天草陶石に含まれるセリサイトの粘土浮選 に及ぼす影響*

——天草陶石の脱長石浮選に関する研究(第3報)——

西 村 聡¹ 立 山 博²
広 末 英 晴³ 陣 内 和 彦⁴

[UDC 622.765:553.611]

The Effect of Sericite Property on Clay Flotation of Amakusa Pottery Stones

—— Study on removal of feldspar from Amakusa pottery stone by flotation (3rd Report) ——

by Satoshi NISHIMURA¹, Hiroshi TATEYAMA¹, Hideharu HIROSUE¹ and Kazuhiko JINNAI¹

1. Government Industrial Research Institute, Kyushu, Syuku-machi, Tosu 841

The effect of sericite property on clay flotation of Amakusa pottery stones with Coco amine hydrochloride (COAC) as a collector was examined for the samples collected from different quarries. The clay minerals of Amakusa pottery stones are mainly sericite and a little amount of kaolinite. Results obtained are summarized as follows.

- 1) When sericite in Amakusa pottery stones was treated with dodecylamine hydrochloride (DAC) which is the main component of the collector, dodecylamine-sericite complex was formed in the interlayers of sericite. The formation ratio of dodecylamine-sericite complex increased with the increase of the ratio of swelling layers (montmorillonite) in sericite.
- 2) The flotation recovery of clay minerals was low, since the amount of COAC adsorption on the external surface of clay minerals was little due to the large amount of COAC adsorption in the interlayers of sericite with the swelling layers.
- 3) With increasing the ratio of the swelling layers in sericite, the amount of DAC adsorption increased and the flotation recovery of clay minerals decreased.

KEY WORDS: Clay Flotation, Amakusa Pottery Stones, Sericite, Swelling Layers, Dodecylamine-Sericite Complex

1. 緒 言

著者らは、天草低耐火度陶石の有効利用を目的として、低耐火度の原因となる曹長石を除去するための高品位化技術の開発を行い、粘土浮選と長石浮選を組み合わせた二段階浮選によって低耐火度陶石から脱長石が可能であることを実証した¹⁾²⁾。更に、産出切羽の異なる低耐火度陶石について粘土浮選試験を行った結果、粘土鉱物回収率の捕収剤濃度に対する依存性が試料によって著しく異なることがわかった³⁾。しかし、粘土鉱物に代表される層状珪酸塩鉱物の浮選機構については研究例が非常に少なく、不明な部分も未だ多く取り残されていることから、粘土鉱物の浮選挙動の差異およびその原因についてはこれまで明らかにされていない。また、粘土鉱物の浮選挙動の差異およびその原因を明らかにすることは脱長石プロセスの改善ならびに層状珪酸塩鉱物の浮選機構の解明において極めて重要であると考えられる。このような観点から、本報では各試料において捕収剤の吸着量ならびにX線回折パ

ターンを測定し、天草陶石の主要粘土鉱物であるセリサイトの結晶化学的性質と粘土鉱物の浮選挙動との関係を検討したので報告する。

2. 実験試料

代表的な天草陶石鉱床脈と実験試料として採取した切羽の位置を図1に示す。鉱床は熊本県天草下島の西部および南部一帯に賦存し、海岸脈、村山脈、皿山脈、ビンの水脈および深海脈などの名称と呼ばれている。本研究では、海岸脈と村山脈から採取した低耐火度陶石を実験試料とした。以下、試料を採取した切羽名で記すことにする。

表1に実験に用いた各試料の鉱物組成と耐火度を示す。鉱物組成は、X線回折装置でステップスキャン法で回折強度を測定し、X線粉末プロファイル法⁴⁾を基に定量した。全ての試料は曹長石を10～25%程度含む。セリサイトとカオリナイトからなる粘土鉱物の割合は50%弱で、そのうちセリサイトが80～90%程度含まれる。

浮選試験および捕収剤の吸着量測定に用いた試料は、低耐火度陶石をスタンプミルによって74 μm 以下の粒度に粉碎し、粗い石英粒子を水ひ法によって除去して作成した。また、浜平増幸と山の小平は方解石を多く含有し、pHの調整が困難であった³⁾。この方解石を除去するため、方解石の含有量の2倍当量の塩酸を添加して24時間攪拌した後、pHが3.5以上になるまで水洗を繰り返した。方解石の有無は示差熱重量測定(TG)によって確認した。

* 1989年9月16日受付 1990年2月19日受理 昭和62年度日本鉱業会春季大会にて一部発表

1. 正会員 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

3. 工博 九州工業技術試験所研究企画官

4. 正会員 工博 九州工業技術試験所資源開発部長

キーワード: 粘土浮選, 天草陶石, セリサイト, 膨潤層, ドデシルアミン-セリサイト複合体

Fig. 1 Sampling points of Amakusa pottery stones.

天草陶石粉砕物の微粒域にセリサイトが多く含まれることから¹⁰⁾、上記の陶石粉砕物をpH 10 (KOH) で水ひして1 μm 以下のセリサイトに富む試料を採取し、X線分析用の試料とした。

3. 実験方法

3.1 浮選試験

浮選試験はセル容量500mlのファーレンワルド型浮選機を用い、pH 2.1~2.6、パルプ濃度10%で行った。捕収剤にヤン油アルキルアミン塩酸塩（以下COAC）、pH調節剤に硫酸を用いた。浮選試験は以下の手順で行った。所定のpHに調整して2分間攪拌した後、COACを所定量添加してさらに2分間攪拌した。次に、バイン油170g/tを所定量添加後1分間攪拌し、浮選セル内に空気を導入してフロスを10分間採取した。以上の操作を更に3回繰り返すことによって得た4回分のフロスを合わせて浮選の回収率を求めた。以下、COACの添加量は、4回分の総添加量で示す。

3.2 捕収剤の吸着量測定

COACの主成分であるドデシルアミン塩酸塩（以下DAC）を用い、各試料のDAC吸着量を以下の手順で測定した。pHとDACの濃度を所定の値に調整した水溶液50mlに試料1gを添加し、25℃において90分間振とうした。次に、遠心分離をして上澄み液のDAC濃度を定量し、初濃度との差より吸着量を求めた。DACの定量はピクリン酸-クロロホルム溶媒抽出法による比色分析⁵⁾によった。

なお、DAC吸着量の測定においてpH調節剤に硫酸を用いた場合、DAC濃度が 10^{-3}M 以上で白濁が生じたため、浮選試験以外はpH調節剤として塩酸を用いた。pH調節剤の粘土浮選試験結果に与える影響を検討したが、塩酸と硫酸では顕著な違いは認められなかった。

3.3 ドデシルアミン-セリサイト複合体の作成および同定

1 μm 以下の試料0.1gにpH 2.5および所定のDAC濃度に調整した水溶液100mlを加え、25℃で一定時間放置する。試料は

Table 1 Mineral composition and refractoriness of Amakusa pottery stones.

	Hachikubo	Kadonosako	Hamabira-masuyuki	Yamano-kohira	Furuyashiki
Quartz	31.4	31.6	27.4	30.7	39.5
Feldspar	21.7	16.9	23.6	23.6	11.2
Sericite	42.1	41.2	43.0	42.6	40.0
Kaolinite	4.7	10.3	3.0	2.2	9.3
Calcite	0.2	—	3.0	0.9	—
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
SK	13 ⁺	15 ⁺	14	14	18 ⁻

遠心分離後スライドガラスに薄く塗布し、乾燥後、X線粉末回折法によって同定した。X線回折装置は、フィリップス社製PRD-15（モノクロメータ付）を用いた。測定は、Cuターゲットを用い、電圧30kV、電流30mAで行った。

4. 実験結果および考察

4.1 粘土浮選試験

図2にCOAC添加量と粘土鉱物の回収率との関係を示す。COACの添加量が増加するに従って各試料の粘土鉱物回収率も一様に向上する傾向を示す。しかし、同一の添加量では各々の試料における粘土鉱物の回収率は著しく異なる。COAC添加量の増加にともなう回収率の増加割合に着目すると、最も高い増加割合を示す八久保、最も低い増加割合を示す門ノ迫、両者の中間的挙動を示す浜平増率、山の小平および古屋敷といった3グループに分類される。

各試料において粘土鉱物の浮選挙動が異なる原因として、鉱物組成、粒度分布および比表面積などの違いが考えられる。しかし、各試料の粒度分布および各粒度における鉱物組成は類似しており³⁾、また、八久保、門ノ迫および両者の中間的性質を示す浜平増率の比表面積をBET法で求めた結果、それぞれ13.3、14.3および14.4 m^2/g とほぼ同じ値を示した。従って、上述の各試料における浮選挙動の差異はこれまで述べた試料の単純な差異のみによっては説明できない。

4.2 各試料におけるDAC吸着量

粘土鉱物の回収率が各試料によって大きく異なる原因を考察するために、まずCOACの主成分であるDACの吸着量を各試料について測定した。その結果を図3に示す。低い平衡濃度域において各試料の吸着量に明瞭な違いが認められる。浮選試験において最も低い粘土鉱物の回収率を示した門ノ迫の吸着量が最も大きく、

Fig. 2 Recovery of clay minerals as a function of amount of added COAC.

Fig. 3 Adsorption isotherms of DAC on Amakusa pottery stones.

最も高い回収率を示した八久保の吸着量が最も小さい。更に、回収率が門ノ迫と八久保の間の値を示した浜平増幸、山の小平および古屋敷はほぼ同じ吸着量を示し、吸着量の値も門ノ迫と八久保の中間に位置する。

一般に、捕収剤吸着量が多いほど鉱物表面において捕収剤の吸着密度が高くなり、回収率は増加する⁶⁾。従って、本研究で用いた実験試料は4・1で述べたように鉱物組成や比表面積がほとんど同じなので捕収剤の吸着量が多い試料ほど粘土鉱物の回収率は高くなるはずである。しかし、浮選試験の結果は全く逆の傾向を示し、上述のように回収率の低い試料ほど大きい吸着量を示した。このことから、大きい吸着量を示す試料ほど粘土鉱物に吸着したCOACは浮選において有効に寄与していないと考えられる。

武田ら⁶⁾は、ドデシルアミン酢酸塩（以下、DAA）を用いる石英の微粒子浮選において、pH 10 付近では非解離アミン分子が生成し、それが粒子表面の凹凸部の凹部あるいは凝集粒子間接点に毛管凝縮し、DAAが浮選に寄与せずに無効に消費されることを指摘している。しかし、本研究ではpH 3以下の酸性条件で浮選試験を行っていることから、非解離アミン分子は存在せず、捕収剤の無効な消費がおきているとは考えられない。

中澤ら⁷⁾は、セリサイトの層間へのドデシルアンモニウムイオン (DA^+) の交換吸着が浮選に与える影響を、また、向井ら⁸⁾もディッカイトについて同様の効果を指摘している。もし、 DA^+ がセリサイトの層間に吸着可能であれば、大きいDAC吸着量をもつ門ノ迫が低い回収率を示したのは、COACがセリサイトの層間に消費されて浮選に寄与する外部表面での捕収剤吸着密度が低くなるためであろう。しかし、上述の解釈については未だ実験的証明がなされていない。また、試料によって粘土鉱物の回収率が異なる原因が説明できない。

4・3 セリサイトのX線回折パターン

富樫⁹⁾は、異なる切羽や脈から採取した天草陶石のセリサイトのX線回折パターンを検討し、ほとんどのセリサイトは膨潤層を含むセリサイト-モンモリロナイト不規則混合層鉱物であり、更に、鍛冶ら¹⁰⁾はセリサイトに含まれるモンモリロナイト(膨潤層)の量比が採取した切羽や鉱床脈によって異なることを報告している。一方、白水ら¹¹⁾は黒鉱鉱床から採取したセリサイトの(001)と(002)反射の半価幅の比の変化と陽イオン交換量(CEC)との関係を調べ、セリサイト-モンモリロナイト混合層鉱物に含まれる膨潤層の量比との関係を明らかにした。

Fig. 4 X-ray powder diffraction patterns of sericite in Hachikubo and Kadonosako.

浮選試験およびDAC吸着量の測定において両極端の挙動を示した八久保、門ノ迫について、含まれるセリサイトの(001)と(002)反射のピークプロファイルを図4に示す。門ノ迫の反射は八久保のそれに比べて幅が広く、両試料に含まれるセリサイトにおいて結晶化学的性質の相違が認められる。

各試料に含まれるセリサイトの(001)と(002)反射の半価幅をそれぞれ $W_{(001)}$ と $W_{(002)}$ とし、その試料による差異を検討するため、 $W_{(001)}/W_{(002)}$ の値を $W_{(001)}$ に対してプロットした。その結果を図5に示す。 $W_{(001)}$ の値が大きいということはセリサイトの結晶子が小さいことと相関がある。一方、 $W_{(001)}/W_{(002)}$ の値が大きいほどセリサイトのCECは大きくなる¹¹⁾。すなわち、含まれる膨潤層の量比が高くなることに相当する。従って、本研究で用いた試料の中で門ノ迫は、セリサイト中の膨潤層の量比が最も高く、八久保は最も低いことになる。浜平増幸、山の小平および古屋敷の膨潤層の量比は両者の間に位置する。浮選試験、DAC吸着量ならびに図5の結果から、粘土鉱物の回収率が低いほどDACの吸着量は大きく、セリサイト中の膨潤層の量比が高いという興味深い関係が得られた。

膨潤層の層間にCOACが吸着することによってCOACが消費されたと考えれば、膨潤層の量比が変化することによってほぼ同じ比表面積をもつ試料のDAC吸着量が異なることを説明できる。

Fig. 5 Half width ratios of (001) and (002) peaks of sericite as a function of half width of (001) peak.

Fig. 6 X-ray powder diffraction patterns of sericite untreated and treated with 10^{-2} M DAC at 25°C . S = sericite, DAC = dodecylamine hydrochloride, SC = dodecylamine-sericite complex.

4・4 ドデシルアミン-セリサイト複合体の同定

セリサイト層間にCOACが吸着するのであれば、それによってセリサイトの底面間隔が増加しなければならない。そこで、4・3において膨潤層の量比が最も高いと考えられる門ノ迫の $1\ \mu\text{m}$ 以下の試料を 10^{-2} MDAC, pH 2.5の水溶液に懸濁させ、セリサイトにおけるX線回折パターンの経時変化を検討した。その結果を図6に示す。処理時間が15分程度で未処理試料にはないブロードな回折ピークが $2\theta = 5^{\circ}$ 付近に認められ、時間と共に強度は増大し、シャープになる。この反射に相当する面間隔を7日間経過した試料において求めると、 $18.6\ \text{\AA}$ ($2\theta = 4.8^{\circ}$)という値が得られる。一方、Brindley¹²⁾は、アルキルアミン-モンモリロナイトおよびバーミキュライト複合体においてアルキル鎖の炭素数 n (偶数)と底面間隔 $d_{(001)}$ (Å)との関係を次式によって整理した。

$$d_{(001)} = 13.63 + 2.228 \times n \quad \dots\dots\dots (1)$$

この式に $n=12$ を代入して、ドデシルアミン-モンモリロナイト複合体の底面間隔 $d_{(001)}$ を求めると $40.4\ \text{\AA}$ となる。この値は、上述の面間隔 $18.6\ \text{\AA}$ のほぼ2倍に相当することから、上述の反射はセリサイト中に存在するドデシルアミン-セリサイト複合体の(002)反射に相当すると考えられる。また、 $12.3\ \text{\AA}$ ($2\theta = 7.2^{\circ}$)は(003)反射に相当する。このことから、DACが短時間にセリサイトの層間へ侵入、吸着することが明らかとなった。八久保と浜平増幸においても同様にpH 2.5, 10^{-2} MDACの水溶液に7日間放置し、セリサイトのX線回折パターンを検討した。その結果を図7に示す。門ノ迫と同様にドデシルアミン-セリサイト複合体の(002)反射が認められることから、八久保と浜平増幸においてもセリサイト層間に DA^+ が侵入、吸着して膨潤した層が存在することがわかった。

一方、膨潤していないセリサイトの(001)反射のピーク強度とドデシルアミン-セリサイト複合体の(002)反射のピーク強度を各試料について比較すると、各試料においてピーク強度比が異なる。そ

Fig. 7 X-ray powder diffraction patterns of sericite untreated and treated with 10^{-2} M DAC at 25°C after 7 days. S = sericite SC = dodecylamine-sericite complex.

Table 2 Intensity ratio of (002) peak of dodecylamine-sericite complex (I_{sc}) and (001) peak of sericite (I_s) in the X-ray powder diffraction patterns.

	I_{sc}/I_s
Hachikubo	0.46
Hamabira-masuyuki	0.54
Kadonosako	0.88

こで、底面反射の高さと半価幅からピーク強度を求め、膨潤していないセリサイトの(001)反射のピーク強度 I_s に対するドデシルアミン-セリサイト複合体の(002)反射のピーク強度 I_{sc} の比 I_{sc}/I_s を門ノ迫、浜平増幸および八久保において求めた。その結果を表2に示す。このピーク強度比は、膨潤していないセリサイトと DA^+ の層間侵入によって膨潤した層の量比に対応することから、膨潤していないセリサイトに対する膨潤した層の量比が門ノ迫、浜平増幸、八久保の順に大きいことを示した。この結果は4・3においてセリサイトのX線回折パターンから得られた膨潤層の量比の関係と対応している。従って、 DA^+ が層間に侵入することによって膨潤した層の量比が大きいほど浮選試験において粘土鉱物の回収率が低いことが分かった。

浮選試験を行った捕収剤濃度に対応する 10^{-4} M以下の希薄なDAC濃度ではドデシルアミン-セリサイト複合体の反射は認められなかった。これは、セリサイトの層間に吸着した DA^+ の密度が小さいためと考えられる。しかし、セリサイトの層間に DA^+ が侵入、吸着してドデシルアミン-セリサイト複合体が生成したという実験事実および各試料のDAC吸着量から判断すると、希薄なDAC濃度においても DA^+ がセリサイト層間に侵入、吸着すると考えられる。

以上の結果および考察から、同一のCOAC添加量での浮選試験では、膨潤層の量比が高い試料ほどセリサイトの層間にCOACが吸着して浮選によって無効消費されるCOACの量が大きくなるため、浮選に寄与する粘土鉱物表面の捕収剤吸着密度が低くなり、回収率が低下すると結論される。

5. 結 言

本報では、異なる産出切羽の天草陶石において捕収剤の主成分であるDACの吸着量ならびに陶石中の主要粘土鉱物であるセリサイトのX線回折パターンを測定してセリサイトの結晶化学的性質と粘土浮選の挙動との関係について検討し、天草陶石の粘土浮選の挙動の差異の原因を明らかにした。以下に得られた結果をまとめる。

1) 本研究に用いた試料に含まれるセリサイトは、層間に DA^+ を吸着してドデシルアミン-セリサイト複合体を生成し、セリサイト中の膨潤層(混合層化しているモンモリロナイト)の量比が高いほど生成される複合体の量比が高い。

2) 膨潤層の量比が高いセリサイトほど層間にCOACが吸着して無効消費されるCOACの量が大きく、浮選に寄与する粘土鉱物の外部表面における捕収剤吸着密度が低くなるため、粘土鉱物の回収率が低下する。

3) セリサイト中の膨潤層の量比が高いほどDAC吸着量が大きく、浮選において粘土鉱物の回収率が低くなる。

参 考 文 献

- 1) 西村 聡・陣内和彦・立山 博・木村邦夫・石橋 修・恒松綱江：日本鉱業会誌，102〔1181〕，407～413，(1986)
- 2) 西村 聡・広末英晴・石橋 修・陣内和彦：資源素材学会誌，105〔No.12〕，931～937，(1989)
- 3) 西村 聡・陣内和彦・広末英晴・立山 博・木村邦夫・石橋 修・恒松綱江：九州工業技術試験所報告，No. 39，2517～2524，(1987)
- 4) 立山 博・陣内和彦・木村邦夫・恒松綱江・石橋 修・諫山幸男：X線分析の進歩XV，237～249，(1984)
- 5) Iwasaki, I. & de Bruyn, P. L. : Surface Science, 3, 299, (1965)
- 6) Takeda, S. & Usui, S. : Colloids & Surfaces, 23, 15～28, (1987)
- 7) 中澤 廣・小笠原修悦・佐藤敏人：日本鉱業会誌，104〔1209〕，803～807，(1988)
- 8) 向井 信・松岡 功・下飯坂潤三：日本鉱業会誌，90〔1037〕，487～492，(1974)
- 9) 富樫幸雄：地質調査所月報，25，491～508，(1974)
- 10) 鍛冶茂樹・立山 博・陣内和彦・石橋 修・木村邦夫・恒松綱江・諫山幸男：粘土科学，第26巻，第1号，12～28，(1986)
- 11) Shirozu, H. & Higashi, S. : Clay Science, 4, 73～81，(1972)
- 12) Brindley, G. W. : Clay Minerals, 6, 91～96，(1965)

■書 評■ (3)

「日中英鉱山用語集」

金属鉱業事業団 備蓄業務課長 狩野 一 憲 編

B 6版・192頁・定価4,970円(消費税込み)

日本と中国の鉱業技術者の交流が、盛んになって10年あまり、ここに初めて「鉱業技術者自身」によって編集された『日中英鉱山用語集』が誕生した。

編者の狩野一憲さんは、1975年から金属鉱業事業団の初代中国駐在員として、安慶銅山の開発探鉱に従事した。この4年間にわたる貴重な経験とその後の交流体験が、まさに本書を生み出す原動力となったのである。

金属鉱業事業団福原元一理事長、日本鉱業協会笠原幸雄会長(平成元年12月当時)ならびに中国金属工業総公司陳鉄生地質局局長の各氏の推薦のことばに述べられているように、「技術用語の解釈およびその内容の相互理解」を促進することが、「技術交流や協力事業を促進するうえでの橋であり路である」との信念に基づいて、10年余りにわたる献身的努力が積み重ねられた成果である。

この本の嬉しい特徴は、なんといってもその使い易さにある。私達が、日本工業規格の鉱山用語を出発点として、英語用語と中国用語を発見できる。更にもっと良いことは、中国語の発音が、アクセント付きのアルファベットで併記されているので、中国用語を口にだして言えることである。

本書の総計1,000語以上に及ぶJIS鉱山用語は、6つの分野(1:探査, 2:採鉱・採炭, 3:運搬, 4:保安, 5:選鉱・選炭, 6:石油・天然ガス)から構成される。英語と中国語には、丁寧に複数の対応用語が与えられている。

最近、目まぐるしく出版されるパソコン書籍を、うまく選ぶ基準として、「索引の充実」が挙げられている。あとあとの使

い勝手を考えての当を得たヒントの一つであると思う。

この用語集を手にした専門技術者が、必要に迫られた現場で素早く使いこなせるように、編者の狩野さんは自分の体験に基づいて、完全な「索引」を準備している。日本語索引は50音順、英語索引はアルファベット順である。さて問題の中国語の索引は、中国語の発音順ではなく、漢字の画数順である。なるほど、これなら漢字を書いてもらえば、容易に日本用語と英語用語を知ることができるわけだ。

このように、本書の索引は各母国語の利用者にも使い易い実用的配列である。このような配慮によって、狩野用語集はまさに「国際的」利用に応える用語集となっている。

中国語の対応には、11冊に及ぶ中国出版の関連辞書が使われた。そして最終的に、中国有色金属工業総公司および冶金工業部の専門家が推敲の労を重ねて、正確を期したことを特記したい。まさに、この用語集は日本と中国の鉱山技術者の協力と合作によって生み出された、貴重な成果である。

本書はB 6版総192頁のつまみ食い感覚の用語集であるが、その内容は充実した索引にも見られるように、「現場で技術者同志、お互いに親しみがわき、意志の疎通を図ることが可能となる」ための大きな「橋渡し」となるものである。

改めて、狩野一憲さんの粘り強い努力に感激するとともに、この用語集の完成のために貢献された、日中の専門家の皆さん方に感謝を捧げたい。更に、本書の発行に尽力された水上昭和氏に敬意を表する次第である。

(鈴木真夫)

発行：ジャパン・メタル・レビュー社