論文

含鉄溶液を用いた石炭の脱硫浮選 に関する基礎的研究*

伊藤真由美¹ 恒川昌美² 平島剛³
広吉直樹⁴ 湯川健太郎⁵

Basic Study on Separation of Pyrite from Coal by Flotation Using Ferric Solution

by Mayumi ITO¹, Masami TSUNEKAWA¹, Tsuyoshi HIRAJIMA¹,
Naoki HIROYOSHI¹ and Kentaro YUKAWA¹

1. Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita-ku, Sapporo 060-8628

Flotation behavior of coal and pyrite was investigated by bubble pick-up tests and Hallimond tube flotation. Flotation recovery of coal and pyrite was high in the acidic region and decreased with increasing pH. In solutions containing iron species the recovery of pyrite decreased drastically at pHs where iron hydroxide was precipitated, but coal flotation was not influenced.

Zeta potentials of pyrite and iron hydroxide precipitates were measured under various conditions and the formed precipitates were characterized by XRD, FTIR, and settling velocity measurements. The precipitates formed at the pH where depression of pyrite flotation occurred were very fine sized amorphous ferric hydroxides, which preferentially adhered on pyrite surfaces and rendered pyrite hydrophilic.

Selective flotation of artificial high sulfur coal (mixture of coal and pyrite) was performed in the following three solutions containing ferric iron adjusted to pH 2.5: a) prepared with ferric sulfate, b) prepared by oxidizing ferrous sulfate with iron-oxidizing bacteria (*Thiobacillus ferrooxidans*), and c) prepared by centrifuging the solution of b). In all solutions coal was selectively recovered as a froth product with high combustible recovery and high separation efficiency.

KEY WORDS : Flotation, Coal, Pyrite Depression, Ferric Hydroxide, Zeta Potential

1. 緒 言

近年著しい経済成長を遂げている中国や東南アジア諸国においては、エネルギー需要が急増している。これらアジア途上国では石炭のエネルギー需要に占める割合が高く、今後も漸増し続け、やがて2010年時点では51%にも達すると予想されている(福島, 1998)。しかし、中国における採炭量に対する選炭原炭量の割合が23%であることから分かるように(王, 1997; Shanら, 1998)、これらの国では採炭された石炭の大部分が選炭されないまま利用されている。そのため高灰分、高硫黄分の石炭の燃焼に伴う酸性雨等の被害が深刻化しており、石炭中の硫黄分をより簡単かつ安価に燃焼前に除去するプロセスの開発が石炭処理の分野における重要な課題となってきた。

低硫黄分、低灰分の石炭製造を目的としたコールクリーニング法には、浮選法、水中造粒法などの物理的方法と(Liu, 1978)、

アルカリ浸出法、塩素化分解法などの化学的方法(原田, 1988)および微生物を用いる生物学的方法(長岡ら, 1997)がある。処理容量や処理時間、コストなどを考慮すると、これらの中で浮選法がもっとも有用な方法と考えられる。しかし、浮選法による脱硫、脱灰にもまだ不十分な点が少ない(Liu, 1978)。特に石炭中の無機硫黄分の主体をなす黄鉄鉱は酸性から中性領域にかけて比較的高い浮遊性を有するため、石炭との浮選分離が困難な場合が多い。硫化鉄の優先浮選では石灰を添加しpHを高くして黄鉄鉱を抑制することがよく行われているが、pHが高くなると一般に石炭の浮遊率も低下するので、十分な可燃成分回収率の下で高い脱硫率を得ることは難しい。また最近、微生物を用いて黄鉄鉱表面を選択的に親水化して浮選すると、フロス産物として石炭を優先的に回収し黄鉄鉱と分離できることが報告されているが、まだ実用化されるに至っていない(Townsleyら, 1987; El Zekyら, 1987; Ohmuraら, 1993; 長岡ら, 1997)。

そこで本研究において、著者らは種々の条件下における石炭と黄鉄鉱の浮遊性について調べ、鉄(III)を含む酸性溶液中で石炭と黄鉄鉱の浮遊性に差があることを見出した。また、この結果に基づき模擬高硫黄炭について浮選したところ高い分離効率で両者を浮選分離できること、この分離は水酸化第二鉄沈澱の黄鉄鉱に対する優先的な吸着によるものであり黄鉄鉱表面が選択的に親水化されていること、浮選液として鉄酸化細菌により処理された含鉄

* 1999年4月26日受付 7月14日受理 資源・素材学会平成9年度および10年度春季大会において一部発表

1. 学生会員 北海道大学大学院学生 工学研究科資源開発工学専攻

2. 正会員 工博 北海道大学教授 工学研究科環境資源工学専攻

3. 正会員 工博 北海道大学助教授 工学研究科環境資源工学専攻

4. 正会員 北海道大学助手 工学研究科環境資源工学専攻

5. 学生会員 北海道大学大学院学生 工学研究科環境資源工学専攻

[著者連絡先] TEL & FAX 011-706-6314 (北大・環境資源)

キーワード: 浮選, 石炭, 黄鉄鉱抑制, 水酸化第二鉄, ゼータ電位

Table 1 Properties of coal sample

Proximate analysis	Moisture [%]	2.0
	Volatile matter [%db]	28.0
	Ash [%db]	8.4
	Fixed carbon [%db]	63.6
Ultimate analysis	C [%dafb]	82.0
	H [%dafb]	4.7
	N [%dafb]	1.2
	S [%dafb]	0.8
	O [%dafb]	11.3

db: dry basis

dafb: dry-ash free basis

(Ⅲ)溶液が使用できること、などを明らかにした。

2. 試料、試薬および供試バクテリア

石炭試料として中国大同炭、黄鉄鉱試料として柵原鉱山産およびペルー産 (Mina Cerro Pasco) 黄鉄鉱をそれぞれ用いた。本石炭試料の工業分析、元素分析結果を Table 1 に示す。また、黄鉄鉱試料について X 線回折パターンを調べると、ペルー産試料では黄鉄鉱のみのピークが、柵原産試料では黄鉄鉱のピークのほかに石英の極めて弱いピークが認められた。化学分析値から推定した黄鉄鉱品位は柵原産試料 95 %、ペルー産試料 97 % であった。

各実験に供する試料は次のように調製した。石炭試料は、既報の方法 (平島ら, 1984) で入手試料から縮分したもの (粒度 $-50 \mu\text{m}$) をさらに磁性乳鉢で粉碎し、ふるい分けにより粒度 $300 \sim 425 \mu\text{m}$ および $-106 \mu\text{m}$ (質量基準 50 % 径 $42 \mu\text{m}$) のものを調製した。これらの試料は実験直前まで窒素雰囲気下で保存し、前者をハリモンドチューブ浮選に、後者を模擬高硫黄炭を作成するのに供した。黄鉄鉱試料は、表面酸化をできるだけ避けるために実験直前に $3 \sim 4 \text{ cm}$ の塊状のものをメノウ乳鉢で粉碎し、ふるい分けにより粒度 $300 \sim 600 \mu\text{m}$ および $300 \sim 425 \mu\text{m}$ のものを調製し、それぞれバブルピックアップ試験およびハリモンドチューブ浮選に供した。また模擬高硫黄炭用に、実験直前に黄鉄鉱を遠心ボールミル (FRITSCH P-6) で乾式粉碎し、ふるい分けにより粒度 $53 \sim 75 \mu\text{m}$ のものを得た。この黄鉄鉱 2 g に上述の石炭試料 18 g を混合し、模擬高硫黄炭を調製した。

実験に用いた試薬は、浮選剤を除きすべて市販特級のものである。pH 調節剤には、硫酸および水酸化ナトリウムを用いた。浮選剤としては、起泡剤に MIBC (4-Methyl-2-pentanol)、捕収剤にケロシンを使用した。

供試バクテリアは鉄酸化細菌である *Thiobacillus ferrooxidans* (ATCC 23270 株) である。同菌を 9 K 培地 (Silverman ら, 1959) で前培養し、対数増殖期に集菌したものを実験に用いた。

3. 実験方法

3・1 バブルピックアップ試験

所定の pH および溶液電位 (酸化還元電位) に調節した含鉄溶液 10 cm^3 と黄鉄鉱 0.5 g を試験管に入れ、10 分間静置した。次に気泡導入用ガラス管を試験液中に入れ、ガラス管先端に発生させた気泡を試験管底部の黄鉄鉱粒子層と 2 秒間接触させた。その後、ガラス管を静かに試験管外に取り出し、気泡に付着した粒子をシャーレ上に置き、これをルーペで計数した。測定は 10 回繰り返し、10 回分の総計数値を気泡付着粒子数の測定値とした。含鉄溶液には、既知の pH および濃度の硫酸第一鉄溶液に過酸化水素水を加えることで Fe (Ⅱ) を Fe (Ⅲ) に酸化し、所定の溶液電位に調整したものをを用いた。

3・2 ハリモンドチューブ浮選

実験には、キャピラリー管径 0.1 mm のモノバブルタイプのハリモンドチューブを用いた。浮選に先立ち、条件付与のため、試料 (石炭 1.2 g または黄鉄鉱 0.4 g) を所定の溶液 (pH と全鉄濃度を所定の値に調節した液) とともにピーカーに入れ、ハイパワースターラ (EYELA, MAZELA Z) を用いて 3 分間インペラで攪拌し、次にケロシン乳化液を所定量添加してさらに 5 分間攪拌した。この試料を溶液とともにハリモンドチューブセルに移し、窒素を送気量 $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ で 5 分間送気して浮選した。浮選実験終了後、フロスおよびテーリングを乾燥、秤量して、浮選率を算出した。

ここで用いた含鉄溶液は、硫酸第一鉄および硫酸第二鉄を所定量添加し、pH 調節したものである。またケロシン乳化液は、容量 500 cm^3 のメスシリンダに 200 cm^3 の純水とケロシン 0.1 cm^3 を入れ、汎用型ディスパーズミキサ (三田村理研) を用いて 1 分間乳化したものである。

3・3 ゼータ電位測定

ゼータ電位は電気泳動法により測定し、測定装置として ZETA PLUS (Brookhaven) を用いた。測定に供した試料は、ハリモンドチューブ浮選に用いたものと同じ石炭または黄鉄鉱試料を乳鉢でさらに微粉碎したもの、および 0.01 mol/dm^3 の硫酸第一鉄溶液あるいは硫酸第二鉄溶液に水酸化ナトリウムを加えて生成させた沈殿である。これら供試料を所定の溶液中で 5 分間条件付与した後、10 分間静置し、その後、溶液中に浮遊している粒子を溶液とともに測定セルに移し、ゼータ電位を測定した。なお、測定に際し、特に支持電解質は加えなかった。各条件下で 3 回測定し、その平均値を測定値とした。なお、測定結果のばらつきは、再現性に乏しい条件下でもほぼ平均値 $\pm 10 \text{ mV}$ 以内であった。

3・4 脱硫浮選試験

アジテア型浮選機 (平工, FT-1000) を用いて、後述の方法で調製した 4 種類の溶液中で模擬高硫黄炭についての脱硫浮選を行った。まず模擬高硫黄炭 20 g と浮選液 200 cm^3 を 500 cm^3 三角フラスコに入れ 5 分間攪拌後、浮選剤をケロシン乳化液、MIBC の順に添加し、それぞれ添加後 5 分間ずつ攪拌して条件付与した。ついで、この懸濁液を浮選セルに移し、浮選液を加えて浮選バルブの量を 400 cm^3 に調節してから 8 分間浮選した。このフロスおよびテーリングについて乾燥、秤量した後、灰分、全硫黄分を測定した。灰分の測定は JIS M 8812 により、また全硫黄分の定量はエシユカ法 (JIS M 8813) により行った。なお、浮選時の条件は、バルブ濃度 5 %、ケロシン添加濃度 1,250 ppm、MIBC 添加量 25 ppm、送気量 $1,000 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、インペラ回転速度 1,500 rpm である。また、浮選に使用した溶液は、以下の 4 種類である。

- 溶液 S : 0.001 mol/dm^3 硫酸溶液 (pH 2.8)。
- 溶液 R : pH 2.5 に調整した硫酸第二鉄溶液 (鉄濃度 0.01 mol/dm^3)。
- 溶液 B_0 : 硫酸第一鉄溶液 (鉄濃度 0.01 mol/dm^3 、硫酸濃度 0.01 mol/dm^3) に鉄酸化細菌を接種し、溶液中の Fe (Ⅱ) を Fe (Ⅲ) に酸化した後、pH 2.5 に調整したもの。なお、鉄酸化の終了は 1-10 オルトフェナントロリン法を用いて Fe (Ⅱ) 濃度を測定することにより確認した。
- 溶液 B_F : 溶液 B_0 を調製する過程で、鉄酸化細菌による鉄酸化が終了した時点で溶液を遠心分離して同細菌を除去し、この上澄み液の pH を 2.5 に調整したもの。

4. 実験結果および考察

種々の pH、電位に調節した全鉄濃度 0.01 mol/dm^3 の溶液を用いて、黄鉄鉱（柵原産）についてバブルピックアップ試験をした。この結果を Fig. 1 に示す。同図中に付記されている数字は気泡付着粒子数であり、測定点は実験中に沈澱が肉眼で観察できた場合に×で、観察できなかった場合に●で記した。本実験系での溶液電位 E (V) は、 Fe(II) イオン濃度を $[\text{Fe(II)}]$ 、 Fe(III) イオン濃度を $[\text{Fe(III)}]$ と表すと、標準状態で次式ようになる。

$$E = E^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe(III)}]}{[\text{Fe(II)}]}$$

ここで E^0 (V) は、この系における式量電位 (0.67 V vs. SHE) である。したがって、溶液電位が低くなると Fe(II) イオンが、逆に高くなると Fe(III) イオンが多く存在するようになる。 Fe(III) イオンは酸性領域でも容易に水酸化第二鉄の沈澱を生成する。そこで、上式を用いて溶液電位から $[\text{Fe(III)}]$ を計算し、これと溶解度積 ($pK_{sp} = 37.2$) から水酸化第二鉄沈澱が生成し始めるときの pH と溶液電位の関係を求め、Fig. 1 中にこの関係を曲線として示した。同曲線はこれより高 pH 領域で水酸化第二鉄の生成が生じることを示しており、肉眼観察の結果とよく一致している。水酸化第二鉄沈澱が存在しない領域では、pH、溶液電位にかかわらず、黄鉄鉱は気泡に容易に付着する。しかし、水酸化第二鉄沈澱が生成する pH 領域になると、黄鉄鉱は気泡に付着し難くなり、付着粒子数が急激に低下した。同様の実験を全鉄濃度 0.005 および 0.001 mol/dm^3 の溶液で行ったところ、いずれの場合も水酸化第二鉄が生成し始める pH 領域になると、黄鉄鉱が気泡に付着し難くなった。バブルピックアップ法は、静的な場での気泡と鉱物粒子との付着を調べるものである。実際の浮選では気泡と鉱物粒子の動的な付着が起こるので、次にハリモンドチューブ浮選により黄鉄鉱および石炭の浮遊性を調べた。

ケロシン添加濃度を 5 ppm 一定として、種々の pH の溶液中で石炭および黄鉄鉱（柵原産）についてハリモンドチューブ浮選した結果を、それぞれ Fig. 2 および Fig. 3 に示す。石炭の浮遊率は酸性領域で最も高い値を示すが、pH 6 以上になると、pH の上昇に伴い低下した。黄鉄鉱も強酸性領域で最も高い浮遊率が得られたが、pH が高くなるに従い、浮遊率は低くなった。これらの結果にみられるように、硫化鉱の優先浮選の場合と同様に黄

鉄鉱を抑制するため pH を高くしても、石炭の浮遊率が低下するので、高い可燃成分回収率の下で良好な脱硫率を達成することは難しい。石炭、黄鉄鉱はともに酸性領域で高い浮遊率を示すが、Fig. 1 のように黄鉄鉱は水酸化第二鉄が生成され始めると気泡に付着し難くなる。そこで、鉄を含む酸性溶液中での石炭と黄鉄鉱の浮遊性についてさらに検討した。

全鉄濃度 0.01 mol/dm^3 の含鉄溶液中で石炭と黄鉄鉱（柵原産）についてハリモンドチューブ浮選した結果を、Fig. 4 および Fig. 5 にそれぞれ示す。浮選試験に際しては、pH 1.2, 1.8, 2.5 および 4.2 の含鉄溶液中で Fe(II) と Fe(III) の比率を種々変化させた。なお両図において浮選結果は、全鉄濃度に対する Fe(III) の割合と浮遊率との関係として示してある。また、実験中に沈澱の生成が肉眼的に認められた場合は、測定点を○で囲み、沈澱生成が明らかになるようにしてある。石炭の浮遊率は、いずれの pH においても Fe(III) の存在割合や沈澱生成の影響をほとんど受けず、ほぼ一定の値を示した。一方、黄鉄鉱の場合、pH 2.5 において Fe(III) の存在割合が増大するに伴い、浮遊率が低下した。pH 4.2 では、 Fe(III) の存在割合が 0.5 以下の領域、すなわち Fe(II) が多く存在する領域で、極めて低い浮遊率が得られた。 Fe(II) 濃度 0.01 mol/dm^3 のとき、水酸化第一鉄の沈澱はその溶解度積 ($pK_{sp} = 15.1$) から pH 7.5 以上で生成することになる。したがって、pH 4.2 において Fe(II) のみを添加した溶液中に生成した沈澱は、実験中に Fe(II) の酸化により生じた Fe(III) から生成したものと考えられる。沈澱生成が認められる場合、pH 4.2 で Fe(III) 存在割合 1 の場合を除き、いずれも黄鉄鉱の浮遊率は低くなった。なお、pH 4.2、 Fe(III) 存在割合 1 の溶液中で黄鉄鉱の浮遊率がやや高い値を示すのは、後述するように、この

Fig. 1 Result of bubble pick-up tests for pyrite in solutions containing 0.01 mol/dm^3 of total iron. Figures indicate the number of pick-up particles. Precipitates are observed at points marked by ×. The solid line is the critical line calculated from solubility product of ferric hydroxide.

Fig. 2 Hallimond tube flotation of coal as a function of pH.

Fig. 3 Hallimond tube flotation of pyrite as a function of pH.

Fig. 4 Hallimond tube flotation of coal in different pHs of solutions containing 0.01 mol/dm³ total iron. Precipitates are observed at points marked by ○.

Fig. 5 Hallimond tube flotation of pyrite in different pHs of solutions containing 0.01 mol/dm³ total iron. Precipitates are observed at points marked by ○.

条件下では大きな褐色の沈澱が生成し、黄鉄鉱表面にあまり付着しないことに起因するものと考えられる。

鉄を含まない溶液中で pH を種々変化させて、石炭のゼータ電位を測定した結果を Fig. 6 に示す。石炭は等電点が pH 3.7 にあり、それより低い pH 領域で正に、高い pH 領域で負に帯電した。Fig. 7 は、それぞれ鉄を含まない溶液、全鉄濃度 0.01 mol/dm³ の硫酸第一鉄溶液および硫酸第二鉄溶液中で pH を種々変化させて、黄鉄鉱のゼータ電位を測定した結果を示したものである。また、同図には、上述の硫酸第一鉄溶液および硫酸第二鉄溶液に水酸化ナトリウムを加えて生成させた沈澱についてゼータ電位を測定した結果も示してある。pH 2.5 付近での黄鉄鉱のゼータ電位は硫酸第二鉄溶液中と鉄を含まない溶液中とは著しく異なり、前者の測定値は後者の値に比べてより正の方にシフトし、硫酸第二鉄溶液中で生成した沈澱のゼータ電位に極めて近似した。また、pH 4.2 付近では、硫酸第一鉄溶液中での黄鉄鉱のゼータ電位と硫酸第一鉄溶液中で生成した沈澱のゼータ電位はよく一致した。それぞれの沈澱が存在するとき、黄鉄鉱に気泡は付着できなくなっており (Fig. 1)、また黄鉄鉱の浮遊率は極めて低くなった (Fig. 5)。これらの結果は、黄鉄鉱表面に鉄沈澱が吸着し、黄鉄鉱表面が沈澱に似た状態になり、親水性の表面になっていることを示している。なお、pH 4.2 の硫酸第二鉄溶液中の黄鉄鉱のゼータ電位は鉄を含まない溶液中での黄鉄鉱のゼータ電位に近く、この結

Fig. 6 Zeta potential of coal as a function of pH.

Fig. 7 Zeta potential of pyrite and precipitates in ferric and ferrous solutions.

果は生成した鉄沈澱が黄鉄鉱表面にあまり付着せず、したがって黄鉄鉱表面を十分親水性化できないことを示唆しており、同条件下で黄鉄鉱の浮遊率がやや高くなる浮選結果 (Fig. 5) とよく対応している。石炭についても同様に種々の pH の硫酸第一鉄溶液、硫酸第二鉄溶液中でゼータ電位を測定したが、いずれの測定値も鉄を含まない溶液中での値に近く、また各沈澱のゼータ電位とも近かった。このため、ゼータ電位測定結果から石炭表面への沈澱吸着の有無を判断することはできなかったが、この吸着は Fig. 4 の浮選結果からほとんど起きていないものと推察される。

上述の沈澱についてももう少し詳しく調べるために、次のような実験を行った。濃度 0.01 mol/dm³ の硫酸第二鉄溶液の pH を 2.5、4.0 および 4.3 にそれぞれ調節した際に生じた沈澱をろ過し、室温で乾燥した後、X 線回折パターン (XRD) を測定した。いずれの沈澱にも明瞭なピークが認められず、沈澱は非晶質であると推察される。さらに、pH 2.5、4.1 および 6.9 で生じた沈澱についてフーリエ変換赤外吸収スペクトル (FTIR) を測定した。各沈澱についてもほぼ同じスペクトルが得られ、波数 3,400 ~ 3,600 cm⁻¹ 付近に OH 伸縮によるピークが、1,100 ~ 1,150 cm⁻¹ 付近に SO₄(ν₃) によるピークが、950 ~ 1,000 cm⁻¹ 付近に OH 変角によるピークがそれぞれ認められた。以上の結果から、沈澱は硫酸イオンを伴う非晶質水酸化第二鉄であると考えられる。なお、0.01 mol/dm³ 硫酸第一鉄溶液の pH を 4.2 にしたとき得られる沈澱についても同様な検討を試みたが、沈澱の量がわずかで、ろ過、乾燥の過程で速やかに黄色からオレンジ色に変色したため、XRD および FTIR 測定に供することはしなかった。

Fig. 8 Changes in relative absorbance of ferric solutions adjusted to various pHs with time.

Table 2 Observation of solutions containing 0.01 mol/dm³ ferric iron

Solution pH	2.5	2.8	11.7
Solution color	Orange	Dark orange	Brown
Precipitate color	Orange	Dark orange	Brown
Precipitate size	Small	Large	Large

Fig. 8 に、pH 2.5、2.8 および 11.7 に調節した 0.01mol/dm³ 硫酸第二鉄溶液について測定した吸光度の経時変化を示す。本測定には光透過式粒度分布測定装置（島津，SA-CP3 L）を用い、自然沈降条件において所定位置での溶液吸光度の経時変化を測定した。なお、測定値は、初期吸光度を 1 として相対値で表示した。また、各測定液の肉眼観察の結果を Table 2 に示す。沈澱は pH 11.7 で大きな褐色のものが生成し速やかに沈降するため、吸光度も急激に低下した。一方 pH 2.5 では、微細なオレンジ色の沈澱が生成し、長期間にわたって安定に分散するため、吸光度は一定であった。各溶液を孔径 0.22 μ m のミリポアフィルタでろ過すると、微細な沈澱はフィルタを通過するため、ろ液中の鉄濃度は pH 2.5 で 508 ppm、pH 2.8 で 125 ppm、pH 11.6 で 53 ppm となり、添加鉄量の 92.3 %、22.7 %、9.63 % がろ液中に存在した。さらに pH 2.5 のろ液について遠心分離（19,360 $\times$ g, 25 min）しても、溶液の鉄濃度は 424 ppm にしかならず、なお 77.09 % の鉄が微細粒子として溶液中に懸濁した。以上のことから、pH 2.5 付近では極めて微細な水酸化鉄沈澱が溶液中に安定に分散していることが分かる。このような微細沈澱が黄鉄鉱の浮遊性を抑制するのに有効に作用しているものと考えられる。なお、pH 4.2 の硫酸第一鉄溶液中に生成した沈澱も非常に微細な水酸化鉄沈澱であることを、同様な実験から確認した。

Fig. 9 に、模擬高硫黄炭について 4 種類の溶液を用いて浮選した結果を示す。なお、ここでは黄鉄鉱としてペルー産のものをを用いた。同図 (a) にはフロスへの可燃成分回収率と灰分除去率との関係が、同 (b) には非硫黄成分（フィード中の硫黄以外の成分）回収率と硫黄成分除去率との関係が、また同 (c) には可燃成分回収率と歩留まりとの関係が、同 (d) には硫黄成分回収率と歩留まりとの関係がそれぞれ示されている。同図 (a) と (b) から 2 成分相互分離についてのニュートン効率（総合分離効率、 η ）をみると、硫酸で pH 2.8 に調節した溶液 S 中よりも Fe(III) を含む溶液 R、B_O および B_F 中で浮選した方がニュートン効率

(a) Plot of combustible recovery vs. ash rejection.
 η : Newtons efficiency.

(b) Plot of non-sulfur matter recovery vs. sulfur rejection.
 η : Newtons efficiency.

(c) Plot of combustible recovery vs. yield.
Dotted line : ideal recovery curve at complete liberation.

(d) Plot of sulfur recovery vs. yield.
Dotted line : ideal recovery curve at complete liberation.

Fig. 9 Flotation results of artificial high sulfur coal.

は高くなった。特に、非硫黄成分と硫黄成分の分離に着目すると、非硫黄成分回収率 95 % 付近で 75 ~ 80 % の高いニュートン効率がいずれの含鉄溶液中でも得られており、シャープな分離が達成されている。本浮選試験に用いた模擬高硫黄炭には 10 wt % の黄鉄鉱が人為的に加えられており、そのためフィード中の硫黄成分は約 90 % 近くが単体分離している。この単体分離度の高さを、硫黄成分除去において良好な分離を達成できる理由の一つに挙げることができる。溶液 S 中でのニュートン効率は含鉄溶液中での値に比べて低く、また溶液 S と含鉄溶液 (溶液 R, B_0 および B_F) の灰分除去率および硫黄成分除去率の差はそれぞれ可燃成分回収率 95 % 付近で約 20 % , 非硫黄成分回収率 95 % 付近で約 35 % である。単体分離している黄鉄鉱の約 35 % がフロスとして回収され、灰分測定時に黄鉄鉱 (FeS_2) が全量 Fe_2O_3 として計量されると仮定した場合、このフロスへの黄鉄鉱回収率の増大に伴い、灰分除去率は約 20 % 程度低下することが計算により求められる。このことから、含鉄溶液中と比べ溶液 S 中で灰分除去率が低いのは、主としてフロス産物中の黄鉄鉱量の増加によるものと理解できる。

恒川ら (1998 a, b) は、図式解法により石炭浮選における脱灰性を評価する方法を提案している。Fig. 9 (c) および (d) は、この方法を応用して脱硫性を評価するために描いたものである。両図における点線はそれぞれ可燃成分および硫黄成分についての理想回収率曲線を示したものであり、“石炭 (可燃成分) と鉱物質 (灰分)、硫黄成分が完全に単体分離しており、かつ浮選による理想的な分離が達成される場合、初めに石炭が優先的に浮遊し、その後には鉱物質あるいは硫黄成分が浮遊する”ため、このような理想回収率曲線が描ける。可燃成分、硫黄成分についての回収率曲線はいずれも溶液 S 中より $\text{Fe}(\text{III})$ を含む溶液 R, B_0 および B_F 中で理想回収率曲線に極めて漸近しており、石炭と黄鉄鉱の浮選分離においていずれの含鉄溶液も黄鉄鉱を効果的に抑制していることが分かる。鉄酸化細菌を含む溶液 B_0 、鉄酸化細菌を除いた溶液 B_F を用いた浮選結果は、水酸化第二鉄沈殿のみを含む溶液 R を用いた場合の結果とはほぼ一致することから、黄鉄鉱浮選の抑制は前述のように水酸化第二鉄沈殿の鉱物表面への吸着によるものであり、鉄酸化細菌の吸着によるものでないことが理解できる。

Townsend ら (1987)、Ohmura ら (1995) は、新しい石炭の脱硫浮選法として、鉄酸化細菌を黄鉄鉱表面に選択的に吸着させ、黄鉄鉱表面を親水性化することで黄鉄鉱を抑制する石炭浮選プロセスを提唱している。この方法では黄鉄鉱表面を被覆するに十分な量の鉄酸化細菌が必要となり、実用化に際しては同細菌の大量培養法と同細菌の付着した黄鉄鉱を含むテーリングの適切な処理法の開発が望まれる。一般に石炭ズリ山や採掘跡に黄鉄鉱が存在するとき、そこに *T. ferrooxidans* や *T. thiooxidans* が自然に棲息し、硫酸酸性の重金属 (特に鉄) を含んだ汚濁水が発生する。このような汚濁水の発生を防止するためには、*T. ferrooxidans* や *T. thiooxidans* の活動を阻害し、黄鉄鉱の浸出を抑制する対策を講じる必要がある。最近、フルボ酸、タンニン酸のような腐植物質や木酢酸が鉄・硫黄酸化細菌の基質酸化能や増殖能を阻害したり、黄鉄鉱の溶解を抑制することが見出されている (Sasaki ら, 1996 a, b; 笹木ら, 1997)。Fig. 9 に示した浮選結果は、高硫黄石炭ズリ山や坑内から生じた酸性汚濁水が高硫黄炭の脱硫浮選における浮選用水として使える可能性を示唆するものであり、高硫黄石炭ズリ山等からの廃水の有効利用・適正処理と結合した新

しいハイブリッド石炭脱硫浮選プロセスとして今後の研究の展開が期待される (伊藤ら, 1999 a, b)。

5. 結 言

バブルピッキング法およびハリモンドチューブ浮選法を用いて、石炭と黄鉄鉱の浮遊性を種々の条件 (pH, 全鉄濃度, 溶液電位) の溶液中で調べるとともに、ゼータ電位を測定した。石炭の浮遊率は酸性領域で最も高く、pH が高くなるに従い低下した。また、石炭の浮遊率は含鉄溶液中で生成する鉄沈殿の影響をほとんど受けなかった。黄鉄鉱の浮遊率は強酸性領域で最も高い値を示し、pH の上昇に伴い低下したが、含鉄溶液中で鉄沈殿が生成し始める条件下で黄鉄鉱は気泡に付着しなくなり、このとき浮遊率は極めて低い値となった。黄鉄鉱が浮遊しない条件下での黄鉄鉱のゼータ電位は、含鉄溶液中で生成した沈殿のゼータ電位とはほぼ同じであった。

黄鉄鉱浮選が抑制されるときに含鉄溶液中で生成される沈殿についても検討し、この沈殿は主として非晶質水酸化第二鉄からなる極めて微細なものであり、溶液中に安定に分散していることを明らかにした。

以上の結果に基づき、0.01 mol/dm³ の $\text{Fe}(\text{III})$ を含む pH 2.5 の溶液中では微細な非晶質水酸化第二鉄沈殿が黄鉄鉱表面に吸着し表面を親水性化するため、浮選で黄鉄鉱は抑制され、石炭との分離が可能になることを見出し、このことを模擬高硫黄炭の浮選で実証した。

謝辞 本研究の一部は、文部省科学研究費補助金・基盤研究 (B)(2)、特別研究員奨励費および日本学術振興会特別研究員研究奨励金により行われた。ここに付記し、謝意を表する。

引 用 文 献

- El Zeky and Attia, Y. A. (1987): Coal Prep., Vol. 5, p. 15-37
- 福島 篤 (1998): 資源と素材, Vol. 114, p. 145-154
- 原田種臣 (1988): 燃料協会誌, Vol. 67, p. 342-352
- 平島 剛・王 楠・恒川昌美 (1994): 資源と素材, Vol. 110, p. 461-466
- 伊藤真由美・山田龍一・恒川昌美・平島 剛・広吉直樹 (1999 a): 資源・素材学会春季大会講演集 II, p. 17
- 伊藤真由美・湯川健太郎・恒川昌美・平島 剛・広吉直樹 (1999 b): 資源・素材学会春季大会講演集 II, p. 18
- Liu, Y. A. (Editor) (1978): Physical Cleaning of Coal, p. 35-352, Dekker
- 長岡 亨・大村直也・齋木 博 (1997): 資源と素材, Vol. 113, p. 219-226
- 王 成龍 (1997): 石炭利用技術情報, No. 204, p. 5-9
- Ohmura, N., Kitamura, K. and Saiki, H. (1993): Biotechnol. Bioeng., Vol. 41, p. 671-676
- Ohmura, N. and Saiki, H. (1995): Biohydrometallurgical Processing, p. 367-371
- Sasaki, K. and Tsunekawa, M. (1996 a): J. Min. Mater. Proc. Inst. Japan, Vol. 112, p. 929-933
- Sasaki, K., Tsunekawa, M., Tanaka, S. and Konno, H. (1996 b): Colloids Surfaces A, Vol. 119, p. 241-253
- 笹木圭子・恒川昌美 (1997): 資源・素材 '97 (札幌), C1-2, p. 5-8
- Shan, Z., Guo, J., Li, W. and Lu, M. (1998): Proceed. of 13th Int. Coal Prep. Congr., Vol. 1, p. 54-63
- Silverman, M. P. and Lundgren, D. G. (1959): J. Bacteriol., Vol. 77, p. 642-647
- Townsend, C. C., Atkins, A. S. and Davis, A. J. (1987): Biotech. Bioeng., Vol. 30, p. 1-8
- 恒川昌美・今 行忠・伊藤真由美・平島 剛・広吉直樹 (1998 a): 資源と素材, Vol. 114, p. 421-425
- Tsunekawa, M., Kon, Y., Hirajima, T. Ito, M. and Hiro Yoshi, N. (1998 b): Proceed. of 13th Int. Coal Prep. Congr., Vol. 1, p. 397-406