金倉廃蠟石鉾の精製

水簾実験と水簾物の諸性質

素 木 洋 一

(東京工業大学)

Studies on Purification of Kanakura Waste Pyrophyllite One and Some Properties of Water Washed Pyrophyllite

Yoichi SHIRAKI

(Tokyo Institute of Technology)

緒 言

長野県下高井郡平隠村金倉に産出する蠟石は、極めて微細な部分を含み、可塑性が大きく焼締り良好なため、耐火物原料としては重要な資源となっており、また、白色部分は古くは織布用クレーとして使用されていた。しかし、本鉾床中には珪化帯や硫化鉄、その他種々の不純物を含有する部分が比較的多く、これは廃石として鉾山に多量捨てられている現状である。本研究は若林滋氏の依頼により、これをしかるべき簡単な方法で製品化する基礎資料を得るために行つたものであるが、本邦には硫化鉄その他の不純物を含むために捨てられている原料が多量に存在する現状にかんがみ処理方法の一つの資料として要点のみを報告する。供試原料は筆者の採取になり、調査並びに試料採取に多大の助力をいただいた山元の諸氏と資源庁鉾山局岩生周一、大島敬義両氏に深く感謝する。

なお、本研究に記載した分析値と耐火度は旭硝子尼崎工場尾野勇雄、吉田良三両氏の好意によつた。合せて感謝する次第である。

実験 I. 山元における水簾実験

最も多量に廃石の集積されている一番坑、頂上、および三角小屋の3ヶ所の適当な部分から試料を平均に集めよく混合し、このうちそれぞれ 12 kg を秤量し、これを桶に入れて3倍量の地下水 (pH=6.2~6.4) を加え、中空三角形攪拌棒で 20 分間よく攪拌分離し、たぐちに沈澱部分と浮遊部分とを分離した。浮遊部分の収率はいずれも大体同じく約 50 % であるが、このうちにはまだ部分的に少量の硫化鉄を含み、一番坑水

簾物は灰色、頂上と三角小屋のものは黄色を呈し、この黄色は塩酸や硫酸で容易に脱色される。漂白粉では不十分である。

なお、原料採取の白色部分も空气中に放置すると1日で黄褐色を帯び、二価の鉄化合物の存在を暗示している。この3者の粒度分析と化学分析値は Fig. 1 と Table 1 に示す通りである。

A; Ichibanko, B: Chojo, C: Sankakugoya
Fig. 1 Particle Size Distribution of roughly washed Pyrophyllite from Different Zone.

備考: CaO と SO₃ は、検鏡の結果主として石膏からきており、硫化鉄の存在はあまり認められない。また、篩分析の結果タイラー 160 メッシュ通過分は 40% 前後であつた。なお、本鉾床蠟石の随伴鉾物としては螢石、明礬石、石膏、方鉛鉾、閃亜鉛鉾、チタン鉾物、黄銅鉾、黝銅鉾、硫化鉄、石英、電気石、燐灰石等が認められている¹⁾が、その量は少く、本実験に用いた水簾試料の残渣は主として硫化鉄、石英、石膏で、主なるものの化学分析値は次のようなものである。Fe₂O₃ 32.82% S 36.37 %, H₂O 0.84 % (地質調査所分析)

Table 1 Chemical Analysis of Roughly Washed Pyrophyllite at Different Zone

Sample	Ig Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SK
Chojo	6.23	60.27	30.30	0.65	0.91	0.70	0.02	0.86	3.38	32.5
Ichibanko	7.78	56.49	30.25	0.41	1.05	0.97	0.04	0.33	3.17	32
Sankakugoya	5.44	53.55	28.39	0.50	1.04	0.47	0.03	0.37	3.81	31

実験 II. 研究室における水簾実験

山元で用いた試料について、研究室で水簾研究を行

つて最適条件を求めた。すなわち、風乾試料 12 kg に対し pH=6.2 の水 6 l を入れて1日放置し、原鉾を

崩壊さす。手でできるだけもみほぐし、2～3分後懸濁部分を流し出し、これがなくなるまで水を加え、繰返して行く。これに要する水量は約 60 l であつた。

〔A〕頂上 1日後の上澄液の pH は 2.4 で、粒子の沈降は極めて早い。最後の上澄液の pH は 4.6 まで上昇する。残渣に更に水を加え、3 mm 目篩を通してよく水洗する。篩に残る部分（尾鉱とする）は 48.1 %。通過物を更にタイラー 160 メッシュを通した。この篩に残つた部分（中鉱）は 36.0%，通過物（精鉱）は 15.9% であつた。

三角小屋 1日後の上澄液は pH=4.3，最終上澄液の pH=5.4。本試料では尾鉱 40.0%，中鉱 21.8 精鉱 38.2% であつた。

一番坑 1日後の上澄液は pH=3.2，最終上澄液の pH=4.5。本試料では尾鉱 45.0%，中鉱 10.75% 精鉱 44.25% であつた。

3 者共水洗の回数を増加してゆくと、分散度が増加して分離操作が容易になる。各回ごとの上澄液の pH の変化を Fig. 2 に示す。しかし、この水量では工業

Fig. 2 Change of pH value vs. Number of Washing

的水籤操作には不充分で、金倉蠟石では少くとも 1 kg の処理には 700～1000 l を必要とする。

〔B〕上記 3 者の尾鉱についてロールクラッシャーを通し、すべて 3 mm 以下の粒径として粉碎物について水籤実験を行つた。水籤の際の上澄液の pH は頂上 2.9，三角小屋 4.5，一番坑 3.5 であつた。実験に使用した量は 4.5 kg で、これから精鉱はそれぞれ 21.8%，および 34.8% 採取される。

〔C〕以上の実験から、本蠟石は多量の水を使用すれば、吸収されている陰イオンは容易に流出し、微細な粒子が多いために良好なパイロフィライトが割合に簡単に分離できることが判明した。しかし、耐火物等のように、使用に当つてはあまり微細なものが多いと焼成収縮も大きく、乾燥も困難となるため、比較的粗い部分も採取したいわけである。それで、ロールクラッシャー粉碎物（ロール間隔約 2 mm）について解膠剤を加えた泥漿をよく攪拌し、分散した部分を秤量した。すなわち中鉱 200 gr を秤量し、これに 800 cc の蒸溜水（pH=6.4）を加え、更に種々の量の Na_2CO_3 を加えて攪拌器で 20 分間分散させ、2 分後分離した懸濁部分を採取した（容器内の懸濁液の高さ

14 cm，このうち 11.5 cm までを採取）。頂上についての結果を一例として Table 2 に示す。

Table 2 Relations between Added Na_2CO_3 and Yield

Na_2CO_3 (gr)	pH	Yield(%)
0	4.7	13.0
1.0	5.8	13.5
2.0	6.0	13.5
3.0	6.6	13.5
4.0	7.8	17.8
5.0	9.2	18.0
7.0	9.8	16.5

Note ; Solid : Water=200 gram :800 cc

すなわち、液がアルカリ性を示すに至ると収率も急激に増加するが、二次的凝固が起る程度になると減少を始める。次に、本試料を蒸溜水のみで処理して集めた浮遊部分を石膏鉢で脱水し、 $65^\circ \pm 8^\circ \text{C}$ の乾燥器内で乾燥し、これを 30.0 gr に蒸溜水+ Na_2CO_3 液を加え、200 cc の懸濁液を多数つくり、Table 2 に示した pH 値のものを集めて、内径一定の 200 cc メスシリンダーで沈降実験を行つた。結果の一部を Fig. 3 示す。これよりあきらかなように、最初水でよく洗滌したもてはアルカリ性液で解膠され沈降も遅い。なお

Fig. 3 Relation between pH value and Rate of Sedimentation of Pyrophyllite at Chojo

図中には酸による凝膠作用をも合せ示した。三角小屋と一番坑の試料についても、使用液をアルカリ性となれば分散は容易で、しかも微量の酸の添加（pH=5.5 附近）によつて急速に沈降する。しかし、更に良好な解膠剤は焦性磷酸ソーダで、水ガラスも Na_2CO_3 よりはいくらか良好である。

採取した試料について、混在する硫化鉄がどの程度の大きさのものであるかを予め知り、しかも、尾鉱の成分である石英粗粒集合物のなかに、どの程度パイロフィライトが含まれているかを知ることは、水籤を行う前処理としての粉碎度を決定するうえに重要な問題となつてくるが、これの詳細を知ることには、しかし困難な問題である。〔B〕で行つたロールクラッシャー程度が、次項に示す結果からも適当と思われるし、ま

Fig. 6 Thermal Expansion of Fractionated Pyrophyllite. (a) Raw Sample

Fig. 6 (b) 1300°C fired Sample.

Firing Temperature (°C) × 160 #~15μ; ○ 15~5μ; • <5μ
 Full Line Apparent Porosity; Chain-Line Absorption
 Fig. 7 Firing Property of Fractionated Pyrophyllite.

屋のものは3者いずれも遊離珪酸又は混在珪石のクリストバライト化を示し、特に粗粒では明瞭な遊離珪酸の存在を示しており、生成ガラスの状態はグラフからではあきらかでない。このことは焼成収縮、気孔率等の関係からもあきらかである。

なお、頂上のものは試料が少なかつたので、試験体2個で行ったため（他2者は5×3.5×1.5cm角板7個の平均値、練土成形）測定結果としては採用しなかつたが大体一番坑と類似していた。

【D】 可塑性の測定は、粗粒部分が試験体作製困難なため Atterberg-Rieke の方法によつて可塑水量を求めた。結果を Table 4 に示す。

Table 4 Plasticity Index for Fractionated Pyrophyllite (Atterberg-Rieke Method)

Sample	Lower Limit	Upper Limit	Plasticity Index
Chojo <5 μ	44.0	105	61.0
Ichiban-ko	<5 μ	48.0	80.0
	5~15 μ	42.0	69.0
	15μ~160#	36.0	47.5
Sankaku-goya	<5 μ	42.0	70.0
	5~15 μ	38.0	61.5
	15μ~160#	33.0	43.0

この結果からあきらかなように、粗粒部分は可塑性が小さく、微粒になるに従つて増加する。また、5 μ以下を比較すると頂上が最大で一番坑と三角小屋との差異はわずかである。

粘度は毛細管法によつた。測定結果を Fig. 8 に示す。すなわち、該試料では粘度と可塑性との間には、大体において比例の関係があるが、高濃度になると三角小屋 <5 μ は異常に大きな値を示す。

Fig. 8 Viscosity of Fractionated Pyrophyllite.

前述のように、15 μ以下の水懸物では3者の粒度分布状態に大きな差がないので、この異常性は粒子の水和層が各地別によつて異なることを暗示し、パイロフィライト生成過程がある程度異なっていることを示すものである。

以上、要約して示したように、金倉産珪石の水懸に必要な操作は (i) 原鉱を多量の地下水を用いて水洗し、(ii) 珪化帯や硫化鉄を多量に含有する硬質部分は2~3 mmを超えない程度に粉碎し、(iii) 解膠に用いる水の pH を8附近に調製し、(iv) 耐火物用としては160メッシュ以下、精陶磁器用としては呈色を考慮して10 μ以下、特別充填用として5 μ以下を分

離するようにすればよい。脱色剤を用いれば 15 μ 以下の使用は充分可能である。

実験 IV. 半工業的水簾設備によつて 得られた水簾蠟石の諸性質

実験室で得られた基礎資料をもととして、上記の条件に合致するように ton/day 程度の水簾設備を試作した。設備の説明は略すが、第1回の運転によつて得

I _g . Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	Pyrophyllite	Diaspore	Halloysite	Gypsum	Sp.Gr.	SK
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%		
5.62	56.62	32.23	0.30	0.65	1.00	0.12	0.49	87.8	7.2	2.1	1.05	2.760	33

チタン鉱物や石膏は除去不能であるが、鉄化合物は水洗によつて相当除去される。

(ii) 粒度分析 Fig. 9 に示すように 5 μ 以下が

Fig. 9 Grain Size Distribution of Kanakura Pyrophyllite (Elutriated at Factory)

約 50%, 2 μ 以下が 27%で、耐火物原料としては良好である。30 μ 以上 160 μ ヲ下が 27%あることは水簾の際の過能濾力を支配する重要な要素であり、作業能率におよぼす影響は大きい⁴⁾。化学分析、耐火度の面からみても適当である。

(iii) 粘度 ストーマー粘度計を改良して回転法で濃度と粘度、アルカリ添加量と粘度との関係をしらべ泥漿鑄込み用原料としての基本性質のうち、特にチクソトロピー (Thixotropy) の性質をみた。

回転式粘度計では、粘度は次式で計算される。

$$\eta = \frac{T(R_2^2 - R_1^2)Wd}{8\pi^2 I_0^2 R_1^2 L} \quad (1)$$

R_2, R_1 は外筒と内筒の半径, L は泥漿の深さ, d は回転を与えるための円筒と巻き糸との直径の和, W は回転をおこすための錘の重量, T は回転時間である。(1) 式は

$$\eta = k \cdot W \cdot T \quad (2)$$

k は装置に特有な常数である。

となる。それで、もし泥漿がチクソトロピーを示さなければ $W \cdot T - \eta$ は直線となり、チクソトロピーを示す状態ではある荷重 W 以上になつてはじめて直線を示すようになる。このときの限界の荷重がチクソトロピーの大きさを示す定量的な値である⁵⁾。

試料を粉碎し、蒸留水を加えて一定濃度の泥漿をつくり、攪拌器で 20 分攪拌して分散させ、その直後の粘度と 48 時間後の粘度を 35% と 40% の泥漿で測定した。Fig. 10 の結果からあきらかなように、本試料はチクソトロピーが可塑性の割に大きく、鑄込み泥

漿とした水簾物を各フィルター プレス部分から平均に 60kg を採取し、実験室で更に平均した試料についての性質を検討し、装置各部分の改良を行う資料を求めた。以下、工場水簾物の各の性質を示す。なお、本試験の原石は頂上と一番坑を等分に用い、耐火物原料に対象をおいた。

[A] 水簾物の常温における性質

(i) 化学分析, 比重と耐火度

漿としては扱いにくい。ねかしの影響も普通の蠟石よりも著しく顕著である。また、アルカリによる解膠作用の範囲はせまう、酸の影響は逆に少ない。なお、粘性流を示す範囲の粘度は 35% で調製直後 3.9 poise, 48 時間後で 4.2 poise; 40% では 5.2 poise と 7.0 poise であつた。

(iv) 可塑性 Talwalker, Parmelee の装置⁶⁾ で測定した。Fig. 11 の結果から、本試料は米子蠟石⁷⁾

Fig. 10 Thixotropic Property of Kanakura Pyrophyllite (Stomer Viscosimeter)

Fig. 11 Plasticity Curve of Kanakura Pyrophyllite by Torsion Method (Elutriated at Factory)

と異り Backlash 現象⁸⁾ (Norton のいわゆる strain-hardening) を示さない。つまりダイラタンシー (dilatancy) 現象がないことを示している。このことは練土成形には非常に大切な要素である。また、降伏値は変形量に比して大きく、しかも含水量とは直線関係にあり、最大可塑性を示す水分は 27.8% であるがこの水分では練土成形にやゝ困難である。

(v) 含水量と乾燥収縮率との関係 蠟石は絹雲母と類似して sticky な性質は大きく、可塑水量をはるかに超えても練土成形は可能である。5×3×2 cm の

試験体を種々の含水量で成形し、容積収縮率をみた。すなわち水分 37.5% で 32.2%，最大可塑性を示す附近の 28.0% であり，含水量と容積収縮率との間には平行な関係があり，含水量が大きくなると，乾燥により表面に凹凸を示すようになりまた同時に反り易くなる。

[B] 焼成時の変化

(i) 加熱減量，熱分析と真比重の変化 加熱減量は間歇的方法を用い，加熱時間を1時間とした。真比重測定用試料も加熱時間を1時間とした。Fig. 12 に示す結果からわかるように，脱水は 500°C 附近から起るが，脱水現象はよく知られているように緩慢であ

Fig. 12 Weight Loss-Temperature, Differential Thermal Analysis, and True Specific Gravity-Temperature of Kanakura Pyrophyllite.

る。熱分析の結果では 100°, 450°, 580°C に吸熱のピークがあり，470°C と 980°C に発熱のピークがみられる。この結果から，ダイアスポアとカオリン系鉱物の存在が考えられる。真比重は脱水の初まる 500°C 附近では，たいした差異は認められず，800°C と 1100°C から急激に減少し，1300°C 以上の変化は再び少なくなってくる。

(ii) 焼成温度と熱膨脹との関係 練土成形の試験体を各温度にそれぞれ1時間加熱して熱膨脹を測定した。乾燥物と 1000°C 焼成物については，1000°C と 1100°C における加熱保持時間と収縮との関係をしらべ，1100°C と 1300°C 焼成物では冷却曲線をも求めて，分解によつて生成される遊離珪酸をしらべた。

Fig. 13 に測定結果を示す。

すなわち，乾燥試料では 520°C から急激に膨脹を示し，1000°C までは収縮をおこさない。1000°C に4時間保持しても結晶構造の変化は認められず収縮は小

Fig. 13 a) Thermal Expansion and Contraction Curve of Kanakura Pyrophyllite (Raw and 1000°C Calcined)

Fig. 13 b) Thermal Expansion of Kanakura Pyrophyllite Calcined at Various Temperature

さく，冷却曲線もほとんど直線的で残留膨脹は約1.07%もある。脱水のはじまる 500°C で加熱したものでは，乾燥物とほとんど変りなく，600°C 以上になると膨脹は小さくなるが，800°C までは異状膨脹のはじまる温度には変化がない。しかし，900°C になると膨脹は異常に小さくなり，しかも直線的となる。仲井，深見の研究結果⁹⁾，Thilo の研究¹⁰⁾ からみると，この温度ではまだパイロフィライトの原構造と異なる状態の結晶構造の示す膨脹とみななければならない。1100°C に加熱すると分解を起し，遊離珪酸の異状膨脹がみら

れるようになり、1200°C 焼成物ではこれが一層明瞭となるが、1300°C 焼成物ではこれが認められなくなる。しかして、これは吉木・吉田、Austin の求めたムライトの膨脹曲線¹⁾と著しく類似してくる。1400°C 焼成物では膨脹率が増加してクリストバライトの生成を示し、750°C 附近から生成ガラスの転位がみられる。

(iii) 焼成温度と強度、吸水率、気孔率、見掛比重等との関係 窯業原料として、特に必要な吸水率等を1000°C~1400°C の間で測定し、曲げ強度と線収縮率は乾燥物からの値を求めた。試験体の作製は1週間ねかした試料を用い、1300°C までは SiC 抵抗発熱体を用い、1350°C~1400°C はガス炉を用い、共に焼成時間は1時間とした。測定結果の10個の平均値を Table 5 に示す。すなわち、1400°C 焼成物は膨脹曲線からあきらかなように、相当量のガラスが生成されているにもかかわらず、吸水率は0.09% で完全には熔固していない。もしパイロフィライトを微粉碎すれば

1410°C で完全に熔固するという発表¹²⁾もみられるが、粒度分布状態、成形時の気泡等によつて異なることは当然である。他方、曲げ強度は600°C 焼成物のところに極小値がみられ(脱水による膨脹は最大)、これはカオリンの場合¹³⁾と同様である。900°C 以上からは焼成温度の増加と共に急激に増加し、1400°C 焼成物ではほとんど完全に磁器化しているにもかかわらず異常に大きな値を示している。この場合の組織の状態については Emrich¹⁴⁾が考察している。線収縮率は1000°C までは膨脹を示し、それ以上は大体強度と平行して増加していく。焼成物の呈色はやゝ灰色がかつた純白に近いものである。先に粒度分けした試料では粗粒部分がかなり黄色を示していたが、工場水簸では使用水が多量であるためと、貯鉱物をかなり多量に使用したため、酸化を受けていない可溶性の鉄化合物が流されたためであろう。なお、この実験値は7~10個の平均値である。

Table. 5 Effect of Firing Temperature on Some Physical Properties of Kanakura Pyrophyllite

Firing Temp. °C	Linear Shrinkage %	Mod. of Rupture kg/cm ²	Absorption %	App. Porosity %	Bulk Sp. Gravity %	App. Sp. Gravity	True Sp. Gravity
100	0	32.0					2.760
400	0	43.5					2.550
500	0	46.1					2.740
600	-0.8	36.6					2.732
700	-0.2	40.5					2.700
800	-0.3	45.0					2.697
900	-0.3	38.7					2.606
1000	-0.2	120	25.5	37.9	1.49	2.40	2.601
1100	1.6	207	20.25	32.35	1.61	2.38	2.597
1200	3.7	259	10.3	19.1	1.85	2.29	2.562
1250	5.6	348	5.0	10.7	2.13	2.38	2.543
1300	8.7	388	0.75	1.67	2.21	2.25	2.478
1350	9.7	439	0.43	1.41	2.22	2.24	2.475
1400	10.0	838	0.09	0.22	2.25	2.25	2.437

総 括

金倉廃礫石の利用にあたり、その処理方法を決定する基礎実験を行い、取るべき手段を求めた。すなわち各粒度別の試料について研究し、採取可能な範囲を決定して水簸に必要な諸元を求め、半工業的規模の設備を試作して諸条件を吟味し、更に水簸生成物について基礎資料を求めた。

文 献

- 1) 岩生, 大島, 地質調査所月報, 昭 27, 2, [7]
- 2) 須藤, 窯業原料第2集 P.126 (昭 24): なお, 岩生氏によれば不確定ながら ハロイサイトの存在を示されている。
- 3) J.A. Pickard, Fitretion and Filters, London, 1929
- 4) A.F. Greaves-Walker, C.W. Owens, Bull. Am. Ceram. Soc., 1936, 15, 303

- 5) 素木, 窯協, 1951, 59, [657] 98
- 6) a) T.W. Talwalker, & C.W. Parmelee, J. Am. Ceram. Soc., 1927, 10, 670
b) 素木, 耐火物工業, 6集, 5 (1950)
- 7) 素木, 窯協講演会, 昭 25
- 8) H.H. Macey, Nature, 1941, 147, 146
- 9) 仲井・深見, 工化, 昭 8, 36, 1456
- 10) E. Thilo u. H. Scühnemann, Z. anorg. u. allg. Chem., 1937, 230 [4] 375
- 11) 吉木, 耐火物工業, 208, 工業図書, 昭 17
- 12) P.P. Alimova, Stek. Keram., 6 [12] 15 1949 Abs., Trans. Ceram. Soc., 1950, 49 [7] 318 A
- 13) J. Stark, Die Physikalische-Technische Untersuchung Keramischer Kaoline. S. 101~107, Leipzig (1922)
- 14) E.W. Emrich, J. Am. Ceram. Soc., 1941, 24 [4] 141 (2/25/52 受附)