



Title	浮選による石炭の脱灰・脱硫と高硫黄石炭ずりの処理に関する研究
Author(s)	塩野, 真由美
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第5165号
Issue Date	2000-03-24
DOI	https://doi.org/10.11501/3168730
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/51655
Type	doctoral thesis
File Information	000000353922.pdf



浮選による石炭の脱灰・脱硫と
高硫黄石炭ずりの処理に関する研究

1999年

塩野 真由美

①

浮選による石炭の脱灰・脱硫と
高硫黄石炭すりの処理に関する研究

1999 年

塩野真由美

目次

第1章 緒論	1
1.1 背景と目的	1
1.2 従来の研究と当面する課題	3
1.3 本論文の構成	5
第2章 鉄酸化細菌の増殖挙動の簡便測定法	7
2.1 緒言	7
2.2 供試バクテリア、培地および試薬	7
2.3 実験方法	8
2.3.1 培養方法および菌体懸濁液の調製方法	8
2.3.2 分析法	8
2.3.2.1 濁度	8
2.3.2.2 タンパク質量	8
2.3.2.3 菌体数	9
2.3.2.4 鉄(II)イオン濃度	9
2.4 結果および考察	9
2.5 結言	14
第3章 微粒石炭浮選における脱灰性の評価と単体分離度の推定	15
3.1 緒言	15
3.2 石炭試料	15
3.3 実験方法	17
3.3.1 Release Analysis 試験	17
3.3.2 水中造粒試験	17
3.3.3 浮選試験	19
3.4 結果および考察	19
3.5 結言	27
第4章 含鉄溶液を用いた石炭の脱硫浮選	28
4.1 緒言	28

4.2	試料、試薬および供試バクテリア	29
4.3	実験方法	30
4.3.1	バブルピックアップ試験	30
4.3.2	ハリモンドチューブ浮選	30
4.3.3	ゼータ電位測定	30
4.3.4	脱硫浮選試験	31
4.4	結果および考察	32
4.5	結言	44
第5章	高硫黄石炭ずりからの浸出水を用いた高硫黄炭の脱硫浮選	46
5.1	緒言	46
5.2	試料および試薬	46
5.3	実験方法	49
5.3.1	石炭ずりの微生物学的浸出実験	49
5.3.2	浮選試験	50
5.4	結果および考察	50
5.4.1	石炭ずりの微生物学的浸出	50
5.4.2	高硫黄炭の脱硫浮選	54
5.5	結言	55
第6章	高硫黄石炭ずりからの汚濁水の発生防止	58
6.1	緒言	58
6.2	試料および試薬	58
6.3	石炭ずりの浸出実験	59
6.4	結果および考察	59
6.5	結言	65
第7章	結論	68
引用文献		71
謝辞		76

第1章 緒論

1.1 背景と目的

世界の一次エネルギー供給に占める石炭の比率は1980年に29.3%、1995年に28.8%であり、2010年には27.3%になると予想されており(福島、1998)、21世紀の初頭においてもエネルギー源としての石炭の重要性は変わらない。特にアジア地域の一次エネルギー需要における石炭のシェアは約50%と高く、中国では75%(1995年)にも達している(福島、1998)。近年アジア地域でのエネルギー需要の増加は著しく、それに伴い石炭の燃焼により大気中に排出される SO_x 量が増大しており、酸性雨等の地球環境を巡る問題が深刻化してきている。アジア地域での SO_x 排出量についてみると、1987年に2900万トンであったものが2010年に6200万トンまで大幅に増大することが予測され、その74%は石炭の燃焼に由来すると言われている(國友、1998)。アメリカでは電力業界で消費する化石燃料の80%が石炭であり、石炭からの SO_x 排出量の低減が重要な課題となっている(Songら、1994)。

このような石炭中の硫黄分に由来する SO_x を低減する方法としては、石炭燃焼前に硫黄を除去する事前脱硫法と、石炭燃焼後の排煙から硫黄を除去する排煙脱硫法がある。我が国では SO_x の排出基準が他国と比較して厳しいことから、石炭火力発電所においては選炭処理された低硫黄炭を燃焼し、燃焼後にも排煙脱硫しているところが多い。排煙脱硫装置の設置率は1987年で85%であり、2000年に90%になると推測されている(本藤ら、1993)。しかし、排煙脱硫装置は設備および操業・管理に高いコストを必要とするので、世界的にみるとその普及率は低く、アメリカでの設置率は1987年で20%であり、2000年でも30%程度と考えられている(本藤ら、1993)。近年著しく石炭需要が増加している中国や東南アジア諸国では、排煙脱硫装置をほとんど設置しておらず、また未選炭の石炭を大量に使用しているのが現状である(王、1997;Shanら、1998)。このような背景から、酸性雨などの被害の拡大を防ぎ、その低減を図る上で、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(事前脱硫プロセス)の開発が差し迫った課題となってきている。

石炭中に存在する硫黄分は、その形態により黄鉄鉱 (FeS_2)、白鉄鉱 (FeS_2) のような無機硫黄と、石炭の分子構造内で炭素と共有結合している有機硫黄とに分けられる。無機硫黄と有機硫黄の比率は炭種によって大きく異なっており、 $3/7 \sim 7/3$ の範囲に分布している。これらの硫黄分の除去法（事前脱硫法）には物理的方法 (Liu, 1978)、化学的方法 (原田, 1988) および生物学的方法 (長岡ら, 1997) がある。このうち化学的方法にはアルカリ浸出法、塩素化分解法などがあり、いずれも化学薬品を用いて加熱・加圧処理するので無機硫黄、有機硫黄の両者を除くことができるが、コストが高く、また大量処理に向かないため実用化に至っていない。生物学的方法は、微生物を利用して無機硫黄や有機硫黄を溶出し除去するものであるが、処理に長期の時間を要するので、火力発電所などで使用する多量の石炭を処理するのには適さない。重液選別、比重選別、浮選などによる物理的方法は、粉碎した原炭から鉱物質の多い部分を除去し、灰分の少ない石炭（精炭）を回収するものであり、他の方法に比較して低いコストで行えるので、現在選炭技術として広く用いられている。この方法では主に無機硫黄しか除去できないが、硫黄分と同時に灰分も除くことができるため、無機硫黄の多い石炭から灰分・硫黄分の少ない石炭を得る上で有用な方法である。より低灰分・低硫黄分の石炭を回収するためには、微粒にまで粉碎して石炭分と鉱物質とを十分単体分離した後、両者を選別する必要があり、このような微粒子の選別には浮選法が最も優れている。しかし、脱硫法として既存の浮選法を見た場合、無機硫黄の主体をなす黄鉄鉱と石炭との分離は困難な場合が多く、新しい脱硫浮選法の開発が課題となっている。また、標準的な石炭の脱灰性評価法として、比重差を利用する選別の場合には浮沈試験と可選曲線（あるいはM曲線）を組み合わせた方法があるが、浮選においてはこのような標準的な方法がない。このため、選炭やコールクリーニングのプロセスに浮選を導入する際に、その脱灰性を適切に予測・評価する手法がなく、有用な脱灰性評価法の開発が待たれている。

高硫黄炭を出炭する炭鉱では、一般に採掘跡や石炭ずり中に生息する鉄酸化細菌、硫黄酸化細菌により黄鉄鉱の酸化溶解が生じ、それに伴い多量の鉄や硫酸を含む酸性鉱山廃水が発生している。そのため、汚染環境を修復する対策や水処理のプロセスが必要になる。例えばアメリカの東部地域では、高硫黄炭を

出炭する炭鉱が原因と見られる含鉄酸性水が大量に河川に流入し (Kim ら、1982)、その対策に莫大な費用を費やしている (Dolence ら、1997)。従って、高硫黄炭を産する炭鉱では、鉄酸化細菌などの挙動を詳細に把握した上で、環境保全対策に取り組むことが重要になる。

以上に述べたような背景の下に、本研究では種々の条件下での石炭や黄鉄鉱の浮遊性、浮選における脱灰・脱硫性の評価、鉄酸化細菌の挙動の簡便把握法とその制御などについて系統的に検討した。また、山元において浮選法により高硫黄炭から硫黄を除去するための新しいプロセスの開発、酸性汚濁水の利用とその発生防止法について研究した。

1.2 従来の研究と当面する課題

石炭の浮選は微粒石炭の脱灰法として優れており、現在多くの炭鉱の選炭場で微粉炭処理に用いられている。しかし、脱硫の観点から浮選法を見た場合、石炭中の無機硫黄の主体をなす黄鉄鉱が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、石炭と共に黄鉄鉱も浮遊してしまい、両者の分離は困難な場合が多い。このため、黄鉄鉱の浮遊性を抑制するための研究が、以下のように数多く報告されている。

Yoon ら (1994) は、黄鉄鉱の浮遊性を電気化学的に抑制する方法を提唱している。浮選パルプの酸化還元電位が高くても低くても、黄鉄鉱の浮遊性は低下する。このことに着目し、亜鉛、マンガン、アルミニウムなどの金属粉を石炭浮選パルプに加えて、金属粉と黄鉄鉱をガルバニック接触させ、黄鉄鉱抑制に適した条件に調整後、浮選すると、高い脱硫率が得られる (Yoon ら、1997)。Sotillo ら (1997) は、黄鉄鉱の抑制剤として新たに見出された TEPA を用い、ピッツバーグ No.8 炭について浮選し、良好な脱硫成績が得られることを報告している。TEPA 添加のこのような効果は、TEPA が黄鉄鉱表面を親水性にし、さらに水中での石炭と黄鉄鉱の分散性をよくすることによる。他に黄鉄鉱の抑制剤として、でんぷん (Good ら、1994) や有機ポリマー (Xu ら、1994) を用いる例が報告されている。

浮選において黄鉄鉱を抑制するために、微生物を用いる方法もある。この方

法では、鉄酸化細菌である *Thiobacillus ferrooxidans* を黄鉄鉱表面に選択的に吸着させ、黄鉄鉱表面を親水化し、その浮遊性を抑制する (Townesley ら、1987 ; El Zeky ら、1987 ; Ohmura ら、1993)。一方、Misra ら (1993) は、疎水性バクテリアである *Mycobacterium phlei* を用いて微粉炭を選択凝集させる方法を検討し、この方法により高い脱硫率が得られることを報告している。

以上に述べたように、浮選による石炭の脱硫には種々の方法が研究されているが、黄鉄鉱抑制剤を添加して浮選する方法を除いては、コストや処理量の面で問題点が多く、いずれもまだ実用化されるに至っていない。また、浮選により脱硫した場合、その尾鉱に多くの微細な黄鉄鉱が伴われるので、尾鉱の有効な処理・利用法と結びついた脱硫浮選法の開発が望まれる。

また、標準的な脱灰性評価法がないことは、石炭浮選における大きな問題点として挙げられる。そのため、浮選操業の成績評価や、選炭系統に新たに浮選を導入したり浮選剤を変更したりする際の判断などが、非常に難しくなる。脱灰試験法としては、Dell (1964) の提唱した Release Analysis 試験がある。しかし、この試験法は試験をする人の判断や熟練度に依存する部分が多く、超微粒試料に対しては脱灰性に難がある (平島ら、1994b)。そこでさまざまな改良法が提唱されているが (Pratten ら、1989 ; Forrest ら、1994)、まだ標準的な試験法として確立されたものはないのが実状である。さらに試験結果の整理・評価の仕方においても、比重選別における可選曲線の場合と比べて得られる情報が少ない。今後、石炭処理・精製に関連する多くの分野で石炭浮選がますます使われていくことを考えると、その標準的な脱灰試験と脱灰性の適切な評価法を考案・開発していく必要がある。

高硫黄炭を出炭する炭鉱では、一般に採掘跡や石炭ずり中に生息する鉄酸化細菌、硫黄酸化細菌により黄鉄鉱の酸化溶解が生じ、それに伴い多量の鉄や硫酸を含む酸性鉱山廃水が発生している。そのため、汚染環境を修復する対策や水処理のプロセスが必要になる。Carlson (1990) は、アメリカ・サウスカロライナの石炭ずり山において地表水、地下水の調査を行い、地中での酸性汚濁水の組成や移動について詳しく報告している。アメリカでは酸性汚濁水の処理法として炭酸カルシウムや水酸化カルシウムを用いる中和処理法が行われており、また採掘跡地および石炭ずり山からの汚濁水発生を防止するために殺細菌

剤や炭酸カルシウム、水酸化カルシウムを散布している (Kimら、1982 ; Singhら、1985)。Watzlaf (1986) や Duganら (1983) も、石炭ずりからの酸性汚濁水発生が鉄酸化細菌の存在と深く関係することから、安息香酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム (SDS) などを殺細菌剤として用いることが汚濁水発生防止に有効であることを報告している。また、Kleinmannら (1981) は、SDSを練りこんだゴムを殺細菌剤として用いることを試み、アメリカ・ウェストバージニアでフィールドテストを行って、半年程度の長期にわたって酸性汚濁水の発生が抑制できることを実証している。笹木ら (1997) は、タンニン酸などの腐植物質が鉄酸化細菌存在下での黄鉄鉱の溶解を阻害することを見出し、鉱山における酸性環境修復への応用を提言している。このように採掘跡や石炭ずり山からの酸性汚濁水の発生防止とその処理について多くの方法が研究され、実施されている。その対象とする領域や量が膨大なことを考慮すると、長期にわたり汚濁水の発生を安定に抑制できる技術と、あわせて汚濁水の有効利用法の開発が望まれる。

上述のように、高硫黄炭の採掘跡や石炭ずり山では鉄酸化細菌や硫黄酸化細菌が生息し、酸性汚濁水の発生と密接に関与している。この汚濁水の発生防止や有効利用を図る上で、これら細菌の挙動を把握しておくことは重要である。菌体量の測定には顕微鏡による直接計数法が広く用いられているが、この方法は測定に熟練と時間を要するので、細菌に馴染みの薄い工学研究者や現場技術者には不向きである。このため、簡便で迅速な菌体量測定法の開発が大きな課題となっている。

1.3 本論文の構成

本論文は、7章より構成されている。各章の概要を述べれば、以下のようである。

第1章は緒論であり、本研究の背景、目的および本論文の構成を述べた。

第2章では、微生物実験に馴染みのない人でも微生物の挙動を把握できるように、鉄酸化細菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) の簡便な増殖量測定法について検討した。その結果、培養液中の鉄沈澱を酸により溶解した後に濁度を測

定する方法（酸添加濁度法）を考案し、本方法と他の測定法との比較から、各測定法の特徴について述べた。

第3章では、微粒石炭浮選における脱灰性を評価・予測するため、種々の粒度の石炭試料について Release Analysis 試験と水中造粒試験を行った。これらの結果をある特定の図にプロットし、これを図式解することにより、フィードの単体分離度、精炭の最小灰分、フロスへの鉱物質の迷い込み率などが求められることを示した。

第4章では、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、その結果に基づき、含鉄(III)溶液を用いる石炭の脱硫浮選法を新たに開発した。また、このような浮選分離が達成できるメカニズムについて、ゼータ電位測定、粉末X線回折、フーリエ変換赤外分光法などの結果に基づき、検討した。

第5章では、*Thiobacillus ferrooxidans* を利用して石炭ずりから含鉄溶液を作成し、高硫黄炭（アメリカ・ピッツバーグ炭）についてこの含鉄溶液を用いて浮選した結果を述べた。この方法により、高い脱灰および黄鉄鉱脱硫が可能であった。

第6章では、高硫黄石炭ずりからの汚濁水発生防止について種々の試薬を用いて基礎的な検討を行った。その結果、効果的な黄鉄鉱浸出抑制法および鉄溶出防止法を見出した。

第7章は結論であり、本研究で得られた主な知見と成果を総括した。

第2章 鉄酸化細菌の増殖挙動の簡便測定法

2.1 緒言

高硫黄炭を産する炭鉱では採掘跡やずり山から重金属を含む酸性水がしばしば発生し、周辺の環境を汚染するなどの問題が生じている。そのため汚染環境を修復する対策や水処理のプロセスが必要となる。このような酸性汚濁水の発生は、主に石炭に随伴する黄鉄鉱や硫黄が鉄酸化細菌、硫黄酸化細菌の作用により酸化溶解することに起因する。従って、高硫黄炭を産する炭鉱における環境保全を図る上で、また石炭から物理的方法で脱硫する際に生ずるずりの有効な処理法を確立する上で、鉄酸化細菌などの挙動を把握することが重要となる。

菌体量測定 of 簡便法に濁度法がある。代表的な鉄酸化細菌である *Thiobacillus ferrooxidans* については、鉄(II)イオンを基質とした培地を用いて培養する過程で鉄沈澱が生成するため、菌体量測定に濁度法を用いることができず、従来直接計数法やタンパク質量測定法が用いられてきた。しかし、これらの方法は測定に熟練と時間を要するなどの欠点があるため、調べたい因子の数が多い場合には、より簡便で迅速な方法が望まれる。

そこで本章では、より簡便に増殖挙動を把握するための方法として、培養液中の鉄沈澱を酸により溶解した後に濁度を測定する方法（酸添加濁度法）を考案し、その有用性を調べた。

2.2 供試バクテリア、培地および試薬

供試バクテリアは、豊羽鉱山酸性坑内水から分離培養したものを用いており、同菌は *Thiobacillus ferrooxidans* (以下 *T. ferrooxidans* と略記) と考えられる (広吉ら、1992)。この培養には、9K 培地 (Silverman ら、1959) を使用した。

用いた試薬は、いずれも市販の試薬特級である。

2.3 実験方法

2.3.1 培養方法および菌体懸濁液の調製方法

T. ferrooxidans は、広吉ら (1992) の方法で 9K 培地を用いて前培養し、集菌・洗浄の後、所定の組成の培地におよそ 1×10^7 cells/cm³ となるように懸濁して実験に供した。500cm³ 三角フラスコにこの植菌した培地 165cm³ を加え、フラスコ開口部にシリコ栓をした後、恒温回転振盪機を用いて 30°C、120rpm の条件で振盪培養した。所定時間が経過する毎に培養液数 cm³ を採取し、2.3.2 に述べる方法で濁度、鉄(II)イオン濃度を測定した。一部の試験では、数本のフラスコで培養を行い、所定時間が経過する毎にフラスコ 1 本を振盪機から取り出して培養液を全量採取し、濁度、鉄(II)イオン濃度の他にタンパク質量、菌体数についても測定した。

また、比較のため、次の方法で調製した菌体懸濁液についても、2.3.2 の方法に従い濁度を測定した。上述のように 9K 培地で前培養後、集菌、洗浄した *T. ferrooxidans* を 0.01mol/dm³ 硫酸に懸濁して菌体懸濁液原液とした。菌体懸濁液原液をさらに 0.01mol/dm³ 硫酸で希釈して、種々の濃度の菌体を含む菌体懸濁液を調製した。なお、この際、菌体懸濁液原液を 1/n の濃度に薄めたとき、この菌体懸濁液の希釈率を n と表記する。

2.3.2 分析法

2.3.2.1 濁度 採取した培養液または菌体懸濁液 3cm³ と 6N 塩酸 3cm³ を試験管に採り、すばやく混和した後、石英ガラスセルに移して、この混合液の濁度（散乱光強度の透過光強度に対する比率）をボイック積分球式濁度計（日本精密工学、SEP-PT-201）で測定した。本濁度計では、JIS K0101 に従って調製した 1g/m³ のカオリン懸濁液の濁りが 1ppm として表示される。以下では便宜上、この基準による読みとり値を濁度(ppm)として表示した。なお、溶液中に硫酸鉄(III)、硫酸鉄(II)が存在しても測定に影響しないことは、予備実験により確認した。

2.3.2.2 タンパク質量 前記 2.3.1 のフラスコ中の培養液 100cm³ を遠沈管にいれ、遠心分離(16000xg、10 分)により菌体を沈降させた後、上澄み液を捨

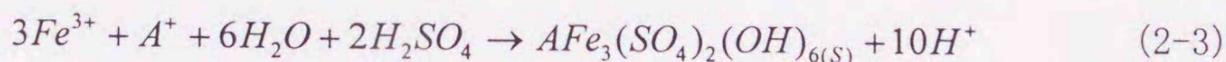
てた。ついで遠沈管に 1N 水酸化ナトリウム 5cm³を加え、攪拌して菌体を可溶化した後、イオン交換水 5cm³を添加した。その後、鉄沈澱を遠心分離 (5333xg、5分) により沈降除去し、上澄みに含まれるタンパク質量を Lowry 法 (日本生物工学会編、1992) により測定した。

2.3.2.3 菌体数 少量の培養液をバクテリア計数盤に採り、600 倍の位相差顕微鏡下で菌体数を直接計数した。

2.3.2.4 鉄(II)イオン濃度 鉄(II)イオン濃度は、1-10 オルトフェナントロリン法により測定した。

2.4 結果および考察

鉄(II)イオンを基質とした *T. ferrooxidans* の培養過程では、*T. ferrooxidans* の作用により鉄(II)イオンが酸化され、鉄(III)イオンが生成してくる (式 2-1)。この鉄(III)イオンが加水分解されることにより水酸化鉄、ジャロサイトなどの沈澱が形成される (式 2-2、式 2-3)。



式 2-3 中の A⁺は、培地中に含まれる NH₄⁺、Na⁺、K⁺などの一価陽イオンである。これらの沈澱を溶解するために用いる酸の種類および濃度について予備的に検討したところ、6N 塩酸が有効であった^{a)}。*T. ferrooxidans* を 9K 培地で培養し、所定時間毎に採取した培養液 3cm³に 6N 塩酸 3cm³を添加した場合の濁度の経時変化を図 2-1 に示す。図中の θ は、*T. ferrooxidans* の培養時間である。培養時間 52、75 および 100 時間の場合、培養液中には多量の鉄沈澱が認められ、この沈澱が酸により溶解されるため、酸添加直後に濁度が急激に減少し、それぞれ約 7、17 および 25 分以上経過すると濁度の減少が緩やかになった。また、培養時間の長いものほど、濁度の値は高くなる傾向を示した。培養時間 0~29 時間の場合、培養液中に鉄沈澱は認められなかったが、濁度は時

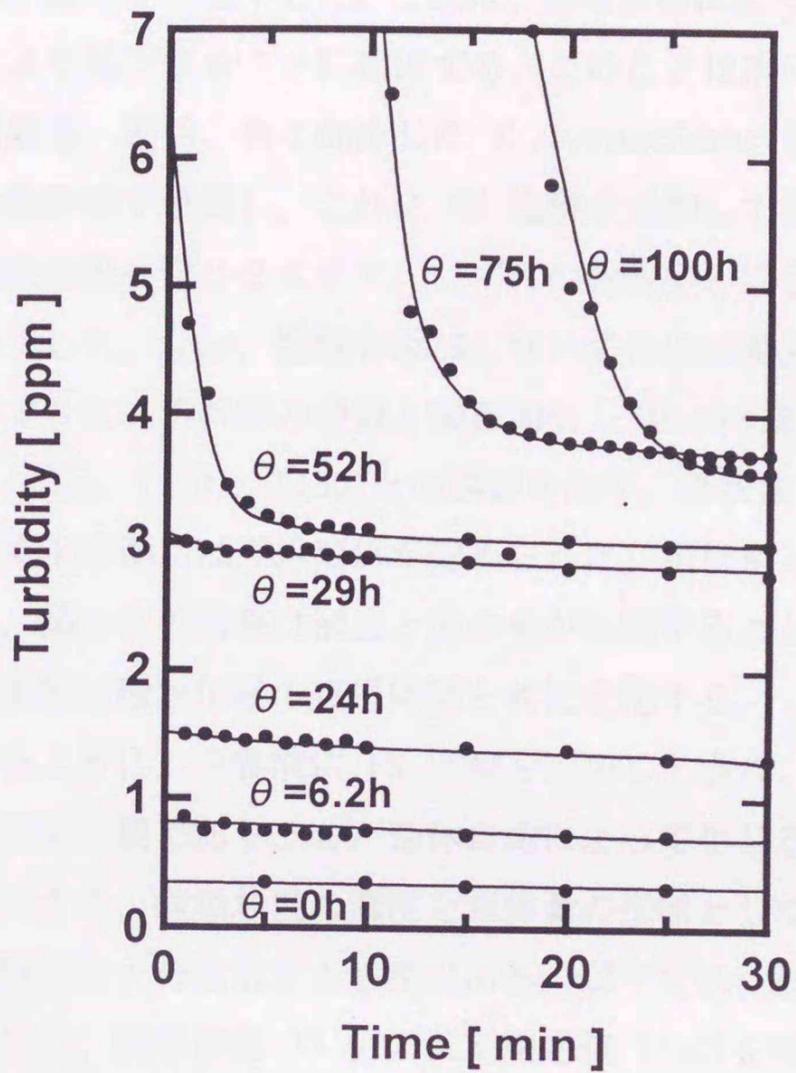


図 2-1 6N 塩酸を添加した培養液の濁度の経時変化
 θ : 培養時間

脚注 a)

9K 培地で *T. ferrooxidans* を培養し、静止期に達した後、多量の鉄沈澱を含む培養液を採取し、この培養液 5cm^3 と酸 5cm^3 を試験管中で混和、攪拌した後、視察した。(1:5) 硫酸、60%過塩素酸、3N 塩酸を添加した場合、30 分を経過しても鉄沈澱が認められた。

$8\text{mol}/\text{dm}^3$ リン酸を添加した場合、沈澱は急速に溶解したが、溶液の粘性が高く、攪拌時に生じた気泡が混合液中に長時間残留した。6N 塩酸を添加した場合、鉄沈澱は迅速に溶解し、気泡も残留しなかった。そこで、以降の実験では 6N 塩酸を用いることとした。

間の経過に伴い緩やかに低下した。これは、菌体自体によって生じる濁度が 6N 塩酸の添加により低下することに起因する。このことは次のような実験で確かめることが出来る。即ち、良く洗浄した *T. ferrooxidans* を 0.01mol/dm^3 の硫酸中に種々の希釈率で懸濁し、これに 6N 塩酸を添加して濁度の経時変化を調べた。この実験結果を図 2-2 に示す。いずれの希釈率の場合も、濁度は時間の経過に従い低下した。なお、塩酸を添加しない場合には濁度の低下は認められなかった。図 2-3 に、希釈率の逆数と酸添加後 1、10、30 分経過した時点での濁度、すなわち T(1)、T(10)、T(30) との関係を示す。希釈率 n の逆数と同一時間における濁度との間には直線関係が認められた。希釈率 n の逆数は菌体量と比例するから、図 2-3 の結果は濁度と菌体量が比例することを示すものであるが、その比例係数は酸添加後の経過時間と共に変化する。

以上に示したように、培養液に 6N 塩酸を添加した場合、1) 沈澱の溶解にある程度の時間が必要であり、2) 菌体自体によって生じる濁度は時間と共に低下する。このため、酸添加後の濁度を菌体量の指標として用いる際には、酸添加後の経過時間に十分留意する必要がある。以下では、鉄沈澱の溶解に必要な時間を勘案して、酸添加後 30 分の濁度測定値 T(30) を増殖挙動を把握するための指標として用いた。

図 2-4 に、*T. ferrooxidans* を 9K 培地中で培養した場合の濁度 T(30)、タンパク質量、菌体数と培養時間との関係を一例として示す。一般に微生物を回分培養した場合、増殖曲線は、誘導期、対数増殖期、静止期の順に区分けできる。T(30) の値は誘導期なしに培養開始直後から指数的に増大し（対数増殖期）、24 時間以降ほぼ一定の値となった（静止期）。タンパク質量は、指数的に増加した後、20 時間以降ほぼ一定の値となった。菌体数は、培養開始直後には増加せず（誘導期）、6 時間以降、指数的に増加した。菌体数で表される増殖曲線で対数増殖期から静止期へと移行するのは 35 時間付近であり、T(30) やタンパク質量の場合と一致しない。この様に、T(30)、タンパク質量、菌体数で表される増殖曲線では、それぞれ誘導期の有無や対数増殖期から静止期に移行する時期に違いが見られる。菌の増殖過程では、分裂に先立って菌体の組成や大きさが変化する。濁度やタンパク質量の測定値は、菌体の数に加えて、個々の菌体の大きさや組成などにも依存する。これに対して、直接計数法による測定値

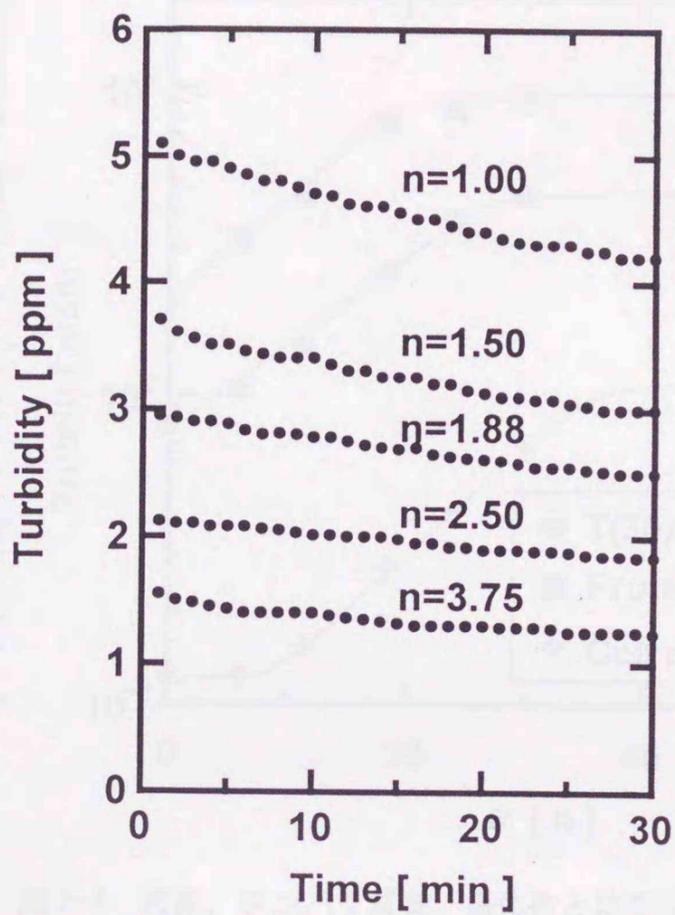


図 2-2 6N 塩酸を添加した菌体懸濁液の濁度の経時変化
n : 希釈率

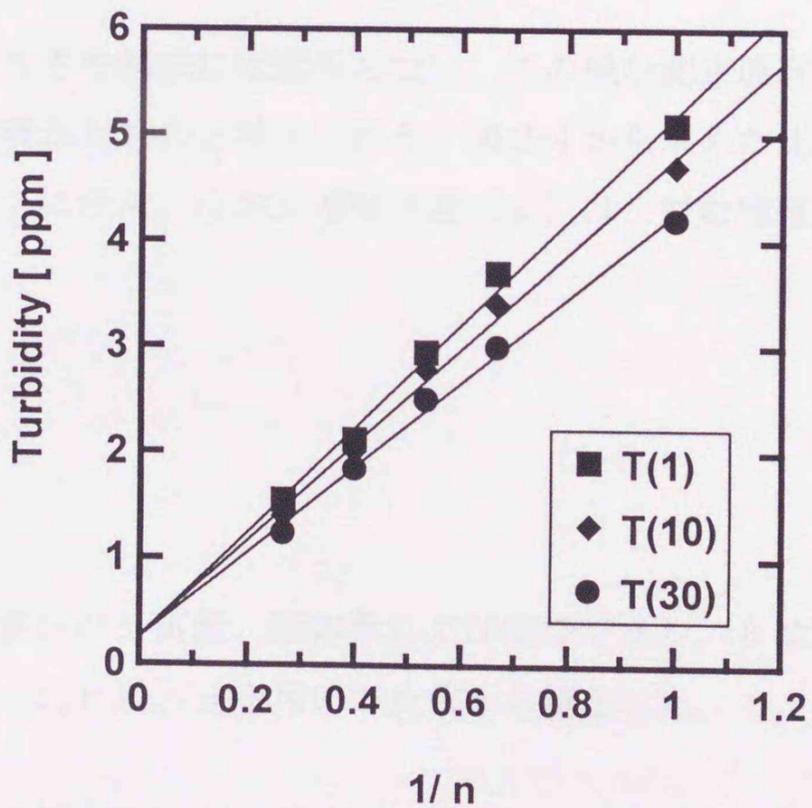


図 2-3 希釈率の逆数と 6N 塩酸を添加した菌体懸濁液の濁度との関係
T(1)、T(10)、T(30) : 酸添加後それぞれ 1、10、30 分後に測定した濁度
n : 希釈率

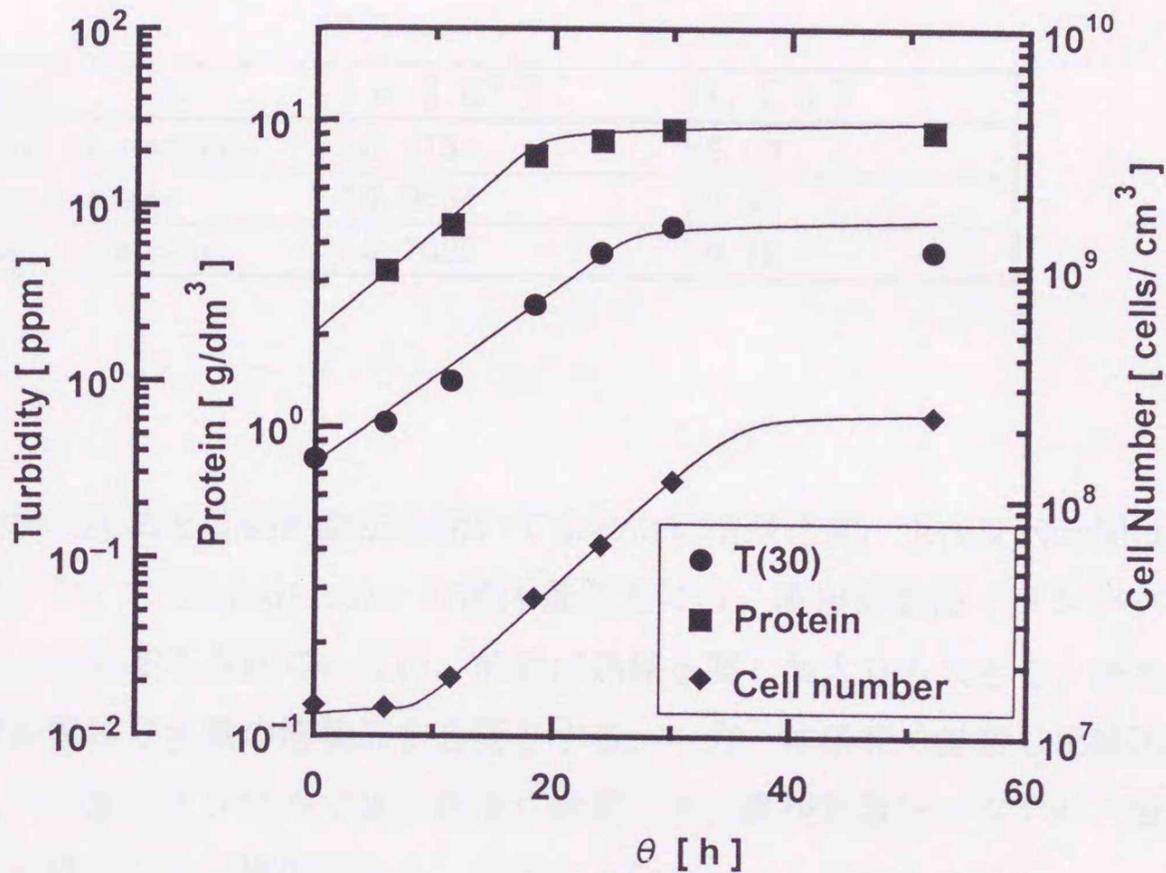


図 2-4 濁度、タンパク質量、菌体数と培養時間との関係
T(30) : 酸添加後 30 分後に測定した濁度

は、菌体の大きさや組成には関係しない。このような測定原理の違いが、増殖曲線の差として現れたものと考えられる。図 2-4 から求めた比増殖速度と世代交代時間を表 2-1 に示す。なお比増殖速度 (μ) は、対数増殖期において次式で定義される。

$$\frac{dX}{d\theta} = \mu X \quad (2-4)$$

ここで、 X はタンパク質量、菌体数および濁度であり、 θ は培養時間である。世代交代時間 (t_d) は、 μ を用いて次式から算出した。

$$t_d = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (2-5)$$

表2-1 種々の方法で求めた *T. ferrooxidans* の比増殖速度 (μ)、
世代交代時間 (t_d) の比較

method	μ [h ⁻¹]	t_d [h]
Turbidity method	0.1154	6.00
Protein assay	0.0694	9.99
Direct counting	0.1022	6.78

酸添加濁度法と直接計数法を用いて求めた比増殖速度、世代交代時間は、ほぼ一致した。*T. ferrooxidans* の菌体量測定には、直接計数法、タンパク質量測定法が従来多用されているが、前者は熟練を要し個人差も大きく、後者は測定操作が煩雑で多量の培養液を必要とする。一方、本研究で提案した酸添加濁度法は、少量のサンプルで個人差なく測定でき、直接計数法、タンパク質量測定法と比較してより簡便であり、有用な方法の一つと考えられる。

2.5 結言

鉄(II)イオンを基質とした *T. ferrooxidans* の培養過程では、鉄沈澱が生成してくるため、菌体量測定に濁度法を用いることができず、従来、直接計数法やタンパク質量測定法を用いてきた。本章では、より簡便に増殖挙動を把握するため、培養液中の鉄沈澱を酸により溶解した後に濁度を測定する方法（酸添加濁度法）を考案し、基礎的な事項について検討した。

T. ferrooxidans を 9K 培地で培養し、所定時間毎に採取した培養液 3cm³ に同容の 6N 塩酸を添加すると、30 分以内に培養液中の鉄沈澱は溶解した。酸添加 30 分後の濁度 T(30) は、培養時間の経過にともない指数関数的に増大した後、やがて一定値となり、増殖曲線に対数増殖期、静止期が明瞭に認められた。酸添加濁度法と直接計数法、タンパク質量測定法とを比較し、各測定法の特徴を明らかにした。酸添加濁度法で求めた同菌の比増殖速度、世代交代時間は直接計数法で求めた値とよく一致した。

第3章 微粒石炭浮選における脱灰性の評価と単体分離度の推定

3.1 緒言

石炭中の灰分、硫黄分を除く方法として浮選は有用な方法であり、低灰分炭、低硫黄炭に対する需要が増大している中で、微粒石炭の浮選はますます重要になってきている。しかし、浮選における標準的な脱灰性の評価法はなく、浮選成績を適切に評価できていないのが現状である。そこで本章では、この標準的な脱灰性の評価・予測法を確立することを目的に、種々の粒度の石炭試料を用いて、初めに Forrest ら(1994)の Release Analysis 試験法による脱灰試験を行った。また、平均粒径 $14\mu\text{m}$ 以下の試料の場合、水中造粒試験法も併用した。次に、これらの試験結果について、Govindarajan ら(1994)が可選指数を求めるために用いたグラフを応用して整理、解析することを試み、この方法で試料の単体分離度を推察すること、粗選や実操業の結果との比較から精炭への鉱物質の迷い込み量を求めることを検討した。

3.2 石炭試料

実験に用いた石炭試料は大同炭(中国)であり、最初に入手試料(粒径 50mm 以下)から平島らの方法(平島ら、1994a)で粒度 $850\mu\text{m}$ 以下に調製した。本調製試料の粒度分布をふるい分け法で測定したところ、平均径(重量基準メディアン径)が $200\mu\text{m}$ であったので、以後この試料を $200\mu\text{m}$ 試料と呼ぶことにする。この $200\mu\text{m}$ 試料について振動ボールミルで乾式あるいは湿式粉碎を適宜行うことにより、種々の平均径を有する粉碎産物を得た。以後、各粉碎産物を平均径と呼ぶこととし、 $100\mu\text{m}$ 試料、 $20\mu\text{m}$ 試料のように表す。なお、平均径は、ふるい分け法あるいは光透過法(島津、SA-CP3L を使用)で測定した粒度分布から求めた。

表 3-1 に、上記の $200\mu\text{m}$ 試料について工業分析、元素分析をした結果を示す。また、同試料中の鉱物組成について走査型電子顕微鏡(JEOL、JSM-6400)とエネルギー分散型 X 線分析装置(ノーラン社、TN5502N)を併用した自動イメ

ーシ解析により調べた結果を、表 3-2 に示す。大同炭は、鉱物質としてカオリナイト、石英、黄鉄鉱、方解石、モンモリロナイト、菱鉄鉱などを伴っている。平島らは、前に大同炭を酸素プラズマ低温灰化装置により灰化した試料について X 線回折測定をし、同試料にはカオリナイト、石英、黄鉄鉱、方解石、バッサナイトが含まれていること、また JIS M8812 に基づき高温灰化した試料の化学分析結果および ASTM D2492 に基づく黄鉄鉱分析結果から大同炭中の鉱物質の約 2/3 がカオリナイトと石英であることを報告している（平島ら、1994a）。表 3-2 は、この平島らの結果と主要鉱物についてよく一致しており、これらの結果から、大同炭はカオリナイトのような粘土鉱物と石英を多く含み、また黄鉄鉱を始めとする鉄鉱物も十数%存在することが分かる。

表3-1 大同炭試料についての工業分析、元素分析結果

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

db:dry basis dafb:dry-ash free basis

表3-2 大同炭試料中の鉱物組成の分析結果

Mineral phase	% / Coal	% / Mineral
Quartz	2.8	30.7
Kaolinite	3.8	41.4
Montmorillonite	0.5	5.9
Pyrite	0.5	5.9
Calcite	0.2	1.7
Siderite	0.7	7.3
Other	0.7	7.1
Totals	9.2	100.0

3.3 実験方法

3.3.1 Release Analysis 試験

本試験における浮選実験には、浮選装置としてアジテア型浮選試験機（平工、FT-1000）、捕収剤としてケロシン、起泡剤として MIBC（4-Methyl-2-pentanol）を用いた。また、Release Analysis 試験は、図 3-1 に示す手順に従って行った。なお、同図の各浮選段階で、条件付与は各浮選剤添加後いずれも 5 分間ずつ行い、浮選はフロスは浮遊してくるものが認められなくなるまで行った。

初めに、石炭試料 20g と蒸留水 380cm³ からなる浮選フィードを次のように調製した。石炭を蒸留水中で 5 分間攪拌した後、0.01cm³ のケロシン、0.015cm³ の MIBC の順に添加した。条件付与終了後、インペラー回転速度 1500rpm、空気流量 3 dm³/min の条件の下で浮選した（以後、この浮選を粗選と呼ぶ）。粗選で得られたフロスは再び蒸留水 380cm³ に懸濁し、MIBC を 0.005cm³ 添加した後、粗選と同じインペラー回転速度、空気流量で精選した。この操作を、精選フロスについても一度繰り返した（ここまでを第一段階、以降を第二段階と呼ぶ。また、各精選を第一精選、第二精選と呼ぶ）。次に、第二精選のフロスを蒸留水 380cm³ に懸濁し、MIBC を 0.005cm³ 添加して、インペラー回転速度 1000rpm、空気流量 0.75 dm³/min で精選（第三精選）した。フロスに浮遊してくるものがなくなった時点で、浮選パルプに蒸留水を加えてパルプレベルを調節し、MIBC を 0.01cm³ 添加した後、インペラー回転速度、空気流量を図 3-1 に示す値に増やして清掃選（第一清掃選）をした。以後、同様な手順でインペラー回転速度、空気流量を増やししながら、第二および第三清掃選を行った。図 3-1 中の記号 A、B、C および D は、各浮選におけるフロスを示している。各テーリングは一緒にし、これと、第三精選および各清掃選のフロスについて乾燥、秤量後、JIS M8812 に基づき灰分を測定した。

3.3.2 水中造粒試験

本試験では、造粒試験装置としてミキサ（日立、VA-W36）を、また架橋液体としてケロシンを用いた。まず、石炭試料 25g と蒸留水 475cm³ をミキサに

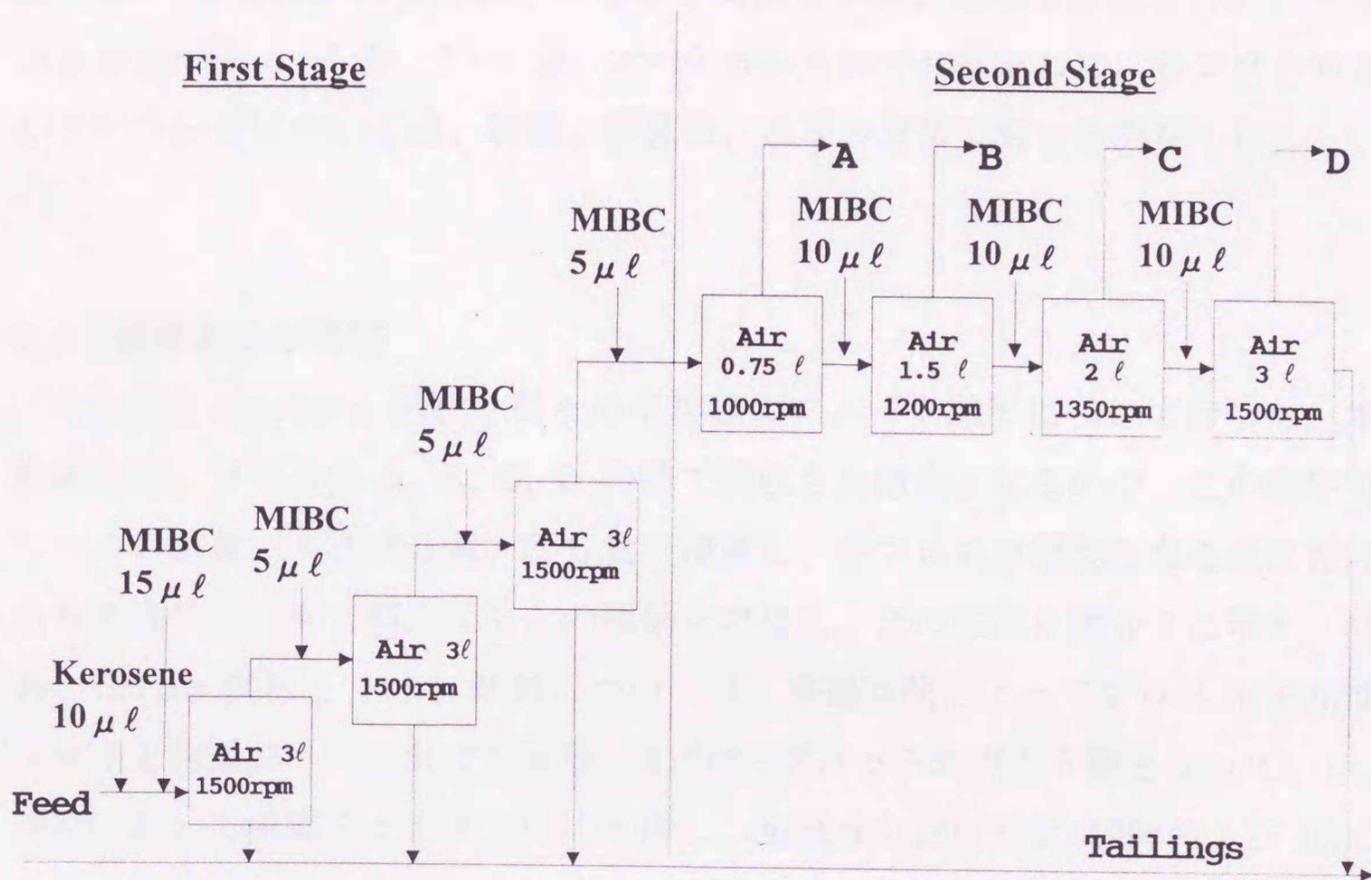


図 3-1 Release Analysis 試験の手順
 空気量 : 1 分当りの送気量
 A、B、C、D : フロス

入れ、インペラー回転速度 1500rpm で攪拌しながらケロシン 12.5cm³ を添加した。次に、同一のインペラー回転速度で 10 分間攪拌した後、ミキサ内の石炭スラリーを目開き 150μm のスクリーンでふるい分け、造粒産物を網上産物として回収した。さらに、造粒産物に付着している鉍物質を取り除くため、この造粒産物を 500cm³ の蒸留水とともにミキサに入れ、1300rpm で 5 分間攪拌して洗浄した後、前述のようにふるい分けで造粒産物を回収した。また、両網下産物はろ過法で回収しテーリングとした。造粒産物、テーリングについては乾燥、秤量後、上述の方法で灰分を測定した。

3.3.3 浮選試験

通常の浮選試験による結果を Release Analysis 試験の結果と比較するため、Release Analysis 試験における粗選と同様な手順、条件で浮選を行い、フロスを浮選時間 0~1 分、1~3 分、3~10 分にそれぞれ採取した。各フロスおよびテーリングについては、乾燥、秤量後、上述の方法で灰分を測定した。

3.4 結果および考察

Release Analysis 試験を種々の平均径のフィード試料について行った。本試験では、フロスが A、B、C、D の順で回収され精炭となるので、この順序でフロスの質量、可燃成分量、灰分量を積算し、各フロスが精炭となる点における可燃成分回収率と精炭灰分との関係を求めた。この結果を図 3-2 に示す。なお、100 μm 試料と 14 μm 試料については、浮選時間によってフロス A を初期フロスと後期フロスに分けて採取したので、プロットの点が 5 個となっている。同図において曲線を上下両方向に外挿し、可燃成分回収率が 100% および 0% になる点の灰分を求め、それぞれ A_{100} 、 A_0 とする。 A_0 は、フィード試料中で鉱物質含有率が最も少ない石炭粒子の灰分を表しており、可選曲線における限界灰分に相当するものとみなせる。また、 A_{100} は、単体分離している鉱物質粒子のフロスへの迷い込みが無視できる条件下で可燃成分をすべて回収したときの精炭灰分を表しており、理想的な分離により最大歩留りの精炭を得た際に達成できる最小灰分である。図 3-2 より各試料について A_0 、 A_{100} を求め、その結果を図 3-3 に示す。フィードの平均径が小さくなるに伴い、 A_0 および A_{100} は低下し、平均径 2 μm では A_0 および A_{100} がそれぞれ 1% および 2% 以下になった。このことは、石炭粒子が粉碎され、粒径が小さくなると、石炭と鉱物質の単体分離が進むことを示している (王ら、1994)。しかし、ケロシン添加量を 0.01 cm^3 と一定にして Release Analysis 試験をした場合、微粒になると石炭の浮遊率が低下し、この条件下で到達しうる可燃成分回収率も低くなるので、外挿法で求める A_{100} の値は任意性に起因するばらつきが生じるようになる。ケロシン添加量を多くすれば可燃成分回収率は上昇するが、それに伴い鉱物質のフロスへの混入量も増大することが予想され、このときの A_{100} は図 3-3 に示した値より大き

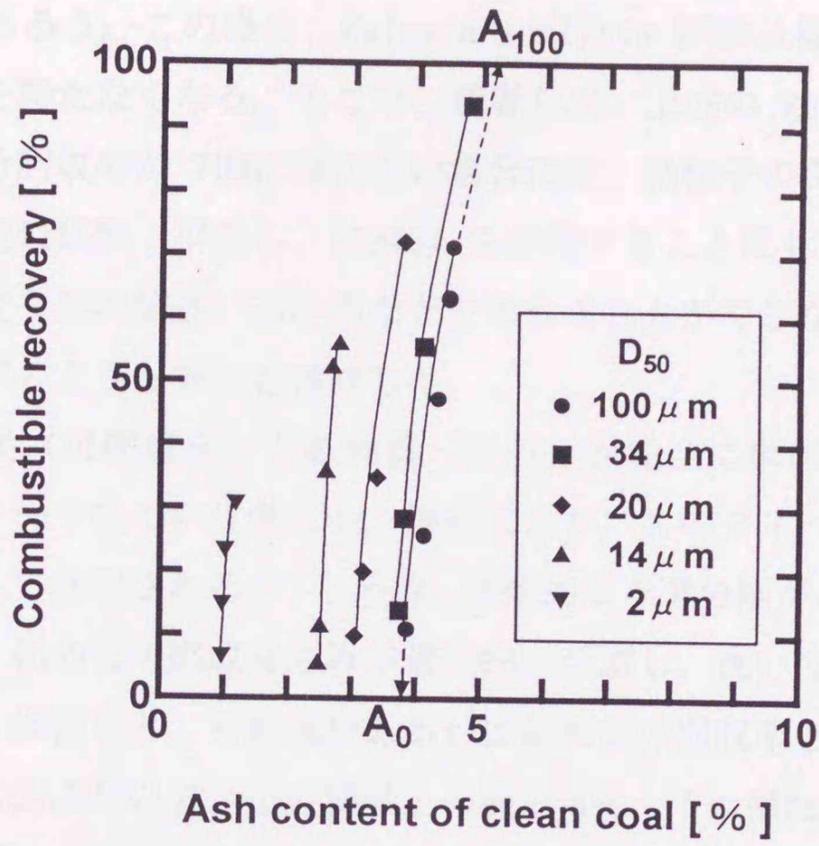


図 3-2 Release Analysis 試験で得られた精炭に対する可燃成分回収率と精炭灰分の関係
 D_{50} : フィード平均径

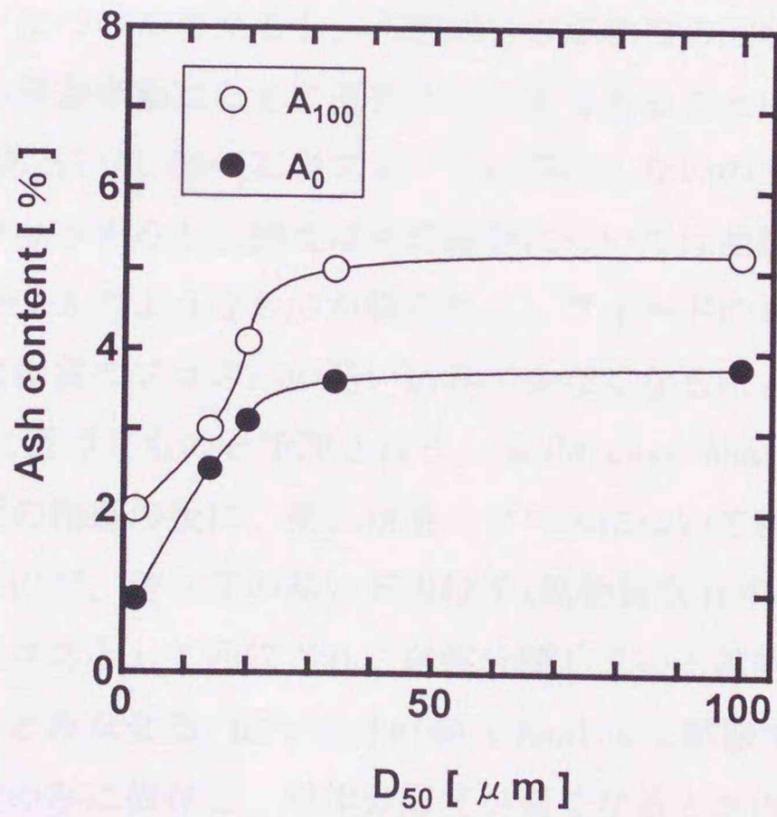


図 3-3 A_0 および A_{100} に及ぼすフィード平均径の影響

くなるであろう。この場合、Release Analysis 試験は標準的な脱灰試験法として意味を持たなくなる。そこで、著者らは、上述の Release Analysis 試験で可燃成分回収率が 70%に満たない場合には、微粒子の脱灰試験として優れている水中造粒試験（平島ら、1994b）を併用することにした。図 3-2 からは、単体分離度や鉍物質迷い込み率などを求めることができない。これらを求めるため、以下のような方法を検討した。

今、石炭（可燃成分）と鉍物質（灰分）が完全に単体分離している理想的な石炭フィードについて考える。浮選により、このフィードは最終的にすべてフロスとして回収されるが、この際、理想的な浮選分離がなされるものとする。すなわち、初めに可燃成分のみが優先的に浮遊し、次いで鉍物質が浮遊する。図 3-4 は、歩留りと、可燃成分あるいは鉍物質の回収率との関係を示したものである。同図において、上の横軸上の線分 A-B、下の横軸上の線分 100-C の長さは、いずれもフィードの灰分に相当する。この図を用いれば、前述の理想的な浮選分離の場合、可燃成分の浮選挙動は直線 0-B（可燃成分の理想回収率曲線）のように表される。また、鉍物質のそれは直線 C-A（鉍物質の理想回収率曲線）となる。一方、鉍物質が石炭中に均一に分布している単体分離度 0%の石炭フィードについて考えると、可燃成分と鉍物質の回収率は歩留りと等しくなり、両者の浮選挙動はともに直線 0-A で表されることになる。実際には単体分離度 100%あるいは 0%の石炭フィードは存在しないので、一般的な浮選結果を同図にプロットすると、例えば可燃成分については曲線 0-E-A、鉍物質については曲線 0-D-A のようなものが得られる。フィードの単体分離度が高くなるほど、また鉍物質のフロスへの迷い込みが少なくなるほど、両曲線は直線 0-B および C-A に近づくものと予想される。本 Release Analysis 試験では、1 回の粗選と 2 回の精選の後に、第二精選のフロスについて精選 1 回、清掃選 3 回を行っているので、疎水度の高い石炭粒子（鉍物質含有率の低い石炭粒子）から順に浮遊しフロスとして回収され、単体分離している鉍物質の迷い込みはほとんどないものとみなせる。従って、Release Analysis 試験で得られた曲線 0-D-A は単体分離度のみ依存し、単体分離度が高くなると直線 C-A に、単体分離度が低くなると直線 0-A に近づく。このことは、曲線 0-D-A と直線 0-A で囲まれる部分の面積（以後、面積 0-D-A と呼ぶ）の三角形 0-C-A の面積（面積 0-C-A）

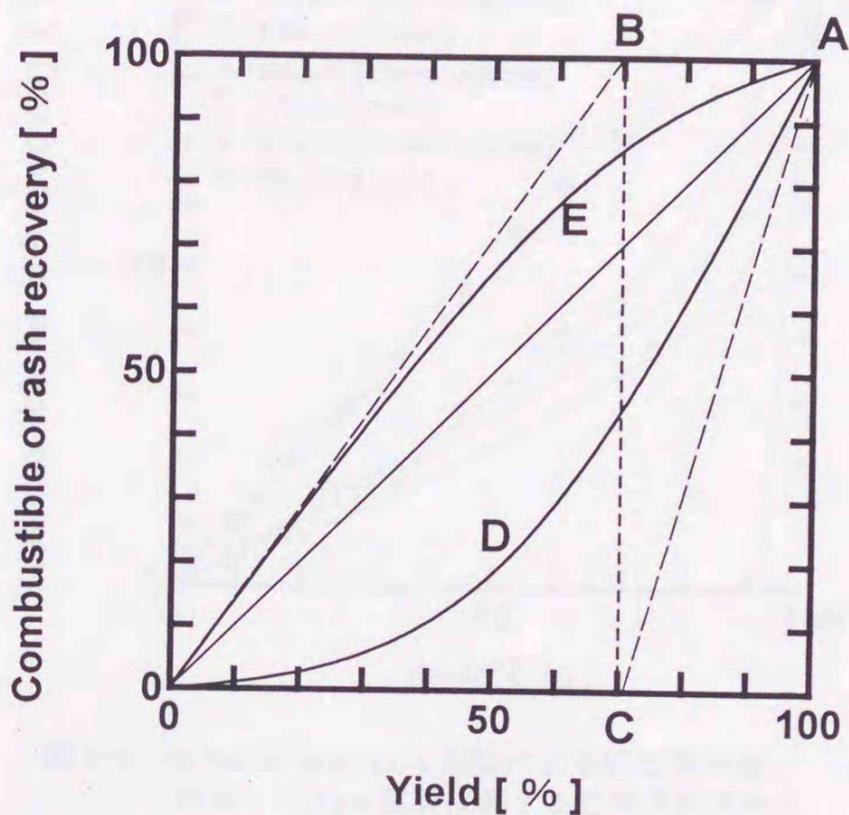


図 3-4 仮想的な石炭および通常石炭に対する回収率曲線の例
 直線 0-B : 可燃成分の理想回収率曲線 (単体分離度 100%)
 直線 C-A : 鉱物質の理想回収率曲線 (単体分離度 100%)

に対する比が単体分離度の関数であることを示しており、この比は単体分離度を表す指標となる。以後、この比を単体分離度として用いる。

図 3-5 は、平均径 $100\mu\text{m}$ 、 $34\mu\text{m}$ および $20\mu\text{m}$ のフィード試料に対する Release Analysis 試験結果を回収率-歩留り曲線として示したものである。また、平均径 $14\mu\text{m}$ および $2\mu\text{m}$ の試料については Release Analysis 試験と水中造粒試験を行い、両結果を回収率-歩留り曲線として図 3-6 に一緒に示す。図 3-5 および図 3-6 には、参照のため平均径 $100\mu\text{m}$ と $2\mu\text{m}$ の試料に関する可燃成分および鉱物質の理想回収率曲線 (図 3-4 の直線 0-B、C-A に相当する線) をそれぞれ点線で示す。なお、両理想回収率曲線の位置が図 3-5 と図 3-6 で少し異なるのは、試料の微粉碎過程で粉碎媒体の磨耗等により灰分増加が起こることによる。フィードの粒径が小さくなるに伴い、鉱物質の回収率-歩留り曲線は理想回収率曲線に近づいた。一方、可燃成分の回収率-歩留り曲線については、粒径の違いによる差が明瞭に認められなかった。これは本研究に用いた石炭試料

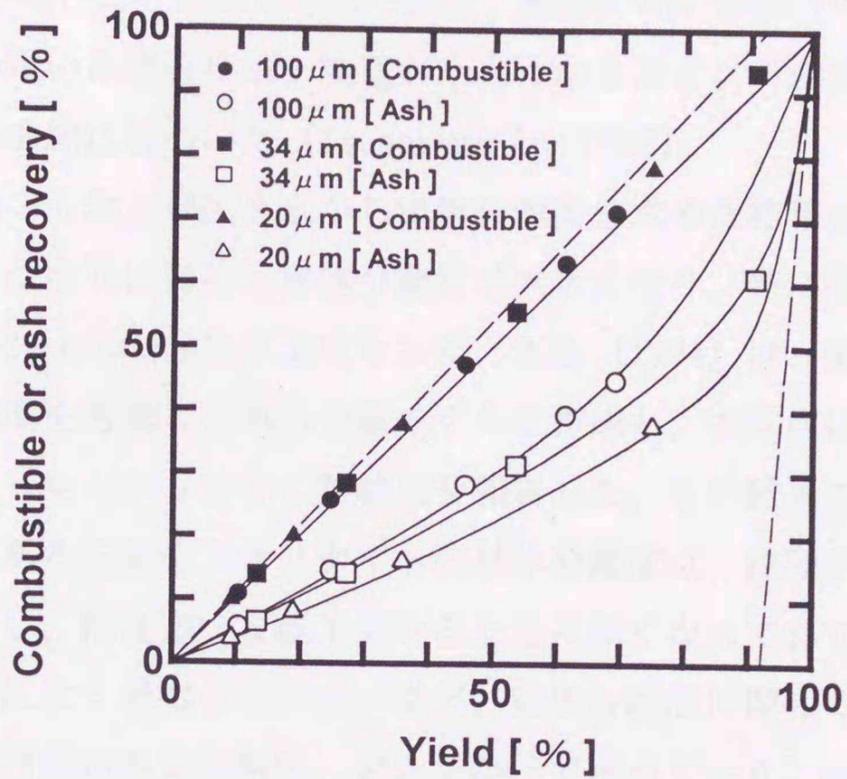


図 3-5 Release Analysis 試験による回収率曲線
 点線：100 μm 試料に対する理想回収率曲線
 (単体分離度 100%)
 D_{50} : 100、34 および 20 μm

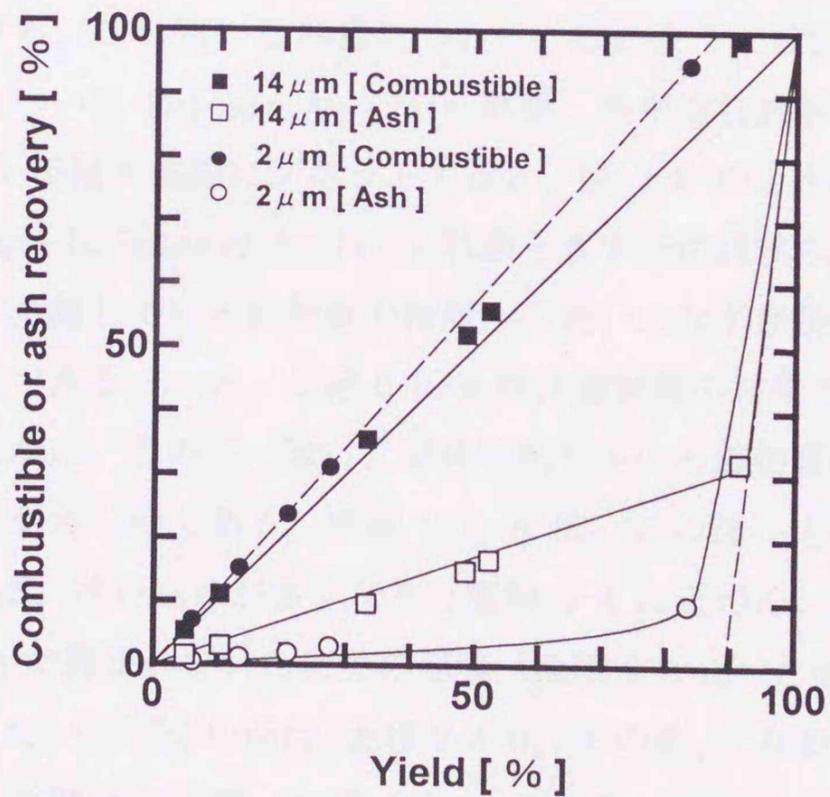


図 3-6 Release Analysis 試験および水中造粒試験による回収率曲線
 点線：2 μm 試料に対する理想回収率曲線
 (単体分離度 100%)
 D_{50} : 14 および 2 μm

の灰分が約8%と低いことによるものであり、灰分の高い試料（中国望峰崗炭、灰分19.7%）を用いた場合には、粒径が小さくなるほど、可燃成分の回収率曲線も理想回収率曲線に近づいた（Tsunekawaら、1998）。

図3-7に、図3-5および図3-6から単体分離度を求めた結果を示す。フィードの粒径が小さくなるに従い、単体分離度は大きくなり、特に平均径 $20\mu\text{m}$ 以下では急増し、 $2\mu\text{m}$ では90%以上になった。王ら（1994）は、前に石炭中の鉱物質の粒度、硬度を考慮した単体分離モデルを作成し、大同炭についてこのモデルによりシミュレーションをした結果を報告した。この結果では、大同炭中の主な鉱物質である石英やカオリナイトの単体分離度は、粒径が小さくなるに従い徐々に増大し、粒径 $20\mu\text{m}$ 以下になると急に高くなっており、図3-7に示す結果と定性的によく対応している。従来、単体分離度に関しては、顕微鏡試料を作成し、専門家が多大な時間、労力をかけて求めており、微粒石炭についての測定は困難であったが、著者らの方法によれば容易に単体分離度が推定できる。

浮選においては、特に粗選段階で単体分離している鉱物質のフロスへの迷い込みが生ずる。この迷い込み量について、次のように検討した。平均径 $14\mu\text{m}$ の試料について Release Analysis 試験、水中造粒試験および浮選試験の結果を回収率-歩留り曲線にプロットすると、図3-8のようになる。同図において曲線 $0-D_R-A$ は Release Analysis 試験と水中造粒試験の結果であり、前述のように単体分離している鉱物質の精炭への迷い込みが無視できる場合の鉱物質回収率曲線である。一方、曲線 $0-D_F-A$ は浮選試験の結果であり、曲線 $0-D_R-A$ とは一致しない。この不一致は、単体分離している鉱物質のフロスへの迷い込みにより生じたものである。曲線 $0-D_F-A$ は、この迷い込みが少なくなると曲線 $0-D_R-A$ に、迷い込みが多くなると直線 $0-A$ に近づく。従って、直線 $0-A$ と曲線 $0-D_R-A$ で囲まれている部分の面積（面積 $0-A-D_R$ ）と直線 $0-A$ と曲線 $0-D_F-A$ で囲まれている部分の面積（面積 $0-A-D_F$ ）との差、すなわち曲線 $0-D_F-A-D_R$ で囲まれている部分の面積（面積 $0-D_F-A-D_R$ ）は、迷い込み量が多くなるほど広くなる。そこで、面積 $0-D_F-A-D_R$ の面積 $0-A-D_R$ に対する比を、単体分離している鉱物質粒子のフロスへの迷い込み率と定義する。

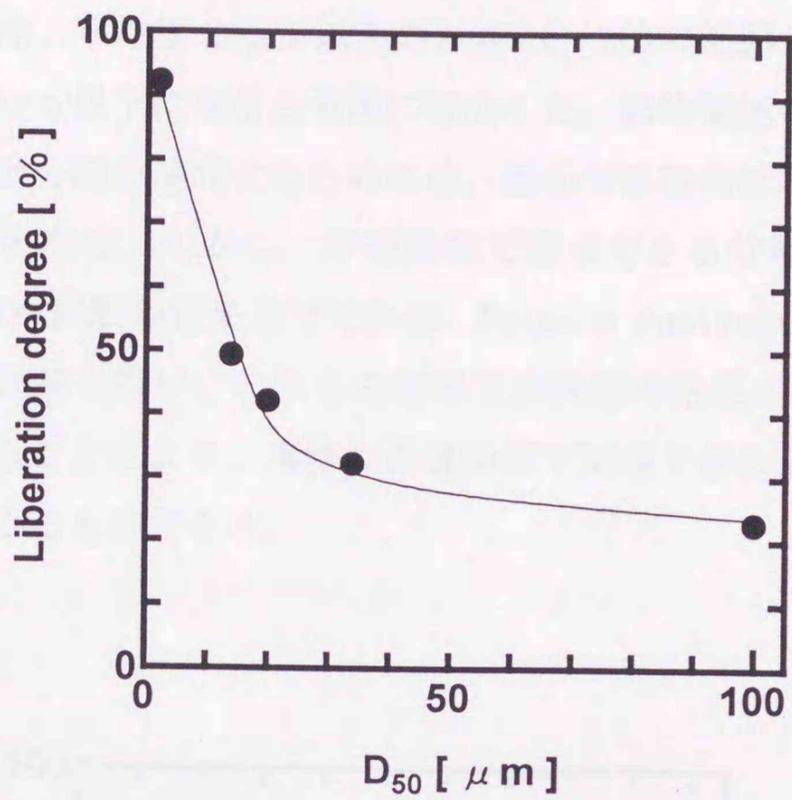


図 3-7 フィード平均径と鉱物質単体分離度との関係

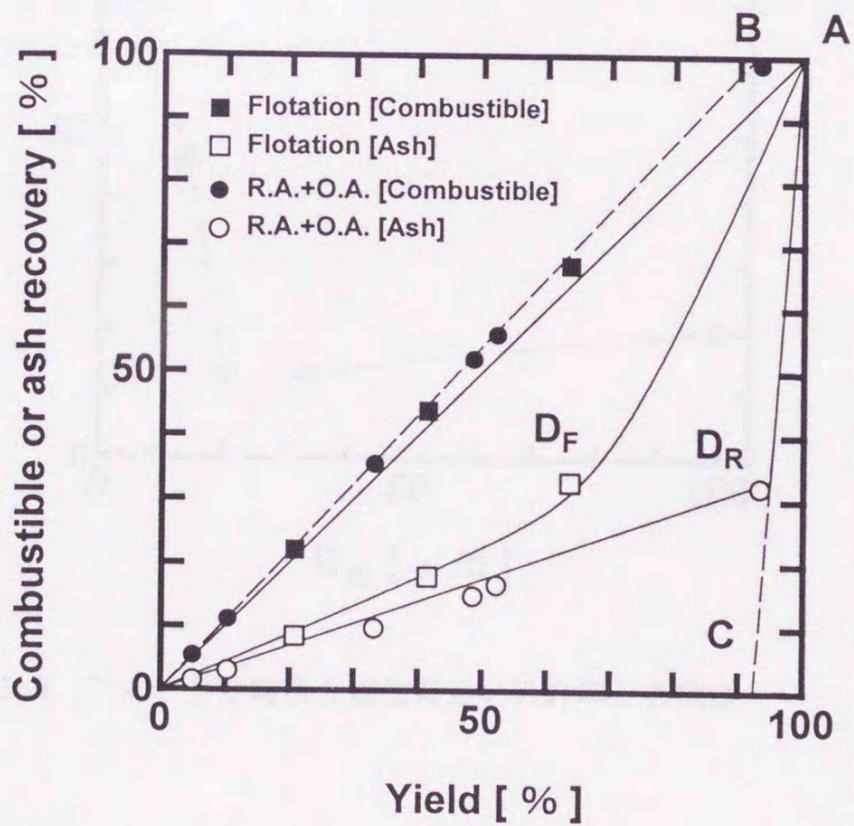


図 3-8 Release Analysis 試験 (R. A.) および水中造粒試験 (O. A.) の結果と浮選 (粗選) 結果の比較
 点線 : 単体分離度 100%における理想回収率曲線
 $D_{50} : 14 \mu\text{m}$

各試料について上述の鉱物質迷い込み率を求めた結果を、図 3-9 に示す。鉱物質迷い込み率は、平均径 $20\mu\text{m}$ 以上のとき $10\sim 20\%$ の範囲でほぼ一定であるが、平均径が $20\mu\text{m}$ 以下になると急激に増大した。鉱物質迷い込み率を低下させ、よりよい浮選分離を達成するためには、適切な浮選剤添加量、精選回数などの設定が必要となる。しかし、浮選操業で達成できる分離成績の上限は、Release Analysis 試験の結果までである。Release Analysis 試験、あるいはこれと水中造粒試験を行い、これらの結果と実操業の結果を回収率-歩留り曲線の上で比較することにより、実際の浮選操業で到達できる上限の成績と浮選分離の実状を知ることができる。

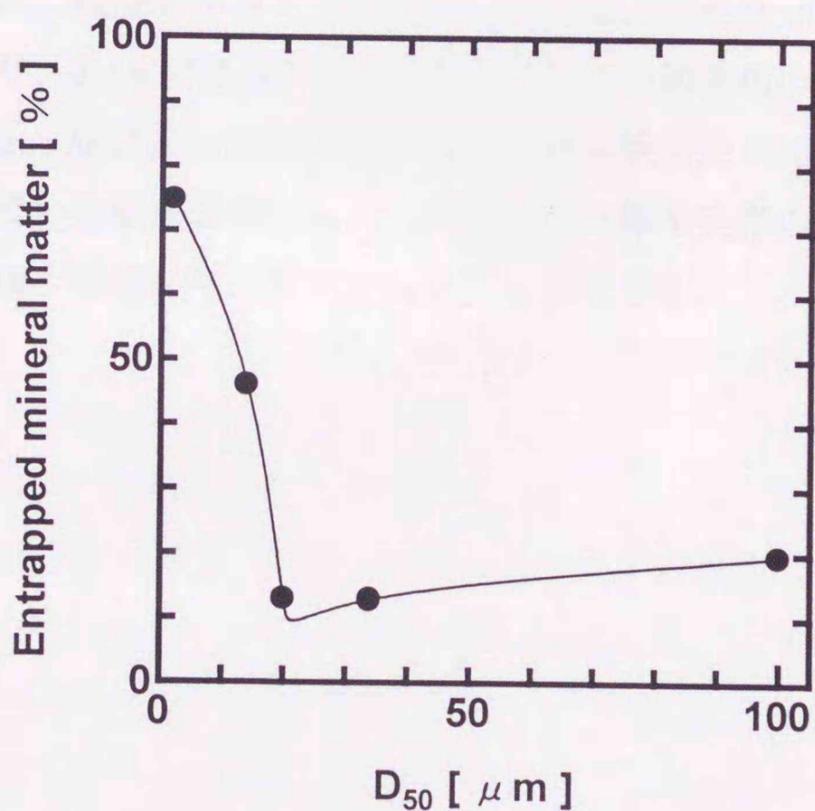


図 3-9 フィード平均径と鉱物質迷い込み率との関係

3.5 結 言

微粒石炭の浮選における脱灰性を評価・予測する方法について検討するため、種々の粒度の中国大同炭試料を用い、Release Analysis 試験を行った。また、平均径 $14\mu\text{m}$ 以下の試料については水中造粒試験も併用した。試験結果を可燃成分回収率-精炭灰分曲線にプロットし、曲線を外挿することにより、フィード試料中で鉍物質含有率が最も少ない石炭粒子の灰分 (A_0) と、理想的な分離により最大歩留りの精炭を得た際に達成できる最小灰分 (A_{100}) を求めた。フィードの平均径が小さくなるに伴い、 A_0 および A_{100} は低下し、平均径 $2\mu\text{m}$ では A_0 および A_{100} がそれぞれ 1% および 2% 以下になった。

また、両試験結果に基づき、可燃成分および鉍物質について回収率-歩留り曲線を描き、この図式解より単体分離度を求める方法を見出した。大同炭中の単体分離度は、粒度が小さくなるに従い増大し、平均径 $20\mu\text{m}$ 以下になると急に大きくなり、 $2\mu\text{m}$ では 90% 以上になった。この図を用いて、浮選結果や操業成績を Release Analysis 試験および水中造粒試験結果と比較することにより、単体分離している鉍物質のフロスへの迷い込み率や実際の浮選操業で到達できる上限の成績、浮選分離の実状を知ることができる。

第4章 含鉄溶液を用いた石炭の脱硫浮選

4.1 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)。

そこで本章においては、初めに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、その結果、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。次に、この結果に着目し、模擬高硫黄炭について

種々の含鉄(Ⅲ)溶液を用いて浮選し、脱灰性を比較検討した。また、ゼータ電位測定、粉末X線回折測定、フーリエ変換赤外分光法などの結果に基づき、石炭と黄鉄鉱の浮遊性に差が生ずるメカニズムについて考察した。

4.2 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。本石炭試料は、第3章で用いたものと同一試料である。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他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、平島らの方法(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砕し、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砕し、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)で乾式粉砕し、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 2g に上述の石炭試料 18g を混合し、模擬高硫黄炭を調製した。

実験に用いた試薬は、浮選剤を除き全て市販特級のものである。pH調節剤には、硫酸及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* (ATCC23270株)である。同菌を9K培地で前培養し、対数増殖期に集菌したものを実験に用いた。

4.3 実験方法

4.3.1 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 10cm^3 と黄鉄鉱 0.5g 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。

4.3.2 ハリモンドチューブ浮選

実験には、キャピラリー管径 0.1mm 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 1.2g または黄鉄鉱 0.4g ）を所定の溶液（pH と全鉄濃度を所定の値に調節した液）と共にビーカーに入れ、ハイパースターラ（EYELA、MAZELA Z）を用いて 3 分間インペラーで攪拌し、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、フロス及びテーリングを乾燥、秤量して、浮遊率を算出した。

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 500cm^3 のメスシリンダーに 200cm^3 の純水とケロシン $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 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。

4.3.3 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 $0.01\text{mol}/\text{dm}^3$ 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澱である。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。

4.3.4 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20g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パルプの量を 400 cm^3 に調節してから8分間浮選した。このフロス及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 M8812により、また全硫黄分の定量はエシュカ法(JIS M8813)により行った。なお、浮選時の条件は、パルプ濃度5%、ケロシン添加濃度1250 ppm、MIBC添加量25 ppm、送気量 $1000\text{ cm}^3/\text{min}$ 、インペラー回転速度1500 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。

- a) 溶液S : $0.001\text{ mol}/\text{dm}^3$ 硫酸溶液 (pH2.8)。
- b) 溶液R : pH2.5に調整した硫酸第二鉄溶液 (鉄濃度 $0.01\text{ mol}/\text{dm}^3$)。
- c) 溶液 B_0 : 硫酸第一鉄溶液 (鉄濃度 $0.01\text{ mol}/\text{dm}^3$ 、硫酸濃度 $0.01\text{ mol}/\text{dm}^3$) に *T. ferrooxidans* を接種し、溶液中のFe(II)をFe(III)に酸化した後、pH2.5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。
- d) 溶液 B_F : 溶液 B_0 を調製する過程で、*T. ferrooxidans*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。

4.4 結果および考察

種々の pH、電位に調節した全鉄濃度 0.01mol/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。この結果を図 4-1 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 $E(\text{V})$ は、 $\text{Fe}(\text{II})$ イオン濃度を $[\text{Fe}(\text{II})]$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ イオン濃度を $[\text{Fe}(\text{III})]$ と表すと、標準状態で次式のようになる。

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

ここで $E^0(\text{V})$ は、この系における式量電位 (0.67V vs. SHE) である。従って、溶液電位が低くなると $\text{Fe}(\text{II})$ イオンが、逆に高くなると $\text{Fe}(\text{III})$ イオンが多く存在するようになる。 $\text{Fe}(\text{III})$ 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 $[\text{Fe}(\text{III})]$ を計算し、これと溶解度積 ($\text{p}K_{\text{sp}}=37.2$) から水酸化第二鉄沈澱が生成し始める時の pH と溶液電位の関係を求め、図 4-1 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、溶液電位に係わりなく、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（ペルー産）についてハリモンドチューブ浮選した結果を、それぞれ図 4-2

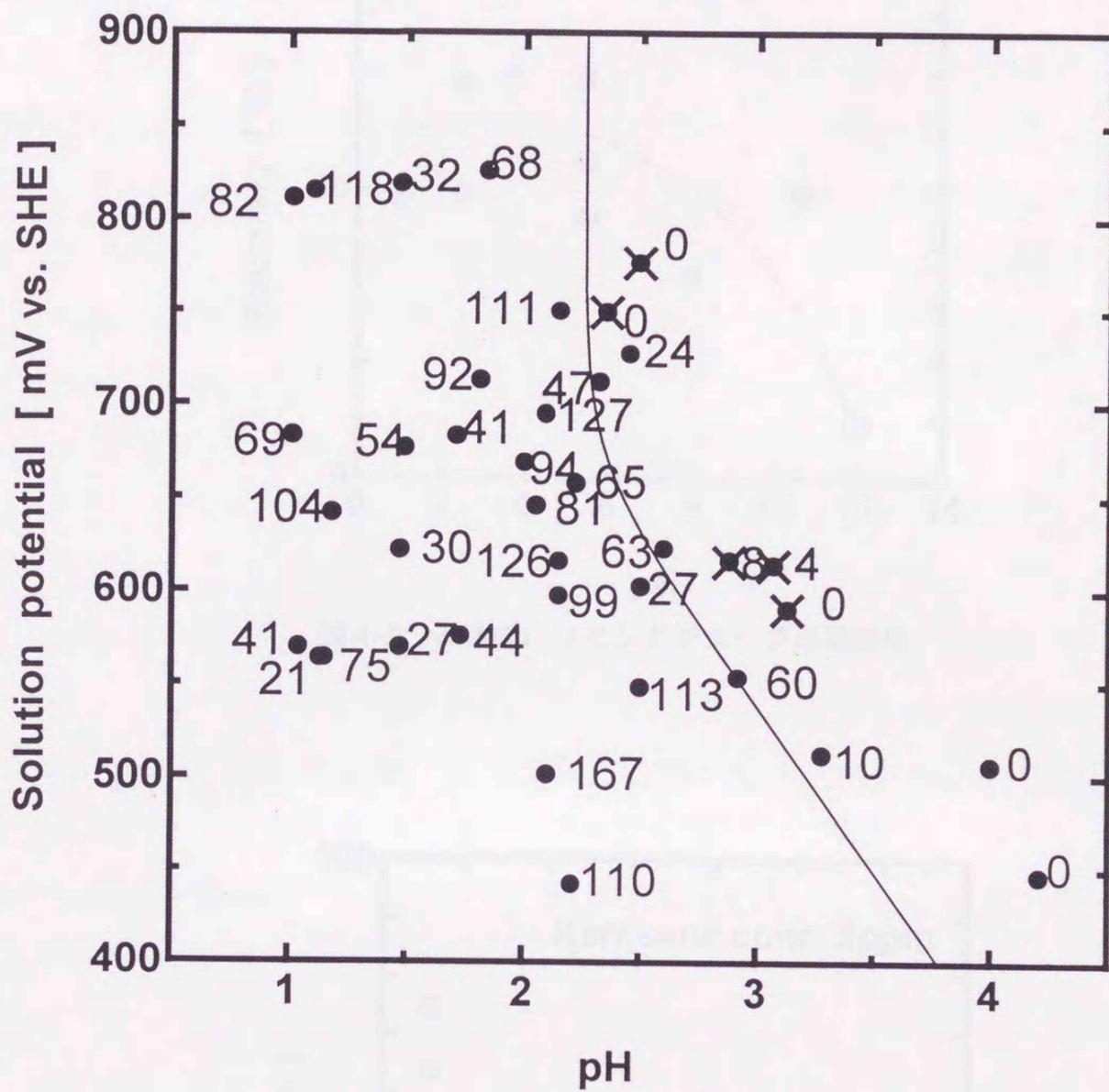


図 4-1 全鉄濃度 0.01mol/dm^3 の溶液中での黄鉄鉱のバブル
 ピックアップ試験結果
 図中の数字：気泡付着粒子数
 ×：沈澱生成が認められる点
 実線：溶解度積から求めた水酸化第二鉄沈澱が生成し
 始める臨界曲線

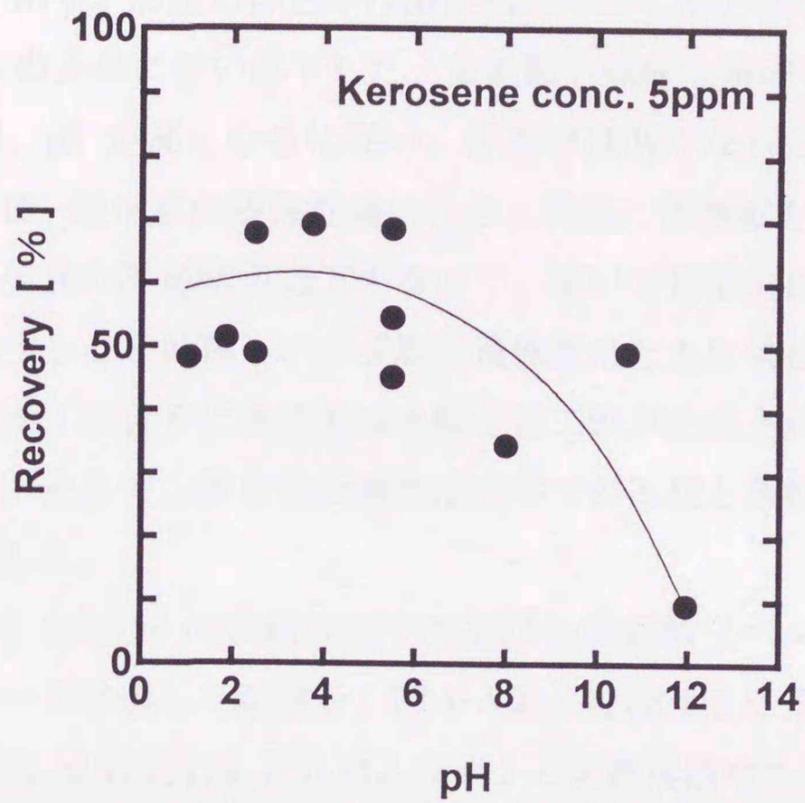


図 4-2 石炭のハリモンドチューブ浮選結果

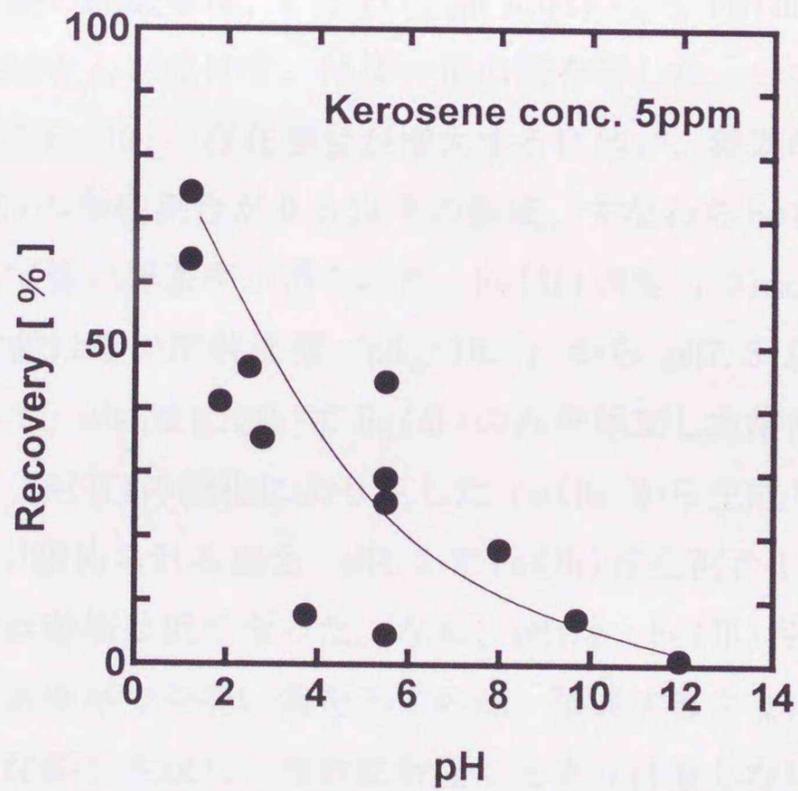


図 4-3 黄鉄鉱のハリモンドチューブ浮選結果

および図 4-3 に示す。石炭の浮遊率は酸性領域で最も高い値を示すが、pH6 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、図 4-1 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（ペルー産）についてハリモンドチューブ浮選した結果を、図 4-4 および図 4-5 にそれぞれ示す。浮選試験に際しては、pH1.2、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、pH2.5 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。pH4.2 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 ($\text{p}K_{\text{sp}}=15.1$) から pH7.5 以上で生成することになる。従って、pH4.2 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、pH4.2 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、pH4.2、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図 4-6 に示す。石炭は等電点が pH3.7 にあり、それより低い pH 領域で

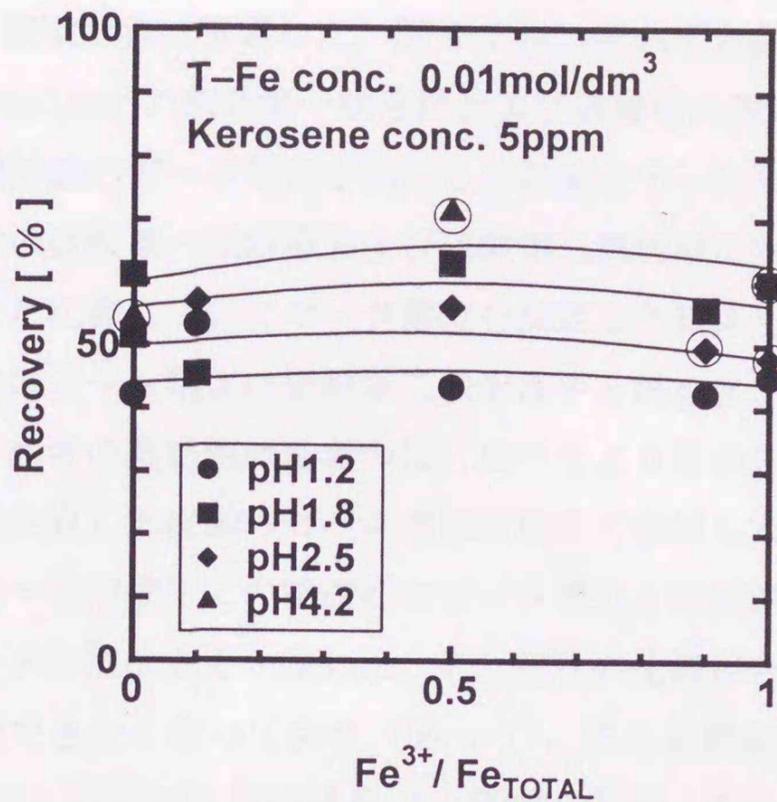


図 4-4 全鉄濃度 0.01 mol/dm^3 の溶液中での石炭のハリモンドチューブ浮選結果
○ : 沈澱生成が認められた点

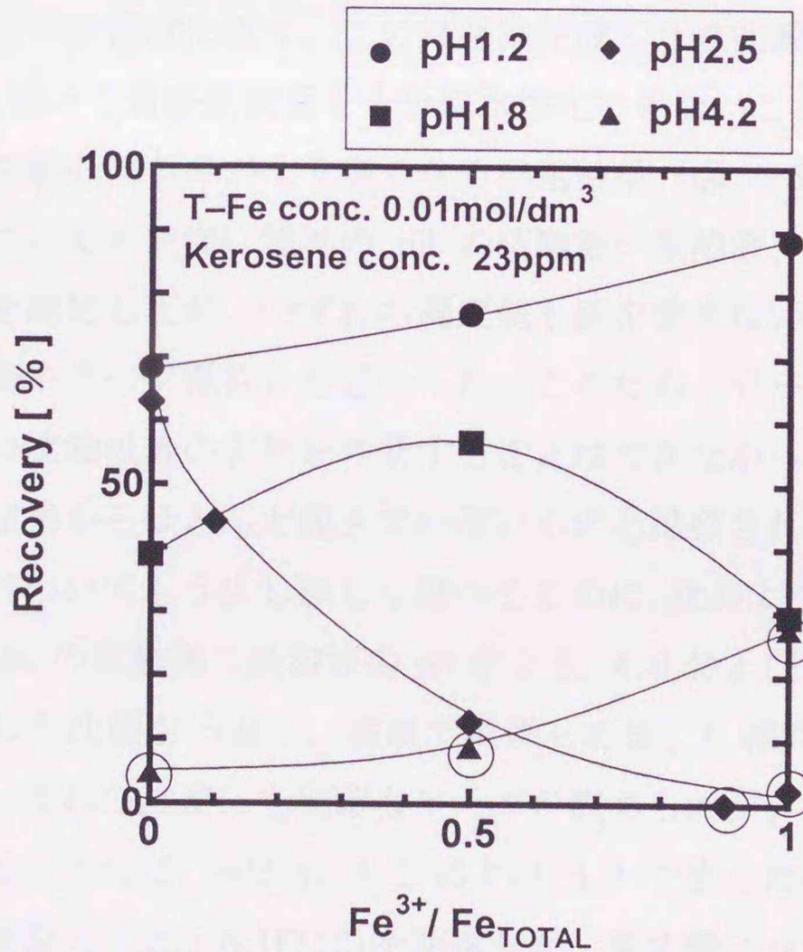


図 4-5 全鉄濃度 0.01 mol/dm^3 の溶液中での黄鉄鉱のハリモンドチューブ浮選結果
○ : 沈澱生成が認められた点

正に、高い pH 領域で負に帯電した。図 4-7 は、それぞれ鉄を含まない溶液、全鉄濃度 0.01 mol/dm^3 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。pH2.5 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、pH4.2 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（図 4-1）、また黄鉄鉱の浮遊率は極めて低くなった（図 4-5）。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、pH4.2 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、この結果は生成した鉄沈澱が黄鉄鉱表面にあまり付着せず、従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（図 4-5）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、この吸着は図 4-4 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/dm^3 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、pH2.5、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 $3400 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 付近に OH 伸縮によるピークが、 $1100 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ 付近に $\text{SO}_4(\nu_3)$ によるピークが、 $950 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 付近に OH 変角によ

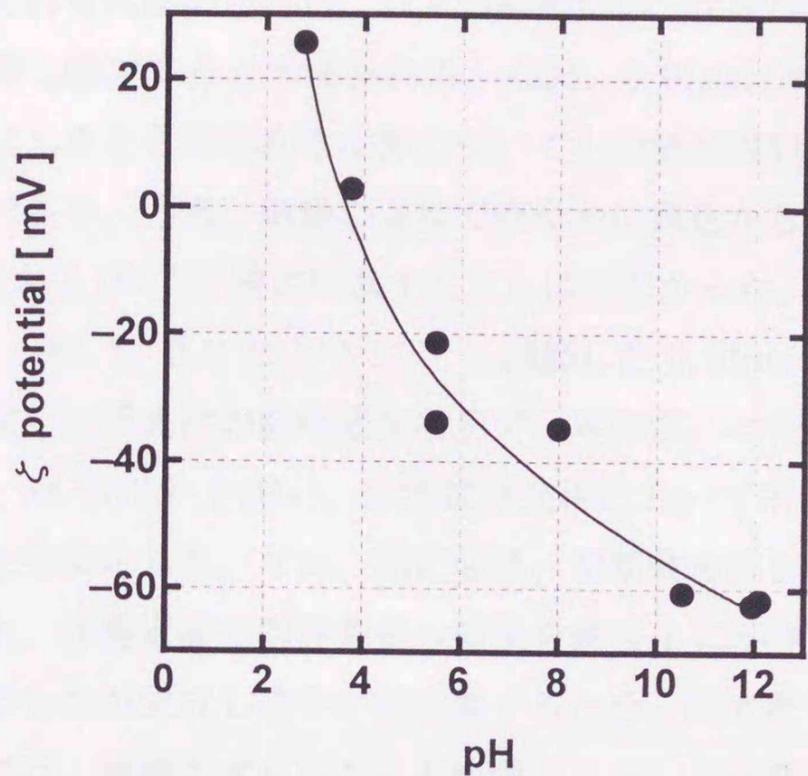


図 4-6 石炭のゼータ電位と pH の関係

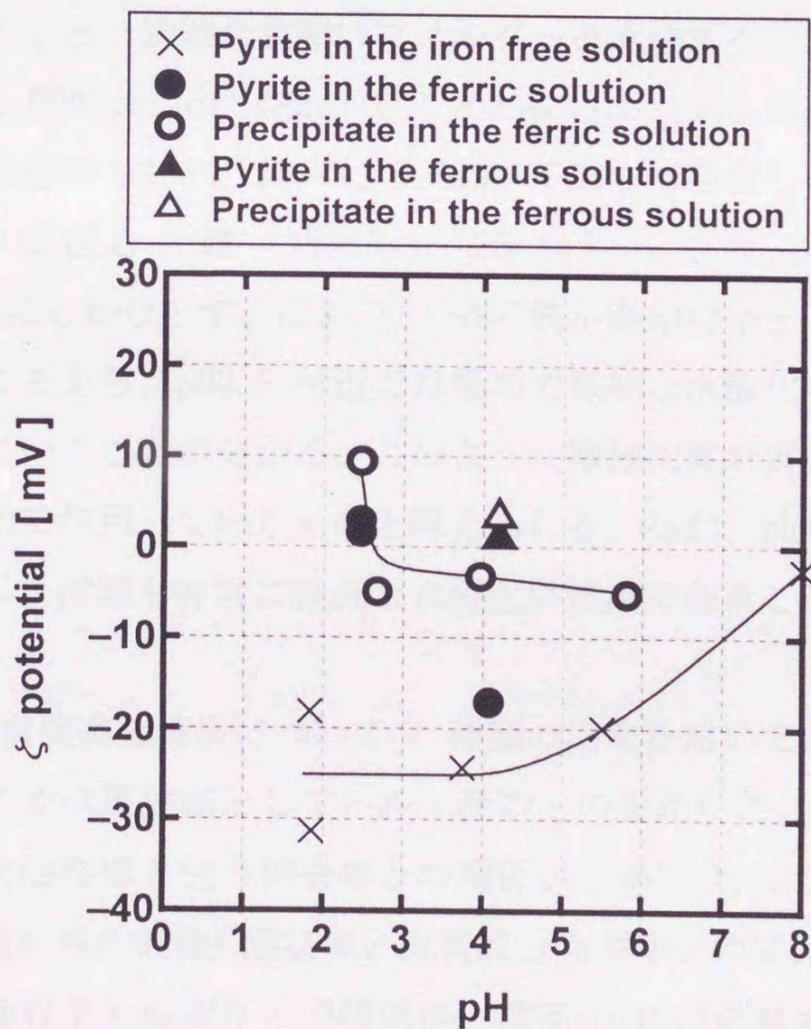


図 4-7 含鉄(Ⅱ)溶液、含鉄(Ⅲ)溶液および非含鉄溶液中での黄鉄鉱と沈澱のゼータ電位と pH の関係

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、 $0.01\text{mol}/\text{dm}^3$ 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あり、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。

図 4-8 に、pH2.5、2.8 および 11.7 に調節した $0.01\text{mol}/\text{dm}^3$ 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-CP3L）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表 4-1 に示す。沈澱は pH11.7 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 pH2.5 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 $0.22\mu\text{m}$ のミリポアフィルターでろ過すると、微細な沈澱はフィルターを通過するため、ろ液中の鉄濃度は pH2.5 で $0.0092\text{mol}/\text{dm}^3$ 、pH2.8 で $0.0023\text{mol}/\text{dm}^3$ 、pH11.6 で $0.00096\text{mol}/\text{dm}^3$ 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 pH2.5 のろ液について遠心分離（ $19360\times g$ 、25 分）しても、溶液の鉄濃度は $0.0077\text{mol}/\text{dm}^3$ 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、pH2.5 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、pH4.2 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。

図 4-9 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用いた。同図(a)にはフロースへの可燃成分回収率と灰分除去率との関係が、同図(b)には非硫黄成分（フイ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、また同図(c)には可燃成分回収率と歩留りとの関係が、同図(d)には硫黄成分回収率と歩留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 pH2.8 に調節した

表4-1 0.01mol/dm³硫酸第二鉄溶液についての観察結果

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

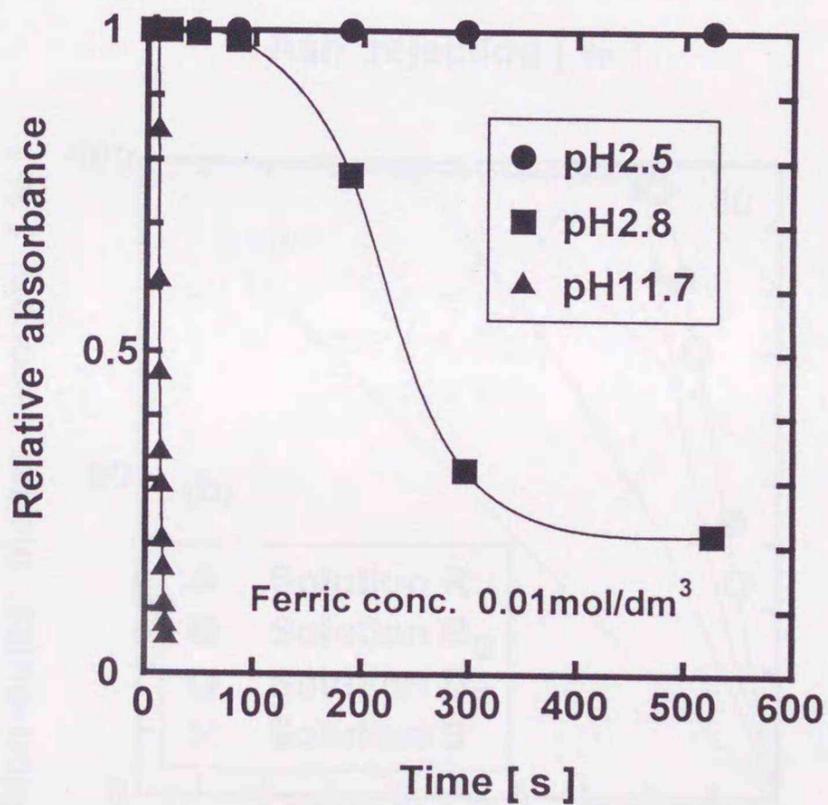


図 4-8 種々の pH に調整した硫酸第二鉄溶液についての吸光度の経時変化

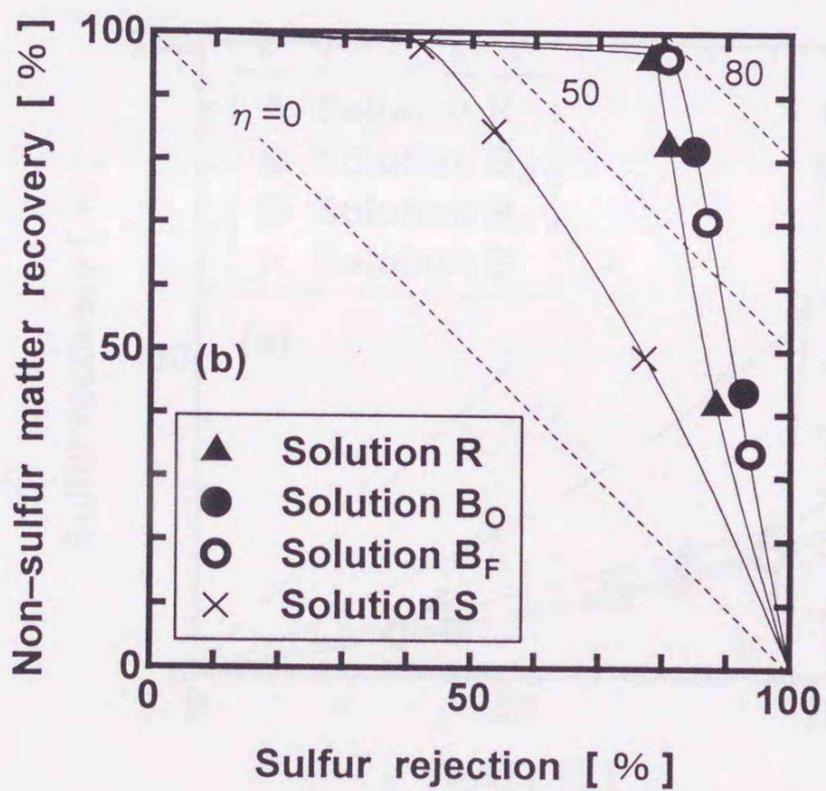
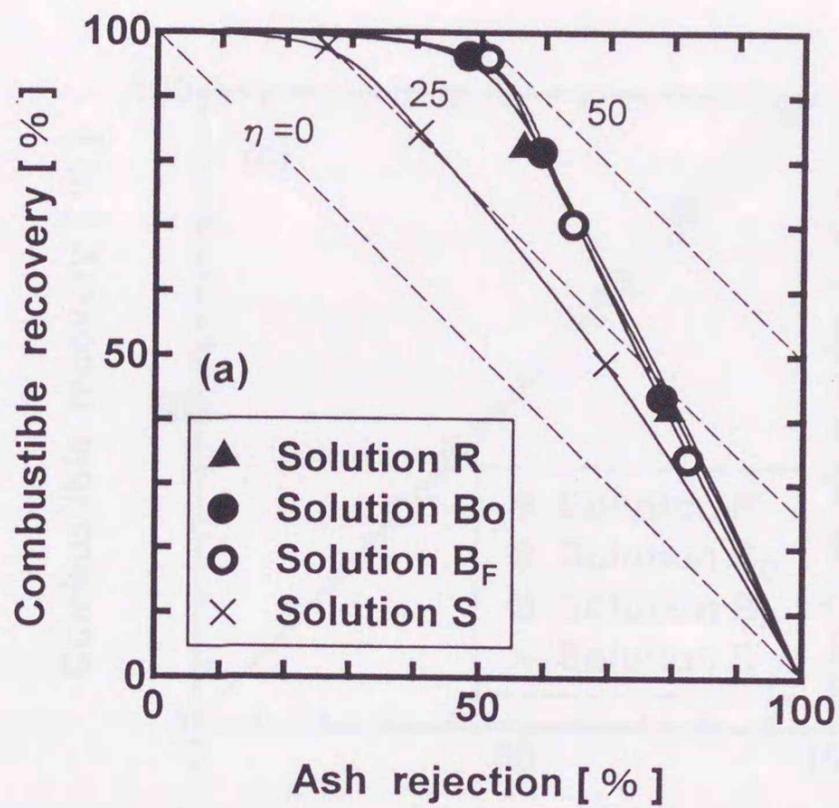


図 4-9 模擬高硫黄炭についての浮選結果
 (a) 可燃成分回収率と灰分除去率との関係
 (b) 非硫黄成分回収率と硫黄成分除去率との関係
 η : ニュートン効率

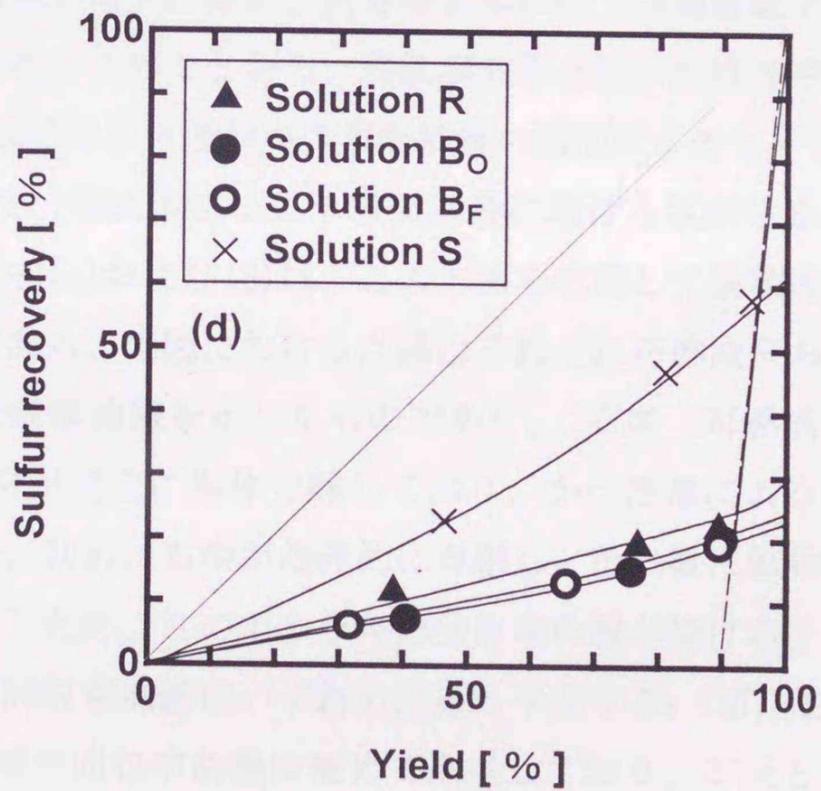
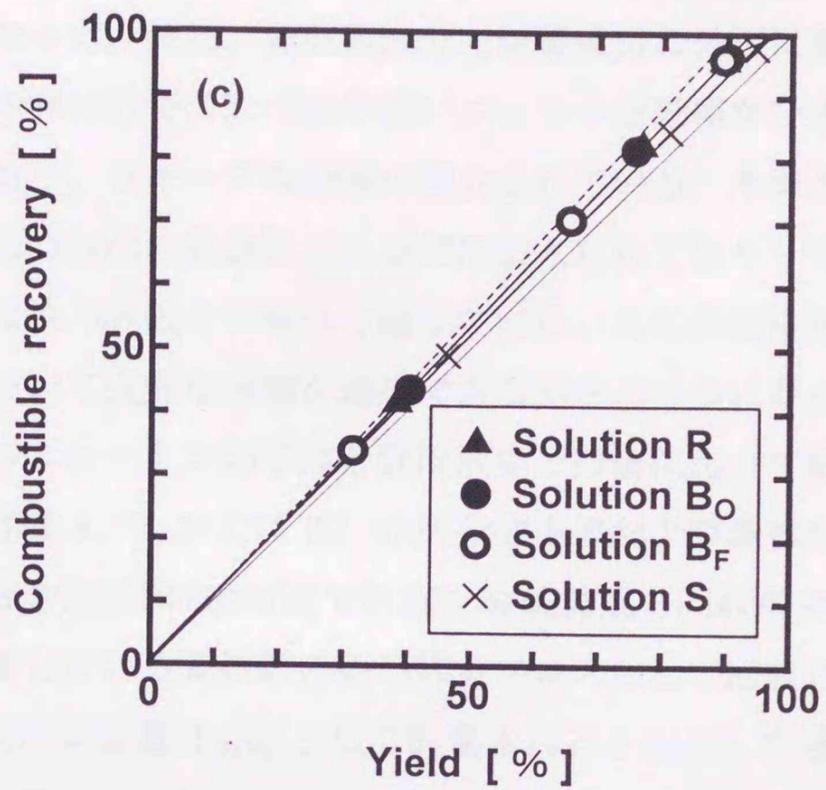


図 4-9 模擬高硫黄炭についての浮選結果
 (c) 可燃成分回収率と歩留りとの関係
 (d) 硫黄成分回収率と歩留りとの関係
 点線：単体分離度 100%における理想回収率曲線

溶液 S 中よりも Fe (III) を含む溶液 R、B₀ および B_F 中で浮選した方がニュートン効率は高くなった。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 10wt%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事ができる。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、B₀ 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 (FeS₂) が全量 Fe₂O₃ 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。

第 3 章において、図式解法により石炭浮選における脱灰性を評価出来ることを述べた。図 4-9(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 Fe (III) を含む溶液 R、B₀ 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。*T. ferrooxidans* を含む溶液 B₀、*T. ferrooxidans* を除いた溶液 B_F を用いた浮選結果は、水酸化第二鉄沈澱のみを含む溶液 R を用いた場合の結果と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澱の鉱物表面への吸着によるものであり、*T. ferrooxidans* の吸着によるものでないことが理解できる。

Townsley ら (1987)、Ohmura ら (1995) は、新しい石炭の脱硫浮選法として、*T. ferrooxidans* 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 *T. ferrooxidans* 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。一般に石炭ずり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、1996a、b; 笹木ら、1997)。図 4-9 に示した浮選結果は、高硫黄石炭ずり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、高硫黄石炭ずり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、1999a、b)。

4.5 結 言

バブルピックアップ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澱の影響をほとんど受けなかった。黄鉄鉱の浮遊率も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、含鉄溶液中で鉄沈澱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澱のゼータ電位とほぼ同じであった。

黄鉄鉱浮選が抑制されるときに含鉄溶液中で生成する沈澱についても検討

し、この沈澱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、 0.01mol/dm^3 の Fe (III) を含む pH2.5 の溶液中では微細な非晶質水酸化第二鉄沈澱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。また、浮選液として *T. ferrooxidans* により処理された含鉄 (III) 溶液が使用できることも明らかにした。

第5章 高硫黄炭ずりからの浸出水を用いた 高硫黄炭の脱硫浮選

5.1 緒言

第4章において、pH2.5の鉄(Ⅲ)を含む溶液中で模擬高硫黄炭を浮選すると、石炭と黄鉄鉱の浮選分離が高い分離効率で達成できることを述べた。また、この浮選液には、鉄酸化細菌である*T. ferrooxidans*により鉄(Ⅱ)イオンを鉄(Ⅲ)イオンに酸化した後にpH調整した溶液も用いることができることを示した。一般に高硫黄炭を出炭する炭鉱では、そこに生息する鉄酸化細菌や硫黄酸化細菌のために採掘跡や石炭ずりから多量の鉄や硫酸を含む酸性水が生じており、この汚濁水の発生防止とその有効利用が課題となっている。第4章の研究結果は、採掘跡や石炭ずりからの酸性水が高硫黄炭の脱硫浮選に際し浮選用水として使用できる可能性を示すものである。

そこで本章では、初めに鉄、硫黄を含む石炭ずりを*T. ferrooxidans*を用いて浸出し、その浸出挙動を調べた。次に、この浸出水を用いて高硫黄炭の浮選を行い、脱硫について検討した。

5.2 試料および試薬

石炭ずりとして、三井石炭鉱業(株)三池鉱業所選炭工場の重選尾鉱を用いた。入手試料は縮分後、乳鉢で $-425\mu\text{m}$ (平均粒径 $157\mu\text{m}$)になるまで乾式粉碎し、これを再び縮分後、窒素中に保存した。実験には、適宜この保存試料を取り出して供した。石炭ずりについての各種分析結果を表5-1に、また、X線回折測定結果を図5-1にそれぞれ示す。なお、同表中の全硫黄分はエシュカ法(JIS M8813)により定量し、黄鉄鉱に由来する鉄分と硫黄分、および黄鉄鉱に由来しない鉄分はJIS M8817およびASTM D2492に基づき定量した。また、同表において黄鉄鉱に由来しない硫黄分は全硫黄分と黄鉄鉱硫黄分の差として、全鉄分は黄鉄鉱に由来する鉄分と黄鉄鉱に由来しない鉄分の和として示した。図5-1および表5-1より、石炭ずりは主に石英、灰長石、カオリナイト、石膏、黄鉄鉱

表 5-1 石炭ずりの各種分析結果

XRF results of coal refuse

	%		oxide %
Si	44.72	SiO ₂	51.36
Fe	21.68	Al ₂ O ₃	14.89
Al	12.42	Fe ₂ O ₃	13.55
S	10.09	CaO	2.56
K	4.88	SO ₃	12.47
Ca	3.89	K ₂ O	3.03
Ti	1.93	TiO ₂	1.39
Sr	0.21	RhO ₂	0.56
Zr	0.09	SrO	0.10
Rb	0.05	ZrO ₂	0.05
V	0.05	V ₂ O ₅	0.04
Cl	0	Rb ₂ O	0.02

XRF results of ash of coal refuse

	%		oxide %
Si	54.99	SiO ₂	63.35
Fe	17.24	Al ₂ O ₃	19.29
Al	16.77	Fe ₂ O ₃	9.39
S	1.89	CaO	2.25
K	3.63	SO ₃	2.23
Ca	3.86	K ₂ O	2.11
Ti	1.42	TiO ₂	0.99
Sr	0.12	RhO ₂	0.21
Zr	0.04	SrO	0.05
Rb	0.03	ZrO ₂	0.02
V	0	V ₂ O ₅	0.01
Cl	0	Rb ₂ O	0.01
		RuO ₂	0.06
		Mn ₂ O ₃	0.04

Proximate analysis

Moisture	1.19%
Ash	81.72% (db)

Ultimate analysis

C	9.46% (db)	51.75% (dafb)
H	1.37% (db)	7.49% (dafb)
N	0%	
S	4.59% (db)	25.11% (dafb)

Sulfur forms

Total	4.21% (db)
Pyritic	3.63% (db)
Non-pyritic	0.58% (db)

Iron forms

Total	5.75% (db)
Pyritic	3.16% (db)
Non-pyritic	2.59% (db)

Specific surface area	4.38 m ² /g
Particle density	2.72 g/cm ³

db : dry basis

dafb : dry-ash free basis

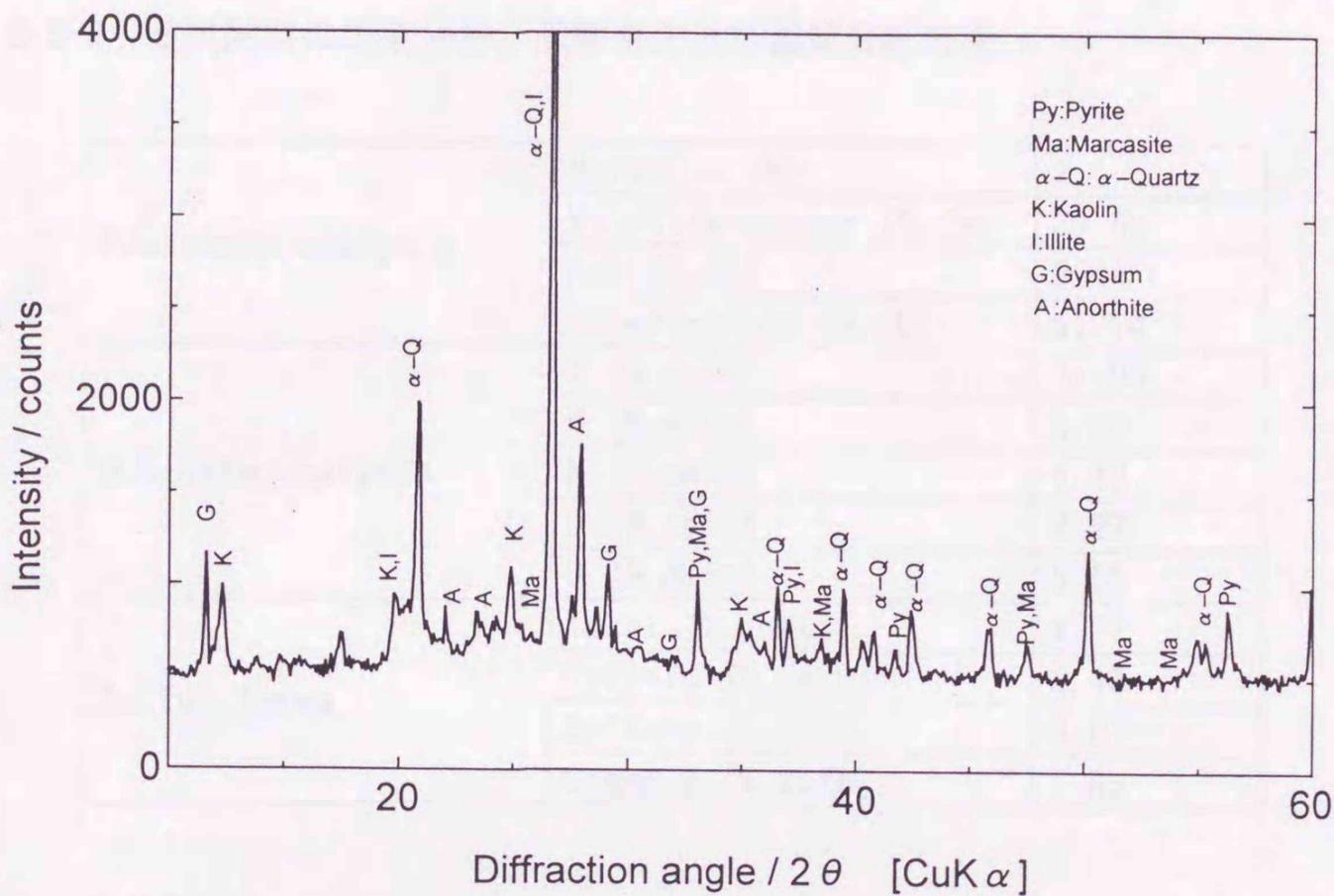


図 5-1 石炭ずりのX線回折結果

などからなり、全鉄分5.75%および全硫黄分4.21%の大半が黄鉄鉱に由来していることが分かる。

石炭試料として、アメリカ・ピッツバーグ炭を用いた。入手試料は縮分後、窒素中に保存した。これを実験直前に以下のような3方法で粉砕し、平均径40 μm 、30 μm 、10 μm を有する産物を調製し、浮選試験に供した。以下では、各粉砕産物を40 μm 試料、30 μm 試料、10 μm 試料と呼ぶことにする。40 μm 試料は、上記の保存試料を磁性乳鉢により乾式粉砕し、粒度106 μm 以下にしたものである。30 μm 試料および10 μm 試料は、それぞれ遠心ボールミルおよび振動ボールミルを用いて湿式粉砕して得たものである。なお、10 μm 試料を調製する際には、粉砕時に分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを石炭に対して4wt%となるよう添加した。本石炭試料の工業分析、元素分析、硫黄分析結果を表 5-2 に示す。

供試細菌は、*Thiobacillus ferrooxidans* (ATCC23270株)である。同菌を9K培地で前培養し、対数増殖期に集菌したものを実験に用いた。

表 5-2 石炭試料の工業分析、元素分および硫黄分析結果

Proximate analysis	Moisture (%)	2
	Volatile matter (% db)	39.42
	Ash (% db)	9.44
	Fixed carbon (% db)	51.14
Ultimate analysis	C (% dafb)	81.95
	H (% dafb)	5.63
	N (% dafb)	1.49
	S (% dafb)	4.27
	O (% dafb)	6.66
Sulfur forms	Total (% dafb)	4.27
	Pyritic (% dafb)	2.46
	Sulfate (% dafb)	0.01
	Organic (% dafb)	1.80

db : dry basis

dafb : dry-ash free basis

試薬は、ケロシンを除き、いずれも市販の試薬特級を用いた。pHは、硫酸および水酸化ナトリウムにより調節した。浮選に際しては、起泡剤としてMIBC (4-Methyl-2-pentanol)、捕収剤としてケロシンを使用した。

5.3 実験方法

5.3.1 石炭ずりの微生物学的浸出実験

500cm³三角フラスコに9K培地の基本培地 (9K培地からFeSO₄·7H₂Oを除いたもの) および所定菌体数の*T. ferrooxidans*を液量150cm³になるように加え、そこに石炭ずり10gを添加した。次に、この三角フラスコの上部にシリコ栓をして30°C、60rpmで8の字振盪攪拌を行い、所定時間経過するごとに液相を数cm³採取し、菌体数を測定した。また、採取液をミリポアフィルター (孔径0.22μm) でろ過し、ろ液についてpH、酸化還元電位 (Eh)、鉄 (II) イオン濃度、全鉄

イオン濃度を測定した。さらに、実験終了時には、液相中のカルシウムイオン、マグネシウムイオン、ナトリウムイオン濃度も測定した。なお、菌体数の測定は位相差顕微鏡を用いて直接計数法で行った。鉄(Ⅱ)イオン濃度は1-10オルトフェナントロリン法により、全鉄イオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、ナトリウムイオン濃度は原子吸光分析装置(日本ジャーレルアッシュ製AA-880markⅡ)により定量した。また、鉄(Ⅲ)イオン濃度は、全鉄イオン濃度と鉄(Ⅱ)イオン濃度の差より算出した。

5.3.2 浮選試験

5.2で調製した種々の粒度の高硫黄炭20 gを用い、4.3.4に述べた装置、方法により浮選試験とフロス、テーリングについての灰分、全硫黄分測定を行った。なお、クロシンは、40 μm 試料の場合添加せず、30 μm 試料と10 μm 試料の場合25ppm添加した。

5.4 結果および考察

5.4.1 石炭ずりの微生物学的浸出

表5-1に示したように、本実験に用いた石炭ずりの全鉄および全硫黄分はそれぞれ5.75%、4.21%である。このうち黄鉄鉱に由来する鉄分、硫黄分はそれぞれ3.16%、3.63%であるので、石炭ずり中には6.79%相当の黄鉄鉱が存在する。浸出実験において石炭ずり中の黄鉄鉱が全て溶解すると、溶液の鉄濃度は0.038mol/dm³となる。また、全鉄分が溶解すると0.069mol/dm³となる。第4章では、鉄(Ⅲ)濃度0.01mol/dm³の含鉄溶液中で石炭と黄鉄鉱との浮選分離が良好に達成できたことから、ここでは石炭ずりから鉄(Ⅲ)濃度0.01mol/dm³の浸出液を得ることを実験的に検討した。

*T. ferrooxidans*の初期添加濃度を 5×10^7 cells/cm³、初期pH2として浸出実験を2回行った。その結果を図5-2にRun 1、Run 2として示す。また、同図には同菌を添加しないで行った対照実験の結果も示してある。一般に、酸性領域で黄鉄鉱と*T. ferrooxidans*が存在すると、次式のような反応が進行し、式5-1に従

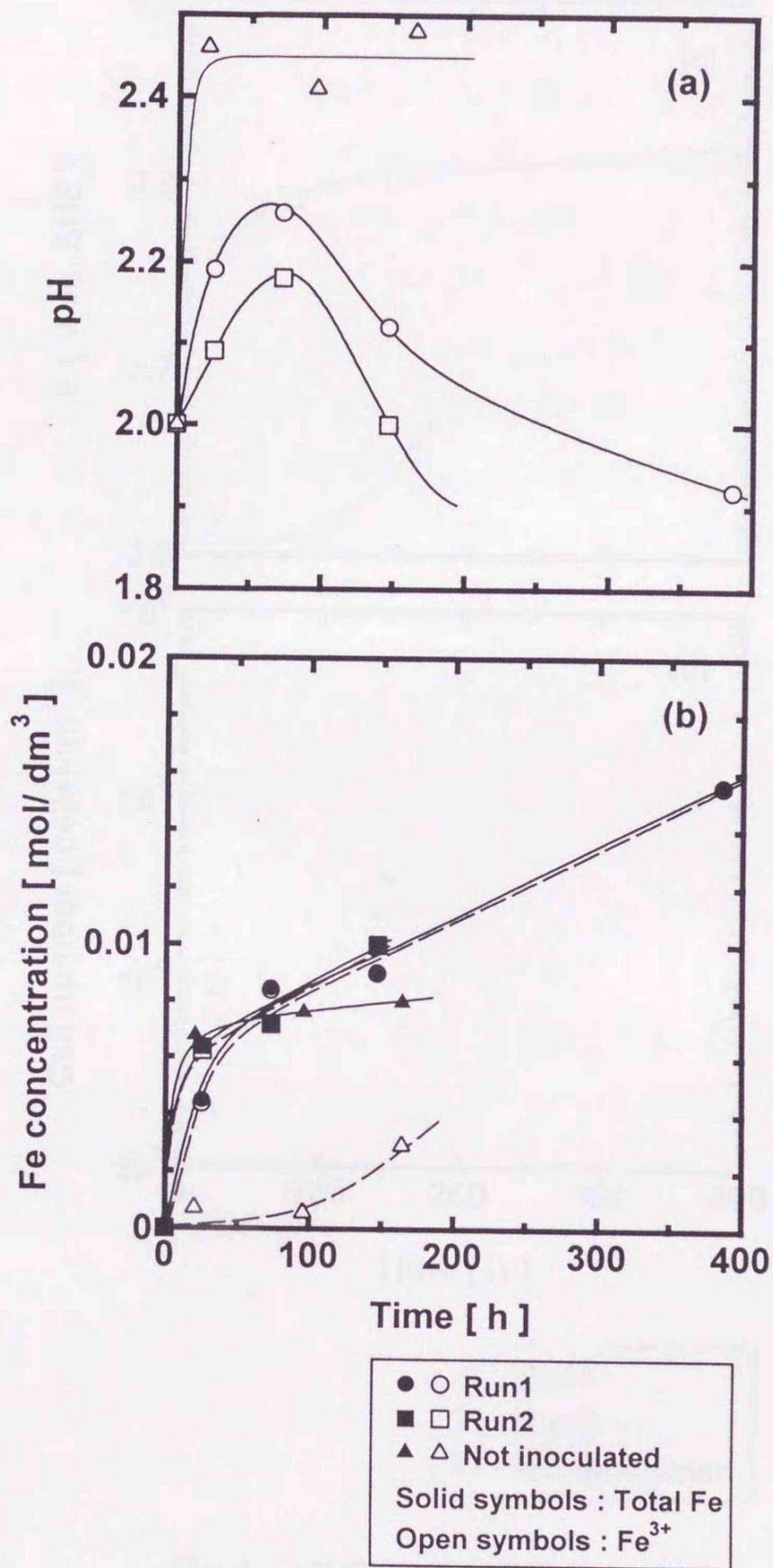


図 5-2 石炭ずりの浸出試験結果
 (a)pH の経時変化
 (b)全鉄および鉄(Ⅲ)イオン濃度の経時変化

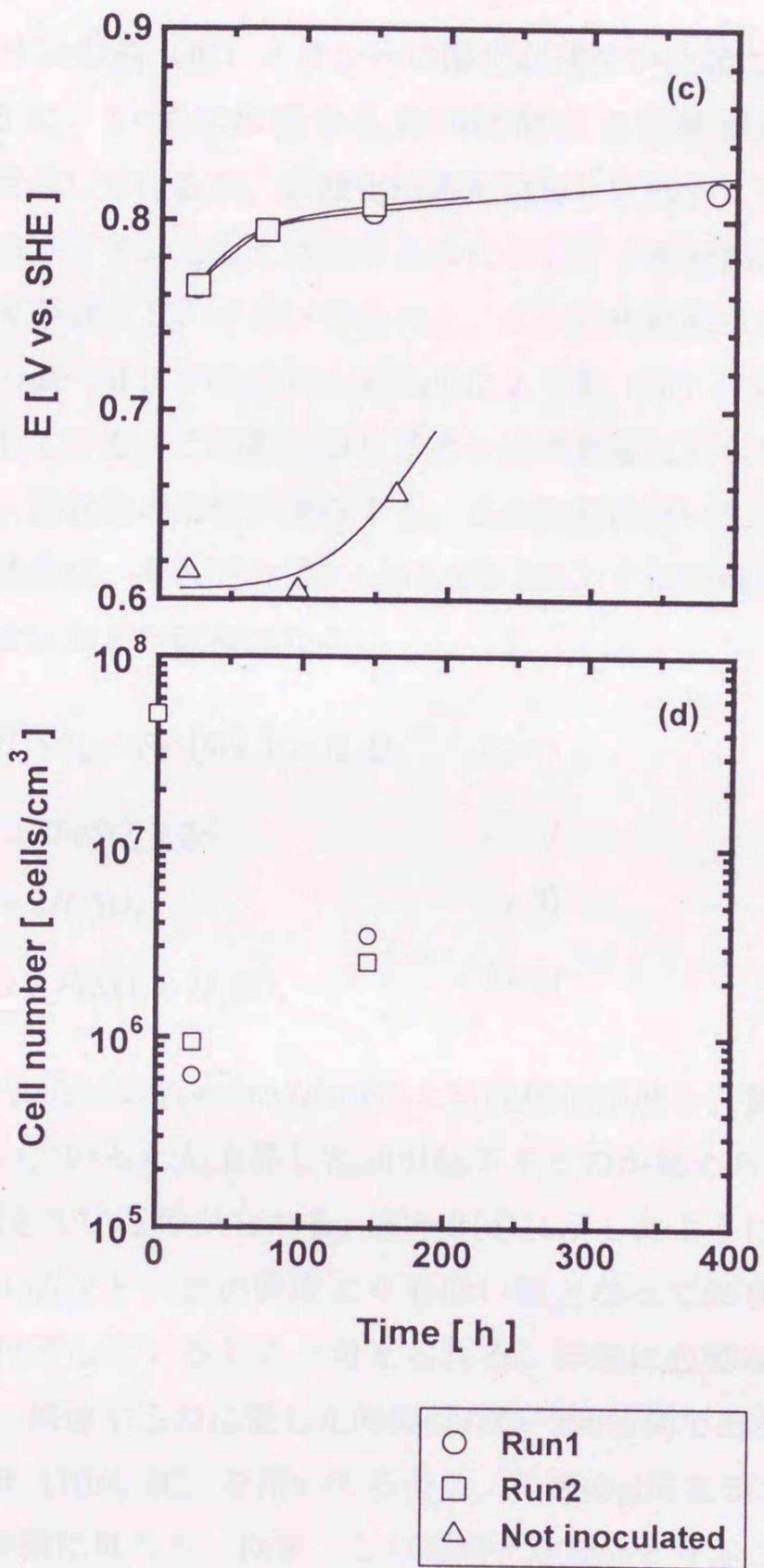


図 5-2 石炭ずりの浸出試験結果
 (c) Eh の経時変化
 (d) 液相菌体数の経時変化

って鉄(Ⅱ)イオンの鉄(Ⅲ)イオンへの酸化が速やかに起こる。同図(b)から明らかのように、いずれの場合も約80時間後に全鉄濃度は約0.007~0.008mol/dm³に到達しているが、鉄酸化細菌を添加したRun 1、Run 2では鉄のほとんどが鉄(Ⅲ)イオンとして存在するのに対して、菌を添加していない対照実験では大部分が鉄(Ⅱ)イオンであった。これらの結果は、石炭ずりから溶出した可溶性の鉄(Ⅱ)が*T. ferrooxidans*により鉄(Ⅲ)に迅速に酸化されていることを示している。この鉄(Ⅲ)イオンは黄鉄鉱に対して酸化剤として作用し(式5-2)、黄鉄鉱の溶解が進行する。この溶解に伴い生じた鉄(Ⅱ)イオンおよび元素硫黄は、それぞれ式5-1および5-3のように同細菌により酸化され、鉄(Ⅲ)イオンおよび硫酸になる。

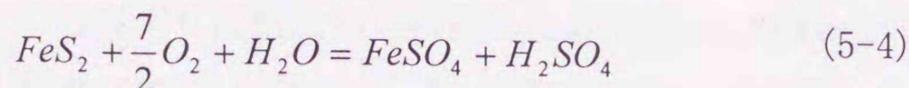
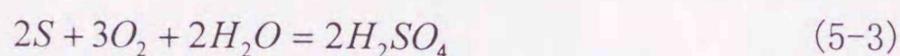
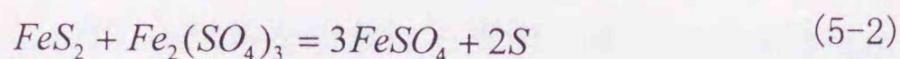
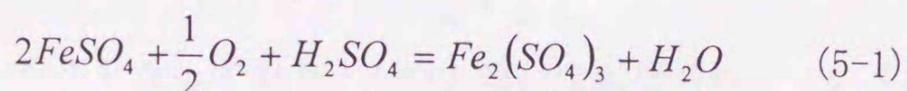


図5-2(a)、(b)から、*T. ferrooxidans*による鉄酸化が進み、黄鉄鉱の溶解が活発になるに従い、いったん上昇したpHが低下するのが認められ、式5-1および5-3の反応が起きているのが分かる。図5-2(d)に示したように、液相菌体数は0.6~4x10⁶cells/cm³と、添加濃度よりも低い値となっており、同細菌の多くが石炭ずりに付着しているものと考えられる。浮選に必要な鉄(Ⅲ)濃度(0.01mol/dm³)に到達するのに要した時間は150~180時間であった。そこで、この浸出液をろ紙(TOYO 5C)を用いてろ過し、ろ液のpHを2.5に調節した後、この溶液を浮選実験に供した。以後、この溶液を溶液Bwと呼ぶことにする。なお、石炭ずりからのカルシウム、ナトリウム、マグネシウムの溶出濃度は、振盪時間に係わりなくほぼ一定であった。387時間後の値は、カルシウムイオン0.013mol/dm³、マグネシウムイオン0.0041mol/dm³、ナトリウムイオン0.00087mol/dm³であった。なおこれらの溶出濃度は、添加した基本培地中に含まれている量を差し引いた値である。

5.4.2 高硫黄炭の脱硫浮選

図5-3に、pH2.5の0.01mol/dm³硫酸第二鉄溶液（溶液R）を用いて40 μ m、30 μ m、10 μ m試料についてそれぞれ浮選した結果を示す。同図には、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として表示してあり、同じ非硫黄成分回収率でみると、試料の粒度が小さくなるに伴い、ニュートン効率（総合分離効率）は大きな値になった。このことは、粒度が小さくなるほど、硫黄成分の可燃成分からの単体分離が進み、より低硫黄分のフロスが得られるようになることによる。10 μ m試料については、非硫黄成分回収率75%付近でニュートン効率が約42%となった。浮選で除去可能な硫黄成分は主として黄鉄鉱硫黄であり、本試料の場合、全硫黄に対する黄鉄鉱硫黄の割合が57.6%であることを考慮すると、10 μ m試料については黄鉄鉱の大半がテーリングとなっており、その大部分は単体分離している粒子と推察される。そこで、この10 μ m試料を対象に石炭ずり浸出水の浮選用水としての適用性を調べることにした。

石炭ずり浸出水から調製した溶液Bw、0.001mol/dm³硫酸溶液（溶液S、pH2.8）および溶液Rを用いて、10 μ m試料について浮選した。これらの結果を、それぞれ可燃成分回収率と灰分除去率との関係として図5-4(a)に、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として同図(b)に、また可燃成分回収率あるいは灰分回収率と歩留りとの関係として同図(c)に示す。溶液Bwを用いた場合、浮選結果は溶液Rを用いた場合とほぼ同じであった。可燃成分と灰分との分離において、可燃成分回収率85%付近でニュートン効率は溶液BwとRを用いた場合65%、溶液Sを用いた場合35%となり、前二者の脱灰性が極めて優れているのが分かる。このことは、同図(c)において溶液BwとRの場合の灰分および可燃成分についての回収率曲線が溶液Sの場合に比べて各理想回収率曲線によく漸近していることから理解できる。また、非硫黄成分と硫黄成分の分離においても、溶液Sより溶液BwおよびRを用いた場合の方がニュートン効率は高く、従って脱硫性も良かった。

以上に述べたように、*T. ferrooxidans*の存在する条件下で石炭ずりから浸出してきた水をpH調整して、高硫黄石炭の浮選における浮選液として使用すると、高い脱灰と黄鉄鉱除去の効果が得られた。

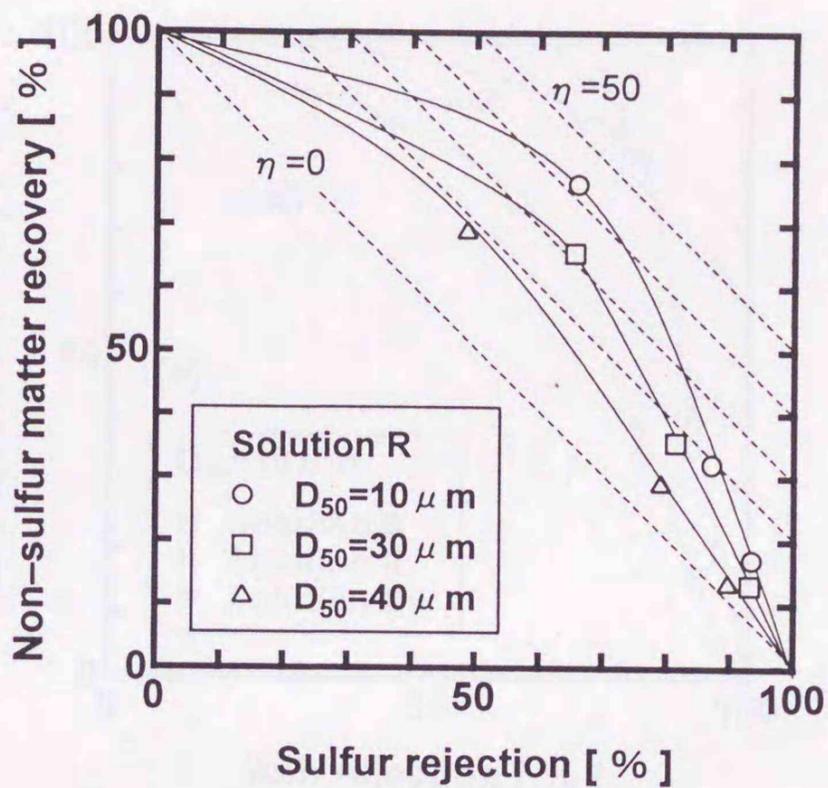


図 5-3 溶液 R 中での浮選結果

5.5 結言

高硫黄石炭ずりとして三池鉱業所選炭工場の重選尾鉱を、高硫黄石炭としてピッツバーグ炭を用い、石炭ずりからの浸出水を浮選用水とする石炭の脱硫浮選について検討した。

初めに *T. ferrooxidans* による石炭ずりの浸出実験を行い、同細菌の存在下では、浸出液中の大部分の鉄が鉄 (III) イオンとして存在し、浸出液の鉄 (III) 濃度は150~180時間程度で脱硫浮選用水に適した値まで到達することを確認した。次に、この浸出液をろ過し、ろ液のpHを2.5に調整後、これを浮選溶液として高硫黄炭の浮選をした。また、比較のため硫酸酸性水および試薬硫酸第二鉄溶液 (pH2.5) を用いた浮選も行った。石炭ずり浸出水を用いた浮選の結果は、試薬硫酸第二鉄溶液を用いた場合の結果とほぼ同じであり、硫酸酸性水を用いた場合に比べて高い脱灰および黄鉄鉱除去の効果が得られた。

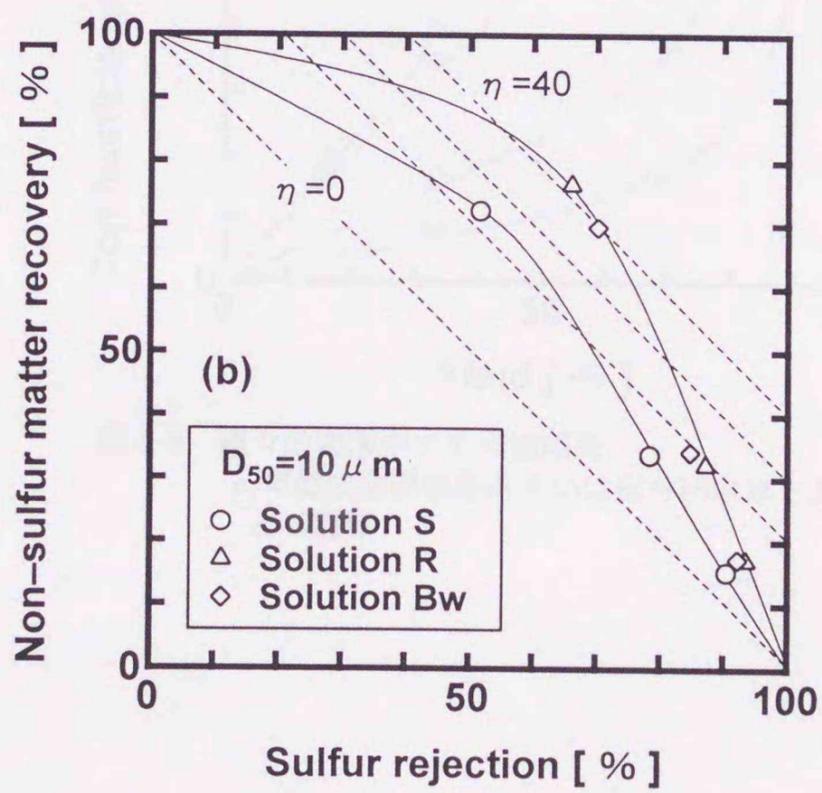
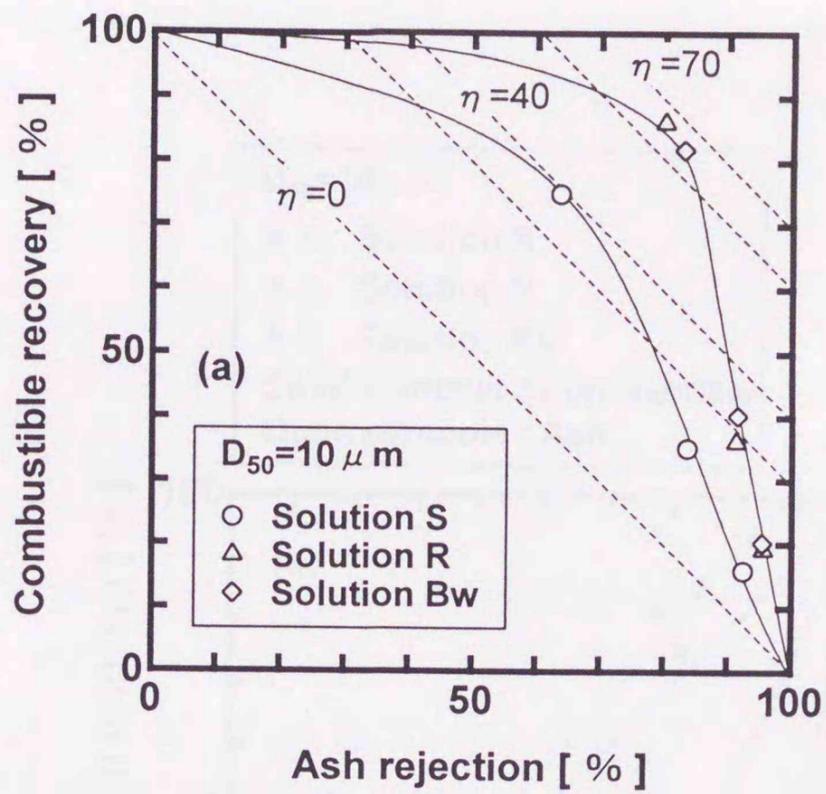


図 5-4 種々の溶液中での浮選結果
 (a)可燃成分回収率と灰分除去率との関係
 (b)非硫黄成分回収率と硫黄成分除去率との関係

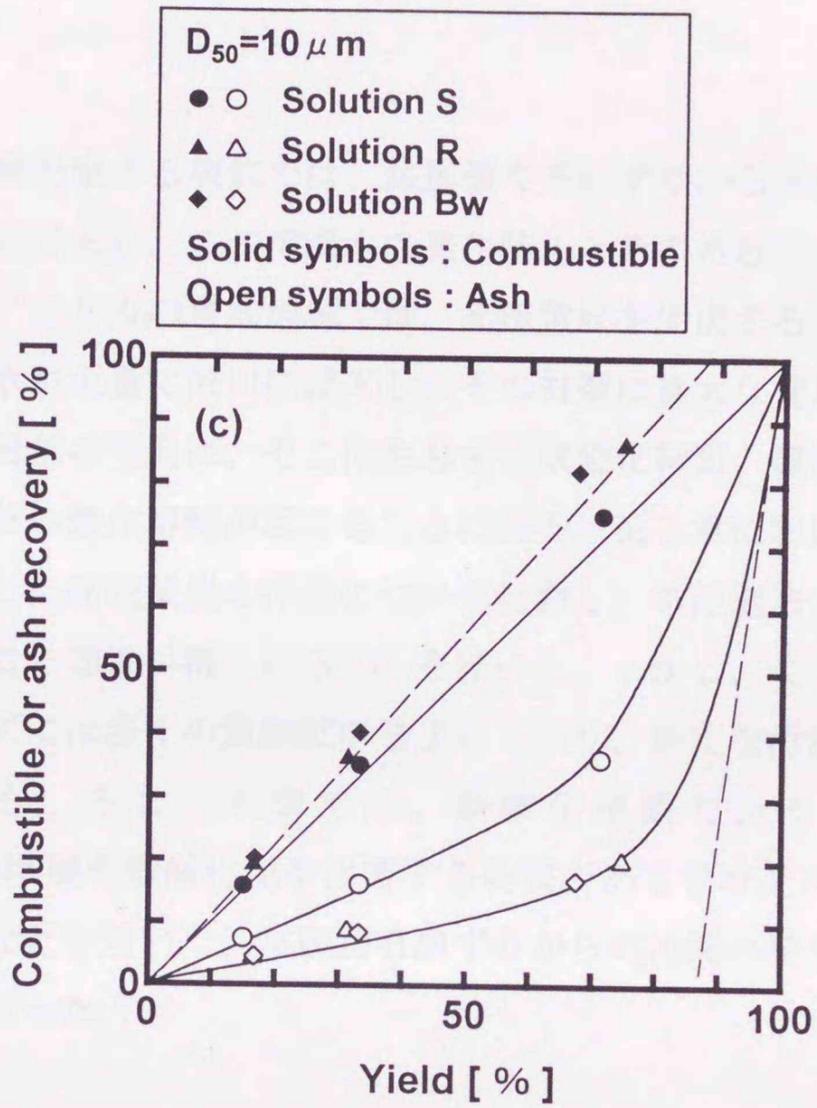


図 5-4 種々の溶液中での浮選結果
 (c)可燃成分回収率あるいは灰分回収率と歩留りとの関係

第6章 高硫黄炭ずりからの汚濁水の発生防止

6.1 緒言

一般に高硫黄炭を産する炭鉱では、採掘跡や石炭ずりから多量の鉄や硫酸を含む酸性水が生じており、この汚濁水の発生防止とその処理法の確立が望まれている。例えばアメリカの東部地域では、高硫黄炭を出炭する炭鉱が原因と見られる含鉄酸性水が大量に河川に流入し、その対策に莫大な費用を費やしている。この汚濁水発生の主因は、そこに生息する鉄酸化細菌、硫黄酸化細菌のために黄鉄鉱や硫黄の酸化溶解が起こることにある。第5章において、このような汚濁水を利用した高硫黄炭の浮選について検討し、本浮選法により高い脱灰と黄鉄鉱硫黄除去の効果が得られることを述べた。しかし、この浮選プロセスからのテーリングには多くの黄鉄鉱が含まれており、新たな汚濁水発生源となる可能性がある。そこで本章では、鉄酸化細菌である *Thiobacillus ferrooxidans* の増殖や鉄酸化能を阻害する物質であるラウリル硫酸ナトリウム、タンニン酸などを用いて、高硫黄炭ずりからの汚濁水発生防止について基礎的な検討を行った。

6.2 試料および試薬

石炭ずりおよびバクテリアは、それぞれ三池炭鉱・選炭工場の重選尾鉱および *T. ferrooxidans* であり、第5章で用いたものと同じである。pH調整は、硫酸および水酸化ナトリウムにより行った。他に用いた試薬は、ライムケーキを除いていずれも市販の試薬特級のものである。なお、ライムケーキは製糖プロセスから出る副産物で主成分は炭酸カルシウム^{a)}であり、土壌改良剤としてホクトウライム（北海道糖業）の名称で市販されているものを用いた。

脚注 a)

ライムケーキの分析値は以下のようなものである。灰分:55.2%, 有機質分:11.9%, 蛍光 X 線分析値:CaO 91.7%, SiO₂ 2.5%, SO₃ 1.8%, P₂O₅ 1.7%, Al₂O₃ 1.2%

6.3 石炭ずりの浸出実験

500cm³三角フラスコに9K培地の基本培地（9K培地からFeSO₄・7H₂Oを除いたもの、以後9K基本培地と呼ぶ）を10倍希釈した溶液、所定濃度の阻害物質、所定菌体数の*T. ferrooxidans*を液量150cm³になるように加え、そこに石炭ずり10gを添加した。次に、この三角フラスコの上部にシリコ栓をして30℃、60rpmで8の字振盪攪拌を行い、所定時間経過するごとに液相を数cm³採取し、菌体数を測定した。また、採取液をミリポアフィルター（孔径0.22μm）でろ過し、ろ液についてpH、鉄（II）イオン濃度、全鉄イオン濃度を測定した。なお、菌体数の測定は位相差顕微鏡を用いて直接計数法で行った。鉄（II）イオン濃度は1-10オルトフェナントロリン法により、全鉄濃度は原子吸光分析装置（日本ジャーレルアッシュ製AA-880mark II）により定量した。鉄（III）イオン濃度は、全鉄濃度と鉄（II）イオン濃度の差より算出した。

6.4 結果および考察

石炭ずり懸濁液の性状を予め把握するため、純水のpHを2、5、10にそれぞれ調節した溶液に石炭ずりを懸濁し、pHおよび全鉄、鉄（II）イオン濃度を調べた。いずれの懸濁液のpHも速やかに2~3に向かって変化し、24時間後にpH2.3~3.4に到達した。また、この時の全鉄濃度は0.0033mol/dm³（初期pH5、10）~0.0063mol/dm³（初期pH2）であり、これらは石炭ずり中に含まれている可溶性の鉄とみなされる。溶存鉄のほとんどが鉄（II）イオンとして存在していることから、*T. ferrooxidans*が生息していれば、鉄（II）イオンの鉄（III）イオンへの酸化が迅速に起こる。この鉄（III）イオンが酸化剤として作用することにより、前章で述べた式5-1~5-4に基づく反応が速やかに進行し、石炭ずり中の黄鉄鉱、硫黄は酸化溶解され、酸性汚濁水が容易に生成する。そこで、この汚濁水の生成を抑制することを検討した。

ラウリル硫酸ナトリウム（以後、SDSと略記）は*T. ferrooxidans*の増殖を阻害する物質として知られており、その主な作用は細胞膜の破壊を引き起こすことにある。図6-1に、*T. ferrooxidans*の接種菌体数を1x10⁷cells/cm³として、種々の濃度のSDSを添加して石炭ずりの浸出実験をした結果を示す。同図

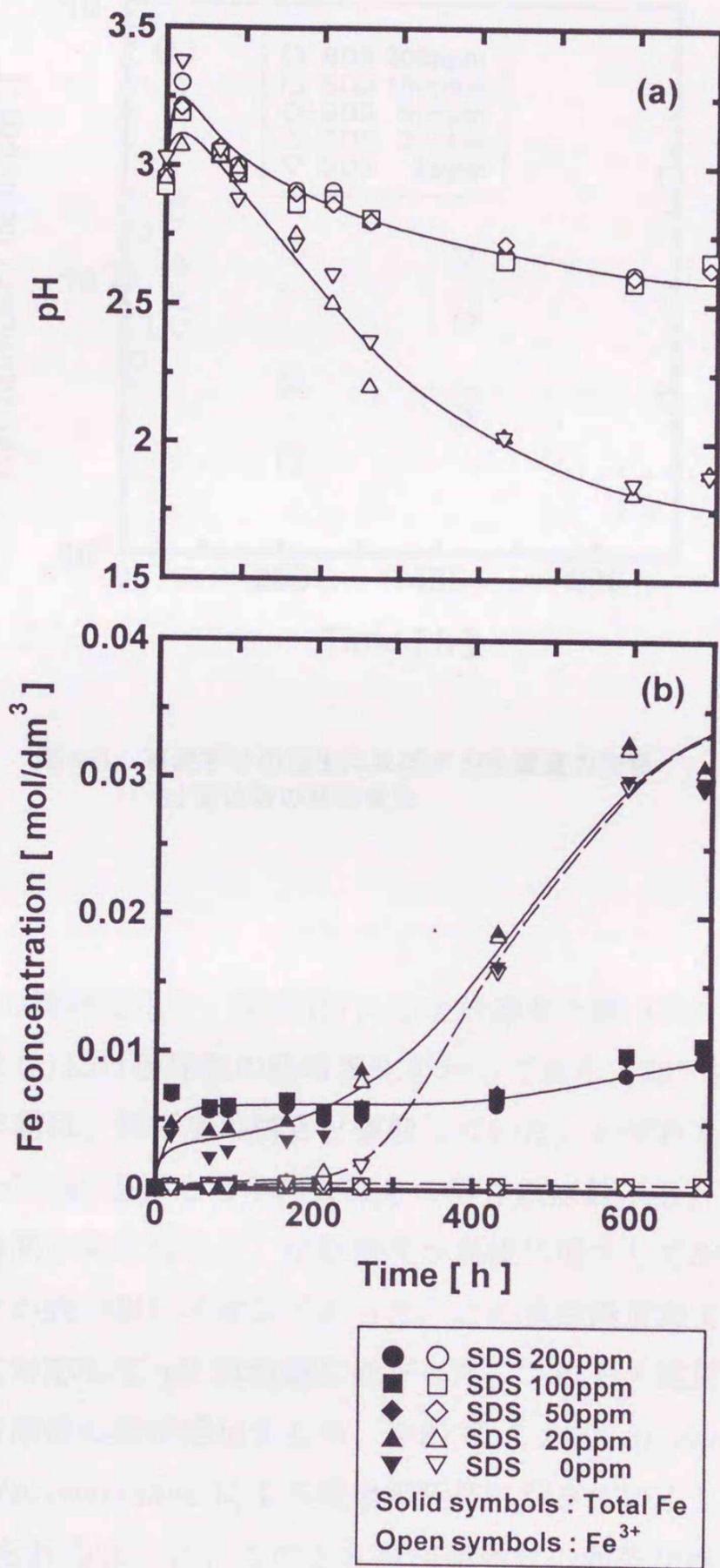


図 6-1 石炭ずりの浸出に及ぼす SDS 濃度の影響
 (a) pH の経時変化
 (b) 全鉄および鉄 (Ⅲ) イオン濃度の経時変化

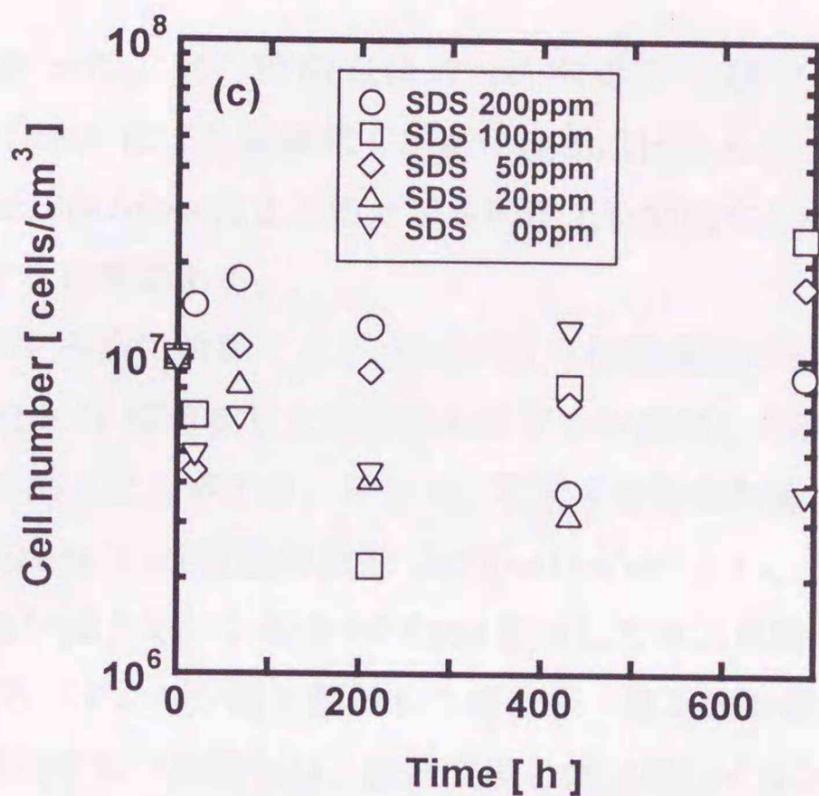


図 6-1 石炭ずりの浸出に及ぼす SDS 濃度の影響
(c) 菌体数の経時変化

(a)には pH の経時変化を、同図(b)には全鉄濃度と鉄 (III) イオン濃度の経時変化を、同図(c)には菌体数の経時変化を示してある。SDS を 20ppm 添加した場合の浸出挙動は、無添加の場合と類似していた。いずれも全鉄濃度が浸出初期に 0.003mol/dm^3 程度となり、大部分の溶存鉄は鉄 (II) イオンとして存在する。200 時間以降になると、全鉄濃度が急激に増大しており、ここでは溶存鉄のほとんどが鉄 (III) イオンであった。この全鉄濃度および鉄 (III) イオン濃度の増大に対応して pH は急速に低下した。これらの結果は、浸出初期に石炭ずりから可溶性の鉄が溶出するが、やがて *T. ferrooxidans* の増殖に伴い、黄鉄鉱の *T. ferrooxidans* による浸出が活発に起きていることを示している。同図(c)にみられるように、このとき液相菌体数の顕著な増加は認められないが、前章で述べたように大部分の同細菌は石炭ずりに吸着しているものと推察される。一方、SDS を 50ppm 以上添加した場合、全鉄濃度は時間の経過に伴い徐々に増加するが、その値は浸出初期に $0.005\sim 0.006\text{ mol/dm}^3$ 、694 時間後に約 0.01 mol/dm^3 であり、いずれの時間においても溶存鉄のほとんどが鉄 (II)

イオンであった。200 時間以降の pH の低下も緩やかであることから、*T. ferrooxidans* による黄鉄鉱や硫黄の浸出はほとんど生じていないことが分かる。*T. ferrooxidans* による石炭ずりの浸出を抑制するためには、SDS を 50ppm 以上添加する必要がある。

石炭ずりを溶液に添加すると、前述のように懸濁液の pH は急激に変化する。9K 基本培地を 10 倍希釈した溶液に石炭ずりを添加した場合は、図 6-1(a) のように、pH は約 3 に上昇する。そこで、石炭ずりを添加後、pH2 に調整し直し、*T. ferrooxidans* の接種菌体数を $5 \times 10^7 \text{ cells/cm}^3$ とし、阻害剤として SDS を 200ppm あるいはタンニン酸を 1000ppm 添加して浸出実験をした。結果を図 6-2 に示す。SDS、タンニン酸を添加した場合も、無添加の場合も、pH はほぼ同じ経時変化を示すが（同図(a)）、全鉄濃度と鉄（III）イオン濃度は異なった。阻害剤を添加しない場合は、全鉄濃度および鉄（III）イオン濃度は時間とともに増加しており、また 400 時間を過ぎると溶存鉄のほとんどが鉄（III）イオンとして存在することから、*T. ferrooxidans* による鉄酸化と黄鉄鉱浸出が進行しているのが分かる。浸出期間を通して液相菌体数は添加時よりも少ないが、上述のようにこれは同細菌の多くが石炭ずりに吸着していることによるものであろう。タンニン酸および SDS を添加したとき、全鉄濃度は時間とともに増加するが、それぞれ 0.012 および 0.007 mol/dm³ に到達すると、以後ほぼ一定となり、それ以上の鉄の浸出が起こらなくなった。SDS を用いた場合は、いずれの時間においても鉄（III）イオン濃度は極めて低く、また液相菌体数も最も少なくなっており、同細菌の増殖と鉄酸化能はよく阻害された。一方、タンニン酸を用いた場合、浸出初期に液相菌体数が多く、鉄（III）イオン濃度も高くなっており、タンニン酸が同細菌の増殖および鉄酸化能を阻害する作用は本条件下ではさほど強くなかった。

上述のように、石炭ずり中の *T. ferrooxidans* の増殖および鉄酸化能を阻害したり、黄鉄鉱の浸出を抑制するうえで SDS を添加することは効果的であるが、可溶性の鉄の溶解を防ぐことはできない。しかし、鉄（II）および鉄（III）イオンはともに水酸化第一鉄および第二鉄の沈澱を水溶液中で生成することから（日本分析化学会北海道支部編、1993）、石灰等のアルカリを添加し、浸出水の pH を高くすれば、鉄の溶解を妨げ、浸出水中の全鉄濃度を極めて低く保つ

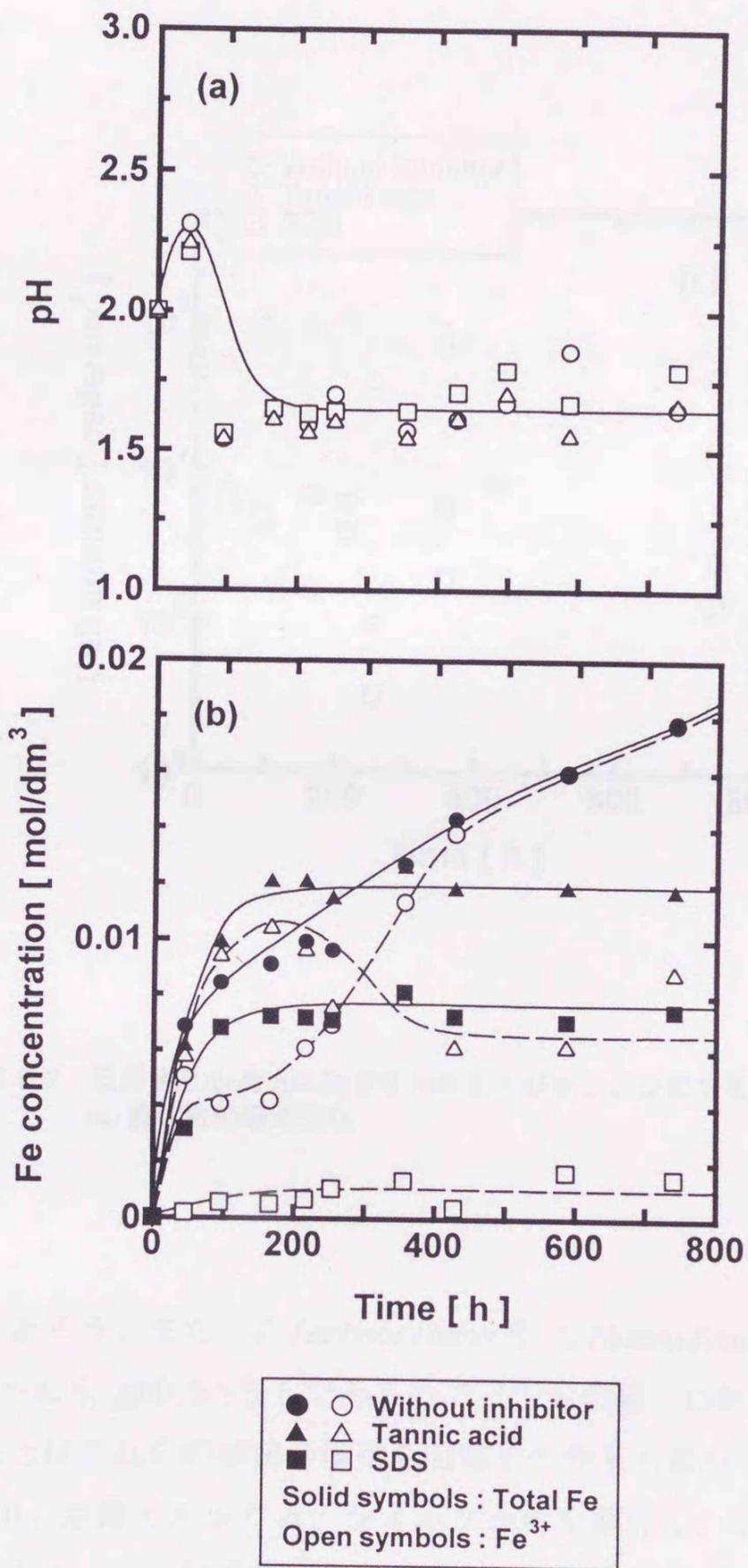


図 6-2 石炭ずりの浸出に及ぼす SDS およびタンニン酸の影響
 (a) pH の経時変化
 (b) 全鉄および鉄 (Ⅲ) イオン濃度の経時変化

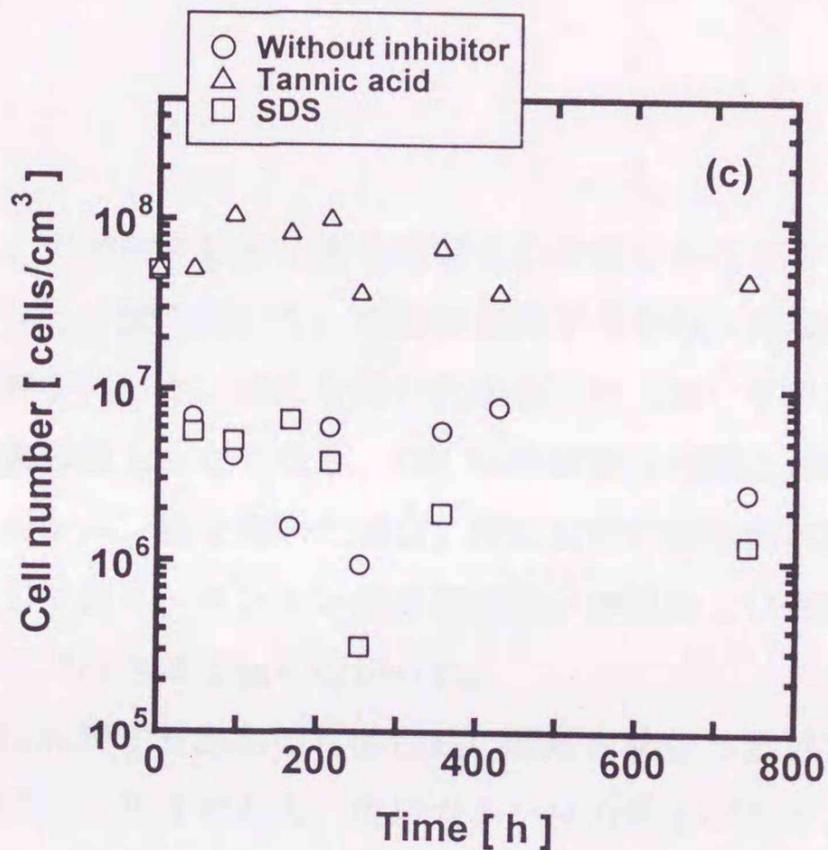


図 6-2 石炭ずりの浸出に及ぼす SDS およびタンニン酸の影響
(c) 菌体数の経時変化

ことができるであろう。また、*T. ferrooxidans* や *T. thiooxidans* の生育 pH がそれぞれ pH1.3~4.5、pH0.5~5.5 であるので（千田信編、1996）、環境をアルカリ性にするにはこれらの細菌の増殖を阻害する効果も期待できる。そこで次に、石灰 (CaO)、炭酸カルシウム、ライムケーキを添加し、石炭ずりの浸出実験を行った。なお、各添加濃度は後述の方法により定めた^{b)}。浸出実験の結果を図 6-3 および図 6-4 に示す。石灰濃度 1500ppm 以下の場合を除き、石灰、炭酸カルシウム、ライムケーキのいずれの場合も浸出液中の全鉄濃度は無視できるまで低下し、石炭ずりからの鉄溶出を抑制するのに、これらの物質の添加は効果的であった。また、浸出水の pH もほぼ中性領域で安定した。これらの

結果は、石炭ずりへの石灰、炭酸カルシウム、ライムケーキの撒布、添加は汚濁水発生防止に有効であることを示している。

6.5 結言

T. ferrooxidans の増殖や鉄酸化能を阻害する物質であるラウリル硫酸ナトリウム (SDS)、タンニン酸を用いて、高硫黄石炭ずりからの汚濁水発生防止について基礎的な検討を行った。SDS を用いた場合、鉄 (III) イオン濃度は極めて低く、また液相菌体数も少なくなり、SDS は同細菌の増殖と鉄酸化能をよく阻害した。一方、タンニン酸を用いた場合、浸出初期に液相菌体数と鉄 (III) イオン濃度が増大しており、タンニン酸が同細菌の増殖および鉄酸化能を阻害する作用は本条件下ではさほど強くなかった。

上記の阻害剤では石炭ずりからの可溶性鉄の溶解を防ぐことができないので、石炭ずりからの鉄溶出に及ぼす石灰、炭酸カルシウムおよびライムケーキの影響を調べた。これらの物質の添加は鉄の溶解を抑制するのに効果的であり、浸出水中の全鉄濃度は無視できるまで低下し、pH もほぼ中性になった。

脚注 b)

石灰、炭酸カルシウム、ライムケーキの添加濃度は、次のようにして決定した。まず石炭ずり 1g を純水 100cm³ に懸濁し、これを既知濃度の NaOH で滴定することにより、pH8.3 に到達するのに必要なアルカリ量を求めた。次に、石灰、炭酸カルシウム、ライムケーキについて各懸濁液 (1g/100cm³) を HCl で滴定し、中和するのに必要な酸量を求めた。これらの結果から、浸出試験に用いる石炭ずり懸濁液が、各試薬添加時に pH8.3 になるような試薬添加量を計算によって求めた。この添加量を浸出実験における各試薬の最低添加量とし、それより多い添加量のものについても浸出実験を行った。

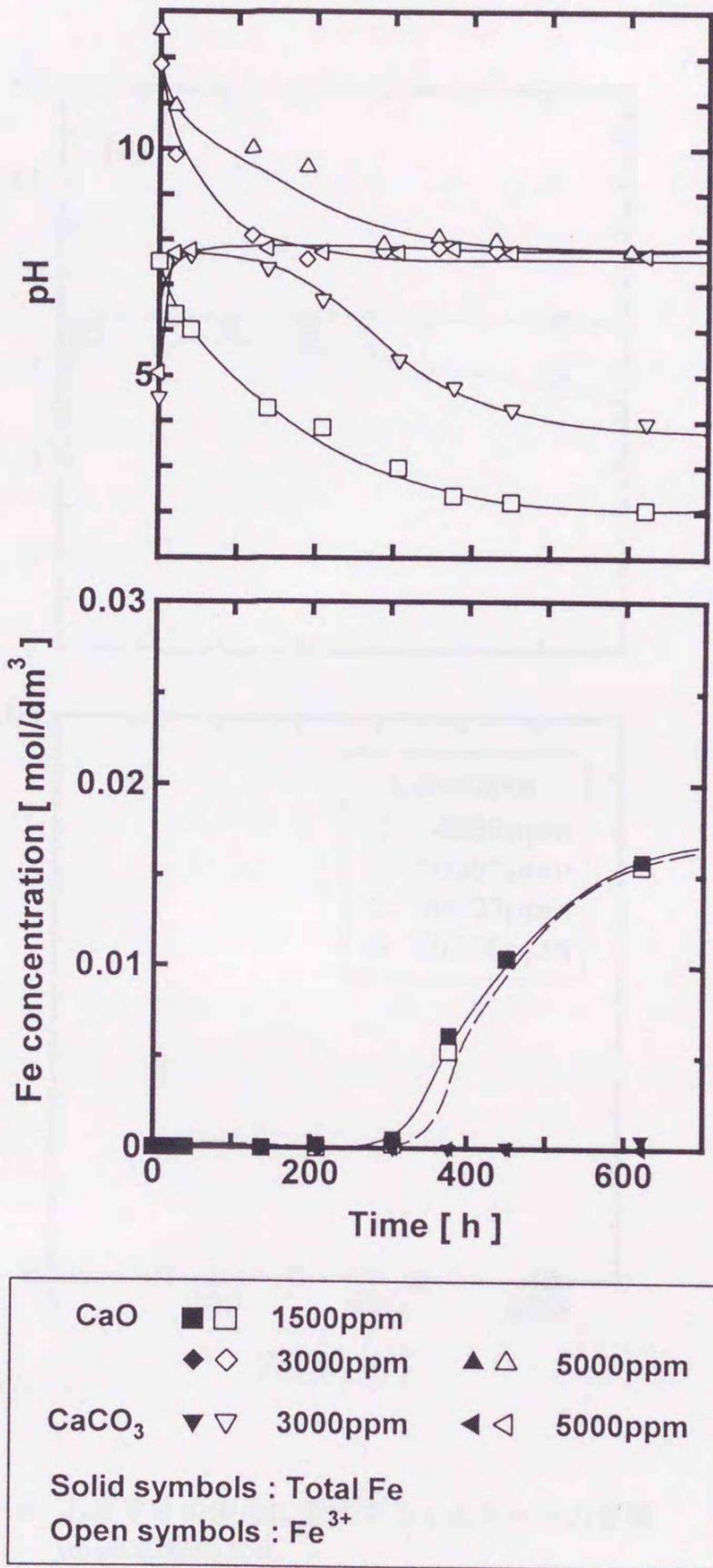


図 6-3 石炭ずりの浸出に及ぼす石灰および炭酸カルシウムの影響
 (a) pH の経時変化
 (b) 全鉄および鉄(Ⅲ)イオン濃度の経時変化

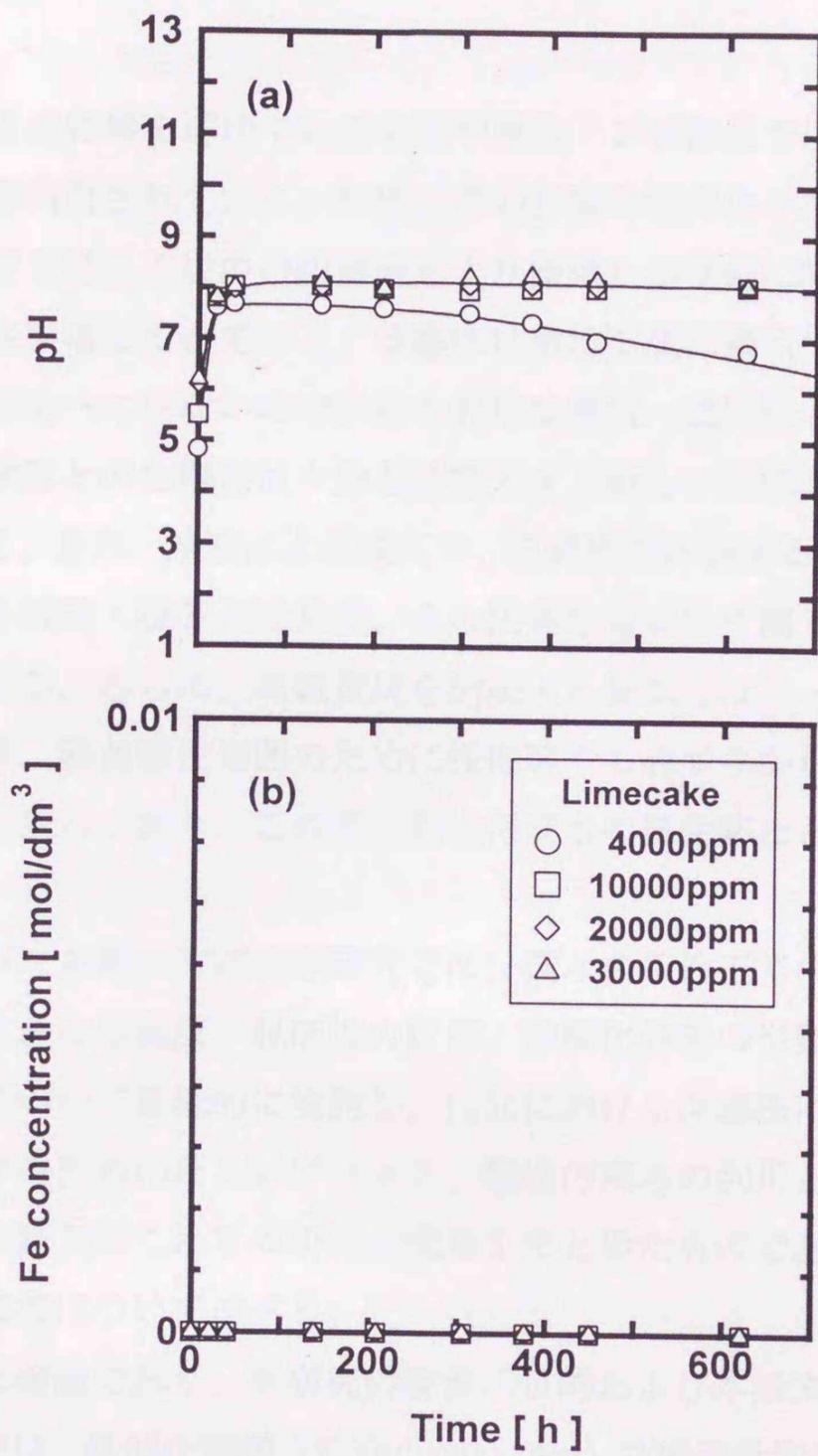


図 6-4 石炭ずりの浸出に及ぼすライムケーキの影響
 (a) pH の経時変化
 (b) 全鉄濃度の経時変化

第7章 結論

急激な経済発展を遂げている中国や東南アジア諸国では多量の石炭が選炭されないまま利用されており、酸性雨等の被害が深刻化している。このため石炭処理の分野では、石炭中の硫黄分をより簡単かつ安価に除去するプロセスの開発が重要性を増してきている。浮選法は微粒石炭に適用でき、処理コストも化学的方法に比べて少ないので、最も有用な脱硫・脱灰法と考えられているが、石炭と黄鉄鉱との分離性は十分とは言えず、新しい脱硫浮選法の開発が急務となっている。また、浮選による脱灰性、脱硫性を評価する標準的な方法がなく、浮選による脱灰・脱硫の効果や、その限界を適切に予測・評価できていないのが現状である。さらに、高硫黄炭を出炭する炭鉱では、一般にそこに生息する鉄酸化細菌、硫黄酸化細菌のために採掘跡や石炭ずりから多量の鉄や硫酸を含む酸性水が生じており、この含鉄酸性汚濁水の発生防止とその有効利用が望まれている。

このような背景の下に、本研究では、種々の条件下での石炭や黄鉄鉱の浮遊性、浮選における脱灰・脱硫性の評価、鉄酸化細菌の挙動の簡便把握法とその制御などについて系統的に検討し、山元における浮選法により高硫黄炭から硫黄を除去するための新しいプロセス、酸性汚濁水の利用とその発生防止法を見出した。本論文はこれらの研究の成果をまとめたものである。以下に各章の概要と主な成果について述べる。

第1章は緒論であり、本研究の背景、目的および本論文の構成を述べた。

第2章では、鉄酸化細菌 (*T. ferrooxidans*) の増殖量測定法について検討し、簡便な方法を開発した。従来、*T. ferrooxidans* の培養過程や *T. ferrooxidans* によるバクテリアリーチングの過程で菌体量を測定する方法としては直接計数法やタンパク質量測定法が用いられているが、これらの方法は測定に熟練と時間を要するなどの欠点がある。そこで、微生物実験に馴染みのない研究者、技術者でもより簡便に増殖挙動を把握できるように、培養液中の鉄沈澱を酸により溶解した後に濁度を測定する方法（酸添加濁度法）を考案した。この酸添加濁度法と直接計数法、タンパク質量測定法とを比較し、各測定法の特徴を明ら

かにするとともに、酸添加濁度法で求めた同細菌の比増殖速度、世代交代時間は直接計数法で求めた値とよく一致することを示した。

第3章では、微粒石炭浮選における脱灰性を評価・予測する方法を提案し、その有用性を中国大同炭を試料として用いて実証した。まず初めに、種々の粒度の石炭試料に対して Release Analysis 試験と水中造粒試験を行った。次に、これらの試験結果を可燃成分回収率-精炭灰分曲線および歩留り-可燃成分（または鉍物質）回収率曲線にプロットした。両曲線を図式解することにより、理想的な浮選分離により最大歩留りの精炭を得たときに達成できる最小灰分 (A_{100})、フィード試料中で鉍物質含有率が最も少ない石炭粒子の灰分 (A_0) およびフィード試料の単体分離度を、それぞれ求める方法を見出した。また、歩留り-可燃成分（または鉍物質）回収率曲線を通常の浮選結果と比較することにより、同様に図式解から、単体分離している鉍物のフロスへの迷い込み率を求めることを可能にした。

大同炭の場合、試験結果から次のようなことが明らかになった。フィードの平均径が小さくなるに伴い A_0 および A_{100} は低下し、平均径 $2\mu\text{m}$ では A_0 および A_{100} がそれぞれ 1% および 2% 以下になった。大同炭中の単体分離度は、平均径が小さくなるに従い増大し、平均径 $20\mu\text{m}$ 以下になると急に大きくなり、 $2\mu\text{m}$ では 90% 以上になった。鉍物質迷い込み率は平均径 $20\mu\text{m}$ 以下になると急激に増大した。

第4章では、種々の条件下における石炭と黄鉄鉍の浮遊性について調べ、その結果、含鉄(III)溶液を用いる石炭の脱硫浮選法を新たに考案した。石炭および黄鉄鉍の浮遊率は、ともに酸性領域で最も高く、pHが高くなるに従い低下するが、溶液中に鉄(III)イオンが含まれると、鉄沈澱が生成し始める条件下で黄鉄鉍の浮遊率は急激に低下した。一方、石炭の浮遊率はほとんど変わらなかった。ゼータ電位測定、粉末X線回折測定、フーリエ変換赤外分光法などの結果に基づき、この現象は、主として非晶質水酸化第二鉄からなる極めて微細な沈澱が黄鉄鉍表面に選択的に付着し、その表面を親水化するためであることを明らかにした。また、高硫黄模擬炭について含鉄(III)溶液中で浮選することで良好な脱硫が達成できること、*T. ferrooxidans* を用いて調整した含鉄(III)溶液も利用できることを確かめた。

第5章では、*T. ferrooxidans* 存在下で高硫黄炭ずりから浸出した水を用いて含鉄溶液を調製し、同溶液中で高硫黄炭の浮選を行い、第4章で考案した脱硫浮選法の有用性を実証した。初めに、高硫黄炭ずり（三池炭鉱選炭工場・重選尾鉱）について *T. ferrooxidans* による浸出実験を行い、脱硫浮選に適した性状の浸出水が得られることを確かめた。次に、この浸出水の pH を調整後、浮選液として用い、高硫黄炭（アメリカ・ピッツバーグ炭）について浮選し、高い脱灰および黄鉄鉱除去の成績が得られることを示した。

第6章では、高硫黄炭ずりからの汚濁水発生防止について種々の試薬を用いて基礎的な検討を行い、その結果、効果的な黄鉄鉱浸出抑制法および鉄溶出防止法を見出した。すなわち、ラウリル硫酸ナトリウムは *T. ferrooxidans* の増殖や鉄酸化能をよく阻害し、石炭ずり中の黄鉄鉱の浸出を抑制することを示した。しかし、可溶性鉄の溶出を防ぐことはできなかった。石炭ずりに石灰、炭酸カルシウムおよびライムケーキ（製糖プロセスからの副産物）を添加した場合は、浸出水の pH が最終的にはほぼ中性になり、水酸化鉄が生成するため浸出水中の全鉄濃度は無視できるまで低下することを確かめた。

引用文献

- Carlson, C. A. (1990) : "Subsurface leachate migration from a reject coal pile in south Carolina", *Water Air and Soil Pollution*, Vol.53, pp.345-366
- 千田信編 (1996) : 微生物資源工学, コロナ社, p.58
- Dell, C. C. (1964) : "An improved release analysis procedure for determining coal washability", *J. Inst. Fuel*, Vol.37, pp.149-150
- Dolence, R. C. and Giovannitti E. (1997) : "Utilization of coal ash / Coal combustion products for mine reclamation", *Proc. Am. Power Conf.*, Vol.59, No.2, pp.837-840
- Dugan, P. R. and Apel, W. A. (1983) : "Bacteria and acidic drainage from coal refuse : Inhibition by sodium lauryl sulfate and sodium benzoate", *Applied and Environmental Microbiology*, Vol.46, pp.279-282
- El Zeky, M. and Attia, Y. A. (1987) : "Coal slurries desulfurization by flotation using thiophilic bacteria for pyrite depression", *Coal Preparation*, Vol.5, pp.15-37
- Forrest, W. R., Adel, G. T. and Yoon, R. H. (1994) : "Characterizing coal flotation performance using release analysis", *Coal Preparation*, Vol.14, pp.13-27
- 福島篤 (1998) : "アジアのエネルギー需要と課題", *資源と素材*, Vol.114, pp.145-154
- Good, R. J., Badgular, M. K., Huang, T. L. H. and Handur-Kulkarni, S. N. (1994) : "Hydrophilic colloids and the elimination of inorganic sulfur from coal : A study employing contact angle measurements", *Colloids and Surfaces A*, Vol.93, pp.39-48
- Govindarajan, B. and Rao, T. C. (1994) : "Indexing the washability characteristics of coal", *Int. J. Miner. Process.*, Vol.42,

- pp. 285-293
- 原田種臣 (1988) : “コールクリーニング講座 (IV) ”, 燃料協会誌, Vol. 67, pp. 342-352
- 平島剛・王楠・恒川昌美 (1994a) : “石炭の鉱物組成と比重選別における限界灰分”, 資源と素材, Vol. 110, pp. 461-466
- 平島剛・王楠・恒川昌美 (1994b) : “微粉炭の脱灰試験法と脱灰性評価”, 資源と素材, Vol. 110, pp. 473-478
- 広吉直樹・恒川昌美・平島剛・高森隆勝 (1992) : “*Thiobacillus ferrooxidans* による黄銅鉱精鉱の微生物学的浸出に及ぼすりん脂質の影響”, 資源と素材, Vol. 108, pp. 129-133
- 本藤祐樹・内山洋司 (1993) : “火力発電プラントの環境対策コスト分析”, 電力中央研究所報告, Y92009
- 伊藤真由美・山田龍一・恒川昌美・平島剛・広吉直樹 (1999a) : “高硫黄石炭ずり浸出水の水質制御に関する基礎的研究”, 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 (1999b) : “石炭の脱硫浮選に関する基礎的研究”, 資源・素材学会春季大会講演集Ⅱ, p. 18
- Kim, A. G., Heisey, B. S., Kleinmann, R. L. P. and Deul, M. (1982) : “Acid mine drainage : Control and abatement research”, Information Circular U S Department Bureau of Mines, IC-8905
- Kleinmann, R. L. P., Crerar, D. A. and Pacelli, R. R. (1981) : “Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation”, Mining Engineering, Vol. 33, pp. 300-305
- 國友宏俊 (1998) : “我が国エネルギー政策における石炭の役割について”, 資源と素材, Vol. 114, pp. 598-608
- Liu, Y. A. (Editor) (1978) : Physical Cleaning of Coal, Dekker, pp. 35-352
- Misra, M., Smith, R. W., Dubel, J. and Chen, S. (1993) : “Selective flocculation of fine coal with hydrophobic *Mycobacterium phlei*”, Mineral & metallurgical processing, February pp. 20-23

- 長岡亨・大村直也・齋木博 (1997) : “微生物による石炭の脱硫”, 資源と素材,
Vol. 113, pp. 219-226
- 日本分析化学会北海道支部編 (1993) : 分析化学反応の基礎, 培風館
- 日本生物工学会編 (1992) : 生物工学実験書, 培風館, pp. 27-28
- Ohmura, N., Kitamura, K. and Saiki, H. (1993) : “Mechanism of microbial
flotation using *Thiobacillus ferrooxidans* for pyrite suppression”,
Biotechnology and Bioengineering, Vol. 41, pp. 671-676
- Ohmura, N. and Saiki, H. (1995) : “Desulfurization of Pittsburgh coal by
microbial column flotation”, Biohydrometallurgical processing,
pp. 367-371
- Pratten, S. J., Bensley, C. N. and Nicol, S. K. (1989) : “An evaluation
of the flotation response of coals”, Int. J. Miner. Process.,
Vol. 27, pp. 243-262
- 笹木圭子・恒川昌美 (1997) : “植物系資源を利用した黄鉄鉱の溶解抑制とそ
のメカニズム”, 資源・素材学会秋季大会講演集, CI-2, pp. 5-8
- Sasaki, K. and Tsunekawa, M. (1996a) : “Evaluation of tannic and fulvic
acids as inhibitors of cell growth and iron and sulfur oxidation
in *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*”, J. Min.
Mater. Proc. Inst. Japan, Vol. 112, pp. 929-933
- Sasaki, K., Tsunekawa, M., Tanaka, S. and Konno, H. (1996b) : “Suppression
of microbially mediated dissolution of pyrite by originally
isolated fulvic acids and related compounds”, Colloids and
Surfaces A, Vol. 119, pp. 241-253
- Shan, Z., Guo, J., Li, W. and Lu, M. (1998) : “Coal preparation in China”,
Proceedings of XIII International coal preparation congress, Vol. 1,
pp. 54-63
- Silverman, M. P. and Lundgren, D. G. (1959) : “Studies on the
chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*”, J.
bacteriol., Vol. 77, pp. 642-647
- Singh, G. and Bhatnagar, M. (1985) : “Bacterial formation of acid mine

- drainage : causes and control”, Journal of scientific and industrial research, Vol.44, pp.478-485
- Song. C., Schobert, H. H. and Scaroni, A. W. (1994) : “Current status of U. S. coal utilization technologies and prospects”, エネルギー・資源, Vol.15, No.2, pp.142-153
- Sotillo, F. J., Fuerstenau, D. W. and Harris G. H. (1997) : “Surface chemistry and rheology of Pittsburgh No.8 coal-water slurry in the presence of a new pyrite depressant”, Coal Preparation, Vol.18, pp.151-183
- Townsley, C. C., Atkins, A. S. and Davis, A. J. (1987) : “Suppression of pyrite sulphur during flotation tests using the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*”, Biotechnology and Bioengineering, Vol.30, pp.1-8
- Tsunekawa, M., Kon, Y., Hirajima, T., Ito, M. and Hiroyoshi, N. (1998) : “A new method to characterize the flotation performance of fine coal”, Proceedings of XIII International coal preparation congress, Vol.1, pp.397-406
- 王楠・平島剛・恒川昌美 (1994) : “石炭中の鉱物質の粒度分布および単体分離性について”, 資源と素材, Vol.110, pp.467-472
- 王成龍 (1997) : “中国におけるクリーンコールテクノロジー”, 石炭利用技術情報, No.204, pp.5-9
- Watzlaf, G. R. (1986) : “Control of acid drainage from mine wastes using bacterial inhibitors”, New Horiz. Mined Land Reclam., pp.123-130
- Xu, D. D. and Aplan, F. F. (1994) : “Joint use of metal ion hydroxy complexes and organic polymers to depress pyrite and ash during coal flotation”, Mineral & Metallurgical Processing, November pp.223-230
- Yoon, R. H., Luttrell, G. H., Adel, G. T. and Richardson, P. E. (1994) : “Development of enhanced sulfur rejection processes”, DOE Report, DE-AC22-92PC92246

Yoon, R. H., Tao, D.P., Lu, M. X., Richardson, P. E. and Luttrell, G.
H. (1997) : "Improving pyrite rejection by galvanic control", Coal
Preparation, Vol.18, pp.53-68

謝辞

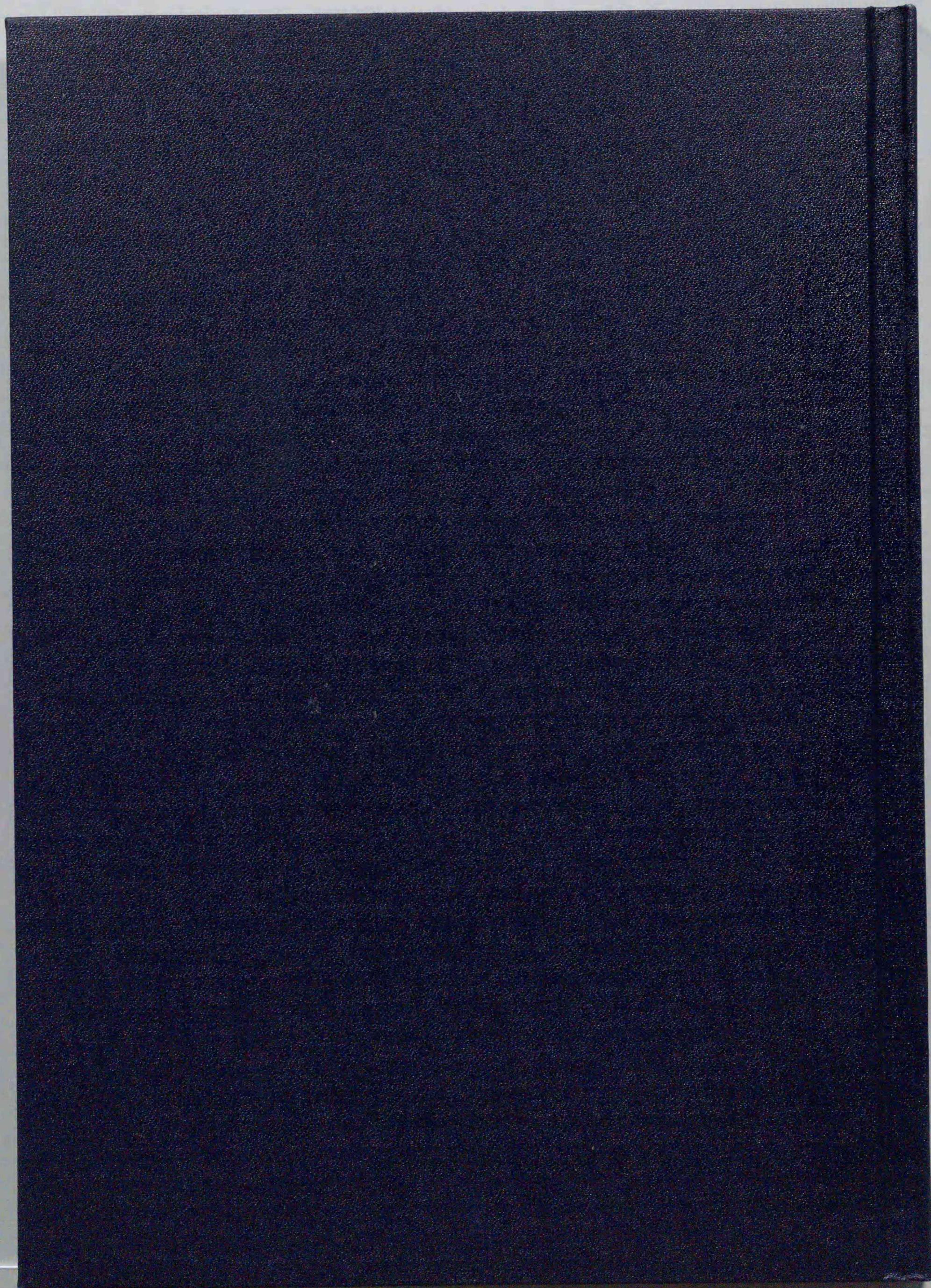
本研究は、北海道大学大学院工学研究科教授恒川昌美先生の熱心なご指導のもとで、同助教授平島剛先生、同助手広吉直樹先生の御教示、御鞭撻を賜って行ったものであります。本研究の全般にわたって多大なご苦勞をおかけし、研究の進め方を教えていただきました。ここに心から感謝の意を表する次第であります。

本研究を遂行する上で、北海道大学大学院工学研究科教授中島巖先生、同教授樋口澄志先生、金子勝比古先生、佐藤壽一先生、石島洋二先生からは、ご助言や励ましの言葉などを戴きました。また、小樽商科大学助教授笹木圭子先生には、鉱物の微生物浸出について御教示戴きました。ここに心から感謝の意を表する次第であります。

住友大阪セメントの今行忠君、修士2年の湯川健太郎君、山田龍一君には実験の一部を手伝っていただきました。また、研究結果の考察に際しても活発に議論に加わってもらいました。ここに心から感謝の意を表する次第であります。

また我が夫、塩野康浩君には精神的な面での支えになっていただきました。研究上の壁にぶつかったときも、新たにチャレンジする勇気をもらいました。さらに両親からは経済的にも精神的にも支えていただきました。ここに心から感謝の意を表する次第であります。

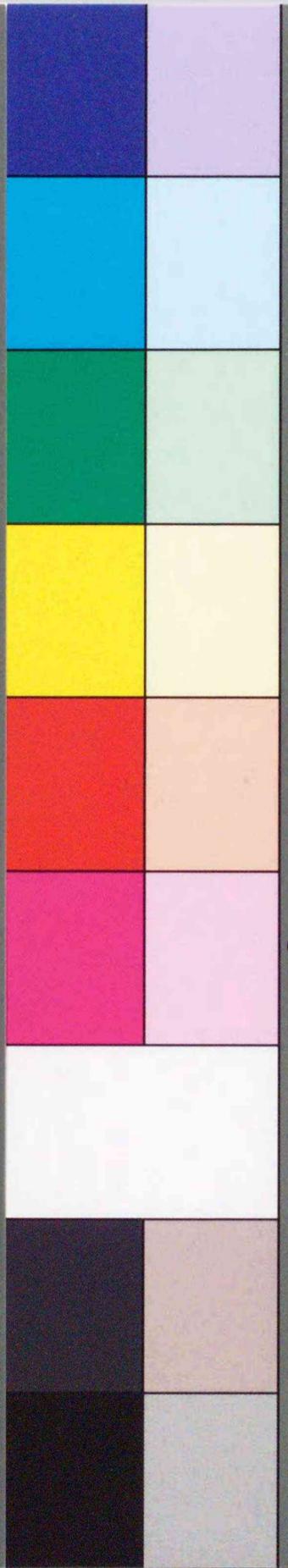
本研究は日本学術振興会特別研究員奨励費および文部省科学研究費補助金特別研究員奨励費により行われました。また、日本COMおよび住友石炭鉱業、三池鉱山、柵原鉱山、電力中央研究所、The Penn State Coal Sample Bank and Data Base から、試料の提供を受けました。ここに付記し、厚く御礼申し上げます。



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black



Kodak Gray Scale

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19



© Kodak, 2007 TM: Kodak