スラリーによる鉄鋼材料の摩耗と浮選への影響*

岩 崎 巖**

Wear of Grinding Media Materials by Slurries and its Effect on Flotation

Iwao IWASAKI

緒 言

鉱石処理では大きな塊状鉱石から始まり、有用鉱物を脈石から単体分離する粒度まで破き、鉱物特性の差を利用して分離する。近年の傾向として益々微細な低品位鉱が使われるようになってきているので、より細かい粒度まで微粉碎するには電力消費量が加急的に増加すると同時に、粉碎に使うボールの摩耗量も電力費に比例して増加する^{1,2)}。

一般に粉碎費は鉱石処理費の半分を越す場合が多く、電力費と粉碎に使うボールの摩耗費がほぼ半々となっている。米国の例では鉱石、石炭、セメントの粉碎に年間330億 kWh の電力が使われ、粉碎用ボールの消費量も年間100万トンに達するといわれる³⁾。それ故粉碎用を使うボールの摩耗量を減らすことは、電力消費量を減らすことと相俟って重要なこととなる。そこで摩耗のメカニズムについて関心が持たれるが、摩耗の問題はスラリーを扱う我々の分野ではサンドポンプやパイプ輸送などについても重要な課題となっている。

粉碎用ボールの摩耗は主としてコロージョンとアブレーションから成っているが、その比率についてはよく解っていなかった。インパクト、すなわちボールが衝突で割れることは直径の大きな実操業用ボールミルでは重要な問題となるが、実験室用の小さなボールミルではみられない。そこでこの解説では

- (1) コロージョンとアブレーションの比率
- (2) ボールと鉱粒の間に起るガルバニックな相互作用がボールの摩耗を促進するばかりでなく、硫化鉱物の浮遊性に悪影響を与えるメカニズム
- (3) 安価でしかも浮選へ悪影響を与えないようなコロージョンとアブレーションに強いボール用材料開発へ

* 平成4年6月17日本会第88回例会において発表

** 三菱マテリアル(株)中央研究所

平成4年3月21日受理

の指針

の三点について述べることにした。

摩耗の測定方法

コロージョンとアブレーションによる摩耗量の比率を調べるには、先づ abrasive wear のみを測定することができれば corrosive wear は全摩耗量との差で求めることが出来るが、それには次の四方法が考えられる^{4,5)}。

(1) 乾式粉碎ではコロージョンは起らない。しかし乾式と湿式では粉碎のメカニズムが根本的に違うので、乾式粉碎における摩耗量を湿式粉碎における abrasive wear として使うことはできない。湿式の場合にはボールの表面が常にスラリーでおおわれて粉碎が進行するのに対して、乾式の場合には鉱粒がボールに付着しないので、主としてボールミル壁とボールの間で粉碎が行なわれ、そのため粉碎効率が悪い。又タコナイト鉱のように水酸基を含む鉱物例えば角閃石があると粉碎にもなって放出される水分で鉱粒がボールのまわりに押し固まって付着し粉碎が止ってしまう。

(2) 水の代りに電導性の低い有機溶媒を使えばコロージョンは起らない。しかし同じ条件で水を使った場合に比べて粉碎のメカニズムが違うようである。これはスラリーのレオロジーが粉碎や摩耗に関与しているためと思われる。

(3) 腐食抑制剤を使うか、pH を上げればコロージョンを抑えることができる。しかしスラリーが分散しているか凝集しているかによってボールの摩耗が大巾に変わる⁶⁾。これはスラリーのレオロジーが大きく関与しているためである。

(4) 窒素雰囲気を用いればコロージョンを抑えることができる。鉄は活性な金属であるから窒素雰囲気下でもコロージョンは起るが、その影響は少なく、又レオロジーの影響も少ないので一番よい方法と考えられる。

それ故、我々は(4)の方法を採用してきた。

粉碎時のボールの摩耗についてコロージョンとアブレーションの影響を調べるのにいくつかの理想化した方法が使われてきたが、実際に結びつける上で問題があり、結局 Marked Ball Wear Test が一番よいと考えられている⁷⁾。この方法はしるしをつけたボールをボールミル中に入れ一定時間粉碎したあとボールの重量減を秤量して摩耗量を測定する方法で、実操業に近い条件でデータが得られるという特徴がある⁹⁾。我々の研究室では8インチ径の磁製ミルに1インチ径のボールを126個装入し、そのうち14個にしるしをつけて使用していた⁹⁾。

この Marked Ball Wear Test を使って湿式と乾式で粉碎した場合のボールの摩耗量を粉碎時間の関数としてプロットすると、そのスロープ、すなわち摩耗速度は二時間以上にわたり一定となるが、粉碎試料の粒度分布を調べると乾式粉碎した試料は湿式粉碎した試料より大部粗くなっていた^{4,5,10)}。そこで粉碎試料の表面積を測定し、ボールの摩耗量を粉碎によって増加した表面積の関係としてプロットしなおすと Fig. 1 のようになる。図中湿式の場合乾式と同じ粉碎時間でも表面積の増加が著しく大きいことがわかる。これは前述のように湿式と乾式の粉碎のメカニズムが根本的に違っており、乾式粉碎における摩耗で湿式粉碎における abrasive wear と假定できないことを示唆している。またこの図に有機溶媒を使った場合の結果も併せてプロットしてあるが、摩耗速度が明らかに大きくなっているにもかかわらず、粉碎試料が水を使った場合に比べて余り細かくなっていないことがわかる。これは有機溶媒を使った場合、コロージョンはないにもかかわらず全摩耗量が増えているのはスラリーのレオロジーの変化で abrasive wear が増加しているらしいことは既述の通りである。

Fig. 1 Mild steel ball wear as a function of Blaine surface area change of ground magnetic taconite. (4) (5) (10)

(20)

Corrosive Wear のモデル

ここで corrosive wear はどのようにして起るのかについて考えてみよう^{5,10)}。Fig. 2 に示すように一つのタイプは differential abrasion cell と呼ばれるもので摩耗したばかりの表面はアノードとなり、摩耗していない表面はカソードとなる。そのためコロージョン反応は摩耗したばかりの表面で鉄が酸化溶解し、摩耗していない表面では酸素が還元する。もう一つのタイプは鉱物とボールの間のガルバニックな相互作用によるものである。硫化鉱物は電極電位が高いのでカソードとなり、炭素鋼はアノードとなる。そしてこのガルバニックな相互作用による腐食が differential abrasion cell より大きな役割を演ずることになる。

(a) Differential abrasion cell (b) Ball-mineral galvanic cell

Fig. 2 Corrosion model for grinding balls. (5) (10)

Fig. 3 Wear of mild steel (MS), high carbon steel (HCLA) and austenitic stainless steel (ASS) balls as a function of pyrrhotite addition under different aeration conditions. (11)

Fig. 3 はタコナイト鉱 (磁鉄鉱 1/3, 珪酸質脈石 2/3) の粉碎に磁硫鉄鉱 (pyrrhotite) を加えた場合の影響とボールミル内の雰囲気の影響について調べたもので、その結果は次のように要約できる¹¹⁾。

(1) 磁硫鉄鉱が存在しない場合、ボールミル内の雰囲気の影響は比較的少ない。

(2) 軟鋼 (MS) と高炭素鋼 (HCLA) の場合、酸素雰囲気下摩耗が磁硫鉄鉱添加量と共に急速に上昇する。

(3) 窒素雰囲気下ではボールの摩耗は磁硫鉄鉱の添加量には無関係である。

(4) 酸素雰囲気の影響をみるとボールの摩耗量は酸素の分圧に比例している。

(5) オーステナイト系ステンレス鋼 (ASS) では磁硫鉄鉱を加えると加えないとにかかわらず、又酸素、窒素雰囲気にかかわらず影響がない。

それ故炭素鋼の場合、磁硫鉄鉱は酸素雰囲気下でボールの摩耗に大きな影響を与えることがわかる。これは窒素雰囲気下の摩耗は事実上アブレーションによるものであり、大気又は酸素雰囲気下での摩耗と窒素雰囲気下での摩耗の差がコロージョンによることを示唆している。

このような仮定は粉碎後のボール表面の走査型電子顕微鏡観察で理解できる⁵⁾。窒素雰囲気下で粉碎した場合、ボールの表面には多数の凹凸がみられ、山の部分がシャープであることからコロージョンは少ないと想像されるが、酸素雰囲気下で粉碎すると山の部分が丸みを帯び始め、磁硫鉄鉱を加えると明らかにコロージョンの影響が顕著に現われることが観察されている。

摩耗下での分極曲線測定

大気又は酸素雰囲気下の摩耗量と窒素雰囲気下の摩耗量の差を corrosive wear とみなし得るかどうかは、このコロージョンによる減量をフラデーの法則を使って腐食電流に換算し、電気化学的な測定で求めた腐食電流と比較して検討できよう。電気化学的手法による腐食電流の測定には、スラリーでアブレーションが起っている状況下で求めた分極曲線より算出した^{7,12)}。

Fig. 4 に石英スラリー中で測定した磁硫鉄鉱と高炭素鋼電極の分極曲線の一例を示す。腐食理論によれば磁硫鉄鉱のカソード分極曲線と高炭素鋼のアノード分極曲線と交差する点が腐食電位と腐食電流になる。しかし粉碎した磁硫鉄鉱と高炭素鋼ボール間の全腐食電流の算出には夫々の表面積に換算しなければならない。この例では粉碎した磁硫鉄鉱の表面積を測定し、カソード/アノード面積比を26として磁硫鉄鉱曲線を書いてある¹²⁾。

このようにして求めた腐食電流はボールの表面積 1 cm^2 当り 0.8 mA となる。そこで全腐食電流は126個のボールに対して2200 mA と計算される。この値は Mark-

Fig. 4 Estimation of corrosion current by adjusting to the surface area ratio of ground pyrrhotite (Po) and high carbon low alloy steel (HCLA) balls. (7) (12)

ed Ball Wear Test の結果にフラデーの法則を使って推定した 2100 mA とよく一致していることから、ガルバニックな相互作用が大きな役割を果していることがわかる^{5,12)}。

ガルバニックな相互作用の浮遊性への影響

これまで磁硫鉄鉱と接触した軟鋼の表面でどのような反応が起るかを考えてきたが、今度は軟鋼やステンレス鋼と接触した磁硫鉄鉱の表面がどのように変化するかを検討してみよう。

Fig. 5 は磁硫鉄鉱表面への影響を浮選結果で示している。ガラスビーカー内で水中に放置した磁硫鉄鉱の浮遊性は時間と共に大して変わらない。ステンレスビーカーに入れておいた場合にもその影響は比較的少ない。しかし低炭素鋼ルツボと接触した磁硫鉄鉱の浮遊性は顕著に低下している。それ故低炭素鋼と接触してガルバニックな反応が起ると、殊に酸素の存在下では浮遊性が強く影

Fig. 5 Flotation of pyrrhotite as a function of contact time with glass, mild steel and stainless steel in distilled water at natural pH. (13)

Fig. 6 Polarization curves of austenitic stainless steel (ASS), martensitic stainless steel (MSS) and high carbon low alloy steel (HCLA) balls under abrasion in oxygenated quartzite slurries at different rotating speeds. (19)

Fig. 7 Passivation rates of high Cr ball materials in an oxygen atmosphere. (21)

ステンレスのように耐食性にすぐれた材料が望まれることになる。高クローム铸铁はこの両方の性質を備えている可能性が見られるので、クローム含有量が0%から30%にわたる一連の铸铁を用いてどの程度のクロームを含めばオーステナイト系ステンレスのような電気化学的性質を持つようになるかを検討した。これらのボール試料を用いて酸素雰囲気下で回転数を変えて測定した分極曲線は0%Cr 铸铁のは高炭素鋼の分極曲線に酷似し、29%Cr 铸铁のはオーステナイト系ステンレスと酷似していた²⁰⁾。

窒素雰囲気下の測定では電圧を一定とした場合、アノード電流は800-1200 rpmの範囲で回転数に依存しないので不動態皮膜が形成していないものと思われる。そこでこれら酸素雰囲気下の分極曲線について電圧を一定に保った場合のアノード電流を回転数の関数としてプロットし、窒素雰囲気下のアノード電流値まで外挿すれば、その回転数では不動態皮膜が形成するひまがないことになる。その回転数とボールの直径から不動態皮膜の形成速度を推定し、その結果をFig. 7に示した。同様の試験をオーステナイト系ステンレスに対しても行ない、その結果を26%Crと29%Cr 铸铁の結果と共に示した。

不動態皮膜の形成速度は2 m/s程度で印加電圧がプラスになる程速くなっている。又29%Cr 铸铁はオーステナイト系ステンレスとはほぼ同等の皮膜形成速度であり、26%Cr 铸铁の場合にはやや低目であった。

以上の挙動より高クローム铸铁は硬さと急速な不動態化による耐食性を兼ね備えた材料と予想された。

クローム铸铁ボールの摩耗特性

クローム铸铁ボールの摩耗を電気化学的な挙動と関係づけるため、Marked Ball Wear Testを珪石単味、黄銅鉍-珪石混合試験、磁硫鉄鉍-珪石混合試料に対して窒

Fig. 8 The effect of Cr content on the wear of ball materials in wet grinding of quartzite (Qz), quartzite with either 5% pyrrhotite (Po) or 5% chalcopyrite (Cp) slurries in the presence and absence of oxygen. (20)

素と酸素雰囲気下で行ない結果を Fig. 8 に掲げた。窒素雰囲気下ではボールの摩耗は硫化物に影響されない。クロム含有量の増加にともなう多少減少気味なのは、ボールの組織や比重、カーバイドの硬度などに起因するものと考えられる。

酸素雰囲気下での珪石単味の粉碎では摩耗は全クロム含有量域にわたって窒素雰囲気下に比べて一様に高くなっており、又窒素雰囲気下の摩耗量との差はクロム含有量の増加と共にやや少なめになっている。この差はコロージョンによるものであることは既に述べた。

磁硫鉄鉱や黄銅鉱が存在すると酸素雰囲気下、ボールの摩耗量はクロム含有量10%以下では顕著に増加する。このことは低クロムと高クロム鑄鉄で不働態皮膜の性状が大きく違っていることを示唆している。

クロム鑄鉄ボールで粉碎した試料の浮遊性

クロム含有量によって変る不働態皮膜の性状が浮選へ及ぼす影響を調べる目的で、一連のクロム鑄鉄ボールを使って粉碎した磁硫鉄鉱—珪石混合試料に対して浮選実験を行なった。捕収剤にはエチルザンセートを用いている。その結果を Fig. 9 に示した。

窒素雰囲気下クロム含有量11%以下の鑄鉄ボールを使って粉碎した磁硫鉄鉱は捕収剤の添加量を 0.1 kg/t にまで増加しても余り浮遊していない。この現象は一見

Fig. 9 Batch flotation results using potassium ethyl xanthate on a quartzite with 5% pyrrhotite mixture ground with various cast iron ball materials under oxygen or nitrogen atmosphere. (20)

Fig. 5 の結果から得た表面の変質に関する知見と矛盾するようであるが、これは摩耗によって生成した鉄粉が磁力で磁硫鉄鉱をコーティングして電極電位を下げ、ザンセートのデキサントゲンへの酸化を妨げる効果が表面の変質より強く出ているためと考えられる。

クロム含有量が16%と26%のボールで粉碎した場合には浮選実収率は顕著に向上し、29%Cr のボールで粉碎した試料は捕収剤添加量を 0.01 kg/t に下げても殆んど全量浮遊した。このような浮選挙動は不働態皮膜ができたため粉碎により生成した鉄粉の電極電位が高くなり、磁硫鉄鉱の電極電位が復元し浮遊性への悪影響を緩和したと考えられる。

結 言

鉄鋼材料の腐食はスラリーによって摩耗している条件下促進され、殊にスラリー中に硫化鉱物が存在するとガルバニックな相互作用で大巾に促進される。一方硫化鉱物の表面も鉄鋼材料との接触により変質し浮遊性が悪化する。磁硫鉄鉱の浮遊性は摩耗により生成した鉄粉が磁力により付着し電極電位へ影響を及ぼすので複雑に変化する。そのメカニズムはスラリーで摩耗している状態での電気化学的な挙動で解明できる。

これらの現象は原料処理分野では粉碎に使うロッドやボールの摩耗、スラリー輸送用パイプラインの摩耗、サンドポンプの摩耗などに重要な役割を演じている。粉碎用ボールの場合、摩耗に強く浮選への悪影響を与えないような材料として高クロム鑄鉄が適しているようである。

文 献

- 1) F. D. DeVaney and M. H. Coghill: Eng. Mining J., 138, 337-340 (1937)

- 2) I. Iwasaki, J. J. Moore and L. A. Lindeke: *Miner. Metall. Process.*, **4**, 160-166 (1987).
- 3) *Comminution and Energy Consumption*, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 283 p. (1981)
- 4) I. Iwasaki, K. A. Natarajan, S. C. Riemer and J. N. Orlich: *Wear*, **103**, 253-267 (1985)
- 5) I. Iwasaki, R. L. Pozzo, K. A. Natarajan, K. Adam and J. N. Orlich: *Intern. J. Miner. Process.*, **22**, 345-360 (1988)
- 6) J. N. Orlich: *The Effect of Slurry Rheology on the Erosive Wear of Grinding Media*, M. S. Thesis, University of Minnesota, 178 p. (1984)
- 7) R. L. Pozzo and I. Iwasaki: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1734-1740 (1989).
- 8) T. E. Norman and C. M. Loeb, Jr.: *Trans. AIME*, **176**, 490-520 (1948)
- 9) R. Perez and J. J. Moore: *Microstructural Science*, **2**, 207-234 (1983)
- 10) K. A. Natarajan, S. C. Riemer and I. Iwasaki: 44th Annual Mining Symposium, University of Minnesota, Paper 19 (1983)
- 11) K. A. Natarajan, S. C. Riemer and I. Iwasaki: *Intern. J. Miner. Process.*, **13**, 73-81 (1984).
- 12) R. L. Pozzo and I. Iwasaki: *Corrosion*, **43**, 159-164 (1987)
- 13) J. J. Pavlica and I. Iwasaki: *Trans. SME/AIME*, **272**, 1885-1890 (1982)
- 14) K. Adam, K. A. Natarajan and I. Iwasaki: *Intern. J. Miner. Process.*, **12**, 39-54 (1984)
- 15) M. E. Learmont and I. Iwasaki: *Miner. Metall. Process.*, **1**, 136-143 (1984)
- 16) I. Iwasaki, H. Nakazawa, A. S. Malicsi and X. Li: *J. Met.*, **40** (6), 36-39 (1988)
- 17) M. K. Yellogi Rao and K. A. Natarajan: *Miner. Metall. Process.*, **6**, 146-151 (1989).
- 18) Vathsala and K. A. Natarajan: *Intern. J. Miner. Process.*, **26**, 193-203 (1989)
- 19) J. W. Jang, I. Iwasaki and J. J. Moore: *Miner. Metall. Process.*, **6**, 161-166 (1989)
- 20) V. Rajagopal, A. S. Malicsi and I. Iwasaki: *Miner. Metall. Process.*, **9**, 34-40 (1992)
- 21) V. Rajagopal and I. Iwasaki: *The Nature of Corrosive and Abrasive Wear of Chromium Bearing Cast Iron Grinding Media*, Corrosion (in press).