

# 非金属鉱物の選鉱技術

## - 石材加工スラッジの脱鉄と長、珪石分離試験

窯業指導所

技術指導部 諏訪 幸雄

### 1. 緒言

真壁あるいは笠間地区石材加工業者から排出されている花崗岩類の切削、研磨泥は、日量にして100トン以上にものぼり、適切な処理方法が無いまま現在に至っている。これらスラッジの処理対策に関し、関係町村や石材組合より県あてに陳情書が提出されるなど深刻な問題となっている。

当所にも各方面より利用化研究の依頼があるため、窯業原料として利用が可能かどうか基礎研究を続けてきたが、今までのところ生スラッジのままの利用には、品質のバラツキや焼成による急激な溶融、発泡現象等により有効な利用方法を見い出せていない。今後は再源化を考えるにあたり鉱物の選鉱技術を取り入れ、スラッジ構成鉱物のうち長、珪石と有色鉱物の分離を試み、特に長、珪石について利用化を進めるものである。本試験は加工廃材から窯業資源として有効な長、珪石を抽出する選鉱試験を技術研修として国立公害資源研究所で行った結果である。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料

石材加工スラッジは真壁町塙世石材団地協同組合および谷貝右材団地協同組合より、60年5月と10月にそれぞれ採取。また加工原石も産地ごとに採取した。一方切削廃石は稲田の高田右材より採取した。スラッジは試料ごとに化学分析値とX線回折による鉱物組成を測定した。スラッジには、右英、長石、黒雲母、緑泥石、角閃石、輝石など花崗岩、玄武岩構成鉱物を認む。スラッジの化学分析値は表-1のとおりである。以下の水簸、磁選、浮遊試験には塙世石材団地からの試料を使用。X線回折パターンを図-1に表す。

表1 スラッジの分析値

成分	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO
塙世 5月	5.43	2.86	2.95	1.85	2.25
10月	3.41	3.38	3.20	0.89	0.99
谷貝10月	4.94	2.92	3.33	1.57	2.53

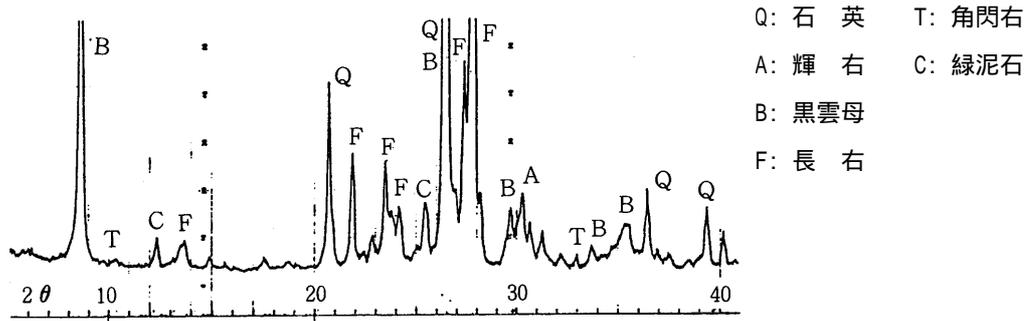


図1 生スラッジのX線回折

2.2 水簸分級試験

スラッジをサイクロライザーにより水簸分級。粒度別の得量と化学分析による成分品位，さらに焼成試験による呈色，熔融状態を検討。

2.3 湿式磁力選鉱試験

磁選に供する試料は，濃度約5%で水に分散させた。磁選機は日本磁力選鉱機 K, K 製 NJ-HF 型を使用。方法として，1)磁束密度を5千,1方,1万5千,2方,2万3千ガウスと変化させた場合。磁選回数 は同一条件を2回くり返す2段磁選とする。2)磁束を1万5千ガウスの一定とし，磁選回数を2, 4, 6, 10 と変えた場合の磁性物，非磁性物の品位を検討した。また産地別に加工原右を-28mesh に粉砕し1方5千ガウスで磁選を行い結果を検討した。磁選フローを図2に示す。



図2 磁選のフロー

2.4 浮遊選鉱試験

試料は，あらかじめ磁力選鉱により磁性物を除いた。鉄浮選には陰イオン捕収剤 825, 雲母浮選にはアミン系捕収剤 Armac-c. 長石浮選には抑制剤に HF, 捕収剤に Armac-c. 起泡剤にはパンオイルを設定し，それぞれ5分間コンディショニングの後3分間フロスを採取した。稲田地区花崗岩切削廃右は，ステンレス乳鉢にて-48meshと65meshに粒度を調整し，それぞれ磁選により黒雲母を除去したあと長右の2段浮選により長,珪右の分離を試みた。

### 3. 実験結果および考察

表2 粒度別得量と品位

#### 3.1 水篩分級試験

スラッジのサイクロライザーによる粒度別得量と品位は表2のとおりである。粒径の大きい方に酸化第二鉄、酸化マグネシウムの含有量が多く、含鉄鉱物が濃縮され、微粒子ほどカリ成分の増加が認められることから、長・珪右成分が増えていると思われる。酸化第二鉄は微細な粒子群ほど少なくなるものの、粒径分離による脱有色鉱物、脱雲母の効果は望めない。各粒度別試料を1260で焼成した状態は、粒径+38.6μmが発泡性の金属鉄呈色を示し、他の試料では黒色の長石に似た熔融状態を示す。

粒度 (μ)	得量 (%)	品位				
		CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
+38.6	7.3	9.42	4.75	2.25	1.81	11.29
38.6-30.1	6.3	9.39	4.03	2.59	2.00	9.13
30.1-21.7	11.2	9.26	3.36	2.89	2.05	7.58
21.7-14.5	15.0	8.70	2.82	3.08	2.20	6.26
14.5-11.3	10.8	7.53	2.47	3.05	2.45	5.86
-11.3	49.3	6.28	1.82	3.05	2.87	4.75

による脱有色鉱物、脱雲母の効果は望めない。各粒度別試料を1260で焼成した状態は、粒径+38.6μmが発泡性の金属鉄呈色を示し、他の試料では黒色の長石に似た熔融状態を示す。

#### 3.2 磁力選鉱試験

1)磁束密度を変化させた場合の磁性物(mag)、非磁性物(Non mag)それぞれの得量と品位を表3に示す。また磁束に対する非磁性物の得量とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量の関係を図3に示す。磁性物の得量は磁力を増すごとに順次増加傾向を示し、2方ガウスではおよそ25%が磁性物として回収される。残りは非磁性物である。図4、5に示す両性物のX線回折結果より磁性物には黒雲母、緑泥石、角閃石、輝石が、非磁性物には長石、珪石が濃縮されているが、どちらの産物にも巻き込み現象により若干両性が混入してしまっている。これはスラッジの粒度が30μm以下が86%と細かくスライム化しているためである。黒雲母以下の磁性鉱物には結晶中にCaO、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く含まれること、非磁性の長石にはK<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>Oを含有することも表3の成分品位と符合する。磁選試料の1260による焼成熔融試験結果では、磁性物はすべて発泡を示し、非磁性物では長石に似た熔融状態であり、呈色は含鉄量の差により5千ガウスの黒から2万3千ガウスの淡灰色

表3 磁束を変えた磁選結果

スラッジの粒度が30μm以下が86%と細かくスライム化しているためである。黒雲母以下の磁性鉱物には結晶中にCaO、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く含まれること、非磁性の長石にはK<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>Oを含有することも表3の成分品位と符合する。磁選試料の1260による焼成熔融試験結果では、磁性物はすべて発泡を示し、非磁性物では長石に似た熔融状態であり、呈色は含鉄量の差により5千ガウスの黒から2万3千ガウスの淡灰色

磁束 ガウス	電流 A	得量(%)		成分 試料	品位				
		磁性物 (mag)	非磁性物 (nonmag)		CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5000	3	14.4	85.6	mag	4.80	5.66	1.71	1.80	17.99
				nonmag	1.91	1.16	3.17	3.00	3.44
10000	4	17.9	82.1	mag	4.92	5.81	1.61	1.59	17.47
				nonmag	1.77	1.01	3.16	3.05	3.00
15000	6	20.8	79.2	mag	5.08	5.31	1.97	2.07	17.25
				nonmag	1.33	0.55	3.25	3.10	2.42
20000	9	25.1	74.9	mag	5.42	5.53	1.92	1.87	16.40
				nonmag	1.36	0.58	3.27	3.01	2.30
23000	20	25.5	74.5	mag	5.63	5.85	1.90	1.93	17.20
				nonmag	1.20	0.45	3.35	3.04	1.90

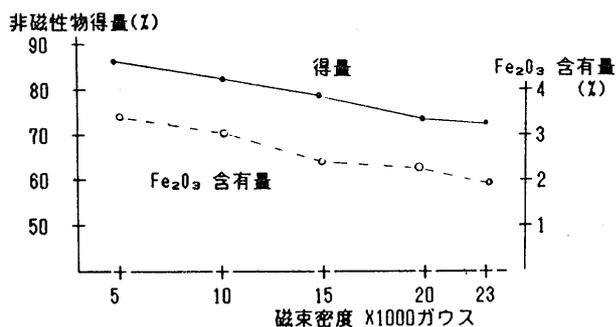


図3 非磁性物得量とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量

まで順次変化している。

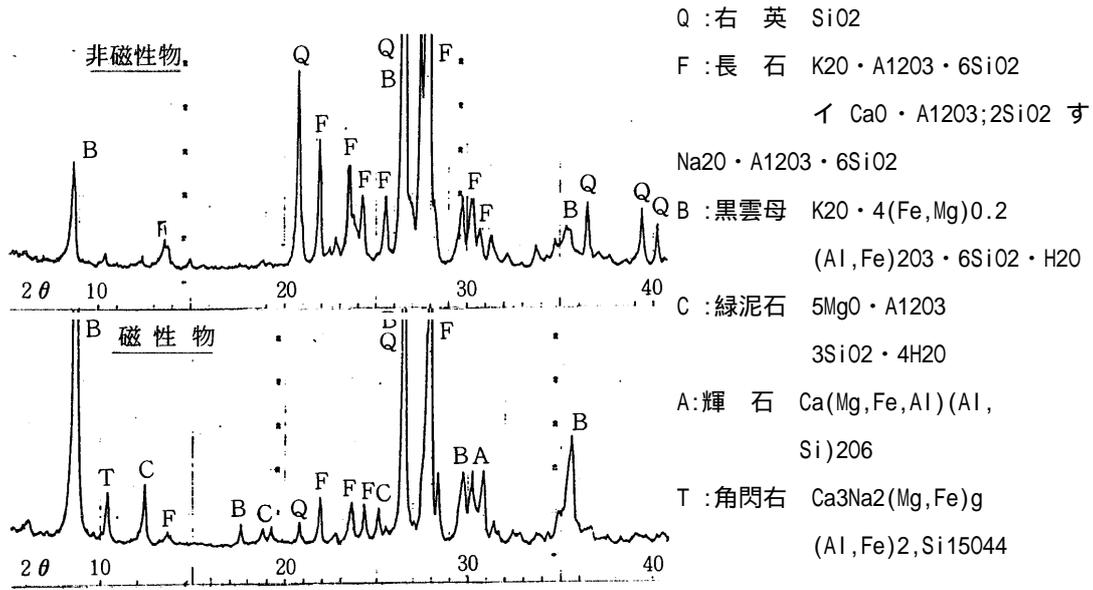


図4, 5 磁選試料のX線回折図

2) 磁力を1万5千ガウスに定め、磁選回数を図2の系統図のように4, 6, 10回とくり返した場合

表4 磁選回数による得量と品位

くり返し回数	得量(%)		成分試料	品位				
	磁性物(mag)	非磁性物(nonmag)		CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	20.8	79.2	mag nonmag	5.08 1.33	5.31 0.55	1.97 3.25	2.07 3.10	17.25 2.42
4	31.0	69.0	mag nonmag	5.78 1.16	5.44 0.38	1.98 3.28	1.81 3.01	16.11 1.62
6	32.2	67.8	mag nonmag					
10	32.6	67.4	mag nonmag	5.49 0.97	5.26 0.27	2.06 3.40	2.04 3.00	15.40 1.25

合の得量と品位を表4に示す。得量のうち磁性物はmag + .....の含量である。

表のとおり磁選をくり返しても、着磁率はおよそ32%で一定になる。またこのときの非磁性物中の含鉄量は2%(以下まで減少する。このようくり返し回数は4回程度で品位が安定するようである。

3) 加工石材の産地別に原石を磁選した結果を表5に示す。真壁で加工される原石は、地元真壁産が10%、国内移入60%、外国からの輸入が30%であった。結果のうち磁性物得量の特に多いインド、アフリカが台湾産の右は黒みかげと呼ばれている石である。アメリカ産は灰色で結晶の細い花崗岩。スウェーデン産、岡山産は結晶の大きな、赤色やピンク色の右材である。もちろん磁性物は図4のX線回折図で示されるような磁性鉱物が主成分である。このことから生スラッジの時期的な成分のバラツキは採取時点での原石の加工状況と密接な関係にあることが判る。

表5 産地別原石の磁選結果

産地	mag	nonmag
インド	91.0%	9.0%
アフリカ	72.6	27.4
台湾	82.6	13.8
スウェーデン	8.2	91.8
岡山	13.5	78.5
アメリカ	17.7	75.9
真壁	13.3	86.2

### 3.3 浮遊選鉱試験

脱鉄,脱マイカ,長石浮遊の実験フローを図6 に, また実験条件を表6 に, さらに浮選結果と品位を表7 に示す。またスラッジ中の長石と珪石との分離を試みた。実験フロー, 条件, 結果をそれぞれ図7, 表8, 9 に示す。

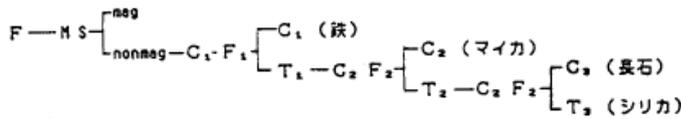


図6 浮選フロー

表6 実験条件

	Time 分	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> cc	825(g/t)	Armac-c (g/t)	H F(g/t)	P H	パンオイル P O(g/t)
C <sub>1</sub>	5	1	200			4.0	
F <sub>1</sub>	3						30
C <sub>2</sub>	5			100		3.5	
F <sub>2</sub>	3						30
C <sub>3</sub>	5			500	1000	3.0	
F <sub>3</sub>	3						30

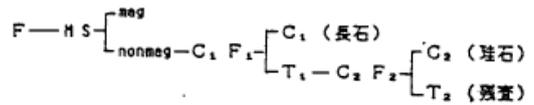


図7 実験フロー

表8 実験条件

	Time 分	H F(g/t) cc	Armac-c (g/t)	パンオイル P O(g/t)	P H
C <sub>1</sub>	10	1500	500		3.0
F <sub>1</sub>	3			30	
C <sub>2</sub>	10		200		6.0
F <sub>2</sub>	3			30	

表7 得量と品位

産物	得量(%)	品位				
		CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>3</sub>	42.2	5.57	0.99	3.19	2.86	2.43
T <sub>3</sub>	13.5	6.92	1.79	3.40	2.55	3.13
T <sub>2</sub>	(55.7)					
C <sub>2</sub>	10.0	6.34	1.44	3.11	3.17	3.85
T <sub>1</sub>	(65.7)					
C <sub>1</sub>	17.5	6.63	1.54	3.09	2.90	3.82
nonmag	(83.2)					
mag	16.8	12.30	7.34	1.32	1.48	21.25

表9 得量と品位

産物	得量(%)	品位				
		CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>2</sub>	19.2	6.60	1.13	3.37	2.73	2.45
T <sub>2</sub>	4.3	6.65	1.79	2.96	2.27	3.26
T <sub>1</sub>	(23.5)					
C <sub>1</sub>	52.7	5.70	1.11	3.12	2.86	2.65
nonmag	(76.2)					
mag	23.7	11.33	6.52	1.63	1.62	15.76
F	(100)					

実験および産物の品位分析の結果, 両浮選ともC:各浮選鉱物とT:残査との間に成分の大きな違いはなく各フロスとも有効な分離は望めなかった。浮遊選鉱に適さない第1の原因は, 試料の微粒子化である。微細なため各鉱物とも条件に左右されず浮遊してしまうものと思われる。

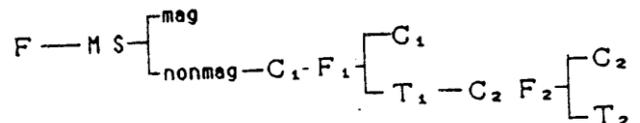


図8 浮選フロー

表10 浮選条件

	Time 分	H F(g/t) cc	Armac-c (g/t)	パンオイル P O(g/t)	P H
C <sub>1</sub>	5	1500	500		3.0
F <sub>1</sub>	3			30	
C <sub>2</sub>	5		500		
F <sub>2</sub>	3			30	

表11 浮選結果

	Time 分	H F(g/t) cc	Armac-c (g/t)	パンオイル P O(g/t)	P H
C <sub>1</sub>	5	1500	500		3.0
F <sub>1</sub>	3			30	
C <sub>2</sub>	5		500		
F <sub>2</sub>	3			30	

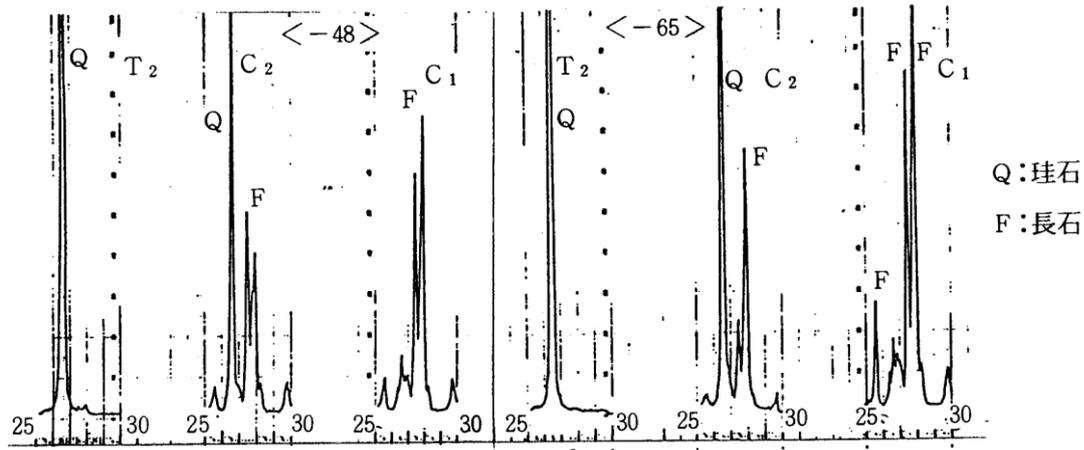


図9 浮選産物のX線回折ピーク

切削屑粉は粗粒なため、乾式による磁選で黒雲母を除いた。約1/4 が磁性物である。浮選結果のように粗粒な長、珪石混合物からの長右浮選には、フッ化水素を抑制剤としてアミン系捕収剤によりうまく出来るようである。2段浮選の第1フロスは長右が、第2フロスでは長、珪右の混合物、テーリングには珪石ときれいに分けられる。

#### 4. 結言

窯業原料として再利用する場合に一番困ることは品質のバラツキである。特に耐火度の変動は製品の焼成性状に大きく関係するところから安定した原料でないといけないものである。加工エスラツジの耐火度は加工する原石によって溶融点が大きく異なるため、加工時の原石の種類によって随時変動する。バラツキの第1原因である。原因の中でも特に融点が低いものは、インド、台湾産の右、次いでアフリカ物でありいずれも黒みがけと呼ばれているものである。これ等の黒原石は輝石、角閃石類を主要鉱物としており、長石、珪石、雲母を主要鉱物とする花崗岩とは異質のものであることが判る。

スラッジ中の鉱物のうち窯業原料として広く利用出来るのは、長石および珪石であるから、これ等の有効鉱物と輝石等の有色鉱物とに分離できれば、いろいろな利用法が考えられるのである。試験の結果では、磁力選鉱法により鉄を含む輝石、角閃石類のほとんどが1方5千ガウス程度の磁力できれいに分離することが出来、有力な分離方法である。浮遊選鉱による長、珪右分離は無理である。

最大の理由はスラッジの微粒子化である。しかし、花崗岩の切削廃材のように粒径が100mesh以上と大きくなり、スライムが除かれれば浮遊選鉱法が有力な手段となる。

選鉱試験過程において結果に係る要因として、磁選では磁束密度、スラリー濃度、粒度分布、分散状態、チャージ量等があり、浮選では前記のほかに浮選試薬の条件付けも大きな要因となる。これらの因子は、試料の鉱物組成や状態、又選鉱しようとする鉱物によっても異なるため、最適条件を見い出すためには何度となく条件の設定を変えて実験をくり返し、そのつど産物の品位を分析し検討しなければならないので時間のかかる作業である。資源関係の研究には、選鉱技術の知識が必要なことから、今回の研修は短期間ではあったが大変勉強になり有意義であった。

\* 研修先 工業技術院 公害資源研究所 資源第3部1課