論文

石炭中の鉱物質の粒度分布および単体分離性について*

— 物理的選別法による石炭の脱灰性に関する研究 (第2報) —

王 楠¹ 平 島 剛² 恒 川 昌 美³

Size Distribution and Liberation of Mineral Matter in Coal

— Study on removal characteristics of mineral matter

from coal by physical separation (2nd Report) —

by Nan WANG¹, Tsuyoshi HIRAJIMA¹ and Masami TSUNEKAWA¹

1. Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita-ku, Sapporo 060

Mineral matters in six coal samples from different localities were classified into four groups; A) mainly quartz, B) pyrite, C) mainly clay minerals and D) iron oxide. The size distribution and liberation degree of each group mineral were measured using an image analyzer equipped with a microscope. Minerals of A, B and D groups were easily liberated from coal by grinding. On the other hand, C group minerals were easily crushed but often remained and attached to the coal particles. Based on the results measured and observed, a liberation model was proposed to evaluate the liberation behaviour of the minerals. Using the model, liberation degrees were calculated and the values agreed well with the measured values.

KEY WORDS : Liberation, Size Distribution of Mineral Matter, De-ashing of Coal, Advanced Coal Cleaning Technique

1. 緒 言

著者らは、先に比重選別で除去することが困難な鉱物は、炭種により異なることを報告した¹⁾。このことは、石炭中に含まれている鉱物の種類、粒度分布、分布状態、単体分離性等が異なることによるものであり、石炭の高度な脱灰・脱硫を行う上でこれらを適切に把握することは、極めて重要であると考えられる。従来、主として脱硫の観点から、石炭中の黄鉄鉱の粒度分布等については、多くの研究が行われてきている^{2)~9)}。しかし、黄鉄鉱以外の鉱物質の粒度分布や分布状態、単体分離性等については、測定例は少なく、不明な点が多い。

そこで、本研究では、顕微鏡付き画像解析装置を用い、石炭試料中の鉱物質を外観の性状により分類し、それらの同定を行うとともに粒度分布、単体分離度を測定した。さらに、各鉱物質の粒度分布測定等の結果から得られた知見に基づき、各鉱物質の硬度を考慮した鉱物質単体分離モデルを提案し、石炭の粉碎粒度と鉱物質の単体分離度との関係について検討した。

2. 石 炭 試 料

石炭試料は前報¹⁾と同一であり、大同炭(中国)、太平洋炭(日本)、Illinois炭(アメリカ)、Wyoming炭(アメリカ)、Battle River炭(カナダ)、Wandoan炭(オーストラリア)の代表試料

(粒度 $-850\mu\text{m}$ (-20mesh), 以後 -20mesh 試料と呼ぶ)を用いた。大同炭, Illinois炭, Wandoan炭については、さらに乳鉢で $75\mu\text{m}$ (200mesh)以下に乾式粉碎した試料(以後 -200mesh 試料と呼ぶ)を実験に供した。

石炭試料中の鉱物質粒子および石炭粒子の粒度分布測定には、以下の方法で作成したブリケット(直径 25mm)を使用した。

まず、上述の各石炭試料を 100°C で1時間真空乾燥した。次に、この試料とバインダーとを混合・加熱することにより作製した直径 25mm のブリケットの平坦な面を240番、600番の研磨紙で磨いた後、絹布上で順次 $5\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$, $0.5\mu\text{m}$ のアルミナスラリーを用いて研磨した。このブリケットを石炭試料中の鉱物質粒子および石炭粒子の粒度分布測定に供した。バインダーとして熱硬化性ペトロボキシ154(米国パルース・ペトロ・プロダクツ社製)を使用した。

3. 実 験 方 法

3・1 石炭および鉱物質の粒度分布測定

石炭試料中の鉱物質粒子および石炭粒子についての粒度分布測定は、反射型光学顕微鏡(ニコン(株)XPF- μNR -II)付き画像解析装置(ニレコ(株)LUZEX II)を用いて、以下の手順で行った。

まず、十字線付き接眼レンズの十字線直下の石炭粒子または単体分離している鉱物質粒子の円面積相当径の測定を行う。次に、石炭粒子の場合はその石炭粒子中に存在する鉱物質の円面積相当径の測定を顕微鏡の倍率を適宜変化させながら行う。この測定が終了した後、試料台を水平方向に 0.5mm 移動させ、上記測定を繰り返す。一水平方向の測定が終了したら、試料台を垂直方向に 0.5mm 移動させ、前とは逆の方向に同様に測定を行う。以後、この測定を繰り返す。

* 1993年9月28日受付 12月8日受理 資源・素材学会平成3年度春季大会にて一部講演

1. 工博 北海道工業技術研究所(前 北海道大学大学院学生)

2. 正会員 工博 北海道大学助手 工学部資源開発工学科

3. 正会員 工博 北海道大学助教授 工学部資源開発工学科

キーワード: 単体分離, 鉱物質粒度分布, 石炭の脱灰, 高度石炭精製技術

Fig. 1 Reflected light images of A group mineral.

Fig. 3 Reflected light images of C group mineral.

3・2 X線マイクロアナライザ (XMA) による元素分析

3・1で使用したブリケットの表面に Au-Pd 合金を用いてコーティングを行った後、エネルギー分散型分光計付き反射型走査電子顕微鏡を用いて、元素分析を行った。コーティングは、電圧 1.2 kV、電流 5～10 mA、コーティング時間 10 min で行った。エネルギー分散型分光計は NINK 製の Q200J、反射型走査電子顕微鏡は日本電子製の JEOL JSM-35CFII を使用した。また、加速電圧は 20 kV とした。

4. 実験結果および考察

4・1 鉱物質グループ

各石炭の -20 mesh 試料について反射型光学顕微鏡で観察した結果、石炭試料中の鉱物質はそれぞれの外観の性状により次の四つのグループに分類できた。顕微鏡写真の一例を Fig. 1～4 に示す。

Aグループ：微細な透明あるいは半透明鉱物であり、これらは、

Fig. 2 Reflected light images of B group mineral.

Fig. 4 Reflected light images of D group mineral.

研磨後、石炭の表面より突起しており、石炭より硬い鉱物と思われる (Fig. 1)。

Bグループ：明るい黄色の金属光沢を呈している鉱物であり、研磨後、石炭の表面より突起しており、石炭より硬い鉱物と思われる (Fig. 2)。

Cグループ：褐色がかった微粒子の集合体および他のグループに属していない不透明鉱物である (Fig. 3)。

Dグループ：明るい白色の金属光沢を呈している鉱物であり、研磨後、石炭の表面より突起しており、石炭より硬い鉱物と思われる (Fig. 4)。

A, Cグループの鉱物質はいずれの石炭中にも存在しているが、Bグループの鉱物質は主に大同炭、Illinois炭に存在していた。Dグループの鉱物質は主に Wyoming炭に存在しており、Wandoan炭にも少量確認された。Wandoan炭の場合、Cグループの鉱物質の量が多く、他の石炭に存在するCグループの鉱物質に比べその粒度

Fig. 5 Size distribution of coal and mineral matter in -20 mesh samples.

は小さかった。

A, B, C, Dグループにそれぞれ属する鉱物質のXMAによる元素分析結果では、Aグループの鉱物質には珪素、Bグループの鉱物質には鉄と硫黄、Cグループの鉱物質にはアルミニウムと珪素、Dグループの鉱物質には鉄が主に含有されていた。なお、Cグループの鉱物質には、アルミニウム、珪素のほかにカルシウム、鉄、ナトリウム、カリウム、チタンなどを含むものも認められた。光学顕微鏡下でA, B, Dグループに属すると判断された鉱物質は、XMAの結果から単一鉱物よりなることが分かったが、Cグループに属すると判断された鉱物質には微粒のAグループ鉱物質や他の鉱物を含む場合もあった。

各石炭の低温灰化試料についてX線回折を行った結果¹⁾では、いずれの試料にも、石英、カオリナイト、バッサナイト、方解石のピークが認められた。さらに、大同炭には黄鉄鉱のピーク、Illinois炭には黄鉄鉱とイライトのピーク、Battle River炭には斜方沸石のピークが認められた。また、低温灰化試料を用いて薄片を作成し、A, Cグループの鉱物質について観察を行った。Aグループの鉱物質は無色透明で直交ニコルにおける観察では単結晶粒の特徴を示し、一方Cグループの鉱物質は無色～淡黄色を呈する微粒子の集合体であった。

上述の顕微鏡観察とXMAの結果および低温灰化試料のX線回折結果から、各グループの鉱物質について主にAグループは石英、Bグループは黄鉄鉱、Cグループはカオリナイトなどの粘土鉱物からなると結論づけられる。ただし、Cグループの鉱物質の場合、数種類の鉱物が混入していることもある。Dグループの鉱物質については存在量が極微量のため、同定は困難であったが、鉄酸化鉱物と考えられる。

4・2 石炭および鉱物質の粒度分布

Fig. 5およびFig. 6に、6炭種の石炭の-20 mesh試料について石炭粒子および鉱物質の粒度分布測定を行った結果を示す。各石炭

Fig. 6 Size distribution of coal and mineral matter in -20 mesh samples.

試料中の鉱物質の粒度分布の形は、Wandoan炭の場合を除き、いずれも石炭粒子の粒度分布のそれと類似していた。両図に示した鉱物質を4・1で述べた鉱物質グループに分類し求めた粒度分布をFig. 7およびFig. 8に示す。一般に、最も細粒側に分布しているのはAグループの鉱物質であり、続いてB, C, Dグループの順に粗粒側に分布する傾向が認められる。

Fig. 9に、大同炭、Illinois炭、Wandoan炭の-200 mesh試料について石炭粒子および鉱物質の粒度分布を測定した結果を示す。また、Fig. 10に、各グループの鉱物質の粒度分布を示す。-20 mesh試料と比較して、-200 mesh試料中の鉱物質の粒度分布は、石炭粒子の粉碎に伴い細粒側に移行した。特に、Cグループの鉱物質はその粒度分布の移行が顕著であった。顕微鏡下での観察では、A, B, Dグループの鉱物質は、Cグループの鉱物質に比べ硬く、石炭粒子中に存在する粗粒のものは粉碎時にあまり粉碎されないで石炭粒子から単体分離される傾向が認められた。一方、Cグループの鉱物質は、石炭表面に薄く広がっている場合が多く、石炭粒子の粉碎時に石炭表面に付着したままの状態で粉碎され、細粒化していくものが多かった。これらの現象は、石炭と石英、黄鉄鉱、カオリナイト等の粘土鉱物との硬度の違いに主に依存していると考えられる。すなわち、石英（モース硬度7.0）、黄鉄鉱（モース硬度6～6.5）は、石炭（モース硬度2.5）より硬く、顕微鏡下の観察結果では石炭と明瞭な境界面をもっている。外部からそれらの粒子に衝撃力が加わった際、その境界面で鉱物質粒子と有機質部分との剥離が起きやすく、石英、黄鉄鉱は容易に単体分離される。一方、カオリナイト（モース硬度2～2.5）が主体である粘土鉱物は、粒度が大きいにもかかわらず、石炭とほぼ同じ硬さでかつ石炭と明瞭な境界面をもたないため、石炭とともに粉碎されやすく、単体分離が進行しにくい。このように、石炭と石炭中の鉱物質との単体分離には、鉱物質の粒度のほかに、その硬度も密接に関係していると考えられる。

Fig. 7 Size distribution of each mineral in -20 mesh samples.

Fig. 8 Size distribution of each mineral in -20 mesh samples.

Fig. 9 Size distribution of coal and mineral matter in -200 mesh samples.

Fig. 10 Size distribution of each mineral in -200 mesh samples.

Fig. 11 Liberation model of minerals in coal.

5. 鉱物質単体分離シミュレーション

5・1 鉱物質単体分離モデル

上記の結果を基に、鉱物質の単体分離性について Fig. 11 に示すような簡単なモデルを作成し、A, B, C, Dグループの単体分離度の推算を行った。まず、次のように仮定した。

1) A, B, Dグループに属している鉱物質は、石炭より硬く、破断線が入った場合、石炭は粉碎されるが、鉱物質粒子は粉碎されず単体分離される。

2) Cグループに属している鉱物質に破断線が入った場合、鉱物質は石炭と一緒に粉碎される。ただし、破断線に囲まれているCグループの鉱物質は、単体分離される。

計算は、次のように行った。まず、上述の6炭種の-20 mesh 試料についての測定結果を基に石炭粒子および鉱物質の粒径、個数を定め、これから石炭試料の総面積を求めた。この面積を有する正方形を Fig. 11 のように定めた (図において最大の正方形)。次に、乱数を発生させ、各鉱物質粒子の位置を決定する。各鉱物質粒子の位置は、縦、横それぞれの石炭の辺の長さにコンピュータにより発生させた0~1間の7桁の乱数を掛け合わせるにより定めた。ただし、鉱物質粒子の一部がこの石炭片からはみ出した場合、再度計算を繰り返し位置を決定した。間隔 L (μm) で破断線を入れ、1) と2) の仮定に基づき、単体分離した各鉱物質の面積を求める。各鉱物質の単体分離度は単体分離した鉱物質の面積を鉱物質粒子の総面積で除することにより求める。上記の計算を間隔 L を順次 $1\mu\text{m}$ ずつ狭めて、繰り返し行う。 L は、均一に粉碎された石炭粒子の一辺の長さを示していることから、以後 L を石炭の粒子径として表示する。

5・2 単体分離シミュレーション

石炭を粉碎することにより鉱物質の単体分離が進行する過程を、上述の鉱物質単体分離モデルを用いて計算した。なお、 L の初期値は $100\mu\text{m}$ とした。各炭種について得られた石炭粒子径と面積基準単体分離度との関係 (以後、この関係を示す曲線を単体分離度曲線と呼ぶ) を Fig. 12 および Fig. 13 に示す。なお、それぞれの曲線は、整式で表されるとして最小2乗法により求めた。これらの図より、石炭粒子の粒子径が小さくなるに従い、いずれの鉱物質も単体分離度が大きくなってゆくことが分かる。これは、粉碎の進行につれ各グループの鉱物質の単体分離が進んでいることを示している。単体分離度曲線は、それぞれの石炭によって特徴的な変化を示している。A, Cグループの鉱物質粒子はBあるいはDグループの鉱物質粒子に比べ、50%単体分離度粒子径が小さく、A, Cグループの鉱物質は比較的細かい粒度で単体分離が促進されることが理解される。これは、Aグループの鉱物質の粒度がB, Dグループに比べ小さいことと、Cグループの鉱物質の粒度は比較的大きいが、硬度がB, Dグループに比べ小さく石炭とともに粉碎されるため、単体分離が起りにくいという本単体分離モデルの特徴とによる。

石炭を-200 mesh に粉碎した場合の各鉱物質の単体分離度を石

Fig. 12 Calculation results of liberation degree.

Fig. 13 Calculation results of liberation degree.

炭試料の粒度分布および Fig. 12, Fig. 13 の単体分離度曲線を基に計算した。計算は次式により行った。

$$\text{単体分離度} = \sum A(d) \times L(d)$$

ここで、

d : 石炭粒子の粒子径 (μm)

$A(d)$: 粒子径が d なる石炭粒子の面積割合 (-)

$L(d)$: 石炭を粒子径 d に粉碎した際の各グループの鉱物質の単体分離度 (%)

Table 1 Liberation degree of each mineral group in -200 mesh samples (%).

Sample	A Group		B Group		C Group		D Group	
	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.
Datong	64.8	51.1	90.5	89.4	51.3	64.0	—	—
Illinois	20.1	29.2	66.3	83.9	21.3	61.9	—	—
Wandoan	86.1	79.5	—	—	31.5	25.5	99.8	99.9

Exp.: Experimental value

Cal.: Calculated value

—: Not observed and calculated

-200 mesh 試料について得られた各鉱物質の単体分離度の計算結果と測定結果を Table 1 に示す。Illinois 炭の C グループ鉱物質の結果を除くと、計算値と実測値との差は10数%以内であり、両者は比較的良好一致した。前述したように C グループの鉱物質は、石炭表面に薄く広がっている場合が多く、顕微鏡下での単体分離度の測定精度が他の鉱物に比べ低いと考えられ、これが Illinois 炭における C グループの差に現れたものと推察される。単体分離度の測定法等については今後さらに検討を要するが、上記の鉱物質単体分離モデルを用いて、石炭中の各鉱物質の単体分離性をおおよそ把握することができる。

6. ま と め

本研究では、まず、6 炭種の石炭試料について、顕微鏡観察を行い、石炭中の鉱物質を外観の性状により A, B, C, D の四つのグループに分類した。この顕微鏡観察の結果と X 線マイクロアナライザによる元素分析結果、低温灰化試料の X 線回折結果から、各グループに属する鉱物質について、主に A グループは石英、B グループは黄鉄鉱、C グループはカオリナイトなどの粘土鉱物、D グループは鉄酸化鉱物であることを明らかにした。

次に、6 炭種の -20 mesh 試料について石炭粒子および各グループの鉱物質の粒度分布を測定した。いずれの試料も最も細粒側に分布しているのは A グループであり、B, C, D グループの順に粗粒

側に分布する傾向があった。大同炭, Illinois 炭, Wandoan 炭の -200 mesh 試料について同様に粒度分布測定を行った。これらの試料の粒度分布測定結果および顕微鏡下での観察結果から、A, B, D グループの鉱物質は、C グループの鉱物質に比べ硬く、石炭粒子中に存在する粗粒のものは粉碎時にあまり粉碎されないで石炭粒子から単体分離されるが、C グループの鉱物質は、石炭表面に薄く広がっている場合が多く、石炭粒子の粉碎時に石炭表面に付着したままの状態で粉碎され細粒化していくことが分かった。

これらの結果を基に、鉱物質の粒度および硬度を考慮した鉱物質単体分離モデルを作成し、シミュレーションにより、石炭の粉碎粒度と各鉱物質の単体分離度との関係について調べた。各グループの鉱物質の単体分離度曲線はそれぞれの石炭によって特徴的な変化を示した。単体分離度の計算値と実測値とは、比較的良好一致しており、本研究で提案した鉱物質単体分離モデルを用いて石炭中の各鉱物質の単体分離性をおおよそ把握することができた。

なお、本研究費の一部は、平成 3, 4 年度文部省科学研究費補助金（一般研究（C）, 研究課題番号：03650508）によったことを付記し謝意を表する。

引 用 文 献

- 1) 平島 剛・王 楠・恒川昌美：資源と素材, Vol. 110, p. 461-466, (1994)
- 2) Bomberger, D. R. and Duel, M.: Trans. of SME/AIME, Vol. 229, p.65-69, (1964)
- 3) Vleeskens, J. W., et al.: Fuel, Vol. 64, p. 342-347, (1985)
- 4) Irdi, G. A. and Rohar, P. C.: US DOE Report, CONF - 8609178-1, (1986)
- 5) Harvey R. D. and DeMaris, P. J.: Org. Geochem., Vol. 11, p. 343-349, (1987)
- 6) Mazumdar, M., Carlton, R. W. and Irdi, G. A.: Int. J. of Coal Geol., Vol. 9, p. 371-383, (1988)
- 7) Morsi, B. I., Venkatadri, R., Chiang, S. H., et al.: US DOE Report, DOE/PC/88877/T1, (1989)
- 8) Mazumdar, M. and Irdi, G. A.: Fuel, Vol. 68, p. 870-875, (1989)
- 9) 原田種臣・大和田秀二・大木達也・小野寺次郎：資源と素材, Vol. 105, p. 870-875, (1989)