

学位論文題名

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

学位論文内容の要旨

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低いので、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、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り、以下のように7章から構成されている。

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について述べた。

第2章では、鉄酸化細菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*、以下 *T.ferrooxidans* と略記) 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試料について実証した。まず始めに、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

歩留まり-可燃成分（または鉱物質）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まりの精炭を得たときに達成できる最小灰分（ A_{100} ）、フィード試料中で鉱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、歩留まり-可燃成分（または鉱物質）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、単体分離している鉱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。鉱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鉱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。石炭及び黄鉄鉱の浮遊率は、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、鉄沈殿が生成し始める条件下で黄鉄鉱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殿が黄鉄鉱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*存在下で高硫黄石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、高硫黄石炭ずり（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。

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まとめた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 恒 川 昌 美
副 査 教 授 中 島 巖
副 査 教 授 樋 口 澄 志
副 査 助 教 授 平 島 剛

学 位 論 文 題 名

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

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・精製の分野では、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低いので、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、浮選を用いて脱灰・脱硫する際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大きな課題となっている。

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、酸性汚濁水の浮選への利用とその発生防止法を見出している。本論文はこれらの研究の成果をまとめたものであり、以下のように7章から構成されている。

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について述べている。

第2章では、鉄酸化細菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*、以下 *T. ferrooxidans* と略記) の増殖量測定法について検討し、簡便な方法を開発している。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った。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確かめている。

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試料について実証している。まず始めに、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まり-可燃成分（または鉱物質）回収率曲線にプロットした。両曲線を本研究で提案した方法で図式解することにより、それぞれ、イ）理想的な浮選分離により最大歩留まりの精炭を得たときに達成できる最小灰分（ A_{100} ）、ロ）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（ A_0 ）、ハ）フィード試料の単体分離度、が求められる。また、歩留まり-可燃成分（または鉱物質）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、単体分離している鉱物のフロスへの迷い込み率が求められる。

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。鉱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考案している。石炭及び黄鉄鉱の浮遊率は、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、鉄沈殿が生成し始める条件下で黄鉄鉱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殿が黄鉄鉱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ている。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）溶液も脱硫浮選に利用できることを確かめている。

第5章では、*T. ferrooxidans*存在下で高硫黄石炭ずりから浸出した水を用いて含鉄溶液を調製し、この溶液中で高硫黄炭の浮選を行うことにより、第4章で考案した脱硫浮選法の有用性を実証している。初めに、高硫黄石炭ずり（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述べている。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、高い脱灰率および黄鉄鉱除去率の成績が得られることを確かめている。

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基礎的な検討を行い、その結果に基づき、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ている。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。しかし、可溶性鉄の溶出を防ぐことはできない。石炭ずりに石灰およびライムケーキ（製糖プロセスからの副産物）を添加すると、浸出水のpHは最終的にほぼ中性になり、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。

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まとめた。

これを要するに、著者は、高硫黄石炭を産する炭鉱で当面しているコールクリーニング上および環境保全上の問題に系統的に取り組み、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および石炭ずりからの酸性汚濁水発生防止法を見出しており、鉱物処理工学の発展に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。