入来カオリンの分散・凝集性と高勾配 磁気分離装置による精選*

恒 松 絹 江¹ 立 山 博² 石 橋 修³
神 野 好 孝⁴ 広 末 英 晴⁵ 陣 内 和 彦³

[UDC 622.778 : 553.612]

Dispersion and Coagulation Properties of Iriki Kaolin Clay and Its Purification by High Gradient Magnetic Separator

by Kinue TSUNEMATSU¹, Hiroshi TATEYAMA², Osamu ISHIBASHI², Yoshitaka KAMINO³,
Hideharu HIROSUE² and Kazuhiko JINNAI²

Mineralogical properties of the kaolin mineral included in "oxidized zone" of Iriki kaolin clay deposits, Kagoshima prefecture, were studied in order to clarify the possibility of the utilization as a blending raw material for "White chinaware". Dispersion and coagulation properties of kaolin clay were also analyzed to find out the optimum condition for removing the ferric and titanium oxides from the kaolin clay by means of a high gradient magnetic separator (HGMS). The experimental results were summarized as follows:

- (1) X-ray powder diffraction analysis showed that main mineral compositions of kaolin clay were kaolinite and quartz and minor components were ferric oxide and anatase. EPMA analysis of the ore rock revealed that ferric oxide was very fine particles distributed among kaolinite particles and most of anatase had the needle like shape. The minerals of finer particles than $3\mu\text{m}$ were mostly kaolinite and included a few amount of quartz, ferric oxide and anatase.
- (2) Yield and TiO_2 content of the concentrate by HGMS test increased with increasing the matrix loading, however, Fe_2O_3 content did not change with matrix loading. Yield of the concentrate from the clay finer than $3\mu\text{m}$ increased 20% higher and the quality did not change as compared with the clay finer than $44\mu\text{m}$.
- (3) HGMS treatments showed that the change of the dispersant concentration did not affect the yield and Fe_2O_3 content of concentrate, but TiO_2 content of concentrate decreased with coagulation of kaolin clay. These phenomena seemed to be explained by taking account of selective coagulation of anatase particles.

1, 2. Government Industrial Research Institute, Kyushu.
2. Dr. 3. Kagoshima Industrial Research Institute.

1. 結 言

カオリンは製紙用原料や陶磁器用配合原料として、現在幅広く利用されている。特に陶磁器用配合原料の場合、可塑性および耐火度を向上させるための重要な原料となっている。

著者らは、工業技術院が推進する重要地域技術研究開発プロジェクト“低品位窯業原料の有効利用技術の研究開発”の中で、陶磁器用配合原料として、鹿児島県入来町に産するカオリンを利用することを試みた。入来カオリンは現在、硫化帯カオリンから製紙用原料として900~1000 t/月生産され、酸化帯カオリンから衛生陶器用原料として300~400 t/月が出荷されている。すでに、硫化帯カオリンについては性状を調べ、高勾配磁気分離装置（以下、HGMSと略す）による脱鉄、脱チタンの実験結果を報告し

た¹⁾²⁾。

本報では、硫化鉄を含まない酸化帯カオリンについて基礎的な性状を調べると同時に、HGMS処理による不純物（鉄およびチタン酸化物）の除去を試みた。その際、選別要因である試料の分散・凝集とマトリックスローディングおよび試料粒度が非着磁物の歩留と品位に及ぼす影響について検討した。

2. 試 料

入来カオリン鉱床より採取した酸化帯カオリンの中から3~4 cmの塊状試料を採取し、EPMA（日本電子（株）製SR-733型）によって各鉱物の含有状態を調べた。なお、X線粉末法による定性分析の結果、主成分はカオリナイトであった。EPMAの観察結果を図1に示す。(A)の組成像に示される構成鉱物は、 $\text{SiK}\alpha$ 線像と $\text{AlK}\alpha$ 線像が重なって観察されたことにより、カオリナイトと考えられる。不規則に分布している灰白色部は(B)の $\text{FeK}\alpha$ 線像と重なることにより、鉄が多く分布していることがわかる。また、その部分は顕微鏡で観察すると茶褐色に変色しており、カオリナイトの粒子間に微粒の酸化鉄が介在していると考えられる。(C)の組成像に示される白色部分は(D)の $\text{TiK}\alpha$ 線像で示されるよ

* 1989年2月2日受付 8月17日受理 昭和62年6月6日日本鉱業会九州支部春季例会にて一部発表

1. 九州工業技術試験所資源開発部
2. 理博 九州工業技術試験所資源開発部
3. 正会員 工博 九州工業技術試験所資源開発部
4. 鹿児島県工業技術センター
5. 工博 九州工業技術試験所 研究企画官

Fig. 1 EPMA photographs of a small lump of altered wall rock.

うにチタンを主成分とする鉱物であり、針状の形態を有するものが多く観察された。

HGMS実験試料は以下のように調整した。まず、採取した酸化帯カオリンを4760 μm のふるいを用いて手ふるいした後、ふるい下の原料に蒸留水を加えて、固体濃度20wt%の懸濁液を調整した。この懸濁液を500 gずつ家庭用ミキサーで1分間解こうした後、44 μm のふるいを用いて電磁振とう器でふるい分けを行ない、ふるい下を試料（以下、44 μm 以下の試料と略す）とした。試料の化学分析値を表1に示す。 Fe_2O_3 は0.97%、 TiO_2 は1.05%含まれていることがわかる。X線回折^{a)}による試料の鉱物組成を図2に示す。図よりカオリナイトと石英を主成分とし、アナターゼ(TiO_2)も含有していることがわかる。

粒度別による鉱物の含有状態を調べるために、試料を水ひ法（固体濃度：1 wt%）によって分級し、粒度別試料を採取した。各粒度毎の重量割合、 Fe_2O_3 と TiO_2 の化学分析値および石英とカオリナイトの相対強度を表2に示す。なお、X線粉末法による石英とカオリナイトの相対強度は、各粒度の試料を振動ボールミルで30秒間粉砕後、44–10 μm の粒度区分の石英(101)のピーク

Table 1 Chemical composition of samples (wt%).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Ig. loss	Total
51.8	33.1	0.97	1.05	0.03	0.01	—	0.01	12.9	99.87

Table 2 Particle size distribution, chemical composition and relative intensity of X.R.D. on the sample for used in this experiment.

Size range (μm)	Particle size distribution (wt%)	Chemical composition (wt%)		Relative intensity of X.R.D. (%) ^{*1}	
		Fe_2O_3	TiO_2	Kaolinite (11 $\bar{1}$)	Quartz (101)
44–10	17.72	0.93	1.18	9.91	100.00
10–5	10.90	0.69	1.09	14.41	84.68
5–3	7.81	0.91	1.32	23.96	44.68
3–1	15.24	1.12	1.70	41.98	8.65
–1	48.33	0.98	0.76	60.36	5.41

*1: Each value was calculated using the intensity of (101) reflection of quartz (44–10 μm).

a) 装置：フィリップ社製APD 15，測定条件：電圧30 kV，電流30 mA，レイトメイト1000 C.P.S.，スリット幅1°–1°–0.3 mm

Fig. 2 X ray powder diffraction pattern of sample.

高さを基に各粒度の石英(101)とカオリナイト(11 $\bar{1}$)のピーク高さを除いてそれぞれ割合を求めた。表より、1 μm 以下の粒子が約48wt%含まれていることがわかる。 Fe_2O_3 と TiO_2 はどの粒度にも含有されているが、3–1 μm に最も多いことがわかる。カオリナイトは粒度が小さくなるに従い増加しているのに対し、石英は減少している。特に3 μm 付近から石英は急激に減少している。 Fe_2O_3 と TiO_2 はどの粒度にも含有されているが、1–3 μm に最も多いことがわかる。

粒度別試料の形態をSEM（日立・明石走査型電子顕微鏡MSM-9型）によって観察した結果の一例を図3に示す。(A)の粗粒域においては、塊状に凝集した粒子が多く観察された。しかし、(B)に示すように5 μm 付近の粒度範囲では、六角板状で厚みのある粒子や不規則な形態をした粒子が観察された。さらに(C)の微粒域になると、0.5 μm 以下の微粒子が多く観察され、中には丸みを帯びた薄い粒子も認められた。

これまでの試料の性状調査から、3 μm 以下にはカオリナイトが多く含まれており、石英が非常に少ないことがわかったので、

(A) 44–10 μm (B) 5–3 μm (C) <1 μm

Fig. 3 SEM of each sample with different size fraction.

つぎに $3\mu\text{m}$ のマイクロシブを使って、 $44\mu\text{m}$ 以下の試料をさらにふるい分け、 $3\mu\text{m}$ 以下（以下、 $3\mu\text{m}$ 以下の試料と略す）を採取し、 $44\mu\text{m}$ 以下の試料と比較するための HGMS 実験に供した。 $3\mu\text{m}$ 以下の試料の Fe_2O_3 、 TiO_2 含有率はそれぞれ 1.14%、1.04% であった。

3. 実験方法

3.1 分散・凝集試験

試料の分散・凝集状態の判定は次のような沈降試験によって行なった。分散剤としてはトリポリリン酸ナトリウムを用いた。 $0.01\text{wt}\%$ から $2\text{wt}\%$ までの所定分散剤濃度（分散剤固形重量/水溶液重量）の水溶液 40g に試料 10g を添加して、固体濃度 $20\text{wt}\%$ の懸濁液を 50ml の比色管（内径 22mm × 長さ 202mm ）に調整した。懸濁液は超音波で 1 分間解こうした後、24 時間静置しその上液を除き沈殿物を採取した。沈殿物は 45°C で乾燥し、その重量を測定して分散・凝集状態の指標とした³⁾。なお、pH は 24 時間静置後に測定した。

また、分散・凝集と関係の深いゼータ電位は、ベンケム社製システム 3000 全自動界面動電現象解析装置によって測定した。その時の試料は所定分散剤濃度のもとで固体濃度 50ppm の懸濁液に調整したため、凝集実験条件とは異なるが、一応の目安とした。

3.2 磁選処理

磁選処理は前報¹⁾²⁾と同様に S A L A-HGMS サイクリックタイプ (10-15-20) で行ない、マトリックスは微細スチールウール (FW) が内径 3.94cm 、高さ 15cm に充填されたものを用いた。試料スラリー濃度を $20\text{wt}\%$ 、スラリー流速を 20m/h 、磁場強度を 21KG と一定にし、実用機（マトリックスの高さ 30cm ）による処理と同一条件とするために、試料はマトリックスを 2 回通した。まず、選別要因であるマトリックスローディング l^b が歩留と Fe_2O_3 、 TiO_2 含有率に及ぼす影響を検討するために、 $44\mu\text{m}$ 以下の試料を用いて、最適分散剤濃度のもとで l の値を 0.05 、 0.1 、 0.25 と変化させて磁選を行なった。つぎに、試料の分散・凝集状態および試料の粒度が歩留と品位に及ぼす影響を検討するために、 $44\mu\text{m}$ 以下の試料は l の値を 0.1 と 0.25 とし、 $3\mu\text{m}$ 以下の試料は l の値を 0.1 として磁選を行なった。磁選後は処理産物を脱水・乾燥・秤量して非着磁物の歩留と Fe_2O_3 、 TiO_2 含有率を求めた。

4. 結果と考察

4.1 分散・凝集試験

$44\mu\text{m}$ 以下の試料を用いて分散・凝集試験を行なった。その時の沈降重量と pH の値を図 4 に示す。分散剤濃度が $0.1\text{wt}\%$ におい

Fig. 4 Effect of concentration of dispersant on mass of sediment and pH of suspension.

b) 試料重量をマトリックス体積で除した値 (g/cm^3)

Fig. 5 Effect of concentration of dispersant on Zeta potential of kaolinite and anatase.

ては、沈降重量が最小であることから最適分散状態と判断した³⁾。また、 $0.5\text{wt}\%$ においては比色管を静置した状態で、白濁部分と沈殿物の境界が不明瞭であることから弱い凝集状態にあると考えられる。さらに、 $1\text{wt}\%$ では沈殿物のかさ容積が最も大きく、沈降重量も最大に近い値を示していることから、凝集状態であると判断した。 $2\text{wt}\%$ になると、短時間で透明な上澄液となり試料は完全凝集状態になった。また、 $3\mu\text{m}$ 以下の試料についても分散・凝集試験を行なった結果、 $0.1\text{wt}\%$ で分散状態、 $0.5\text{wt}\%$ で弱い凝集状態、そして $1\text{wt}\%$ で凝集状態となり、 $44\mu\text{m}$ 以下の試料と同様の傾向が認められた。

分散・凝集状態をより明らかにするために、カオリナイトとアナターゼのゼータ電位を測定した。その結果を図 5 に示す。なお、カオリナイトは $3\mu\text{m}$ 以下の試料、アナターゼは京都府中郡峰山町産のものを用いた。最適分散状態 ($0.1\text{wt}\%$) ではカオリナイトのゼータ電位は -65mV 、アナターゼのそれは -60mV と高い値を示している。しかし、凝集状態 ($1\text{wt}\%$) ではカオリナイトは -49mV 、アナターゼは -42mV と低い値を示し、また、全体的にアナターゼはカオリナイトに比べて絶対値が低いゼータ電位を示している。

4.2 磁選処理

4.2.1 マトリックスローディングの影響 マトリックスローディング l が非着磁物の歩留と Fe_2O_3 、 TiO_2 含有率および Fe_2O_3 、 TiO_2 除去率に及ぼす影響について調べた。その結果を図 6 に示す。非着磁物の歩留と Fe_2O_3 、 TiO_2 含有率を示す (A) より、 l が大きくなるに従って歩留は大きくなり、 TiO_2 の含有率も大きくなるが、 Fe_2O_3 の含有率はほとんど変化しないことがわかる。非着磁物の Fe_2O_3 、 TiO_2 除去率を示す (B) より、 l が大きくなるに従って Fe_2O_3 の除去率は若干小さくなり、 TiO_2 の除去率も小さくなるがわかる。

これらの結果について次のように考察した。 l が小さい場合は、給鉱試料が少ないために、マトリックスには大きい磁気吸引力を受ける粒子（帯磁率が大きくて、粒径の大きい粒子）から、小さい磁気吸引力を受ける粒子（片刃状の粒子や比較的粒径の小さい粒子）まで着磁可能な状態であると考えられる。その結果、非着磁物の歩留は小さくなり、 Fe_2O_3 、 TiO_2 含有率も小さくなり、また、 Fe_2O_3 、 TiO_2 除去率は大きくなると考えられる。一方、 l が大きい場合は給鉱試料が増加し、給鉱時間が長くなる。すなわち、給鉱時間が長くなると、一度マトリックスに着磁した小さい磁気吸引力を受ける粒子は後続する粒子の衝突や流体抗力によって剥離され、さらに、より大きい磁気吸引力を受ける粒子が選択的にマ

Fig. 6 Effect of matrix loading on yield, quality of concentrate and removal (Sample: -44 μ m).

トリックスに着磁されると考えられる。また、Fe₂O₃の帯磁率はTiO₂のそれより大きい⁴⁾⁵⁾ために、Fe₂O₃の粒子はTiO₂粒子より大きい磁気吸引力を受けて着磁され易いと推測される。よって、 l が大きくなるにつれ、TiO₂粒子の一部は、磁気吸引力が大きいFe₂O₃粒子によって剥離され、非着磁物に回収されるために非着磁物のTiO₂の含有率が大きくなると考えられる。

4・2・2 分散剤濃度の影響 分散剤濃度が非着磁物の歩留とFe₂O₃、TiO₂含有率およびFe₂O₃、TiO₂除去率に及ぼす影響について調べた。その結果を図7(A),(B)に示す。 l は全て0.1とした。(A)から試料の分散状態が変化しても歩留とFe₂O₃の含有率はほとんど変化しないが、TiO₂の含有率は試料の凝集とともに小さくなるのがわかる。(B)より分散から凝集状態になるに従って、Fe₂O₃の除去率は変化しないが、TiO₂の除去率は若干大きくなる傾向にあることがわかる。

非着磁物のFe₂O₃の含有率が変わらず、TiO₂の含有率が減少する原因は、次のように考えられる。EPMA観察結果によると、酸化鉄はカオリナイトの粒子間に一様に分布しており、Fe₂O₃は

Fig. 7 Effect of concentration of dispersant on yield, quality of concentrate and removal (Sample: -44 μ m).

単体粒子として存在しないと仮定できる。したがって、試料状態が変化しても着磁される粒子はほとんど変化せず、給鉱試料の少ない場合でもこの程度が脱鉄限界であると考えられる。俣川も粘土鉱物中に非常に細かく分散して不純物が含まれる場合や鉄が粘土鉱物中に固溶しているような時には、Fe分はある程度までしか下がらないと報告している⁶⁾。一方、TiO₂の含有率は試料が凝集するにつれ小さくなっている。EPMA観察結果より、アナターゼは針状の形態を有していることから、酸化鉄とは異なり片刃粒子あるいは単体分離した状態にあると考えられる。しかも、カオリンに含まれるTiO₂の含有量は、分散剤濃度が最適分散剤濃度より高くなると、TiO₂粒子がカオリナイトから剥離して凝集し、沈降分離されやすくなることがすでに報告されている⁷⁾。今回の実験結果もこの結果とよく一致している。すなわち、分散剤濃度が高くなるとカオリナイトは分散し、アナターゼは選択凝集しやすくなるものと考えられる。よって、粒径が大きくなったアナターゼはマトリックスに着磁され易くなり、代わりに分散状態で着磁していた片刃状のアナターゼは、非着磁物に回収されるために歩留はほとんど変化しないものと推測される。

つぎに、 l を0.25と大きくした時の分散剤濃度が非着磁物の歩留とFe₂O₃、TiO₂含有率およびFe₂O₃、TiO₂除去率に与える影響について調べた。その結果を図8(A),(B)に示す。(A)より分散状態から弱い凝集状態になると歩留は若干大きくなるが、Fe₂O₃、TiO₂含有率はほとんど変化しないことがわかる。

Fe₂O₃については前述のように、酸化鉄がカオリナイトの粒子間に分布していることから、試料状態が変化しても一定量が着磁されてFe₂O₃の含有率は変化しないと考えられる。TiO₂についても前述のように、試料が凝集状態になるとアナターゼが選択凝集してマトリックスに着磁されやすくなると考えられるが、 $l=0.25$ では給鉱試料が増加し給鉱時間が長くなるために、選択凝集状態のアナターゼの一部は後続する粒子によって凝集粒子が分離されたり、マトリックスから剥離されたりすると考えられる。その結果として、非着磁物の歩留は若干大きくなり、TiO₂の含有率もほとんど変わらない程度になると推察される。しかし、これらの詳細な原因については、今後さらに検討する必要がある。(B)に

Fig. 8 Effect of concentration of dispersant on yield, quality of concentrate and removal (Sample: -44 μ m).

Fig. 9 Effect of concentration of dispersant on yield, quality of concentrate and removal (Sample: $3\mu\text{m}$).

よれば、凝集状態になるにつれ Fe_2O_3 、 TiO_2 共に除去率が小さくなるが、これは非着磁物の歩留が大きくなったためと考えられる。

4・2・3 粒度の影響 $3\mu\text{m}$ 以下の試料について、分散剤濃度が非着磁物の歩留と Fe_2O_3 、 TiO_2 含有率および Fe_2O_3 、 TiO_2 除去率に及ぼす影響を調べた。その結果を図9(A),(B)に示し、 $44\mu\text{m}$ 以下の試料(図7)と比較した。(A)から歩留と Fe_2O_3 の含有率はほとんど変化していないが、 TiO_2 の含有率は試料の凝集と共に小さくなっているのがわかる。また、(B)においては Fe_2O_3 の除去率はほとんど変化していないが、 TiO_2 の除去率は試料の凝集と共に大きくなる傾向にある。

これらの結果は $44\mu\text{m}$ 以下の試料と同じ傾向を示しているが、歩留は $3\mu\text{m}$ 以下の試料の方が $44\mu\text{m}$ 以下の試料より約20%程度大きくなっている。また、除去率が $3\mu\text{m}$ 以下の試料の方が約8%程度小さくなっているのは、非着磁物の歩留が大きくなったためと推察される。 $3\mu\text{m}$ 以下の試料の歩留が大きくなった原因としては、 $44\mu\text{m}$ 以下の試料に比べて粒径が小さいために、マトリックスに着磁され難く非着磁物に回収されることや、粒子が単体分離しているので着磁されるべき粒子が着磁し易くなり、非着磁物への混入が少なくなることなどが考えられる。以上より、 $3\mu\text{m}$ 以下の試料の方が $44\mu\text{m}$ 以下の試料に比べて、 Fe_2O_3 の含有率は約0.5%と大きくなるが、歩留は約20%も大きくなり、石英粒子の混入の少ないカオリナイト質であることから、 $3\mu\text{m}$ 以下の試料をHGMS処理の方が効果的であると考えられる。

5. 結 言

鹿児島県入来町に産する酸化帯カオリンについて性状を調べ、不純物として含まれる鉄およびチタン酸化物を効率的に除去するため、HGMS処理における試料の分散・凝集とマトリックスローディングおよび試料粒度の影響について検討した。その結果、次のことが明らかになった。

- 1) 酸化帯カオリンの主成分鉱物はカオリナイトと石英からなり、分級試験の結果、粒度 $3\mu\text{m}$ 以下はほとんどカオリナイトからなる。また、原石塊状部の組織観察によれば、酸化鉄はカオリナイトの粒子間に一様に介在しており、アナターゼは針状形態を有するものが多い。
- 2) 固体濃度20wt%で分散・凝集の沈降試験を行なった結果、分散剤濃度0.1wt%で最適分散状態、0.5wt%では弱い凝集状態、そして1wt%では凝集状態を示した。また、カオリナイトとアナターゼのゼータ電位を測定した結果、アナターゼはカオリナイトより全体的に絶対値が低い値を示した。
- 3) HGMS処理においては、マトリックスローディング l が大きくなるにつれ、非着磁物の歩留と TiO_2 の含有率は大きくなるが、 Fe_2O_3 の含有率はほとんど変化しなかった。 $44\mu\text{m}$ 以下の試料の場合、 $l=0.1$ においては、 Fe_2O_3 、 TiO_2 含有率がそれぞれ0.97%から0.44%、1.05%から0.48%程度まで低下した。
- 4) 分散剤濃度を変化させて磁選処理を行なった結果、非着磁物の歩留と Fe_2O_3 の含有率はほとんど変化しないが、試料が凝集するに従い TiO_2 の含有率は低下した。これは、 TiO_2 が選択凝集してマトリックスに着磁されたためと考えられる。
- 5) 処理産物試料としては、 $3\mu\text{m}$ 以下の試料は $44\mu\text{m}$ 以下の試料に比べて非着磁物の歩留が約20%程度増加し、 Fe_2O_3 、 TiO_2 低下率はほとんど同じであった。

終りに、本研究を行なうに当たり、試料を提供していただいた入来カオリン有限会社および原石の組織観察を担当していただいた鹿児島県工業技術センターの今川所長に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 恒松綱江・立山 博・石橋 修・木村邦夫・広末英晴・陣内和彦：日本鉱業会誌，103〔1191〕311～314，(1987)
- 2) 石橋 修・陣内和彦・恒松綱江・立山 博・広末英晴・木村邦夫・西村 聡・神野好孝・河口純一・寺崎 信：九州工業技術試験所報告，40，2605～2611，(1988)
- 3) 広末英晴・谷井正晴・井原 潤：粉体工学会誌，20〔1〕28～31，(1983)
- 4) 堀田祐郎・俣川恭輔・中田三郎：化学装置，6月号，2～7，(1982)
- 5) 東京大学出版会：基礎工学必携，302，(1964)
- 6) 俣川恭輔：粘土科学，23〔4〕168～171 (1983)
- 7) R.N. Maynard, N. Millman and J. Iannicelli: Clays and Clay Minerals, 17, 59～62, (1969)