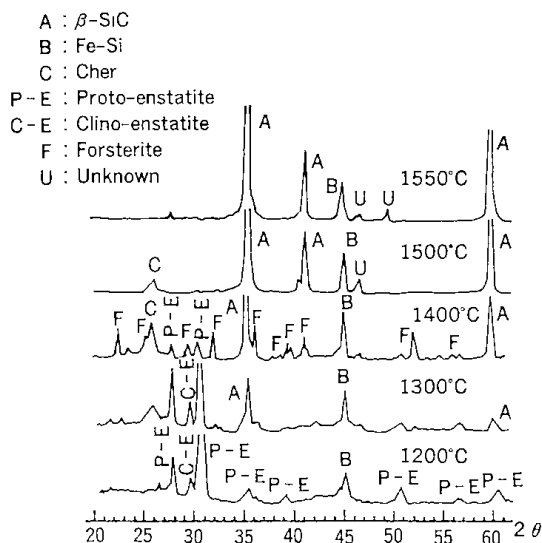
すなわち、この系内においても、上記2層の固相拡散を律速過程とする反応であると考えられる。1500°C以上ではその殆どがβ-SiCであるが、不純物であるFe-Si化合物は、一度生成すると、温度に関係なく一定量生成している。

6.2.3 反応時間の影響

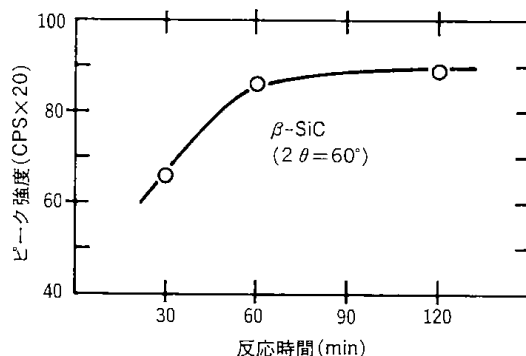
滑石と木炭チャーは、いずれも酸処理したものをを用いた。試料1(g)、C/T・g=0.8、Arガスは10 ml/minの流速で流した。ポートおよび反応管は共にムライト質を用い、反応温度は1550°Cとし、保持時間を30分、1時間、2時間に変えて反応した。生成したβ-SiCのX線回折強度(2θ=60°)で比較した結果を第6.6図に示した。β-SiCはほぼ1時間で一定となり、反応がほぼ終了している事を示している。

6.2.4 ガス流速の影響

試料には、62.8%の緑泥石を含んでいる黒サメ鉱(No.4)を使用した。木炭チャーは酸処理したものをを用い、C/T・gは0.7、混合試料は約5(g)、ポー



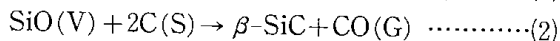
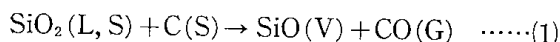
第6.5図 各反応温度における生成物のX線回折図



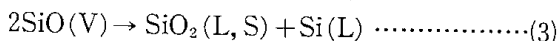
第6.6図 反応生成物に及ぼす反応時間の影響

トおよび反応管はムライト質である。反応温度は1550°C、保持時間は2時間とした。キャリアガスはArガスで線速度(L.V.)をそれぞれ0.16, 0.83, 4.97 cm/sec(それぞれ10, 50, 300 ml/minに相当)とした。いずれの場合も主な生成物はβ-SiCである。SiCの合成において、反応温度と流速とは密接な関係にある。一般にSiO₂からSiCへの変化はSiO₂と炭素との還元反応においては以下のように考えられている⁵⁾。

すなわち、基本的にはSiO₂+3C→SiC+2COで示されるが、アチソン法にみる温度勾配の変化および反応ガスの流れの方向に従うゾーン別の反応式において、



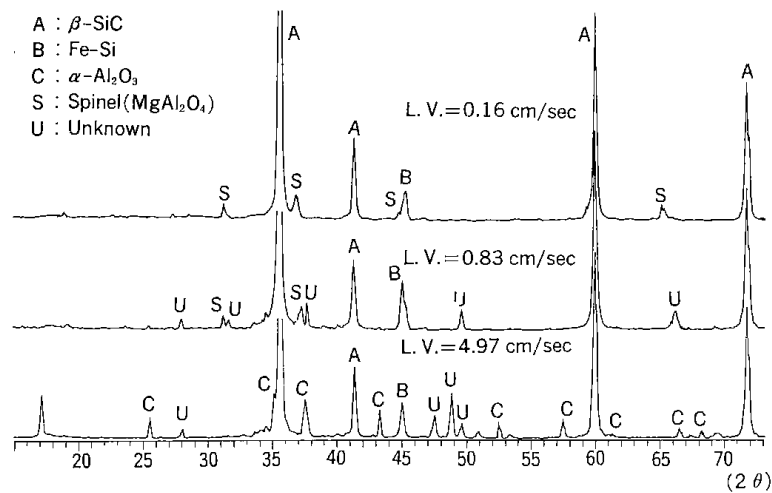
が主反応であり、副反応として、



が示されている。

このことからすると、SiC への転化は CO 分圧が低いほど進行することから、Ar 気流中および真空中では発生する CO ガスが反応系外に除去されるため(再酸化を防ぐため)、反応が進行しやすい状況にある。第6.7図の結果から、 β -SiC の収率には、この範囲の流量ではほとんど影響を与えていないものと考えられ、L. V.=0.16 cm/sec でも高収率で β -SiC が合成されることが分った。また、不純物である Fe-Si 化合物は流速に関係なく生成している。これは、反応温度の影響からも明らかのように、低温ですでに合成され、高温になっても、あ

るいは、線速度が変化しても安定して合成されていることが考えられる。また、原料中にアルミニウム成分が含まれている時、線速度が小さい場合は、生成物中にスピネル(MgAl₂O₄)が合成されるが L. V.=0.83 cm/sec ではスピネルと未知の物質が生成し、L. V.=4.97 cm/sec では α -Al₂O₃ と未知の物質が生成した。この反応系において、原料中に Al₂O₃ のような高融点物質が含まれる場合、流速の影響によって SiC の生成形態に変化を与えているものと考えられる。

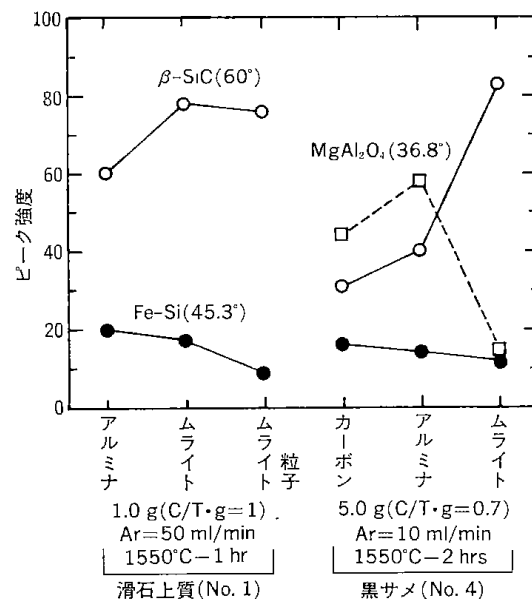


第6・7図 反応生成物におよぼすガス流速の影響

6.2.5 各種ポートの反応生成物に与える影響

材質の異なる各種ポートによる各反応生成物と X 線回折のピーク強度との関係を第6.8図に示した。原料は滑石上質(No. 1)と黒サメ(No. 4)の2種類を用いた。ポートはムライト質、アルミナ質、カーボン質、ムライトポートに2 m/mのムライト粒子を底に敷いて使用した場合を加え、全部で4種である。なお、ムライト質ポートの組成は SiO₂ が66%、Al₂O₃ が28%である。また、反応条件は図中に示した。

滑石上質(No. 1)の原料でアルミナポートを用いた場合、 β -SiC のピーク強度はムライトポートおよびムライト粒子を敷いた場合よりかなりピークの強度は低下している。また、Fe-Si 化合物の X 線回折ピーク強度は逆にアルミナポートを使用した場合の方が強く現れている。次に、緑泥石の多い黒サメを原料とし、カーボンポートを用いた場合、 β -SiC のピーク強度は極端に弱くなっている。こ



第6・8図 各種ポートによる反応生成物の影響

これは、原料中の Mg がスピネル($MgAl_2O_4$)に変化するのに加えて、フォルステライト(Mg_2SiO_4)が生成したことによると考えられる。また、アルミナポートの場合では、スピネル($MgAl_2O_4$)のピーク強度が強くなると共に、 β -SiC の強度も強く現れ、フォルステライトは微量生成した。さらに、ムライトポートでは、鮮やかな黄ミドリ色をした β -SiC が得られ、スピネルのピーク強度は急激に低下した。これは、分解した Mg とムライトが反応し、さらに、活性な SiO_2 が得られる事によってさらに反応が活発になるものと考えられる。

以上の結果から使用するポートの材質はムライト質が最も良いことが分かる。

6.3 窒化ケイ素の合成

試料は滑石上質(No. 2)と木炭チャーを用い、C/T・g は 1 とした。試料ポートおよび反応管はムライト質で、 N_2 ガス流速は毎分 50 ml とした。反応温度は $1300^\circ C \sim 1550^\circ C$ まで 5 段階に変化させた。また、保持時間はそれぞれ 1 時間とした。

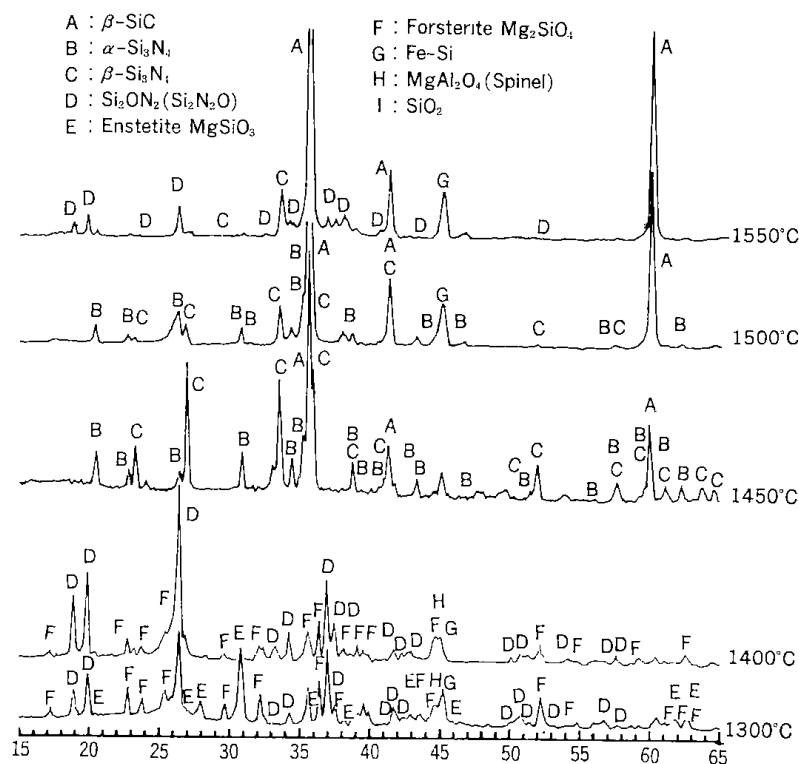
第 6.9 図に反応生成物と各反応温度との関係を X 線回折図で示した。 $1300^\circ C$ では、酸窒化ケイ素(Si_2ON_2)とエンスタタイトがほぼ同じピーク強度で生

成し、ついでフォルステライトと Fe-Si 化合物が生成している。 $1400^\circ C$ ではその殆どが酸窒化ケイ素であり、その他の大部分はフォルステライトである。 $1450^\circ C$ になって初めて窒化ケイ素が生成するが、残りは炭化ケイ素である。 $1500^\circ C$ 以上になると、その殆どは β -SiC が生成し、 Si_3N_4 は消失する。また、 $1550^\circ C$ になると、わずかではあるが酸窒化ケイ素が生成した。いずれの反応温度でも、Fe-Si 化合物は、ほぼ一定して生成している。

一般には窒化ケイ素を経由してから炭化ケイ素が生成するが⁶⁾、ここでも、反応温度の上昇と共にその傾向を示している。窒化ケイ素の再適温度は $1450^\circ C$ 付近と考えられるが、 α -タイプと β -タイプが混在している。しかし、いずれにしても窒化ケイ素のみの生成物の得ることは本実験で出来なかった。

6.4 Fe-Si 化合物の合成と分析

これまでの SiC, Si_3N_4 の合成において、反応生成物の X 線回折分析結果によると、 $2\theta = 45.3^\circ$ にメインピーク一本が観察される。このピークは、Fe-Si および Fe-SiC 系の化合物に類似しているが、はっきりと同定することは困難であった。そこで、



第 6・9 図 反応生成物に及ぼす反応温度の影響

(76)

この物質の分析と共に合成を試みた。

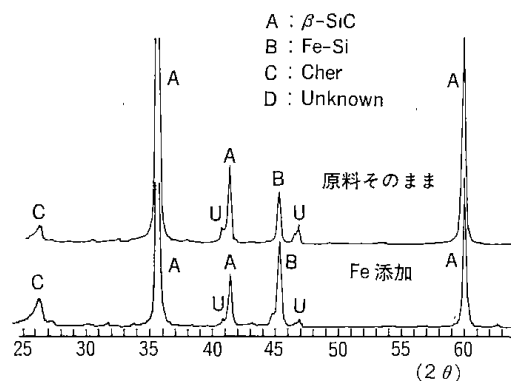
まず、合成法は滑石(No. 2) 0.5 (g)と木炭チャー 0.5 (g)に加えて、アトマイズド鉄分 0.1 (g)を混合し、これまでの SiC 合成と同じ合成条件で反応させた。Ar ガスを 50 ml/min の流速で流し、1500°C、1 時間保持して合成した。その時の X 線回折分析結果を第6.10図に示した。ここでも明らかなように、原料に対して 20 wt%に相当するアトマイズド鉄分を添加した結果、同条件で反応した原料そのままの結果より、ピーク強度で2倍以上の強度を示した。また、鉄を含む他の化合物は確認出来なかった。次に、高周波プラズマ発光分光分析による分析を行った。

分析試料は以下の方法によって調製した。

不純物 ($2\theta = 45.3^\circ$) を含む試料 50 mg を精秤し、以下の操作を行った。まず、I・C・P 試料溶解用テフロン容器に濃 HNO₃ 0.25 ml, HCl (35%) 0.5 ml, 濃 HF 1ml を入れ、120°C で1時間加熱する。次に、過剰の HF を除去するために、H₃BO₄ の 45%飽和溶液 20 ml を添加し、この溶液に H₂O を加えて 100 ml とする。これを口過して、I・C・P 測定用試料の源液とした。その分析結果を第6.3表に示した。この結果、生成物中から溶解した物質の主な元素組成は Si_{1.11} Fe_{1.0} Ca_{0.4} Al_{0.09} という値が得られた。しかし、X 線回折分析結果によると、上記の組成の物質とは考えにくく、この $2\theta = 45.3^\circ$ の物質はほぼ Fe-Si に近い物質と考えられる。また、酸処理によって、この物質を完全に取り除くことが出来、高純度の β -SiC が合成出来ることが分った。

6.5 走査型電子顕微鏡による生成物の観察

写真6.1は滑石上質 No. 1 を原料にして合成した生成物を、また写真6.2はこれの酸処理試料を原料にして合成した反応生成物を示した。前者は原料



第6.10図 アトマイズド鉄粉添加による生成物の X 線回折図

そのままのものを用いて合成した時の SiC で形の変った不純物がかなり見受けられるが、後者では非常に少なく、生成物はブロックを砕いたような感じで、粒径は 10 μm 以下である。

写真6.3は滑石上質 No. 2, 写真6.4は中国産の良質な滑石である海成滑石を原料にして合成した生成物である。前者もブロックを砕いたような粒径程度であるが、後者はウイスキーが多量に生成している。写真6.5は中国産滑石をアルミナボートで反応させた時の β -SiC であるが、SiC の表面が滑らかになっており、ウイスキーも生成されていない。さらに写真6.6は不純物が非常に多い原料を用いて合成した時の β -SiC である。これは特別大きな粒子の表面を観察したものであるが、0.3 μm 程度の粒子が焼結した様な塊になっている。これをめう乳鉢で、アルコール中で約2分間軽く砕き、それを SEM 観察した時の像を写真6.7に示した。この写真で明らかなように軽く粉碎することによって簡単に砕くことができ、それによって得られる個々の粒子の大きさはサブミクロンの粒子である事が分かった。

第6.3表 I・C・P分析による不純物の組成

元 素	Si	Fe	Ca	Al	Mg	Na	K	Mn	Cr
組 成 (%)	33.75	60.27	1.79	2.94	0.006	0.002	0.003	T	T



写真 6・1

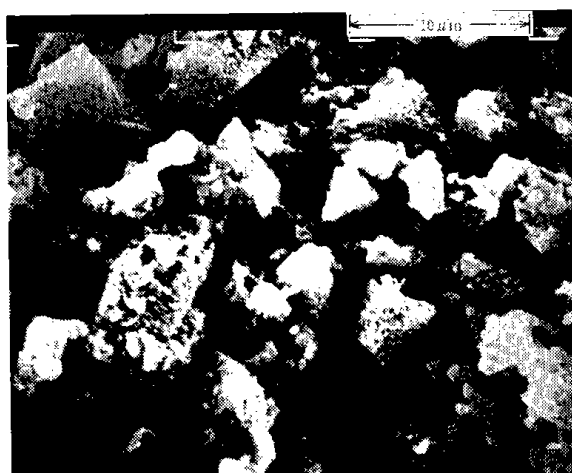


写真 6・2

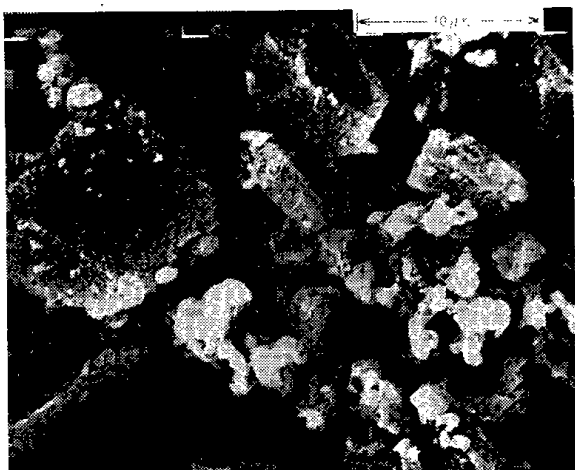


写真 6・3



写真 6・4



写真 6・5

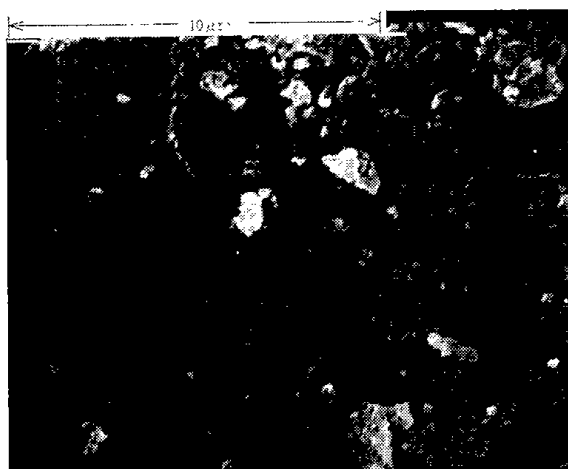


写真 6・6

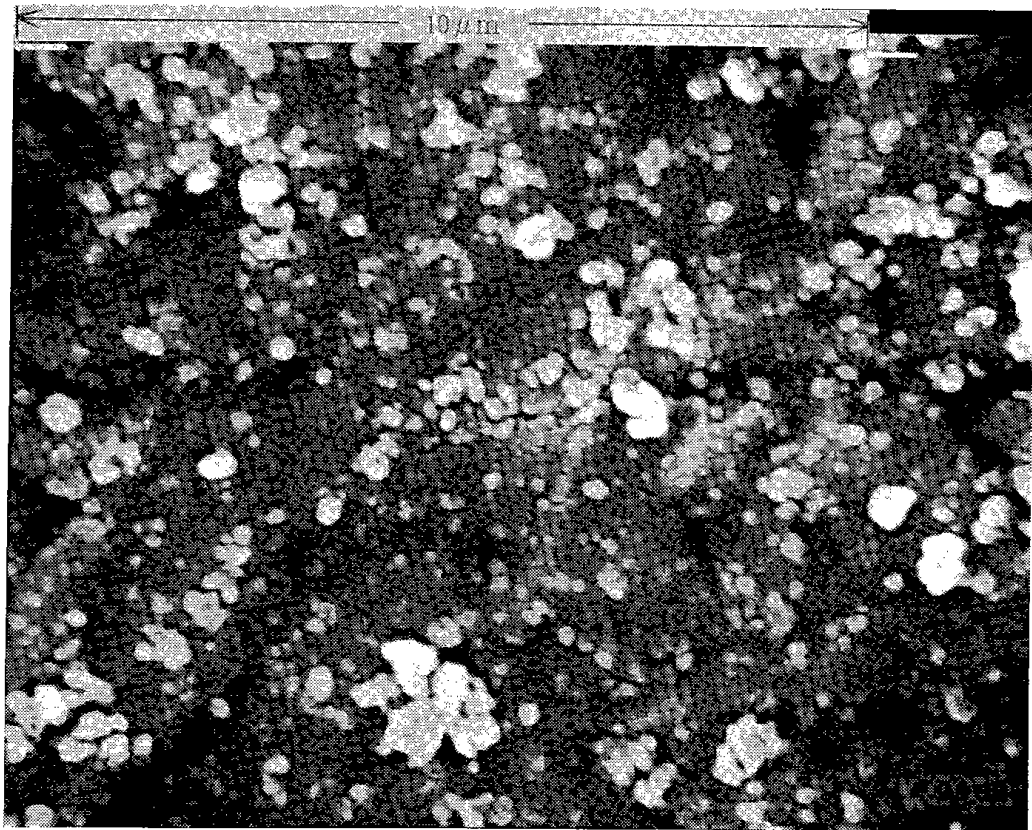
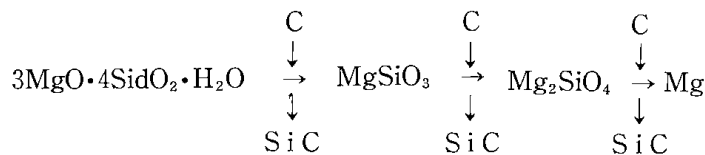


写真 6・7

6.6 まとめ

松前産滑石を有効に利用する一つの方法としてケイ素化合物(SiC; Si₃N₄)の合成を行った。その結果、滑石はそれら生成物の原料となり得ること



一方、

$2\text{Mg} + \text{ムライト} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{ボート}$ とのガラス化

という形態で分解しながら SiC が合成されることが考えられる。これについては今後、さらに詳細な検討が必要である。

2. 緑泥石のような不純物の多い原料でも、比較的純度の高い β-SiC を合成することが出来る。
3. 配合割合では C/T・g が 0.8 程度良い。
4. β-SiC 合成における反応温度は 1500°C 以上が良い。
5. 反応時間はほぼ 1 時間程度で定常状態を示す。
6. β-SiC の生成には、キャリアガス流速 L. V. = 0.16 cm/sec ~ 4.97 cm/sec の線速度では、ほと

が分かり、さらに原料を精製する事によって品質の良い生成物が得られる事が明らかとなった。

1. これまでの実験から滑石から SiC に転換する過程は次のプロセスが考えられた。

んど影響しないが、不純物(Fe-Si 化合物など)の生成量はガス流速によって異なる。

7. 反应用ボートは、その材質が SiC, Si₃N₄ の反応に重要な影響を与えている。また、ムライトは分解過程で出る Mg を回収する働きをしているものと考えられる。
8. 窒化ケイ素の合成では、1450°C 付近が最適温度と考えられる。しかし、SiC-Si₃N₄ の複合材料として考える場合、混合を考える必要がないため、非常に有利と考えられる。
9. $2\theta = 45.3^\circ$ の物質は Fe-Si 化合物で、酸処理によって完全に除去することが出来、高純度の β-SiC が合成できる事が分った。
10. β-SiC は、ブロックを砕いたような形状を示

し、約 10 μm 以下の粒径である。しかし、これは個々の粒子の凝集体であり、サブミクロンの粒子から成る事が分った。

謝辞 I・C・P 発光分光分析に当たり、御指導を頂いた当試験所応用化学部分析化学研究室の緒方敏夫氏に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Phase Diagrams for Ceramists (ed. E. M. Levin et al.). Am. Ceram. Soc., (1969 Supplement).

- 2) G. W. Brindley and R. Hayami, *Phil. Mag.*, 12, 505 (1965).
- 3) M. Koltermann, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 12, 6 (1965).
- 4) G. Yamaguchi and T. Tokuda, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 40, 843 (1967).
- 5) ファインセラミックス基礎講座“No. 4 非酸化物セラミックス”p. 46, 日刊工業新聞社.
- 6) 小玉展宏, 荒川敏彦, 徳永祐司, 月舘隆明: 窒協, 94, 45-35(1986).

結 言

鉱床調査の結果、現在稼行中の鉱体周辺において新たに数十万トン規模の鉱体が確認された。しかし、この鉱体は低品位であるため、これを有効に利用するには選鉱手段によって品質を確保し、付加価値を高くして利用を図る必要がある。

この場合、選鉱処理するには乾式と湿式とがあるが、乾式選別のみでは目標の品質を確保することが困難であり、これに代る湿式選鉱法を開発した。それは3種類の製品を得る系で、用廃水に関して完全循環方式を採用した選鉱系統である。この系について選鉱設計した結果、この場合の経済性は生産量が2,000 t/月程度であるのが良いと考えられた。

また、この鉱石の付加価値を高くして利用することについては選鉱処理した鉱石を製紙用塗布材、高周波絶縁材、耐熱構造材原料への改質を行うことである。

まず、アトリッション摩砕法を採用することによって塗布材原料の増収が図られた。また、精製された滑石から作られたステアタイト磁器の高周波絶縁特性は市販品に比べて劣るが、中級品程度の品質には達しており、これの工業的製造法の確立と実用化が期待される。さらに、滑石から炭化ケイ素、窒化ケイ素粉体を製造する技術が開発されたが、今後、焼結材料としての評価を行い、品質に合った利用が行われる必要がある。

本研究の成果を契機に北海道松前産、ならびにそれ以外に産する滑石鉱の一層の開発と、より有効な利用が図られることを期待するとともに、本報告書がそのための参考資料になれば幸いである。

おわりに、本研究を行うに際して北海道開発局、地下資源調査所、調査ならびに試料採取に便宜を頂いた北海道鉱業(株)、(有)三幸鉱業など、関係各位の協力を深謝する。

Technology for Development and Advanced Utilization of Matsumae Talc

(F. Y. 1983~1985)

Abstract

Totaro Goto, Itsuma Sekiguchi, Katsuyoshi Shimokawa, Yoshinobu Ueda
Yoshiaki Yamaguchi, Syogo Fujigaki and Sogo Sayama

Matsumae talc mine in Hokkaido had been good deposits, and the mining of these has been in active operation since 1950, comprising 20% of Japanese talc output. At present, however, the high-grade talc resources of Matsumae have been exhausted.

A program has been investigated in co-operation with Hokkaido Development Agent and other institutions of geological survey in Hokkaido, aiming at the development of mining in Matsumae district. They have discovered new low-grade talc deposits of more than several hundred thousand tons.

The purpose of present research in our laboratory is to clarify the chemical and physical properties of Matsumae talc by mineral dressing and to develop sophisticated technologies for advanced utilization.

The specific targets are :

- 1) Production of coat and filler material for paper manufacture from the lowgrade talc.
- 2) Reformation for use as the raw material of electro-ceramics.

The outline of the present research is as follows :

Chapter 1. Properties of Matsumae Talc Ore

The main minerals of Matsumae talc ore were composed of talc, dolomite, magnesite, chlorite, quartz, antigorite and calcite. A ratio of these minerals depended largely on the position. It was confirmed that there were 4~7% Fe_2O_3 and the other trace elements were Ni, Ti, Mn, S etc.

The hanter white of the high-grade talc is more than 74, and the low-grade one is 65~71.

Chapter 2. Benefications of the Low-grade Talc Deposits (Part 1)

The homogeneous and high qualitative talc is obtained by ore dressing from the low-grade talc ore. Then, the authors have made several experiments to establish the most suitable method for Matsumae talc ore dressing.

In this chapter, the results of several tests on grindability by dry and wet method, cyclone classifiability and flotability are given.

Chapter 3. Benefications of the Low-grade Talc Deposits (Part 2)

In succession from the preceding chapter, the high-magnetic separation tests to remove iron in the talc ore, and the waste-water treatment tests in consideration of a complete water recycle system, were described.

Chapter 4. Outline Plan for a Preparation Plant of Matsumae Talc

On basis of the experimental results described in the previous chapter, a process system for talc ore dressing was proposed giving the quantity and quality of the concentrates. In addition to that, the economic aspects for the plant of 1,000 and 2,000 ton mining a month, are discussed.

Chapter 5. Preparation of the Steatite Porcelain and Electric Characteristics

(82)

The direct preparation of steatite porcelain from Matsumae talc ore and the measurement of electric characteristics of the steatite were carried out. The results showed that the products could be used in a similar manner as the commercial steatite, although the iron content was about 10 times that of the commercial one.

Chapter 6. Synthesis of the Silicon Carbide and Silicon Nitride

To develop a sophisticated technologies for the advanced utilization of Matsumae talc, it is considered to synthesize silicon carbide and silicon nitride that are used for the structural raw material with a heat and corrosion resisting properties.

The products synthesized under the suitable conditions were the corpuscular powder of silicon carbide and silicon nitride including a trace element of the iron silicate compound.

北海道工業開発試験所報告
第 45 号

昭和63年3月25日 印刷
昭和63年3月25日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電話 011(851)0151
印刷所 北海道印刷企画株式会社
札幌市中央区南6条西24丁目
電話 011(562)0075

**REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT
LABORATORY, HOKKAIDO**

No. 45 March 1988

**Technology for Development and Advanced
Utilization of Matsumae Talc**

Totaro GOTO

Itsuma SEKIGUCHI

Yoshiaki YAMAGUCHI

Katsuyoshi SHIMOKAWA

Yoshinobu UEDA

Syogo FUJIGAKI

Sogo SAYAMA

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2-17-2-1, Tsukisamu Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan