

石灰石・ドロマイト中の不純物

井上 秀雄

まえがき

近年あらゆる製品の生産が増大するにつれ、その品質も良質のものが望まれている。石灰石あるいはドロマイトを原料とする製品においても同様で、年々品質の管理がきびしくなっている。製品に支障が起こればまず原料が指摘され、その物理化学的性質が検討されるわけである。

わが国の石灰石は世界的にみて誇りうる鉱石の1つであるが、それを個々に調べてみると、いろいろな不純物が、いろいろな産状で含まれている。それらの不純物は製品に各種の悪い影響をあたえることは、もちろん人命に影響を与えることさえある。たとえばカーバイト製造の場合、石灰石あるいはコークス中に、燐(P)が多量に含まれておれば、燐灰水素をつくり、それが空気に触れ爆発するという結果になる。そこで、燐はどのような原料中にあるか、その在り方はどうか、さらに原料供給地の鉱床との関係はどうであるか、などを究明して不純物を除去し、事故を未然に防ぐということも考えられる。

石灰石・ドロマイトで問題となる元素は目的により多少異なるが、主として SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , P_2O_5 , Fe_2O_3 , S 等である。以上の元素のうち SiO_2 , MgO , P_2O_5 , Fe_2O_3 は石灰石・ドロマイトの成因上つね

に相互に伴われてくる傾向があつて興味深い元素である。その他の微量元素としてストロンチウム (Sr) バリウム (Ba) が相当量含まれる例もあるが、製品に対する影響については不明である。

石灰石とドロマイトを、不純物の点から比べた場合 SiO_2 と Fe_2O_3 はドロマイトに多く含まれ、 P_2O_5 は石灰石に多く含まれる傾向がある。これらの中に含まれる不純物の元となる鉱物は、両者類似し、現在まで次の数種が見出されている。()内は製品へもたらす元素

石 英	(珪酸)
イ ラ イ ト	(珪酸・アルミナ・カリ・鉄・マグネシア)
モンモリロン石	(珪酸・マグネシア鉄)
カ オ リ ン	(アルミナ・珪酸)
緑 泥 石 族	(珪酸・アルミナ・マグネシア・鉄)
黒 雲 母	(珪酸・アルミナ・カリ・マグネシア)
滑 石	(珪酸・マグネシア)
燧 灰 石	(カルシウム・燧・弗素・塩素・その他)
黄 鉄 黄	(鉄・硫黄)
黄 銅 鉱	(銅・鉄・黄硫)
褐 鉄 鉱	(鉄)

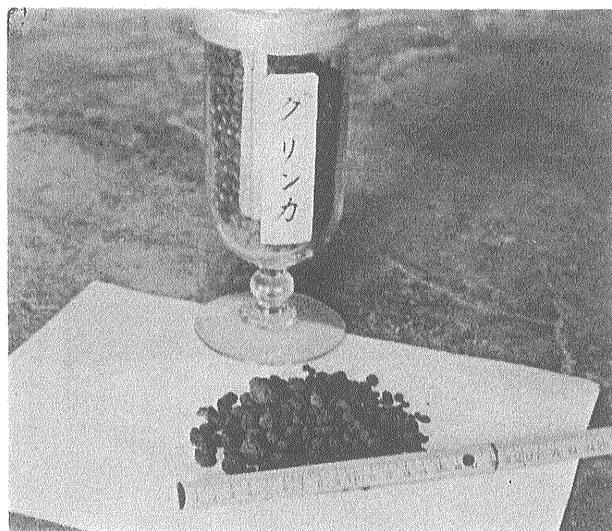
以上のうち、モンモリロン石とカオリンは鉱物が確認されているだけで、産状は未だ明かでない。

以下、これらの鉱物から由来した各元素が、製品におよぼす影響について、簡単に述べてみたい。

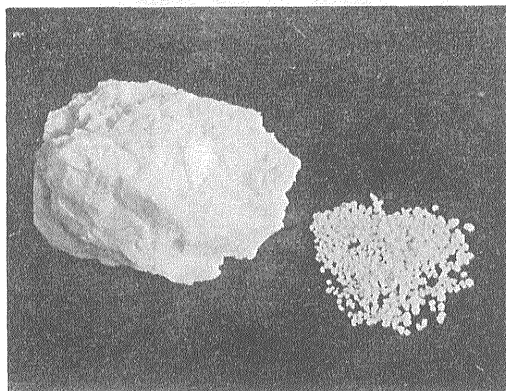
1. セメント

セメントは石灰石 (CaCO_3) と粘土 ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) を粉砕し、それを 1 : 0.25 の割合で混合し、それに鉄粉 (最近では鋼滓) を入れ、ロータリーキルンで約 1,400~1,500°C に焼成し、セメントクリンカーとし、さらに石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を混入し粉状としたものである。

$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$: セメントの主成分は CaO で副成分は SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ということになるが、主原料の石灰石に SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 その他の不純物が混入することは、副原料 (主として粘土) の調整が複雑になるために、主原料の石灰石中の不純物の含有は一定でなくてはならない。理論的には、常時一定量の不純物 (粘土) を含んだ石灰石であれば、粘土の混入が少なく



セメント・クリンカー 石灰石に粘土・鉄粉をまぜて粉砕し、ロータリーキルンで焼成したもの。ドロマイトクリンカーに比べて、円味をおび、これに石膏を加えて粉にしたものがセメントである。
(磐城セメントKK製品)



寒水石とその原鉱（左） 岡山県新見市三共粉産

ですむし 経費が節約できることになるが 実際にはそんな都合のよい石灰石はないので わが国の石灰石の品位の安定領域である CaO 54~55%のものが求められるわけである。

石灰石中の粘土の許容限度は 5%以下とされており わが国の石灰石はセメントに適するものが多い。セメント中の不純物というか あってはいけない元素はマグネシア (MgO) とアルカリ (Na_2O , K_2O) であり 前者はドロマイトに起因することが多く わが国の石灰石によく伴われてくる。後者は石灰石中に伴われることはわずかで 主として粘土原料からの供給による場合が多い。以下 MgO と Na_2O , K_2O のセメントにおよぼす影響について簡単に述べてみたい。

MgO : セメント中に多量の MgO が含まれると 水和が徐々に行なわれるために 異常膨脹が行なわれ 施行後のセメントに亀裂を生ずる結果となる。しかし MgO が全く含まれないと いわゆるセメント色 (灰緑色) がでなくなるといわれている。また MgO はアリット (セメントの主成分) の生成には有効な元素ともいわれているが それを否定する説もある。

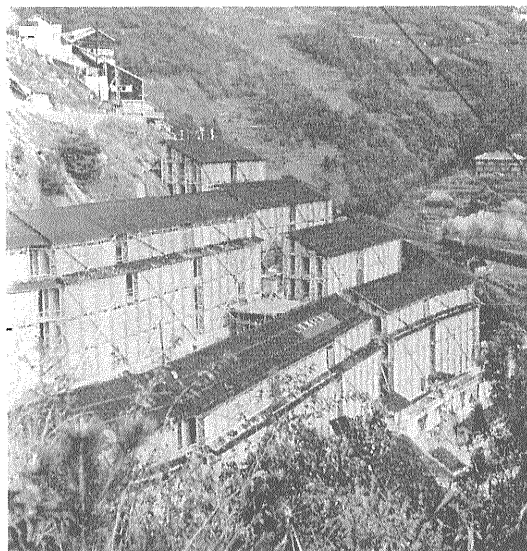
Na_2O , K_2O : ポルトランドセメント (一般に使用されているセメントのこと) でアルカリ分が問題になる場合は石灰石に由来することより むしろ粘土原料からくる場合が多い。これまでわが国のセメントで アルカリが問題になったことはないようである。かりに セメント中に多量の水溶性アルカリが混入された場合はどうなるか 一ただちに凝結が始まって 規定の材令 (28日目) になっても初期の凝結状態のままで それ以上凝結しない。したがって強度が出ないということになる。またアルカリ骨材反応といって コンクリートの骨材の一部 (主として無定形珪酸) を溶解するともいわれている。

前述のようにわが国の石灰石にはアルカリが含まれていることはまれで 粘土原料からはいってくる可能性が考えられる。粘土原料のうちアルカリを含有する鉱物として考えられるものは 粘板岩・頁岩中のイライト・モンモリロン石 それと砂石に長石などが含まれるとアルカリの含有が高くなる。このように粘土原料は大切なもので セメントの良否は粘土の良否によって決まるといっても差しつかえない。主原料となる石灰石の品質確保はもちろん大事であるが それと同等に粘土原料の品質の確保はきわめて大切なことである。

2. ガラス

ガラスの主原料は珪砂あるいは珪石で 副原料はドロマイト 石灰石 長石 ソーダ灰であるため セメント中の粘土と同じ関係で 石灰石・ドロマイト中の不純物 (主として SiO_2 , Al_2O_3) の扱い方が鉄鋼用などの場合と異なってくる。以下副原料である石灰原料の石灰石とマグネシア原料のドロマイト中の不純物の影響について述べてみよう。

石灰原料 (CaO) : ガラス中の石灰原料には わが国に豊富に産する秩父古生層の石灰石が使用されている。石灰石に普通含まれてくる不純物は MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , P_2O_5 , S 等であるが ガラス原料としての適否は とくに Fe_2O_3 と S によるといっても過言ではない。それ以外のものは前記のように ガラスの組成をなすものであるので 元素の種類のみでは簡単に云々できない。上記元素を一定量含んだ石灰石であればよいわけであるが セメントの場合と同じく そのような石灰石を求めることは困難であるため おのづから石灰石に品質の規定がもうけられるわけである。 CaO の含有 54% 以上であれば使用できる。



軽微性炭酸カルシウムの乾燥場 (白石工業 K K 土佐工場) (右側を走るのは土讃線の列車)

Fe_2O_3 : 石灰石中の Fe_2O_3 は黄鉄鉱と褐鉄鉱に起因するものがおもで いずれもガラスに着色を与えると共に 他の物理的性質を変化させるので その規定が第1表に示すように厳重にもうけられている。

第1表 ガラスの酸化鉄許容限界

ガラスの種類	Fe_2O_3 許容限界 (%)
光学ガラス	0.02
クリスタルガラス	0.04
板ガラス	0.10
鏡ガラス	0.05
理化学用ガラス	0.1
無色ビンガラス	0.1
青色及褐色ビンガラス	2.5

(石灰石72号から)

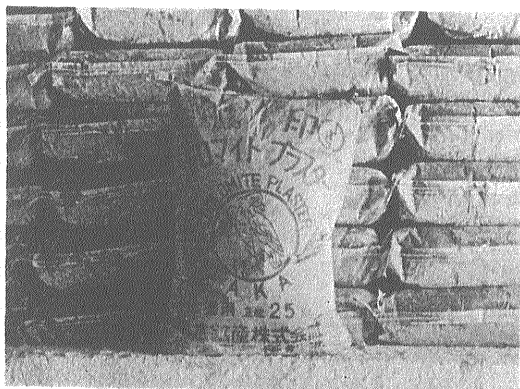
S : Sは石灰石中の硫化鉱物(主として黄鉄鉱)に起因しているようである。石灰石に黄鉄鉱が含まれると前述のように Fe_2O_3 を供給すると共にSを生成し 亜硫酸ガス (SO_2) の発生となり ガラスの表面張力に著るしい悪影響を与えることになる。

日本の石灰石には黄鉄鉱が含まれることは比較的少なく 亀裂面などに付着している赤褐色の褐鉄鉱が多い。栃木県葛生地区の下部石灰岩中の層理に平行に赤褐色の褐鉄鉱が著しく発達しているところがある。その他の地区の石灰岩には 鉄鉱物は一般に少なく わが国の石灰石はたいがいガラス用に供せられるといっても差しかえない。その場合石灰石は微晶質であっても 粗晶質であってもよいが 微粉末になるものはいけな。それは熔融炉に熱風を送るため 微粉末であれば吹上げられて通風路をふさいでしまうことになるからである。

マグネシア原料 (MgO) : これには秩父古生層の石



栃木県鍋山地区に並んだドロマイトプラスター工場
(白煙のあがっているのが工場)
右手の山は三峯山で ほとんど全山ドロマイトからできている
(左前方は日鉄羽鶴鉱山)



ドロマイトプラスターは袋詰にして出荷される
(片柳石灰工業KK製品)

灰岩に伴われてくるドロマイトが使用されている。

ドロマイト中の不純物元素としては CaO 以外は石灰石の場合と同じで Fe_2O_3 以外はガラスの組成をなすものであるから 工場へ供給されるドロマイトが常時一定量の SiO_2 , Al_2O_3 を含んでおれば問題はないはずである。しかし そのようなドロマイトはあり得ないので MgO 16%以上で とくに SiO_2 は 0.5% 以下のものが望まれている。わが国のドロマイトは MgO が低下すれば SiO_2 が増加する傾向にあるので MgO の含有はとくにうるさいようである。 Fe_2O_3 , Sについては石灰石の場合と同じで 厳しく規定されている。

わが国のドロマイド中の鉄分には石灰石のように硫化鉄すなわち黄鉄鉱として含まれてくることが多い。その他 Na_2O , K_2O , P_2O_5 などは一般に低含有であるために別に規定はもうけられていない。参考のためにガラスの組成を第2表に示す。

第2表 ガラスの成分

種類 成分	板 ガ ラ ス		容器ガラス	電 球
	引上げ法	ロール法		
SiO_2	71~73	70.5~73	70~74	71.49
Al_2O_3	0.5~1.5	0.5~1.5	} 1.5~2.0	2.23
Fe_2O_3	—	—		0.25
CaO	8~10	13~14		} 8~12
MgO	1.5~3.5	0~1	4.39	
Na_2O	14~16	12~14	} 13~16	13.96
K_2O	—	—		1.42

(石灰石72号から)

3. カーバイト

カーバイト (CaC_2) は石灰と炭素を電気炉に投入してそれを 2,000°C 前後に加熱して 化合させたものである。石灰原料には生石灰を使用し 炭素原料には コ

ークス・無煙炭が使用される。石灰原料および炭素原料中に SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , S 等の不純物があればその製造工程あるいは製品に対して色々な害を及ぼすことになる。

SiO_2 : SiO_2 があれば炭素 (C) と化合してカーボラード (SiC) を生成しそれが蓄積されてしだいに炉床を高めついに炉が操業可能になる。また SiO_2 は還元されて Si となるため 炉熱を浪費することになる。

SiO_2 は害を与える反面 石灰の溶融を促進する溶剤的な作用をするとともに Si の一部は Fe と化合してフェロシリコンを作り カーバイトと一緒に流れ出たり炉底にたまったりあるいは めじに沿って流れ出るのでそれを逆用して Si の除去に使う特別の方法もある。このように Si は利と害を与えるので 石灰石中の SiO_2 の含有は Al_2O_3 や MgO が少ない場合は 5% まで使用できるといわれているが 理想としては 1~1.5% が望ましいとされている。

MgO : 石灰石の中にドロマイトなどの炭酸マグネシアが含まれるとそれを電気炉で加熱した場合 MgO は Mg に還元されそれが空気に触れてまた MgO になる。そのように酸化・還元が繰り返されるために電力と炭素を浪費することになる。また MgO はカーバイトの流動性をさまたげそれがために SiO_2 の流動性をもさまたげることになる。そして SiO_2 と新たな物質を生成しカーバイトでアセチレンを発生し色々害を及ぼすことになる。石灰石中の MgO の許容量は 0.5% 以下であれば問題ないとされている。

Al_2O_3 : Al_2O_3 が含まれるとカーバイトの粘性を高めるためにその取出し作業を困難にする。一部還元されて炭素と化合して炭化アルミニウムとなったり金属アルミとなったりする。炭化アルミは水にふれるとメタンガスを発生する。 Al_2O_3 はコークス中の窒素 (N) と化合して窒化アルミとなりこれが水に触れるとアンモニアになるためアセチレンガス中のアンモニアの成分をなすといわれている。

Fe_2O_3 : 還元されて Fe となりフェロシリコンとしてカーバイトと共に流出し一部酸化鉄としてとけこむがあまり害はない。

S : カーバイト中では硫化カルシウム等として存在しアセチレン発生時に硫化水素を生じアセチレンを有機合成に導く時に著しい害をあたえる。またアセチレン溶接に使う場合溶接部に S が入って弱くなる。

P : まえがきのところで述べたように P は Ca と化合して燐化石灰 (P_2Ca_3) となりこれがカーバイト中に融けこんでいてアセチレンができる際燐化水素 (PH_3) となりそれが空気に触れて着火爆発の原因となる。

石灰石中の P_2O_5 の許容限度は炭素材からくるものを合せて 0.05% 以下とされている。わが国の石灰岩中の P_2O_5 の含有は例外的 (大分県津久見地区) には 30% 以上のものもあるが一般にはとくに外帯では 0.01% 以上含まれていると考えてもよい。

As : P と同様の害をおよぼすがわが国の石灰岩には少ない。

4. 炭酸カルシウム

炭カルともいわれこれには軽微性炭酸カルシウムと (沈降性炭酸カルシウムともいう) 重炭酸カルシウムの2つがある。

軽微性炭酸カルシウム : 軽微性炭酸カルシウムは石灰石を焼成し生石灰を得それを水と乳液状にしてそれに焼成の時発生した炭酸ガス (CO_2) を注入しふたび炭酸カルシウムを沈殿せしめたものである。

さらに微粉でしかも粒子に特別の活性剤を添加したものは白艶華と称して市販されており主としてゴム充填材その他に供せられている。さらに純度が高く第3

第3表 食品用炭酸カルシウムの品質

酸 不 溶 物	5g 当り 10mg 以下 (0.2% 以下)
Mg または アルカリ金属	1% 以下
ひ	4 ppm 以下
バリウム・ストロンチウム	認めず
重 金 属	30ppm 以下
純 度	98.0% 以上

(石膏石灰製法から)



ドロマイトクリンカー 粗砕したドロマイトに鉄粉をまぶしてロータリーキルンで焼成したもの (磐城セメントKK製品)

表に示す規定のものは コロカルソと称せられ 食品のカルシウム強化剤として一般に使われている。

それらの原料である石灰石に SiO_2 , S が含まれるとこれをゴム用に供した場合 ゴムの加硫に変化をおこす結果となる。また Mn, Cu が混っておればゴムの老化現象をおこすことになる。また製品は白色度に重きをおくために それに着色を与えるような Fe_2O_3 その他の金属元素が含まれることはこのましくない。

重炭酸カルシウム：重炭酸カルシウムとは 石灰石が花崗岩などによって熱変成を受け やや透明度を有する純白のものを微粉碎したものである。用途は主として塗料・ゴム充填剤その他養鶏飼料に供される。

結晶のあらい いわゆる粗晶質石灰石を粗砕したものは寒水石と称し 主として人造大理石の骨材その他装飾としてウインドウなどの敷石として使われている。

寒水石を造る場合 副産物として出る微粉末は前記の重炭酸カルシウムに供せられる。

わが国には精晶質石灰岩は各所に見られるが 結晶の大きさ 白色度とくに有色鉱物の有無 鉱量の点などで稼行できる鉱体は多くない。岡山県新見市には良質の寒水石用石灰岩を産する。

5. ドロマイトプラスター

ドロマイトプラスターとは塗壁材の一種で ドロマイトを窯で $800\sim 900^\circ\text{C}$ に焼成し 灼熱減量10%程度として それに水を注入して水和し ボールミルにて粉碎のち風選を行ない微粉末としたものである。それには上塗用と下塗用とがあり その品質の1例を第4表に示す。

上塗用は石炭灰などを含まない 塊状のものを選び 製造したもので 下塗用と比べて白色度が強い。下塗用は石炭灰などの混ったもので 上塗用に比べていくぶ

第4表 上塗用と下塗用の品質の比較

	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	CO_2
上塗用	4.72	0.94	45.08	22.64	2.78
下塗用	8.96	1.81	40.91	20.58	2.72

(片柳石灰磨印プラスター)

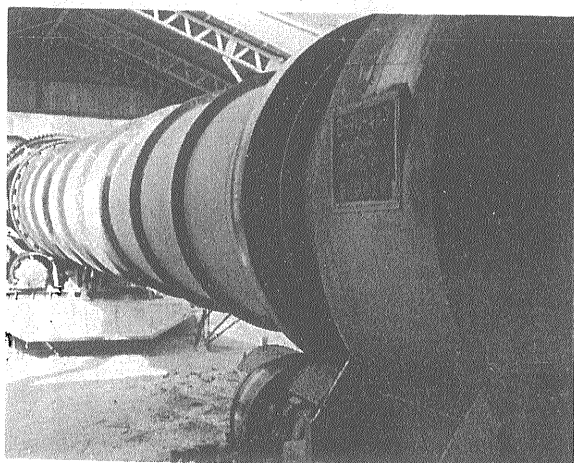
ん灰色をおびている。プラスター用ドロマイトで問題となる不純物には Fe_2O_3 , MnO, MgO などがある。製品に着色を与えるような Fe_2O_3 , MnO などはなるべく少ない方がよい。原石中の MgO は16%以上でなくてはならない。最も大切なことは施行後消化現象を起さぬよう 十分熟成したものでなければならない。

わが国でドロマイトプラスターの生産は栃木県葛生地区に限られ 現在10数カ所で生産されている。関東以西ではその生産はほとんどない。

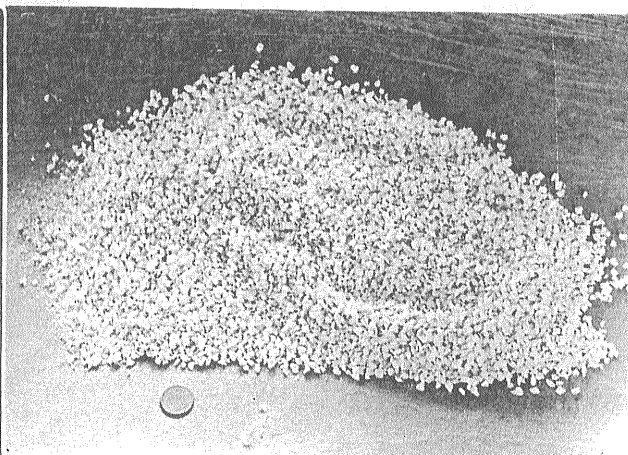
6. 肥料

石灰肥料と苦土肥料があり 前者は石灰石を粉碎して作る炭カルと称するものと 石灰石を焼成して作る生石灰・消石灰とがある。いずれも酸性土壌の改良 植物への Ca 分の供給源などに使用される。炭カルの製造は前述のゴム充填剤に供する重炭酸カルシウム製造の際にも生産され 生石灰などは塗壁用石灰の製造と同じである。最近では肥料用石灰のみの製造は採算上困難があるので次第に減少している。

苦土肥料は植物の葉緑素の構成と 果実に必要なマグネシウムの供給に有効で それにはドロマイトが使用されるが これには 粉碎したものと焼成したものとがある。近年は前者の需要が増し とくに関西(四国地方)において盛んに生産されている。栃木県葛生地区には大量のドロマイトがあるにもかかわらずあまり盛んでない。後者の製造はドロマイトプラスターの製造と同一である。石灰石 ドロマイト中の不純物はあまり問題



金属マグネシウム用ドロマイトの焼成炉
(ロータリ・キルン) (吉沢石灰工業KK)



焼成された金属マグネシウム用ドロマイト (吉沢石灰工業KK製品)

にならないが 焼成する場合粘土質（粘板岩など）のものが含まれることは 焼成を困難にするとともに 製品に着色を与えることにもなる。ドロマイトを粉砕して 苦土肥料を作る場合 SiO_2 は 珪酸の供給として有効であるといわれているが 真偽のほどは不明である。

7. ソーダ

ソーダの製造はアンモニアソーダ法と電解ソーダ法とがあり 原料はどれも工業塩と石灰石である。前の方法は Ca 分と 焼成時に発生する CO_2 を必要とするため大量の石灰石が必要であるが 後の方法は近年発達しつつあるもので アンモニアを大量に使い その時できる CO_2 を使うために 石灰石は少量ですみ それには主として消石灰または生石灰が使われるようである。したがって電解ソーダ法の進出により石灰石の使用は漸次少なくなっている傾向にあり 鉱業的にみればいささかさびしい気もするが 石灰石もかぎりある資源と考えれば結構なことである。

以上の2つの方法に使用する石灰石はいわゆる微晶質であり SiO_2 、 Al_2O_3 の少ないものが望ましい。石灰石の表面に粘土が付着しておれば 焼成に際して障害となり また SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等を増すこととなる。 Al_2O_3 も生石灰の乳化をさまたげ また最終段階まで除去されないため 製品の品質を低下することになる。 Fe_2O_3 は製品に着色を与える。石灰石に要求される品質は CaO 54%以上 SiO_2 0.10%とされており わが国の石灰岩は精晶質でないかぎり たいいてい使用可能と考えられる。

8. 製鉄

溶融剤（石灰石）：鉄鋼製造には大量の石灰石が溶剤として使用される。それは製鉄・製鋼作業の2つに分けられる。製鉄作業は溶鉄炉で鉄鉱石あるいは焼結鉱から鉄を作る作業で 石灰石は塊状で生のものが使用される。溶剤として石灰石のなす役割は鉄鉱原料あるいはコークス中の SiO_2 、 Al_2O_3 などの不純物と化合して理想的な鉱滓をつくり 溶融した鉄と分離するのが目的である 理想的な溶剤とは

- (1) 溶融点が低いこと
- (2) 流動性が大きいこと
- (3) 鉄との比重の差が大きいこと

などである。その他 鉱滓は P_2O_5 、S、Cu などの有害な元素をも除去する。

製鋼作業は平炉・転炉・電気炉で行なわれ 溶剤としては溶鉄炉の場合と異なり 生石灰が使用され溶鉄炉で除去し得なかった 主として P_2O_5 、S などの不純物を除去させる。したがって 石灰石中に SiO_2 、 Al_2O_3 等の

不純物がはいってくることは目的成分の鉱滓ができなくなり また MgO を含んだ石灰石を使えば 鉱滓の粘性に関係があるといわれており MgO 含有は低いものが望まれている。 P_2O_5 、S 等が石灰石中に含まれると鋼中に溶けこむためとくに嫌われる。

鉄鋼用として石灰石に要求される品質は 標準として CaO 54%で SiO_2 2%以下 P_2O_5 0.05% 以下が望まれている。

耐火材（ドロマイト）：耐火材として使用されるもので 平炉・転炉・電気炉等の炉床にスタンプ材として使用される。そしてドロマイトは 主としてドロマイトクリンカーにして使用され 一部生のドロマイトが使用される。

ドロマイトクリンカーとは ドロマイトの消化を防ぐため 10~20mmに粗砕したドロマイトに酸化鉄粉約3%を水で付着させ それをロータリキルンで1,550~1,650°Cで焼成し 鉄の皮膜を作ったものである。冬期であれば2カ月以上消化しない。外観は真黒でスタンプ材のほかドロマイトレンガの主原料ともなる。

したがって ドロマイト中の MgO 以外の元素は耐火性を低下し 耐消化性を助長することになるため MgO 16%以上 SiO_2 2%以下が要求され その他の元素についてはあまりきびしくいわれていない。しかし P_2O_5 ・S等が含まれていけないことはあたりまえのことである。またドロマイトは焼成を容易にするため 砕いて一定の粒度に揃うものでなくてはならない。容易に微粉になるものと 精晶質ドロマイトは歓迎されない。

9. 金属マグネシウム

マグネシウム (Mg) の製錬には電解法と直接還元法の2種があり わが国ではドロマイトを珪素鉄で還元するピジョン法が ただ1カ所で行なわれている。これには栃木県葛生産のドロマイトが使われ 5mm前後に砕いたものをロータリキルンで 1,200~1,300°Cに焼成し MgO 32%以上 I_g loss. 1~1.5%としたものが使用されている。この方法でドロマイト中の不純物で問題となるものは主として SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO であるが その他金属マグネシウム中に溶融して純度を低下せしめる他の金属元素が入ってはいけないことは周知のことである。 SiO_2 、 CaO は還元の際 MgO と化合物を作り 収率を低下し Al_2O_3 も還元され Al となり マグネシウム中に溶存する。 I_g loss. (H_2O 、 CO_2) が規定以上であればマグネシウムの酸化を促進することになり 前述のように 1~1.5%におさえられている。以上 石灰石・ドロマイトを原料とする数種の製品への不純物のおよぼす影響について簡単に述べてみた。その他にも石灰石・ドロマイトを直接使用する製品は色々あり いずれそれらは機会を得て述べてみたいと考えている。

(ガラスについては種村光郎氏 カーバイトについては青野武雄氏 炭カルについては長谷川博氏の解説を参考とした)

(筆者は鉱床部 非金属課)