花崗岩の粉碎と雲母の分離・利用について

四 元 弘 毅*・各 務 泰 道*
伊 藤 信 一*・坂 本 宏*

The Crushing of Granite and the Separation of Mica in Granite

Hiroki YOTSUMOTO, Yasumichi KAGAMI
Shinichi ITO, Hiroshi SAKAMOTO

The effect of heat pre-treatment in the crushing of granite was investigated. The reduction of crushing energy was found to greatly depend on the product size of granite as well as on the temperature of heat treatment. The magnetization of mica was also observed to increase by the heat treatment.

Mica was recovered by first-stage magnetic separation up to 98% by weight. In order to find one of the possible uses of mica, its aptitude as a filler for resins was examined. Mica was mixed with polyvinylchloride and the mechanical strength of the mixture was measured. As a result, mica showed almost the same reinforcing effect as talc which was popular filler for resins.

1. 緒 言

石英、長石は、代表的な造岩鉱物であると同時に、幅広い用途を持つ重要な工業原料でもある。石英は、ガラス、セラミックス、フェロシリコン、鋳物砂等の工業原料として大量に消費され、また長石は、ガラス、セラミックス、セメント等の原料として使用されてきた。近年これらの鉱物は、その需要の増加と共に高品位鉱床が減少し、海外からの輸入量が年々増加する傾向にある¹⁾。

電気絶縁材料としてよく知られている雲母は、従来の大きな板状製品のほか、最近では粉碎されたものが集成され、様々な形態に加工して用いられる。さらにゴム、樹脂、塗料の充填剤、セメント混和材などに用いられるほか、銅メッキをほどこした雲母を樹脂に充填して、電磁シールド材として利用する用途も開発されている。これらの用途に用いられる雲母は、ほぼ100%が輸入に依存している。

花崗岩は、石英、長石、雲母を主成分とする、粗粒で結晶した岩石の総称であるが、瀬戸内海をはじめ国内各地に広く分布しており、従来より建築等の石材や路盤材として用いられてきた。著者らは、花崗岩中の石英、長

石、雲母の分離回収とその工業原料化について検討を行っており、花崗岩をこれらの鉱物の無尽蔵の国内資源として、位置付けることを試みている。このうち花崗岩の粉碎と雲母の分離・利用について、現在までに得られた結果を以下に紹介する。

2. 試 料

茨城県笠間市稲田産の花崗岩 1 種、岐阜県中津川市苗木産の花崗岩 2 種を用意し、その中の石英、長石、雲母の分析を行った。各鉱物は、30～50 mm に粉碎した花崗岩試料を 700℃ に加熱した後、水中で急冷して粉碎し、数 mm 径の粒子となったものを手選により回収した。

各鉱物の分析結果 Table 1 に示す。石英の SiO₂ 品位は約96あるいは98%という結果が得られたが、アルミの値から判断して、これは長石との単体分離が完全には行われていないことによるものと思われる。さらに粉碎するか、またはアトリション等を行うことにより、この SiO₂ 品位を高めることは可能であると考えられる。稲田、苗木いずれの試料でも、石英、長石とともに鉄の混入が少なく、通常ガラス・セラミックス用としての条件は満たしている²⁾。

なお以下の実験においては、試料の入手の容易な稲田

* 公害資源研究所材料資源部分離精製研究室
平成 2 年 5 月 17 日受理

Table 1 The chemical composition of quartz, feldspar, and mica in the granite of different mines

	INADA	NAEGI-A	NAEGI-B
Quartz			
SiO ₂	95.7	95.7	97.8
Al ₂ O ₃	2.5	2.4	1.4
Fe ₂ O ₃	0.04	0.04	0.04
Na ₂ O	0.7	0.9	0.5
K ₂ O	0.5	0.2	0.3
Feldspar			
Al ₂ O ₃	17.6	18.4	18.2
Fe ₂ O ₃	0.07	0.07	0.11
Na ₂ O	7.6	3.5	4.1
K ₂ O	8.9	10.9	9.6
Mica			
Li	0.032	0.076	0.170
Nb	0.015	0.026	0.043
Ga	0.007	0.006	0.010
V	0.010	0.012	0.002

unit: wt%

産の花崗岩を使用した。

3. 実 験

花崗岩は加熱・急冷の熱処理に極めて弱く、容易に脆弱化することはよく知られており、これを利用した熱破壊工法についての研究もなされてきている^{3,4,5)}。花崗岩を熱処理すると、Fig. 1 に示すように内部に多数の亀裂が発生する。これらの亀裂は、鉱物の熱膨張と収縮に起因するものであるが、鉱物間の熱膨張率の差⁶⁾を考慮すると、異種鉱物間の界面において亀裂が多く生じる可能性も考えられる。そして花崗岩の粉碎という観点からは、これは鉱物の単体分離の促進に有効ではないかと期待される。

熱による粉碎は、エネルギー的には有利な方法ではなく、例えば1トンの花崗岩 500°C に加熱するには、比熱を 0.25 cal/deg・g と見積もって、約 140 kWh のエネルギーが必要であり、これは機械的粉碎の指標とされるワークインデックスより一桁大きい数値である。しかしながら、石英、長石を原料として利用するガラス、セラミックス、セメント等の工業は、いずれも高温を利用する産業であり、これらの現場では廃熱が利用できる可能性もある。またこれらユーザーが、原料確保のために花崗岩の処理を行うことを想定するなら、熱を利用することによって大がかりな粉碎設備が不要となり、イニシャルコストが下げられるケースも考えられる。

今回花崗岩を粉碎するにあたっては、加熱・急冷の熱

(a) original granite

(b) granite after heating

Fig. 1 The photographs of granite samples

処理による粉碎について検討し、通常の機械的粉碎との比較を行った。

花崗岩の加熱には電気炉を使用し、これを所定時間加熱した後取り出して、常温の水中に投入して冷却した。

熱処理を行ったマイナス 3.35 mm (6 mesh) の試料は、JIS-M4002 で指定されたボールミルを用いて粉碎し、カットサイズを 212 μ (約65メッシュ) または 850 μ (約20メッシュ) として、ワークインデックスの測定を行った。また30~40 mm、重量60~90 g の塊状試料を3個組み合わせ約 230 g とし、この2組をスタンプミルを用いて粉碎し、おもりの衝撃回数並びにストロークを計測して、マイナス 3.35 mm 80%になるときの粉碎エネルギーの平均値を算出した。

粉碎産物からの雲母の分離には乾式磁選を採用した。まず島津 (株) 製の磁気天秤 MB11 型を用いて、雲母の磁化率の測定を行い、次いで、日本磁力 (株) 製の対極式ドラム型磁選機の、処理容量 50 kg/h 及び 500 kg/h のもの2種類を用いて、雲母の分離特性を調べた。磁選成績の評価は産物中の鉄の分析によった。雲母中の鉄の抽出には6規定塩酸を用い、約 85°C に加熱して得られた浸出液を、原子吸光により分析した。

分離した雲母は、塩酸で漂白したのちペブルミルで粉

Fig. 2 The temperature change of granite samples in electric furnace

砕し、塩化ビニル樹脂に練り込んだ。この樹脂の試験片を用いて、JIS-K7110 に準じたアイゾット衝撃試験、JIS-K7111 に準じたシャルピー衝撃試験、JIS-K7203 に準じた曲げ試験をそれぞれ行って、樹脂充填剤としての雲母の特性を調べた。

4. 結果及び考察

マイナス 3.35 mm の試料 5 kg を電気炉に入れ、電気炉の加熱を開始してから温度変化を観察した。試料内に熱電対を 3 ヶ所挿入して測定したうち、最も温度上昇の遅かったものをプロットすると、Fig. 2 のようになった。500°C、600°C のものは 150 min で、また 700°C のものは 120 min で、それぞれ設定温度との差が 5°C 以内に達している。

このときの電気炉の消費電力から、試料をいれないで電気炉を加熱した場合の消費電力を差し引いたものを、試料の加熱に要した正味の消費電力として、その時間変化を示すと Fig. 3 のようになる。これによると 700°C では 120 min で、600°C では 140 min で、それぞれ消費

Fig. 3 Net electric power consumption in the heating of 5 kg granite

電力の時間変化が 0 になっているが、500°C の場合は 180 min 経過してもまだ若干の時間変化がみられる。

以上の結果からマイナス 3.35 mm の試料の加熱時間は、500°C 及び 600°C のとき 150 min、700°C のとき 120 min とした。このときの所要電力を花崗岩 1 トンあたりに換算すると、500°C の場合 152 kWh、600°C の場合 210 kWh、700°C の場合 286 kWh となり、極めて大きな値であることが確かめられた。

30~40 mm の試料の場合は、約 230 g のもの 2 組を電気炉で加熱したが、この場合は試料の温度変化を追跡せず、試料加熱に要する正味の積算電力の時間変化が 0 になる時点で加熱を終了した。マイナス 3.35 mm の時に比べて試料の量は少ないが、電気炉の熱容量が大きいため、加熱時間は 500°C~700°C いずれの場合も 120 min とした。

ワークインデックス並びに粉碎エネルギーの測定結果を Table 2 に示す。カットサイズ 212 μ の場合、700°C の熱処理でもワークインデックスの低下は 30% 程度、850 μ の場合でようやく 50% という結果が得られた。一方スタンプミルによる測定では、熱処理の効果は著しく、粉碎エネルギーは 600°C で 1/50、700°C で 1/200 以下になっている。

ワークインデックスは、均質な岩石であればカットサイズのいかんにかかわらず、同じ値が得られるはずであるが、花崗岩のような粗粒・不均質な岩石で、しかも内部に亀裂が存在している場合には、カットサイズによって異なった値が出るものと考えられる。熱処理によるワークインデックスの低下が、850 μ の場合の方が大きく、またスタンプミルで 3.35 mm に粉碎する場合に、熱処理による粉碎エネルギーの低下が著しいのは、熱処理によって発生する亀裂の間隔が、数 100 μ といった小さいものではなく、その多くが mm オーダーであることによるものと推察される。これは花崗岩中の鉱物粒子の大きさの程度と一致しており、熱処理による亀裂が、鉱物粒子内部よりもむしろ粒界において多く発生している可能性が考えられる。そしてこれは、単体分離の観点からは望ましいものである。

Table 2 The work index and crushing energy of granite processed by heating and quenching

	not heated	500°C	600°C	700°C
Wi (212 μ)	14.63	12.41	10.76	10.15
Wi (850 μ)	10.68	6.90	5.39	5.09
Energy (3.35 mm)	3.55	0.41	0.07	0.015

unit: kWh/t

Fig. 4 The magnetization curve of mica recovered from granite

次に、磁気天秤で測定した雲母の磁化曲線を Fig. 4 に示す。熱処理をしないものとの雲母は、磁化が磁場の強さに比例する常磁性⁷⁾を示し、その磁化率は約 6×10^{-5} emu/g であった。これに対して 700°C で熱処理をした雲母は、磁場の増加につれて曲線の勾配が減少する傾向を示し、その磁化率は 3×10^{-4} emu/g から 9×10^{-5} emu/g まで変化した。

処理量 500 kg/h の対極式磁選機を用いて、粉碎産物の磁選を行った結果を Table 3 に示す。熱処理粉碎を行ったものはいずれの場合も、雲母の実収率・品位ともに、熱処理を行わなかったものよりも高くなっている。このうち実収率の差は粒度の粗いものほど著しく、また同じ粒度では、磁場の弱いものほど顕著である。これは主として、Fig. 4 に示した磁化率の差によるものであると考えられる。すなわち、熱処理粉碎されたものは雲母に働く磁力が大きく、より小さい磁場でより大きな雲母粒子が回収されるため、雲母の実収率が高くなるものと

Fig. 5 The recovery of mica in magnetic separation

Fig. 6 Mica content in the concentrates of magnetic separation

思われる。一方回収された雲母の品位の差は、粒度の粗いものほど大きく、同じ粒度では磁場の強いものほど大きい。これは精鉱中に含まれる片刃の量によるものであり、粉碎方法による単体分離度の差を示しているものと

Table 3 The result of magnetic separation of mica from crushed granite

		Mica Concent		Distribution	
		Conc.	Tail	Conc.	Tail
1.70-1.18 mm 14.5 kOe	N.H.	59.8	2.65	45.7	54.3
	700°C	74.4	2.46	62.9	37.1
1.70-1.18 mm 12.2 kOe	N.H.	64.7	3.03	36.3	63.7
	700°C	77.2	2.57	59.7	40.3
1.18-0.85 mm 14.5 kOe	N.H.	66.7	1.64	71.8	28.2
	700°C	79.4	1.47	79.2	20.8
1.18-0.85 mm 9.5 kOe	N.H.	78.9	2.76	52.3	47.7
	700°C	83.9	2.23	67.3	32.7
0.85-0.60 mm 11.0 kOe	N.H.	76.4	1.19	80.7	19.3
	700°C	83.9	1.37	80.2	19.8

unit: wt%

考えられる。熱処理粉碎を行ったものは、雲母と他の鉱物との粒界で選択的に破断が進行し、雲母の単体分離が良好であるため、片刃の量が少なくなるのではないかと推察される。

処理量 50 kg/h の同形式の磁選機を用いて、熱処理を行わない産物の磁選を行った結果を Fig. 5, 6 に示す。これによると、磁場強度の増加と共に雲母の実収率は増加し、18 kOe で、300~212 μ のものは98%、600~425 μ のものは95%が回収されている。一方雲母の品位は、これとは逆に磁場の増大と共に低下する。300~212 μ の方が若干品位が低くなっているのは、石英・長石の巻き込み量が、細かい粒子ほど多くなることによるものだと思われる。

次に、花崗岩から分離した雲母の利用について検討を行った。現在のところ、一部の装飾用を除いて黒色の雲母の用途は無いため、塩酸による黒雲母の漂白を試みた。850~106 μ の雲母に6規定の塩酸を雲母重量の2倍加え、70~80°C で6時間加熱した。漂白を終えた雲母は、50%粒径 25 μ に粉碎されたとき、80.6の白色度を示した。

この漂白後の雲母の分析結果を Table 4 に示す。これによると Fe, Mg とともに、Li, Ga, V のかなりの量が溶出して減少していることがわかる。Nb の値は増加して

Table 4 The change of chemical composition of mica by acid leaching

	Mica	Bleached Mica
Fe%	25.5	0.07
Mg%	1.19	0.014
Li ppm	431	<10
Nb ppm	201	261
Ga ppm	126	10
V ppm	140	14

いるが、これは漂白によって雲母の重量が半減したため、見かけ上増えているだけで、実際は、やはり一部が溶け出している。これらの希有元素の回収も今後の重要な課題である。

X線回析によると、漂白過程において雲母の結晶構造が破壊されて、非晶質化が進行していることが確かめられた。風化花崗岩中の黒雲母を酸処理した陣内らの研究⁸⁾によると、塩酸処理においては、他の元素の溶出による SiO₂ 分の相対的増加と同時に、雲母の非晶質化と多孔質化が起き、酸処理産物はシリカゲルなみの吸湿力を持つようになるという。これらのことから、塩酸により漂白された雲母は、白雲母とは異なった鉱物に変化しているものと思われる。

この漂白された雲母の用途の可能性のひとつとして、樹脂充填剤があげられる。これは増量剤として樹脂を節約すること、あるいは補強剤として、樹脂の機械的強度を向上させることがその主な目的である。そこで次に、漂白した雲母を粉碎して50%粒径 25 μ としたものを、塩化ビニル樹脂に練り込んで試験片を作成し、その材料試験を行って、雲母の樹脂充填剤としての特性を検討した。

標準的な増量・充填剤であるタルク (50%粒径 4 μ) と比較した材料試験の結果を Table 5 に示す。これによると漂白された雲母は、試験片の両端を固定してせん断を行うシャルピー衝撃値を除いて、タルクとほぼ同程度の補強効果を示すことが確かめられた。

5. お わ り に

花崗岩の構成鉱物である石英、長石、雲母の工業原料化を目的として、花崗岩の熱処理粉碎及び雲母の磁選について検討した。このうち粉碎においては、熱処理による粉碎エネルギーの低下が、花崗岩中の構成鉱物の粒径である数 mm に粉碎する場合に著しく、1 mm 以下に粉碎する場合には顕著でないことが観察された。このことから熱処理による亀裂は、主として鉱物の粒界において

Table 5 The mechanical strength of polyvinylchloride reinforced by bleached mica or talc

	Without Filler	Mica	Talc
Izot Impact Strength kgf · cm/cm ²	3.22	3.16	3.23
Chalpy Impact Strength kgf · cm/cm ²	5.43	2.83	4.05
Bending Strength kgf/mm ²	8.54	8.93	8.76
Modulus of Bending Elasticity kgf/mm ²	326	432	497

発生し、鉱物粒子の単体分離を促進する可能性があるものと思われた。

雲母は、熱処理によりその磁化率が增大することが判明した。また続いて行った磁選においては、熱処理粉碎された雲母の単体分離が、通常の機械的粉碎によるものよりも良好であることを示唆する結果が得られた。さらに雲母は、一段の乾式磁選で95～98%分離可能なことが確認された。

雲母を塩酸で漂白したところ、含有される希有元素が溶出されると共に、雲母自体は非晶質化することが認められた。漂白された雲母の樹脂充填剤としての特性を検討した結果、シャルピー衝撃値を除いて、タルクとほぼ同程度の補強効果を示すことを確かめられた。

参 考 文 献

- 1) 昭和61年資源統計年報，通産省官房調査統計部編。
- 2) 鉱産物の知識と取引，昭和53年，吉田國夫著，財団法人通商産業調査会。
- 3) 山口梅太郎，宮崎道夫：「熱による岩石の強度の変化あるいは破壊について」，日本鉱業会誌，Vol. 86，No. 986，pp. 346-351，1970。
- 4) 稲田善紀：「加熱併用による岩石の機械掘さく法に関する基礎研究」，京都大学博士論文，1972年8月。
- 5) 中山智晴：「熱疲労による花崗岩の力学的性質の変化に関する研究」，骨材資源，No. 77，1988。
- 6) Dmitriyev, A. P., et al.: "Physical Properties of Rocks at High Temperatures", National Aeronautics and Space Administration, 74-77, 1969。
- 7) Rock Magnetism, Takeshi Nagata, Maruzen, Tokyo, 1978。
- 8) 陣内和彦：風化花崗岩に含まれる粒状黒雲母の酸処理による白色・多孔質化」，九州工業技術試験所報告，No. 20，pp 1152-1159，1978。