非金属鉱物の高度利用と処理*

——工業用基礎原料およびセラミックスの製造——

関 口 逸 馬**・山 口 義 明**

Advanced Utilization of Non-metallic Minerals and its Treatment

Itsuma SEKIGUCHI, Yoshiaki YAMAGUCHI

1. は じ め に

北海道には注目され、利用し得る非金属鉱物や無機廃棄物がいくつかある。それはカオリン、重晶石、沸石、滑石、石綿、ベントナイト、カンラン岩、石灰石、火山灰、もみがら灰、ホタテ貝殻などである。しかしこれらの鉱物の大部分は鉱床として規模が小さいとか、品位が低いなどの理由から、それらを経済的に開発利用することに対して問題が多い。このことは国内の非金属鉱物資源全般に言えることである。このような状況にあってこれらの資源を有効に利用するには、①鉱床条件に見合った方法で開発を行うことが必要であり、②その選鉱に際しては微細粒子の選別、そして高品質の精鉱を得る選鉱法の確立を図ること、および無公害である必要がある。③また得られた鉱物は附加価値をできるだけ高くして利用する必要があり、このための高度な改質技術の開発を行うことである。

2. 国内非金属資源の開発と利用

第1の小規模、低品位で、かつ地理的に困難なところに賦存する鉱床の開発にはトラックミル（可搬式選鉱設備）の導入が効果的であり、筆者らはこの方法を提唱した。これは選別効率が高く、合理性、機動性、経済性を合わせた特徴を持っている^{1,2)}。

第2の採掘した鉱石の選別に際しては節水型で、無公害である必要があり、このことについて筆者らは用水に対して閉じられた系で行なう閉回路系選鉱法を開発した²⁾。この方法は鉱山廃水の環境問題に対処し得るとともに、用水の不足する地域とか時期での選鉱操業を可能にするなどいくつかの利点がある。また非金属鉱物を工

業原料として利用する場合、その多くは微粒子の状態で精製することが要求される。このためには従来の前処理技術では不十分であり、微粒子の分級と選別、極微粒子化、さらには鉱物の中に存在する不純物の除去など、これらの問題に関連する処理技術の開発研究が行われている^{2,3)}。

第3の非金属鉱物を改質してその附加価値を飛躍的に高める方法としては大別して二つある。その一つは結晶学的特性など、その鉱物の持つ潜在的な有価特性を十二分に引き出して利用する事であり、いま一つは鉱物を化学原料に見立てた上で、無機合成化学的手法によって附加価値の高い物質に仕上げることである。前者の例としてはカオリン、滑石を製紙用高級塗布材に改質する、あるいはベントナイトを化粧品用材に精製するなどのことである。製紙用カオリンとか滑石は充填材にくらべ塗布材としての利用のほうが価格が相当に高く、塗布材へ改質するメリットは大きい。後者の例としてはカオリン、火山灰、もみがら灰を直接原料にして、各種のゼオライトを合成する。あるいは滑石、カンラン岩、もみがら灰などを原料にしてステアタイト磁器とか炭化ケイ素、窒化ケイ素、四塩化ケイ素を合成することなどが含まれる。これらは何れも天然鉱物に比べ高価なものであり、また純化学原料から合成されているそれら市販の合成品に比べ安くできる利点がある。

以上の考えに基づいて第1図に筆者らが最近進めてきたプロジェクト研究を示したが、このことに関して、非金属鉱物を工業原料鉱物として利用するための選別と改質研究について以下に述べる。

3. カ オ リ ン

カオリンは製紙用工業原料として多く使用されているが、この他にカオリンをケイ酸アルミナの化学原料として見た場合、これを直接原料にして単純で、安価な水熱

* 昭和61年6月10日本会第76回例会において発表

** 北海道工業開発試験所
昭和61年4月24日受理

第1図 北開試における非金属資源の利用研究

合成法によって合成洗剤用ビルダー材となるA型ゼオライトを、あるいは石油改質用触媒原料となるX型、Y型ゼオライトを製造することができる²⁾。

3.1 製紙用塗布材の製造

製紙用原料としての利用を考えると、これに要求される品質はできるだけ粒子が微細であり、白色度が高く、紙に塗布した時の光沢が強いことである。これらの性質は鉱物粉体の結晶性に直接関係するものである。例えば北海道南白老産カオリンは第2図に示した選鉱処理によって製紙用カオリンが得られる。このカオリン精鉱は結晶性が非常に良いため、粒径が大きく、さらに板状結晶の厚さが厚いなどの特徴がある。従って、それは充填材用に比べ品質規制の厳しい塗布材用カオリンとしての収率が低いことが問題である。このことから多層状結晶を剥離させ、微小な薄板状にする方法としてガラスビーズを媒体としたボールミルによる摩砕（アトリクション）法が考えられた²⁾³⁾⁴⁾。この方法による試験は実験室規模から実操業段階に至るまで行われ、全体として塗布材となり得る量が30～80%増加し、また白度が4～20%高くなるなど、顕著な効果が得られた。

このことからアトリクション摩砕法は製紙用塗布材へ改質するための有効な手段であるとともに、この方法を採用することによって企業の収益性が大きく向上した。

3.2 吸着材、ビルダー材の製造

カオリンの構成成分である SiO_2 と Al_2O_3 の組成比は2:1であるが、これはA型ゼオライトのそれと同じである。従ってA型ゼオライトを合成する原料中の SiO_2 および Al_2O_3 の全量をカオリンで賄うことができる。またカオリンは 700°C で焼成すると無定形化し、反応性に富むようになる。これに所定量の水酸化ナトリウムを混合し、 $50\sim 100^\circ\text{C}$ で水熱合成を行なうことによってNa-A型ゼオライトが収率良く得られる。第3図は50, 75, 100°C の各温度で合成した場合の合成時間とA型ゼオライト生成量との関係を示した。図は合成温度が高いほどA型ゼオライトの生成が早くなるが、ある温度以上ではヒドロキシソーダライトが同時に生成し、A型の生成割合が少なくなること示している。

洗剤の洗浄力はビルダーのもつCaイオンの交換能にほぼ比例するといわれている。またビルダーが速やかにそのイオン種を捕捉することが重要である。第4図は前図で示した合成物のCaイオンの交換速度を接触時間と残留硬度との関係で示した。図はNa-A型ゼオライトが水溶液中のCaイオンを交換吸着するために、液中に残留するCaイオン濃度が減少することを示すが、残留濃度が速く零に近づくほど交換速度が速いことを示している。この結果によれば50, 75°C 合成品は何れも市販品(モレキュラシーブ4A)に比較して交換速度が大きい。

一方また合成するゼオライトの粒度が細かいと言うこ

第4図 合成A型ゼオライトのCaイオン交換能試験

生成品の分子ふるい効果としての性能は市販品に近いということができた。しかし触媒性能面から両者を比較するとイオン交換率、表面酸性度は同等であるが、酸量、キュメン分解反応性は市販品より劣り、その40%程度であると認められた。この原因は生成する結晶の熟成度が低いこと、鉄など原料中に含まれている不純物質の除去が不十分であったことによるものと考えられ、現在このことに関して研究が進められている。なお生成品を粒度別に分級すると、ある特定の区分にY型ゼオライトが濃縮する。このように生成物を後処理することも合成物の品質を高める手段として重要なことと言える。

4. ベントナイト

ベントナイトは通常乾式処理されるが、原鉱石を乾燥

第5図 カオリンを原料にした合成ゼオライトのX線回折図

後微粉碎して、そのまま全量製品として利用されている。しかしこれをさらに附加価値を上げて利用できるようにするには上述のアトリション法に加え、高速遠心分離法、電気泳動法、噴霧乾燥法、冷凍乾燥法などの技術の併用が必要であり、このことによって高純度、高安定なベントナイトのスラリーあるいは微粉体が得られる。例えば北海道羽幌産ベントナイトは最近数十万トンの鉱量が新らしく確認されたが、第1表にその代表的試料の得量とそれらの性状を示した。この表からそれぞれの粒分で泥水調整剤、焼結助剤、農薬用原料などのほか、日本薬局法の基準に合格する等級の製品が回収でき、医薬品とか化粧品原料としても使用が可能であると考えられる⁹⁾。

第1表 羽幌産ベントナイトの粒度別性状試験

	得量 (%)	水分 (%)	膨潤度 (cc/g)	陽イオン交換容量 (meq/100g)	メチレンブルー吸着量 (ml/g)
+200 Mesh	4.1	0.3	0.9	10.3	2
200~250	2.1	0.9	1.3	13.8	4
250~325	2.4	1.6	1.2	23.9	8
325~400	15.0	4.2	2.6	45.8	28
37~7.5 μm	2.9	5.2	2.6	45.1	30
7.5~1.7	13.0	5.7	6.2	58.0	40
1.7~1.1	8.9	6.3	9.2	60.7	54
1.1~0.4 μm	35.8	8.5	14.9	74.7	72
-0.4	15.9	8.6	19.1	75.1	94

5. 滑 石

滑石はカオリンと同様に製紙用原料として利用されているが、より高度な利用にはセラミック原料を製造することである。その一つは高周波絶縁材であるステアタイト磁器の製造があり、他に高温耐熱構造材である炭化ケイ素や窒化ケイ素の合成が挙げらる。これらに使用される滑石はその多くが中国、北朝鮮、オーストラリヤなどからの輸入で賄われている。これに対して我が国内で産出する滑石の多くは品位が低く、高周波絶縁材としての利用には向かないとされている。

北海道松前町に産する低品位滑石鉱は15～45%程度の炭酸塩鉱物と、交代した形で含有する5～8%の Fe_2O_3 を含んでいる。第6図にこの鉱石の湿式選鉱系統図を示した。この系統ではとくに鉄成分を除去するため、高磁

力選別の工程がある。

5.1 ステアタイト磁器の製造

前図の系統で処理された滑石精鉱か、あるいはこれを希塩酸で処理した精鉱に少量のカオリンと有機物を助剤として加え、1300℃付近で焼成することによってステアタイト磁器が得られる。これらの電気的特性は第2表の通りである。表から焼結性とか高温環境下における高周波に対する絶縁性を知ることができるが、ステアタイトの標準的値と中国産滑石から作られた市販品の値をも比較のため表に記載した。良質の原鉱石から作ったステアタイトは市販品の特性より多少劣るものの、十分に標準値に達しており、この種の原鉱石はステアタイト原料として使用が可能である。また低品位鉱を選鉱処理して得た滑石精鉱から作られたステアタイト磁器の特性は標準的ステアタイト磁器に比べ、やや劣る程度である。

第6図 松前産滑石の閉回路系選鉱系統図

第2表 松前ステアタイト磁器の高周波絶縁特性試験

	標準値	中国海成産 滑石	松前産滑石	
			良質鉍	低品位鉍
吸水率 (%)		0.07	0.09	0.04
絶縁耐力 (KV/mm)	9	14.5	16.5	14.6
体積抵抗率 (500°C, Ωcm)	10 ⁸	10 ¹⁰	10 ⁸	10 ⁸
Te 値 (°C)	740	977	826~717	838~737
誘電率 (1MHz, -)	6.3	3.8~4.1	3.7~3.8	7.7~8.8
誘電体損失角 (tan δ×10 ⁻⁴ , 1MHz, -)	6	4.5	4.5~8.5	6.0~8.5

第7図 滑石を原料にした炭化ケイ素のX線回折図

5.2 炭化ケイ素、窒化ケイ素等の製造

滑石の化学組成はマグネシアとケイ酸を主成分としている。これらの鉱物と炭素（例えば木炭チャー）の混合物を非酸素雰囲気の中、1400°C以上の高温で焼成すると炭化ケイ素あるいは窒化ケイ素が合成される⁹⁾¹⁰⁾。この場合マグネシウム成分は還元され、試料容器から離れたより低い温度域のところで析出するか、または反応管とか容器の部材と反応した形で系外に除かれる。このため容器の中はおもに炭化ケイ素や窒化ケイ素が生成する。

第7図に滑石から生成した炭化ケイ素のX線回折図を示すが、炭化ケイ素はβ型である。また他に鉄-ケイ素系鉱物の小さなピークが認められる。この鉱物は品質のよい滑石を原料とすると、原料や生成物の前後処理をすることによって少なくすることができる。

このように天然鉱物を原料とする場合、不純物質の混入は避けられず、高品質の製品を得ることは困難である。しかし前述の品質の炭化ケイ素であっても、例えば製鉄工場における湯鋸口とか、樋などの表面のライニング材として使用できるなど、製品の品質に応じた利用の仕方が考えられる。

6. もみがら灰

我が国におけるもみがらの生産量は毎年約250万トンであり、この大部分は廃棄物として焼却処理されている。

第8図 もみがら灰を原料にしたゼオライトのX線回折図

ところでこのもみがらを燃焼すると約3900 kcal/kgの熱量と13~15%の灰が生ずる。従ってもみがら灰の全国生産量は年間約35万トンになる。またもみがらは空気中や、N₂、Ar、CO₂ガスなどの非酸素雰囲気の中で、また焼成温度によって種々の性状の灰が得られるが、その灰の性状に応じた利用の仕方が考えられる。例えば建材や多孔質体、セラミックスの合成原料として使用できる。

6.1 多孔質体原料の製造

いま十分に酸素のある中を、500~700°Cで焼成すると、灰白色で無定形のSiO₂ (90%以上)が得られる。このもみがら灰を原料にして収率よくゼオライトを合成することができる⁷⁾。第8図はその合成した生成物のX線回折図を示した。(a)、(b)はもみがら灰とアルミン酸ナトリウムからA型、X型ゼオライトを、(c)はもみがら灰とカオリンを原料にしてY型ゼオライトを合成した例である。このようにもみがら灰はゼオライトのシリカ源として十分使用することができる。同時にもみがら灰から合成したゼオライトの粒径は1μmから2μmであり、微細であるが、このことは洗剤などへの利用にとって具合がよいことである。

6.2 セラミックス原料の製造

もみがら灰を原料にして炭化ケイ素、窒化ケイ素を合成することができる。さらに四塩化ケイ素が合成され、これは高純度のシリコン、炭化ケイ素、窒化ケイ素、二酸化ケイ素などの原料となるものであり、前述の用途のほかエレクトロニクス素材としての利用が可能である。

さらには特殊な合成品として耐熱、耐食性の無機繊維が得られ⁸⁾、構造材としての利用が考えられている。

第9図 もみから灰を原料にした炭化ケイ素のX線回折図

空气中、600°C 以上で焼成した灰に木炭チャーを同量割合に混ぜたものは炭化ケイ素の合成原料となる。また N_2 ガス中 900°C で得られた灰には SiO_2 と炭素がほぼ同じ割合で含有しており、これはそのまま炭化ケイ素の原料となる。これらの原料を Ar ガス雰囲気の中、高温で焼成すると、炭化ケイ素が合成される。第9図に生成した炭化ケイ素のX線回折図を示す。これは滑石を原料にして得られた炭化ケイ素に比べ、品質が良い。また生成物は比容積が大きいなどの特徴を持っており、このことは焼結性や、他の物質との反応性に良い効果が期待できる。

また上述の原料を窒素ガスの中で合成すると窒化ケイ素が生成し、さらに塩素ガス雰囲気の中、1000°C 以下の比較的低温度のもとで反応させると高品質の四塩化ケイ素が得られる。これは硅砂、シリカ、市販の炭化ケイ素などを原料にする場合に比べ、反応性が極めて高いという特徴を持っている。また得られる四塩化ケイ素は室温で液体であるが、これを蒸留することによってより高純度の製品を得ることができる。

以上に述べた合成研究は今後実用段階にまで発展させ、企業化を図ることが期待される。

7. あとがき

資源に乏しく、国土の狭い我が国において環境問題に

対処した鉱山開発と、天然鉱物を出来るだけ価値の高いものに改質して利用するという研究の基本姿勢は未利用鉱物資源の開発と利用を進めるうえで極めて重要である。

この観点からいくつかの非金属鉱物を対象にして研究を進めており、その中の、改質研究の一例を紹介した。

目標とする製品は天然鉱物を直接原料にして製造されることのメリットが大きい。しかし原料の中に含まれる不純物質の混入は避けられないので高品質の製品を得ることが難しく、このことが天然鉱物を取り扱ううえで最も大きな課題であるといえる。

したがって今後も一層品位の高い工業用原料鉱物が求められるが、一方でより低品位な鉱物を改質して利用を図ることも要求されており、それに伴う高度な処理技術の開発が望まれる。

しかし生成物の品位が目標とする値に達しないものであっても、その品質に応じた利用の仕方もあるはずであり、またそのような製品は多量に使用されることも少なくない。現在使用している材料との交代を図るとともに、新たな利用面の拡大を考える必要があり、このことによって低品位な天然鉱物もより多く有効に利用されることになる。

参 考 文 献

- 1) 北海道工業開発試験所25周年史, 昭和60年3月, 224など。
- 2) 北海道工業開発試験所報告, 第28号, 昭和57年11月
- 3) 日本鉱業会誌, Vol. 96, No. 1110, ('80-8), 541-545
- 4) 特許 1206771; 塗工用カオリンの製造法
- 5) 北海道工業開発試験所報告, 第33号, 昭和59年3月
- 6) 特許出願 59-082269; 分子ふるい型ゼオライトの製造方法
- 7) 特許出願 59-046185; 分子ふるい型ゼオライト
- 8) 特許出願 59-279761; 繊維状ケイ素・酸素・炭素化合物の製造法
- 9) 特許出願 59-169763; 炭化ケイ素の製造法
- 10) 特許出願 59-270246; 炭化ケイ素の製造法