高度脱灰・脱硫の視点からみた三池炭の 鉱物質の存在形態*

大 木 達 也¹ 大 和 田 秀 二² 原 田 種 臣³

Existent State of Mineral Matters in Miike Coal from the Viewpoint of Advanced Coal Cleaning

by Tatsuya OKI¹, Shuji OWADA¹ and Taneomi HARADA¹

1. School of Science and Engineering, Waseda University, Shinjuku-ku, Tokyo 169

It is important to investigate in detail the mineralogical properties of the mineral matters in coal, for the application of advanced coal cleaning techniques such as column flotation, oil agglomeration and chemical cleaning.

In this paper, existing state of mineral matters, including sulfur component in Miike coal is investigated for getting basic data to produce ultra-clean coal.

50% particle size of mineral matters is 5.4 μm in the Miike coal pulverized to $-500 \mu\text{m}$. Quartz and albite exist mostly in the higher range of specific gravity in coal sample and concentrated in a part of degradinite. In contrast, montmorillonite, kaolinite and calcite exist in the middle and lower ranges. Although, the majority of the former two minerals could be rejected by commonly used physical cleaning methods, it would be necessary to apply some advanced coal cleaning techniques, in order to reject the latter three minerals finely dispersed in coal matrix.

Approximately 1/3 of total sulfur in Miike coal exist in the form of iron sulfide, which is composed of pyrite and marcasite. The iron sulfide particles of $+100 \mu\text{m}$ almost consist of pyrite. The proportion of pyrite/marcasite is 4/3 and 50% particle size of these minerals is 20 μm , in the fraction of $-50 \mu\text{m}$ size range, which indicating that the physical cleaning could be applied to reject them with relative ease. Organic sulfur, occupying 2/3 of total sulfur, is uniformly dispersed in coal substance, then it is necessary to apply some chemical cleaning methods for the rejection.

KEY WORDS: Coal, Mineral Matter, Washability, Advanced Coal Cleaning

1. ま え が き

石炭中の鉱物質は燃焼により大部分は灰となり、また一部はガスとして排出される。灰は時として有効利用されることもあるが、一般的には燃焼ボイラの腐食や、液化、ガス化プロセスにおける様々なトラブルの発生原因となる。またガスとして排出されるものの中にも、 SO_x や NO_x など人体や地球環境に悪影響を及ぼすものが含まれており、可採年数の大きい石炭を今後より高度に利用してゆくためには、これらをできる限り事前に除去することが必要となる。

これらの除去技術としては、重選、比重選別、浮選などの従来型の物理選炭法が一般的であるが、近年になってカラム浮選や水中選択造粒といった高度選炭技術、さらにはアルカリや微生物などを用いた化学的クリーニングがより高度な処理法として注目されている。これらの処理法はそれぞれに特徴を持った重要な方法であるが、石炭中の鉱物質は炭種によってその性質が千差万別であるため、効果的な適用のためには、あらかじめ対象とする石炭中の鉱物質に関する様々な知見を得ることが重要である。

このような観点から本研究では、国内で埋蔵量の多い石炭の1つである三池炭の高度利用を念頭に置き、効率的な石炭処理の基礎データを得るため、鉱物質の存在形態の詳細を明らかにしようと試みた。その結果、約18%の灰分と1.7%の硫黄分を含む試料炭において、鉱物質は極めて細かい粒度で存在し、また硫黄分の2/3が有機硫黄であるため、従来の物理的選別法では、高純度精炭を得ることは困難であることが確かめられた。このほか、粒度別、比重別に分離した試料について鉱物質に関する各種の分析を行い、三池炭における物理的選別の可能性の限界や、化学的クリーニングの基礎となりうる情報について探求した。

2. 試 料

試料として用いた石炭は、三井石炭鉱業(株)三池鉱業所の選炭工場において、1989年6月に採取された水選原炭(以下、三池炭または水選原炭と呼ぶ)である。最大径3cm程度の塊炭およそ10kgを、まず円錐四分法により縮分し、3.35mm以下に粉碎した後、2分割器によりおよそ150gずつに分け、各種分析の直前まで直射日光を避けて真空保存した。

2・1 工業分析および硫黄分析

水選原炭をまず38 μm のふるいを用いて脱泥し、JIS M8811に従って試料調製後、JIS M8812, M8817, M8814のそれぞれに準じて工業分析、形態別硫黄分析、発熱量の測定を行い、硫黄分測定装置(LECO製SC32型)により全硫黄分析を行った。

* 1991年9月27日受付 1992年1月23日受理
1. 学生会員 早稲田大学大学院 理工学研究科 博士課程
2. 正会員 工博 早稲田大学助教授 理工学部資源工学科
3. 正会員 工博 早稲田大学教授 理工学部資源工学科
キーワード: 石炭, 鉱物質, 選選性, 高度選炭

Table 1 Proximate analysis and sulfur contents of Miike coal.

Proximate analysis wt%, db			Sulfur contents wt%, db				Gross calorific value cal/g, db
Ash	VM*	FC**	Total	Iron sulfide	Sulfate	Organic	
18.1	40.0	41.9	1.69	0.61	0.02	1.06	6720

* volatile matter ** fixed carbon

Table 2 Maceral analysis of Miike coal.

Maceral group	Number %	Maceral	Number %
Vitrinite	88.4	Telinite	22.4
		Collinite	20.6
		Degradinite	45.4
Exinite	5.6	Sporinite	2.0
		Resinite	3.6
Inertinite	6.0	Sclerotinite	6.0

結果を表1に示す。

また炭質評価の1つとしてJIS M8816に準拠した微細組織成分(マセラル)分析を行った。その結果を表2に示す。燃焼時の未燃率が低いといわれるvitriniteが石炭質の9割を占めたが、鉱物質に富むdegradiniteも同時に多く観察された。

2.2 反射顕微鏡による観察

図1は反射顕微鏡(油浸)による三池炭の研磨面像で、teliniteの存在状態を示すものである。この図のように、均質な石炭基質中にはほとんど鉱物は見られない。図2は三池炭試料中に多く見られたdegradiniteで、exiniteに富むこのようなマセラルは日本炭の特徴と言える。degradinite中には多くの鉱物質が観察され、細かな鉱物粒子が比較的集合した状態で観察された。colliniteとdegradiniteがわずかな距離をもって互層をなしているものも見られたが、そのような場合にも、鉱物質は主にdegradiniteに存在していた。

3. 灰となる成分の存在形態

石炭中には、石英、粘土鉱物、硫化鉄などをはじめとする様々な鉱物質が含まれている。先にも述べた通り、これらは燃焼によって灰やガスとして排出されるが、ここでは、主に灰として残存すると思われる鉱物質についてまとめてみる。なお、硫化鉄等は燃焼後、灰およびガスとして排出されるが、これらは硫黄分として次章で扱うこととする。

3.1 鉱物質の形状

まず鉱物質の存在状態を巨視的に捕らえるため、軟X線発生装置(SOFRON SRO-50型)を用い、CMR法によって石炭薄片の透過X線像を得た。測定条件は出力20kV、5mAで照射時間25minである。また、水選原炭中に存在する鉱物質の存在状態を明らかにするため、プラズマリアクター(ヤマト科学製PR-41型)を用いて原炭を低温灰化し、これを走査型電子顕微鏡(以下SEMと略記する)によって観察した。以下ここで得られた灰を低温灰と呼ぶ。低温灰化における高周波出力は50W、酸素流量100ml/minである。

図3は、炭層面に垂直な薄片の透過X線像である。暗い部分が鉱物質を、明るい部分が石炭質を示している。多くの鉱物質は非常に狭い間隔で石炭質と入り組んで存在している(図3(a))が、炭層に沿って縞状ないしはレンズ状に集合しているケースも珍しくない(図3(b))。この鉱物質の多くは粘土鉱物と思われるが、同じ試料の薄片を透過顕微鏡でより微視的に観察すると、石英や硫化鉄粒子の存在も認められる。これらのうち比較的粒径の大き

なものについては、炭層面に沿って集合して存在するものが多く(図4(a))、20~30 μm 以下の微粒子については石炭質中に一様に分布する傾向が認められる(図4(b))。

図5は、低温灰のSEM像である。多くは図5(a)のように鉱物質が層状に残り、いくつかの鉱物片は鱗片状ないしは房状を呈している。また、一見平坦に見える粒子につい

ても、倍率を上げて観察すると、表面には網目状に多くの空隙が認められる。これらの構造は図5(b)のように非常に複雑で、比喩的な表現をすれば、0.1 μm あるいはそれ以下の太さの鉱物質の糸が数本集まって1 μm 前後の縄となり、さらにこれらが大きな網を形成するような構造を示している。

3.2 比重別試料中の鉱物質分布状態と考察

石炭の多くは比重1.3程度に集中しているが、マセラルによって若干比重が異なることが知られている。この比重差は石炭化度の進行に伴って小さくなってゆくが、一般に

$$\text{inertinite} > \text{vitrinite} > \text{exinite}$$

であるといわれている¹⁾。またこのような性質を利用して、前項でふれた鉱物質に富むdegradiniteと、比較的鉱物質の少ない他のvitrinite成分を比重によって分離することも可能であろう。そこでそれぞれの比重に対応した石炭中の鉱物質分布を調べ、三池炭の可選性について検討した。

(1) 浮沈試験 浮沈試験は、JIS M8801に準じて行い、500 μm 以下に粉碎した三池炭試料を、38 μm のふるいを用いて脱泥処理を施し、下記比重に調整した塩化亜鉛水溶液を用いて7比重区分に分離した。

1.30, 1.40, 1.50, 1.60, 1.70, 1.80

さらに浮沈試験で得られた比重分離炭につき、JIS M8812に従って灰分の測定を行った。このときの可選曲線を図6に示す。

試料に用いた水選原炭は、比重1.4以下に全体の約80%が濃集しており、比重1.4以上では、比重に対する灰分の増加傾向が強くなっている。比重1.8以上には石炭全体の11%が存在するが、その灰分は80%を越えており、この部分に全灰分の63%が濃集していることになる。またこの粒度における理論上の到達最高灰分は3%程度であると推定される。

(2) 低温灰のX線回折 上記各比重区分の石炭を低温灰化し、得られた鉱物質についてX線回折を行った。結果を表3にまとめて示す。

石英、曹長石は、高比重側に偏って存在しており、その多くは比重分離によって除去可能であると思われる。一方カオリナイト、モンモリロナイト、方解石は、中程度の比重から低比重側に一様に分布しており、石炭との分離が容易には行われなことを示唆している。

(3) 高温灰の蛍光X線分析 石炭燃焼後の灰中の比重別元素分布を知るために、比重分離炭の高温灰(JIS M8812に準じた工業分析により得られた灰。低温灰と区別するためにこう呼ぶ。なお、単に灰と言った場合はすべてこの高温灰のことを指す。)を蛍光X線分析計(セイコー電子製SEA2001型)を用いて元素分析を行った。補正法としては、湿式化学分析値を基準としたファンダメンタル・パラメータ法を用いた。図7は、各比重区分ごとの元素割合を酸化物の形で示したものである。各比重とも測定の時間は100s、照射径10mm、電流3 μA 、電圧50kVで、条件はすべて同一とした。

この図の横軸にはクリストファー・ダイアグラムの表記法を借りて、石炭中の全灰分を100%とした場合の、各比重区分におけ

Fig. 1 Reflected light image of telinite.

Fig. 2 Reflected light image of degradinite.

Fig. 3 Transmitted X-ray image of the thin section of massive coal.

Fig. 12 Reflected light image of framboidal type pyrite.

Fig. 4 Transmitted light image of the thin section of massive coal.

Fig. 5 SEM image of the low temperature ash of pulverized coal.

Fig. 13 Reflected light image of the agglomerate of framboidal type pyrites.

Fig. 14 SEM image of framboidal type pyrite in low temperature ashed coal.

Fig. 18 Reflected light image of spherical marcasite (crossed polars).

Fig. 15 Reflected light image of fracture filling type pyrite.

Fig. 19 Reflected light image of euhedral iron sulfides loosely agglomerated.

Fig. 16 Reflected light image of pyrite agglomerates existing along coal seam.

Fig. 20 SEM image of euhedral iron sulfides loosely agglomerated, in low temperature ashed coal.

Fig. 17 Reflected light image of typical marcasite (crossed polars).

Fig. 21 Reflected light image of marcasite coexisting with pyrite (crossed polars).

(I) Characteristic ash curve. (IV) Densimetric curve.
(II) Cumulative floats curve. (V) Difficulty curve.
(III) Cumulative sinks curve.

Fig. 6 Washability curve of Miike coal.

Table 3 Mineral composition of low temperature ashes prepared from the coal fractions with various specific gravity.

Mineral matter	Specific gravity						
	-1.3	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	+1.8
Quartz	△	○	○	○	◎	◎	◎
Albite	×	●	●	△	△	△	○
Montmorillonite		●	△	△	△	●	●
Kaorinite		●	●	△	△	△	●
Calcite	×	×	×				

The rate of existence is in the order, ◎ > ○ > △ > ● > ×

る灰分量の比率を示してある。図中、各酸化物の面積は灰中での重量割合を示している。灰中の主要元素成分は、Si, Al, Fe, Ca, Tiの5元素であるが、そのほか微量成分としてK, Na, Mg, Zn, V, S, Srなどが検出された。Si成分は全灰分の大半を占め、比重が大きくなるにつれて灰分全体に占める割合が増加する傾向にあることがわかる。また、Al成分およびFe成分含有率は、比重によらずほぼ一定である。一方、Ca成分とTi成分は比重が小さくなるに従ってその割合が増加し、特にCa成分はその傾向が顕著で、比重1.3以下に占める割合が際立っている。

小島ら²⁾は、各比重区分の石炭中灰分と、その灰分中における各元素の重量分率の増減より、灰中元素と有機質との親和性を定

Fig. 7 Diagram showing ash compositions in the coal fractions with different specific gravity.

義している。そこでこの定義に従って、これらのデータをもとに主要5元素について有機質との親和性について検討した。その結果、Caを最大として下記のような有機質との親和性の関係が得られた。

$Ca \gg Ti > (Al, Fe, Si)$

()内の3元素については、有機質にも無機質にも顕著な親和性が認められない。小島らの砂川炭の結果²⁾では、Ca成分と有機質の親和性はそれほど明確ではないが、三池炭の場合はそれが顕著であり、その原因としてイオン交換性Ca等の存在³⁾⁴⁾が考えられる。

以上のことから、三池炭灰中に含まれる主要5元素のうち、CaやTi成分は、低比重側に分布して有機質との親和性も高く、通常の物理的選別法では除去が難しいことが明確である。一方、SiやAl成分は高比重側に偏在し、これらを主成分とする石英や一部の粘土鉱物は、比重分離によって大部分が除去されと考えられる。しかしながら比重分離後の精炭中の鉱物質の組成を考えれば、なおSiやAl成分がその大部分を占めることとなり、超低灰分炭の製造にはCa, Ti成分だけでなく、これら成分のより徹底した除去も必要不可欠となるであろう。

3.3 粒度別試料中の鉱物質分布状態と考察

大部分の石炭粒子は、石炭質と鉱物質が一粒子中に共生して片刃粒子を形成している。これらの片刃粒子を粉碎してゆくと、次第に単体分離が進行し可選性が向上する。通常の選炭の場合、粉碎によって単体分離を進行させることは、浮沈試験の項で示した理論的な到達最高灰分の向上につながるため、非常に重要となる。ここでは鉱物質の粒度分布を明らかにすると同時に、その単体分離度を測定して粒度と石炭中鉱物質の選別性との関連を検討した。

(1) 低温灰の粒度分布 3.35 mm以下の三池炭試料をさらに500 μm以下に乳鉢で粉碎し、その低温灰について(低温灰化の条件は前述と同様)レーザー回折式粒度分布測定装置(島津製作所製SALD-1100型)により粒度分布を測定した。結果を体積基準の積算粒度分布として図8に示す。低温灰すなわち鉱物質の50%粒径は5.4 μmであった。5.3から7.5 μmの範囲の分布が最も多く、全体の14.4%が集中していた。このように三池炭中の鉱物質は非常に微粒の状態で存在しており、物理的選別の目安として考えられる10 μm以上の鉱物粒子についていえば、その重量割合は全体のわずか1/4しか存在しないことになる。

(2) 単体分離性 前節で示したような粒度分布を持つ鉱物質が、実際に粉碎によってどの程度石炭質と単体分離するかを明らかにするため、石炭粒子について単体分離度を測定した。各粒子群の断面を反射顕微鏡で観察し、石炭質および鉱物質の面積比から単体分離度を算出した。なお、面積比が95%以上石炭質あるいは鉱物質成分であると認められたものを単体粒子とした。片刃係数は、1.3とした。また本試料中には、鉱物質に富むdegradiniteが確認され、これらは実際の物理的選別においては硬として除去さ

Fig. 8 Size distribution of the low temperature ash prepared from the coal pulverized to -500 μm.

Fig. 9 Relationship between particle size and the degree of liberation.

Fig. 10 Sulfur composition in the coal fractions with different specific gravity.

Fig. 11 X-ray diffraction patterns of the sink obtained by heavy medium separation with specific gravity of 2.96.

れると考えられるので、ここではその degradinite 全体を鉱物質として取り扱った。図9は石炭質および鉱物質の単体分離度と粒度との関係を示している。図より、石炭質の単体分離度は細粒になるにつれ向上するが、53 μm 以下でその上昇は緩やかになり、25~38 μm における単体分離度は84%となった。

一方、鉱物質の単体分離度は、細粒側においてもなお上昇する傾向が見られる。このことは微粒子を対象とする高度選炭の効果を示唆するものであるが、その場合でも10 μm 以上の粒度域では単体分離度が80%を越すことは難しいことがわかる。なおこれらの単体分離度は、前節の低温灰の粒度分布から予想される粒度より粗粒側からその値が上昇しているが、これは、微細な鉱物粒子が集合している一部の degradinite 全体を鉱物質として見なしたためである。また、このような degradinite の存在は高度選炭を含めた物理的選別法では、その多くが硬として除去されることが予想されるため、石炭質回収率の低下の原因となることも考えられる。

4. 硫黄の存在形態

近年、地球環境問題が盛んに論議されているが、石炭中の硫黄は燃焼に伴って亜硫酸ガス等の SO_x を発生し、酸性雨などの環境悪化につながるため、硫黄分除去に対する関心が特に高まっている。本試料の三池炭は、わが国で産する瀝青炭の中では比較的高硫黄炭に属し、同石炭を高度利用する際には脱硫に関して十分検討する必要がある。そこで本章では、脱硫のための基礎データとして、三池炭中の硫黄の存在形態を明らかにすることを目的とした。

4.1 比重別試料中の有機硫黄と無機硫黄の存在割合

前述の浮沈試験で得られた比重別試料について、全硫黄および硫化鉄硫黄の分析を行った。その結果を図10に示す。無機硫黄中には硫酸塩硫黄も含まれるが、その量は極めて少量である(表1参照)ので、ここでは便宜上硫化鉄硫黄含有率をもって無機硫黄のそれとした。比重1.3以下では全硫黄分の95%以上が有機硫黄であり、比重の上昇に伴ってこの比率は低下する。一方、無機硫黄の場合にはこの傾向が逆転し、比重1.8以上では、全硫黄分3.47%のうちの95%以上が無機硫黄となる。全硫黄分はおおむね比重の上昇に伴って増加する傾向にあるが、その傾向は前述した灰分の場合ほど顕著ではなく、比重分離での全硫黄分除去が灰分の場合ほど効果的でないことがわかる。ただし無機硫黄についてのみ着目すれば、その限りでないことも推測される。

4.2 硫化鉄の分布賦存状態

(1) X線回折による硫化鉄鉱物の同定 比重別試料の硫黄分析の結果、水選原炭中の全硫黄分の1/3は硫化鉄すなわち無機硫黄分であることがわかった。そこで水選原炭中に含まれる硫化鉄

がどのような鉱物として存在するかを明確にするため、X線回折により同定を行った。53 μm 以下に粉碎した原炭を比重2.96の四臭化エタンで浮沈分離し、その沈下物を試料とした。装置はX線回折装置(理学電機製RAD-1B型)を用い、鉄を管球とし、管電圧40kV、管電流20mAとした。X線回折像を図11に示す。一般に、石炭中の硫化鉄としては黄鉄鉱のほか白鉄鉱や磁硫鉄鉱の存在が報告されている⁵⁾が、本試料中の硫化鉄鉱物は黄鉄鉱と白鉄鉱であることがわかる。

(2) 反射顕微鏡およびSEMによる形態観察 水選原炭塊状試料の研磨面を反射顕微鏡により観察し、黄鉄鉱および白鉄鉱の存在状態を調べた。黄鉄鉱と白鉄鉱は、後者が著しい光学的異方性を有することにより識別が可能である。また硫化鉄の三次元構造についてさらに詳しく検討するため、比重1.7以上の石炭の低温灰をSEMによって観察した。

水選原炭中には、多数の硫化鉄粒子が存在しているが、比較的粒径の大きなものはある部分に集合して存在する傾向が強い。これら硫化鉄は、collinite および telinite 中には少なく、多くは degradinite 中に存在している。粒径はほとんどが数10 μm 以下であり、100 μm を超えるようなものはごくわずかしき認められなかった。

以下に、水選原炭中に認められた代表的な硫化鉄粒子を挙げ、その特徴を述べる。

図12は微小粒が球状に凝集したいわゆる framboïdal 型の黄鉄鉱である。このように単球で存在するものも少なくないが、図13のように凝集して、房状を呈するものもある。図14は、framboïdal 型黄鉄鉱のSEM像であるが、断面像ではわかりにくい微小粒の凝集状態をより明確に見ることができる。これらの粒子の多くは degradinite 中に存在している。図15は、telinite の層を横切る空隙を充填したような形の黄鉄鉱である。telinite や collinite 中で見られるこのような黄鉄鉱は、石炭の生成過程で2次的に混入したと思われる。また図16のような形状をした数 μm から30 μm 程度の黄鉄鉱凝集体が、炭層に沿って多数存在する組織も確認された。

図17は、本試料中に見られる典型的な白鉄鉱であり、クロスニコルで光学的異方性が明瞭に観察される。また図18のように、球状を呈する白鉄鉱もいくつか存在していた。さらに全体として球状ではあるがそれほど密に凝集していない、図19のような組織も見られた。図19の硫化鉄微粒子は、SEMで観察すると黄鉄鉱特有の正八面体結晶を呈している(図20参照)が、反射顕微鏡下では光学的異方性も認められており、現在この鉱物の同定をさらに進めている。図21は、中心部が黄鉄鉱、周辺部が白鉄鉱という粒

Fig. 22 Size distribution of iron sulfide measured by image analysis.

子で、これらに代表されるように両鉱物の生成にはかなり密接な関連性のあることがうかがえる。

(3) 硫化鉄の粒度分布 硫化鉄粒子の粒度分布を知ることは、石炭質とそれとの単体分離性を把握する上で重要な知見となる。そこで画像処理装置（柏木研究所製NEXUS 5500型）を用いて、試料の研磨面画像から硫化鉄粒子の等面積円相当径を求めた。測定粒子数は約10,000個で、結果を図22に体積基準の積算分布として示した。ただしこの測定中、数100 μmの硫化鉄が数個観察されたが、これを分布に含めることはその精度を著しく低下させるためここでは除外してある。水選原炭中硫化鉄の個数基準の平均体積粒径、および体積基準の50%粒径はそれぞれ6.8 μm、20 μmであった。このように水選原炭中には、硫化鉄が非常に微粒で存在するので、通常の物理的選別で硫化鉄を完全に除去しようとするれば、石炭質回収率の大幅な低下を免れることは困難と思われる。しかしながら、物理的選別の対象となる10 μm以上の硫化鉄が全体の83%を占めるため、粉砕によって単体分離が理想的に進行すれば、同法による硫化鉄除去の可能性はかなり高いものと考えられる。

(4) 黄鉄鉱と白鉄鉱の存在比 前述のX線回折の結果から、本石炭中の硫化鉄は黄鉄鉱と白鉄鉱を主体とするものであった。石炭中の硫化鉄鉱物に関する報告⁶⁾⁷⁾はこれまでいくつかあるが、黄鉄鉱と白鉄鉱の存在割合についてはほとんど触れられていない。ここでは、先に述べた光学的異方性の差を利用して黄鉄鉱と白鉄鉱を識別しつつ、接眼レンズに組み込まれた方眼のマイクロスケールによって、それぞれの粒子の面積を測定した。試料は画像処理で使用したものから任意に3,000個を選択した。なお前述した数100 μmの大きな粒子は、先の測定と同様に除外してある。黄鉄鉱と白鉄鉱を鏡下で厳密に識別することは難しいが、ここでは光学的異方性の強いものを白鉄鉱、そうでないものを黄鉄鉱として取り扱った。図23は黄鉄鉱と白鉄鉱の両者を体積基準の積算分布として表したものである。硫化鉄の分布の和を、先の図22と比べるとよく一致しており、測定の精度は良好であったと判断でき

Fig. 23 Size distribution of marcasite and pyrite showing their proportions.

る。同図より、黄鉄鉱/白鉄鉱の体積比は約4/3であることがわかる。また鏡下での観察から、白鉄鉱は個数としては特に15 μm前後のものが多く、その大部分は図17に示したような粒子であった。20 μm以上の白鉄鉱は、硫化鉄の集合体の中で黄鉄鉱と共存して存在している場合が多く、50 μmを超える大きな白鉄鉱粒子は認められなかった。今回の測定で対象としたのは、高度選炭および化学的処理の対象となると思われる微粒子についてであり、通常の選炭で比較的簡単に除去できる数100 μm以上の粒子は対象としていない。この粗粒子の硫化鉄のほとんどは黄鉄鉱である。

4・3 有機硫黄の分布状態

(1) 硫化鉄粒子周辺の硫黄と鉄の分布 水選原炭中に含有される有機硫黄は、全硫黄分の約2/3を占める（表1参照）ため、硫黄分の除去を考える際に有機硫黄を無視することはできない。ここではまず有機硫黄の分布状態を知る手がかりとして、SEM（日本電子製JSM-5400型）および、これに接続されたエネルギー分散型電子線マイクロアナライザー（LINK製QX-200J I型、以下EDXと略記する）を用いて、黄鉄鉱とその周辺部におけるSとFeの分布状態を観察した。図24はその一例である。黄鉄鉱粒子の部分には、SとFeの密な分布が認められるが、周囲の石炭質中にはSのみの一様な分布がみられ、Feは存在していない。これは、石炭質に分散して存在する有機硫黄の分布であると考えられる。海外においては、硫化鉄粒子の近傍に有機硫黄が濃縮しているとする研究⁸⁾もあるが、今回の結果ではそのような有機硫黄の存在は認められなかった。

(2) 有機硫黄とマセラルの関係 前節で示したように、有機硫黄は全般に石炭質に一樣に分布しているという傾向が認められた。しかしながら、石炭質を構成するマセラル間で有機硫黄含有率に偏りがあれば、物理的に選別することも可能となるであろう。以前筆者ら⁹⁾は、比重分離した石炭についてマセラル分析と有機硫黄含有率の測定を行いその相関性を検討したが、両者の存在割

Fig. 24 Elemental maps of sulfur and iron in the surroundings of pyrite.

Fig. 25 Elemental maps of sulfur and iron in sporinite.

合に顕著な関係は認められなかった。そこで今回は、EDXを用いて、実際にマセラルおよびその周辺部のSとFeの分布を見ることとした。その結果の一部を図25に示す。この実験だけではすべてのマセラルについて論ずることはできないが、少なくとも本試料中に存在するいくつかのsporiniteには、若干ではあるがSが濃集し、Feは分布しないものが認められた。しかしながら、sporiniteなどのexiniteグループはマセラルの中でも低比重のものであり、その分離除去は難しいことが予想される。さらにこの程度の有機硫黄の分布差では、現実的に除去にもとづく効果は薄く、現状において物理的選別による有機硫黄の効果的な除去は考え難いと言えよう。

5. む す び

本研究では、化学的クリーニングをはじめとする高度石炭処理のための基礎データを得る目的で、三池炭中の鉱物質の存在形態を詳しく調べた。以下に本研究の成果の要点を示す。

(1) 三池炭中には鉱物質として石英のほか、曹長石、モンモリロナイト、カオリナイト、方解石等が含まれている。これらは巨視的には炭層に沿って層状、鱗片状に、微視的には石炭質中に網目状を呈して極めて複雑な形状で存在している。

(2) 比重別に分離した石炭のうち、比重1.8以上に全灰分の63%が含有されており、これらは通常の選炭法で比較的容易に除去することが可能と解釈される。

鉱物質のうち、石英、曹長石は高比重側により多く分布し、比重分離等によりその大半が除去可能であると思われるが、モンモリロナイト、カオリナイト、方解石は中および低比重側で存在割合が高く、石炭質との分離が困難であると判断される。

(3) 500 μm以下に粉碎した石炭中の鉱物質の50%粒径は、5.4 μmと微粒であるが、これらの多くは一部のdegradinite中に集中的に存在しており、物理的選別による除去の可能性が高い。

しかし全鉱物質の20~30%程度は、石炭中に比較的分散した状態で存在しており、物理的選別でこれらを除去しようとするれば、少なからず石炭質の損失が見込まれ、これらの効果的な除去には化学的クリーニングの適用が必要であろうと考えられる。

(4) 三池炭中の硫黄は、約1/3が硫化鉄硫黄であり、残りが有機硫黄である。硫化鉄には黄鉄鉱と白鉄鉱が存在するが、数100 μm以上の大粒子のほとんどは黄鉄鉱である。それ以下の粒子の粒度は50%粒径で20 μm程度であり、10 μm以上の粒子が全体の80%以上を占めるため、高度の選炭技術を適用すれば、物理的選別もある程度期待できる。なお50 μm程度以下の粒子群における黄鉄鉱/白鉄鉱の存在比は約4/3である。

(5) 有機硫黄は一部のsporinite中にSの若干の濃集が確認されたが、全般に石炭基質に一樣に分布しているため、物理的選別による除去は困難であると言える。

最後に、実験試料を提供下さった三井石炭鉱業(株)三池鉱業所、透過X線装置の使用に便宜を図って頂いた東京医科歯科大学青木秀希教授、ならびに硫黄分の測定に当たって有益なご助言を頂いた出光興産(株)山下 亨氏に対し深く謝意を表する。

引 用 文 献

- 1) 木村英雄・藤井修治：石炭化学と工業，49~50，(1977)，三共出版(東京)
- 2) 小島紀徳・古澤健彦：燃料協会誌，65〔2〕，143~149，(1986)
- 3) 下原孝章・持田 勲：燃料協会誌，66〔2〕，134~142，(1987)
- 4) Harada, T., Owada, S., Yamashita, T. & Oki, T.: Proceedings of The 11th International Coal Preparation Congress, 367~372, (1990)
- 5) 今泉常正：燃料協会誌，67〔2〕，130~134，(1988)
- 6) 早瀬喜太郎：日本鉱業会誌，67〔752〕，17~20，(1950)
- 7) Tsai, S. C.: Fundamentals of Coal Beneficiation and Utilization, Elsevier, 222~273, (1982)
- 8) Ge, Y. & Wert, C.: Fuel, 67〔November〕，1578~1580, (1988)
- 9) 原田種臣・大和田秀二・大木達也・小野寺次郎：資源と素材，105〔11〕，870~875，(1989)