

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20360401

研究課題名（和文） 選択的薄膜形成技術を用いた石炭脱硫浮選の高効率化と鉱山酸性汚濁水の発生抑制

研究課題名（英文） Application of carrier-microencapsulation for coal flotation to remove pyrite and to suppress acid mine drainage formation at tailing dam

研究代表者

廣吉 直樹（HIROYOSHI NAOKI）

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：50250486

研究成果の概要（和文）：多量の黄鉄鉱を含む低品位石炭を燃焼させると黄鉄鉱から酸性雨の原因となる亜硫酸ガスが発生するので、燃焼前に石炭から黄鉄鉱を効率よく分離除去する技術を開発することが課題になっている。しかし、石炭から分離して堆積場に捨てられた黄鉄鉱が風化すると重金属を含んだ酸性汚濁水が生じるので、その発生を抑制する技術を開発することも必要である。本研究では、これら2つの課題を同時に解決することを目的として、石炭中の黄鉄鉱の表面を選択的に親水/抗酸化性の薄膜で被覆した後に、石炭から浮選分離する新しい方法を提案し、モデル実験によりメカニズムと効果、最適施工条件などを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Pyrite associated with coal generates SO_x causing acid rain during coal combustion. In coal preparation, pyrite is rejected as a gangue mineral using the physical separation technique such as froth flotation and wasted into tailing pond. In the froth flotation, pyrite is frequently entrapped in froth together with valuable mineral due to its hydrophobic nature. Formation of acid mine drainage due to the air-oxidation of pyrite in tailing pond is also a serious problem. In the present study, carrier-microencapsulation (CME) is proposed to suppress both the floatability and oxidation of pyrite in coal preparation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
2009年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2010年度	3,300,000	990,000	4,290,000
年度			
年度			
総計	13,800,000	4,140,000	17,940,000

研究分野：地球・資源システム工学

科研費の分科・細目：総合工学・地球・資源システム工学

キーワード：石炭，黄鉄鉱，カテコール，薄膜，脱硫，鉱山酸性汚濁水

1. 研究開始当初の背景 中国やアメリカ東海岸などには、高濃度の黄鉄鉱（FeS₂）を含んでいるので開発・利用できない低品位石炭が多量にある。このような石炭を燃焼させると黄鉄鉱から酸性雨の原因となる亜硫酸ガス（SO_x）が発生し、その除去装置の建設・

運転に莫大なコストを要する。このことから、将来の石炭需要の増加をにらんだ次世代技術として、石炭中の黄鉄鉱を燃焼前に効率よく分離除去する方法を確立することが世界的に重要な課題となっている。

黄鉄鉱は石炭組織中に微細に分散して存在することが多いので、微粒子の分離に適した浮選法を石炭/黄鉄鉱の分離に適用することが検討されてきた。しかし、従来の浮選法では十分に解決できない2つの課題がある(図1)。浮選法では、細かく粉碎して単体分離させた石炭と黄鉄鉱粒子の懸濁液に気泡を導入し、疎水性の表面を持つ石炭を気泡に付着させて浮力で浮上させるが、黄鉄鉱も石炭と同様に比較的高い疎水性の表面を持つので、浮遊した精炭中に紛れ込む。この紛れ込みを抑えることが第一の課題である。また、石炭から分離され堆積場に捨てられた黄鉄鉱が風化すると、硫酸が生成して周辺の鉱物を溶解し、有害重金属を含んだ汚濁水が発生する。この防止法を確立することが第2の課題である。これら2つの課題については、従来個別に研究されてきたが、いずれに関しても抜本的な解決策は確立していない。

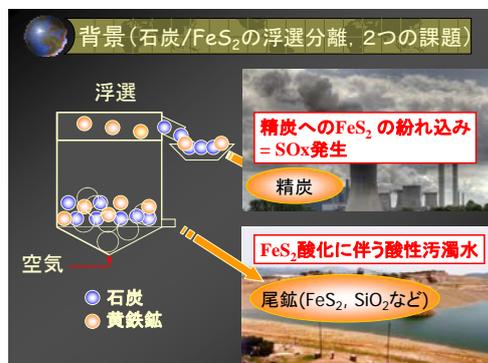


図1 石炭/黄鉄鉱の分離浮選が抱える問題

2. 研究の目的

本研究の目的は、未利用石炭資源の開発・利用に必要な上記の2つの課題(酸性雨の原因となる黄鉄鉱の石炭からの分離除去、黄鉄鉱の風化溶解に起因する酸性汚濁水の発生防止)を同時に解決する方法を確立することである。これを具体化するため、黄鉄鉱の表面を選択的に親水/抗酸化性の薄膜で被覆する方法(キャリアマイクロエンカプセレーション, Carrier Microencapsulation=CME)を構想した(図2)。

本方法では、浮選の前処理工程としてCME処理を導入し、黄鉄鉱の表面を選択的に SiO_2 や TiO_2 で被覆して親水化することで、黄鉄鉱と石炭を効率よく浮選分離する。浮選で分離された黄鉄鉱は廃さいとして堆積場に埋め立て処分されるが、化学的に安定な SiO_2 や TiO_2 で被覆され水や空気から遮蔽されているので、風化溶解せず、酸性汚濁水の発生が防止される。

本研究では、CME処理を用いた選炭処理技術に関して、モデル実験を実施し、メカニズムと効果、最適施工条件などを検討した。



3. 研究の方法

(1) 黄鉄鉱・石炭試料のCME処理とキャラクター化

図2 CME処理を用いた次世代先端処理技術

鉱物試料として、黄鉄鉱(岡山県, 柵原鉱山産)と石炭(北海道, 釧路コールマイン産)を粉碎し、ふるい分けにより粒子径106-150 μm に整粒したものを用いた。

薄膜形成のためのCME処理には、所定濃度の Ti^{4+} -カテコール錯体 $\text{Ti}[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]_3^{2-}$ あるいは Si^{4+} -カテコール錯体 $\text{Si}[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]_3^{2-}$ の溶液を用いた。これらの錯体溶液は、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ あるいは $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ とカテコール(1,2-dihydroxybenzene, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$)を錯体組成比になるように蒸留水に溶解して調製した。

CME処理は、50mL三角フラスコに所定濃度の Ti^{4+} あるいは Si^{4+} -カテコール錯体溶液10mLと黄鉄鉱あるいは石炭試料1gを加えて、25 $^{\circ}\text{C}$ にて恒温振とう槽中で所定時間攪拌することにより施した。

CME処理した試料を濾別回収し、SEM-EDX, FTIRなどによる表面分析に供した。

(2) 黄鉄鉱・石炭の濡れ性・浮遊性に及ぼすCME処理の効果の評価

黄鉄鉱・石炭粒子の濡れ性に及ぼすCMEの効果の評価するため、インダクションタイマー(MCT-100)を用いたバブルピックアップ試験を実施した。CME処理を施した鉱物試料を、溶液ごと、透明角型ガラスセルに移し、ガラスセルの底部に鉱物粒子の堆積層を形成させた。次いで、セル内部で、ガラスキャピラリー先端に気泡を発生させ、これを粒子堆積層の上部に1s接触させてから押しつけてから持ち上げ、顕微鏡で気泡に対して粒子が付着しているかどうかを確認した。上述の試行を粒子堆積層の異なる部位に対して10回繰り返す、気泡に対する粒子の付着確率を求めた。

黄鉄鉱・石炭分離浮選に対するCMEの効果ハリモンドチューブ浮選試験により調べた。50mL三角フラスコ中でCME処理(自然pH, 1h)した試料(石炭0.5gと黄鉄鉱0.5gの混合物)をビーカーに移して蒸留水を加えて液量を100mLとし、2分間攪拌した。捕収剤として0.278mLのケロシン乳化液(ケロシン濃度625ppm)を加え、5min攪拌した後、ビーカーの内容物をハリモンドチューブに移

し、空気を 100 mL/min で 5 min 送気し、フロス産物とテーリング産物を回収した。各産物中の石炭と黄鉄鉱を重液選別（重液：41wt% のタングステン酸ナトリウム溶液（比重 1.5））し、濾過回収・水洗の後、秤量瓶に移して 105°C で乾燥した。乾燥産物の重量測定の結果から、フロスおよびテーリング産物中の黄鉄鉱と石炭の回収率を求めた。

(3) CME 処理された黄鉄鉱の浸出実験
黄鉄鉱の風化・酸化溶解に対する CME 処理の効果を確かめるため、各種条件下で浸出実験を行った。所定条件で CME 処理を施した黄鉄鉱試料 2g と 20 mL の蒸留水を 50mL 三角フラスコに添加し、25°C にて振とう攪拌し、所定期間が経過した後に溶液を採取して、pH, ORP, 溶出鉄量, 溶出硫酸量を調べた。また、SEM-EDX 等による固体残渣物の表面分析も行った。好酸性鉄酸化細菌 *A. ferrooxidans* を接種した浸出実験も実施した。

4. 研究成果

(1) 黄鉄鉱の CME 処理と皮膜生成メカニズム

黄鉄鉱への選択的な皮膜形成に適したキャリアと皮膜構成イオン、処理条件を探索し、皮膜生成のメカニズムを明らかにするため、CME 処理を施した黄鉄鉱試料に関して SEM-EDX などによる表面分析を行った。その結果（図 3）、常温、大気下で CME 処理を施すと、黄鉄鉱表面に TiO_2 , SiO_2 （あるいは $Ti(OH)_4$, $Si(OH)_4$ ）の皮膜が形成されることが確認された。黄鉄鉱への錯体の吸着は錯体濃度 0.5mM, pH4-10 の範囲で処理時間 1h 以内に起こった。黄鉄鉱への Ti 錯体の吸着に及ぼす溶存酸素の影響について調べたところ、吸着量は大気下で処理した場合の方が、窒素ガス雰囲気下で処理した場合よりも多く、酸素が錯体の吸着と皮膜形成に関与することが示唆された。

白金電極および黄鉄鉱電極上でのカテコールの酸化還元挙動をサイクリックボルタンメトリで調べたところ、0.25V vs. Ag/AgCl よりも貴な電位でカテコールが酸化分解すること確かめられた。これらの結果から、半導体である黄鉄鉱の表面では、アノードサイトに吸着した錯体の酸化分解により Ti^{4+} や Si^{4+} が遊離し、加水分解反応などで水酸化物や酸化物の皮膜が形成されると推察した（図 4）。

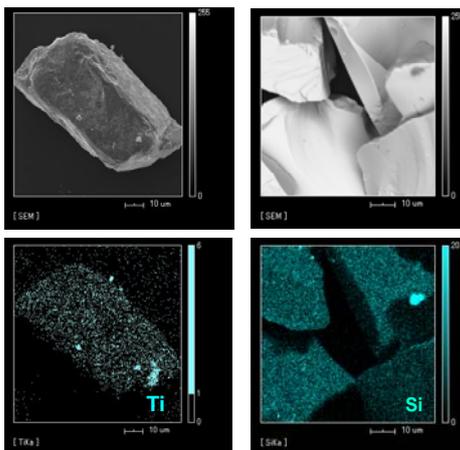


図 3 CME 処理を施した黄鉄鉱粒子の SEM 像（上段）と EDX マッピング結果（下段）（左：Ti カテコール錯体で処理した試料、右：Si カテコールで処理した試料）

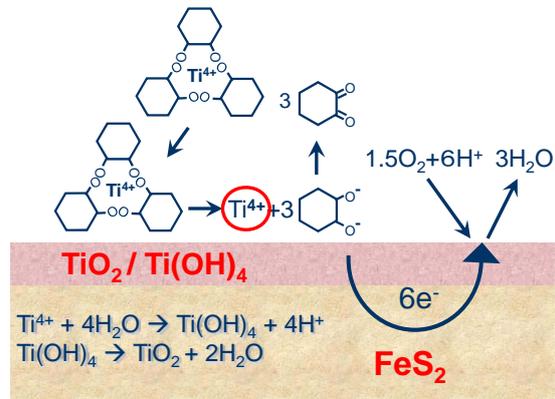


図 4 CME 処理による黄鉄鉱表面への皮膜生成のメカニズム（Ti カテコールの例）

(2) 黄鉄鉱および石炭試料の濡れ性に及ぼす CME 処理の効果

黄鉄鉱/石炭の分離浮選に対する CME の効果を検証した。50mL 三角フラスコに Ti^{4+} あるいは Si^{4+} のカテコール錯体溶液 10ml と粒子径 106-150 μm の黄鉄鉱あるいは石炭粉末試料を 1 g 添加して所定時間振とう攪拌して CME 処理を施し、動的接触角測定および動的バブルピックアップ試験により粒子の濡れ性に及ぼす CME の効果を調べた。錯体濃度 0.5mM, pH4-10, 処理時間 1h 以内の範囲で黄鉄鉱は親水化されたが、石炭は親水化されず疎水性のままであった（図 5）。

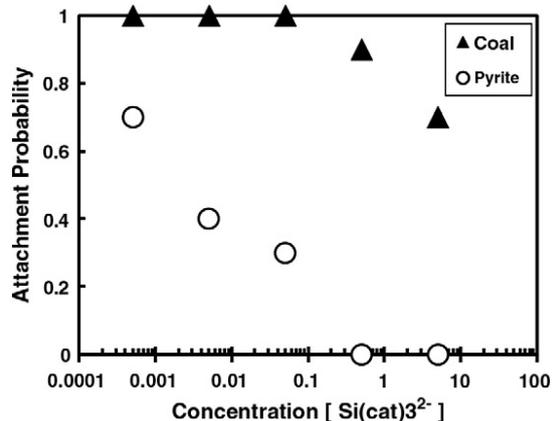


図 5 黄鉄鉱と石炭の濡れ性に及ぼす CME 処理の効果の例（0.5mM Si-カテコールにて pH7-9 で 1h 処理）

ついで、錯体濃度 0.5mM, 自然 pH, 処理時間 1h の条件で CME 処理を施した試料に関して、ハリモンドチューブ浮選試験を行い、石炭と黄鉄鉱の浮選分離に及ぼす CME 処理の効

果を調べた。CME 処理を施さない場合、石炭および黄鉄鉱は共に高い浮遊率でフロスに回収された。他方、CME 処理を施した場合、石炭は未処理の場合とほぼ同様にフロスへ浮遊・回収されたが、黄鉄鉱の浮遊率は低下した。すなわち、CME 処理により黄鉄鉱のみが選択的に親水化され、石炭と黄鉄鉱の浮選分離の効率が改善された。CME 処理は、捕収剤としてケロシンを添加した場合にも有効で、石炭/黄鉄鉱の浮選分離の効率を著しく改善した。

これらの結果と表面分析・電気化学実験などの結果を総合して、CME処理による選択的浮遊性抑制のメカニズムについて考察し、半導体である黄鉄鉱表面上ではSi-カテコール錯体が酸化分解され親水性のSiO₂あるいはSi(OH)₄被膜が生じるが、石炭は不導体なのでSi-カテコール錯体のアノード分解反応が生じず、被膜が生成しないことによるものと推察した。

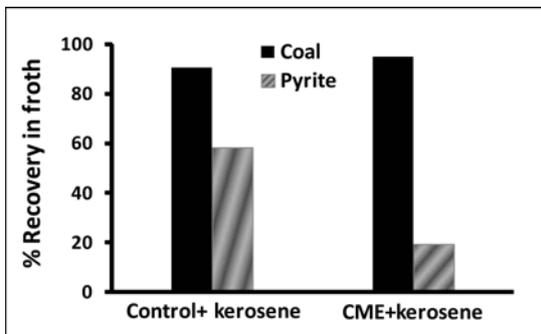


図6 石炭と黄鉄鉱の分離浮選に及ぼすCME処理の効果 (0.5mM Si-カテコールにてpH7-9で1h処理)

(3)黄鉄鉱の酸化溶解に及ぼす CME 処理の効果

酸性鉱山汚濁水の発生抑制と関連して、黄鉄鉱の酸化溶解に対する CME 処理の影響を検討した。Si-カテコール錯体を用いて CME 処理を施した黄鉄鉱と未処理の黄鉄鉱のフラスコ振とう浸出実験を種々の初期 pH の下で4週間にわたって実施した。CME 処理を施すと pH1-6 の広い範囲にわたって黄鉄鉱の酸化溶解が抑制された。浸出残渣を SEM-EDX で観察したところ、CME 処理を施した試料では4週間が経過しても表面に形成されたSiを含む層が残存することが確認された。また、黄鉄鉱の溶解を促進する鉄酸化細菌の存在下でも浸出実験を行い、鉄酸化細菌の存在する条件下においても CME 処理が黄鉄鉱の溶解を抑制する効果を示すことを確認した (図7)。

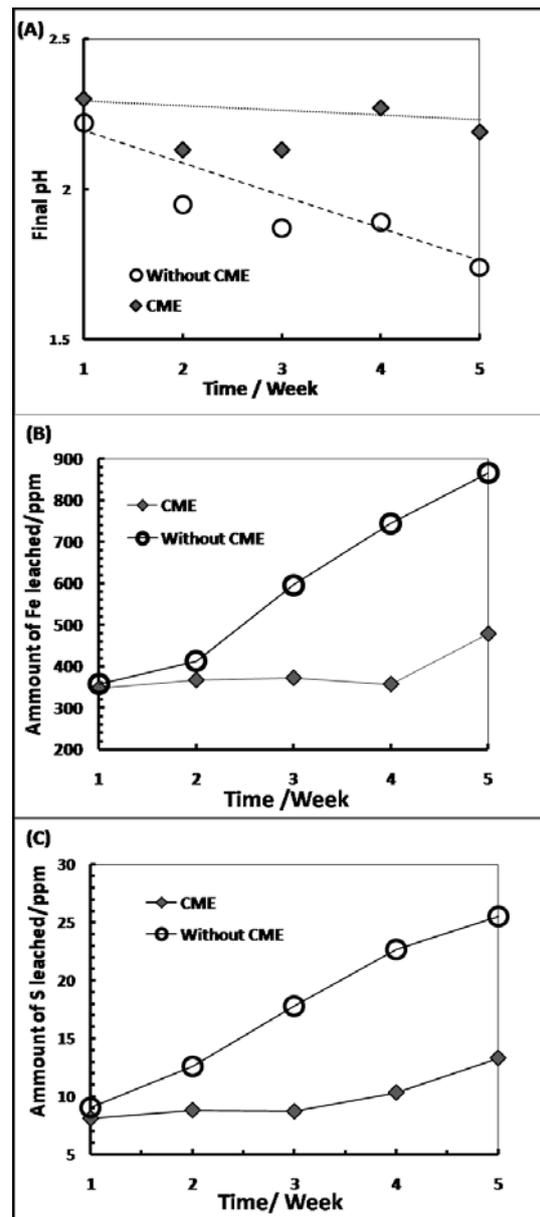


図7 鉄酸化細菌存在下の黄鉄鉱の酸化溶解に対する CME 処理の効果 (5mM Si カテコール錯体処理, 菌体接種量 10⁸ cells/mL)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

(1) Rani Kumari Thakur Jha, Jacqueline Satur, Naoki Hiroyoshi, Mayumi Ito, Masami Tsunekawa: Suppression of floatability of pyrite in coal processing by carrier microencapsulation, Fuel Processing Technology, Volume 92, Issue 5, May 2011, Pages 1032-1036. 査読有

(2) Rani Kumari Thakur Jha, Jacqueline Satur, Naoki Hiroyoshi, Mayumi Ito, Masami Tsunekawa: Carrier Microencapsulation using Si-Catechol for Suppressing Pyrite Floatability, Minerals Engineering, Vol.21, no.12-14, pp 889-893 (2008) 査読有

[学会発表] (計6件)

(1) Jha, R.K.T., Satur, J., Ito M., Hiroyoshi, N., Tsunekawa, M.: Application of CME Treatment on the Suppression of Pyrite Floatability and Oxidation in Coal Preparation, MMIJ, Annual Autumn Meeting of Mining and Materials Processing Institute of Japan, September 13-16, 2010, Fukuoka, Japan.

(2) Jha, R.K.T., Satur, J., Ito M., Hiroyoshi, N., Tsunekawa, M.: Carrier Micro Encapsulation (CME) for Suppressing Pyrite Floatability and Oxidation in Coal Preparation, AUSIMM, International Mineral Processing Congress, September 6 - 10, 2010, Brisbane, Australia.

(3) 広吉直樹, 川代晋太郎, Rani Kumari Thakur Jha, 恒川昌美, 伊藤真由美: 硫化鉱物の浮遊性に及ぼすキャリアマイクロエンカプセレーションの効果, MMIJ, Annual Spring Meeting of Mining and Materials Processing Institute of Japan, March 30-April 1, 2010, Tokyo, Japan.

(4) Jha, R.K.T., Satur, J., Ito M., Hiroyoshi, N., Tsunekawa, M.: Application of Carrier microencapsulation using Si-catechol Complex for Pyrite Removal from Coal, KIRR, RRDC, KNCPC, East Asian Resources Recycling Technology, November 2 - 6, 2009, Jeju Island, South Korea.

(5) Jha, R.K.T., Satur, J., Ito M., Hiroyoshi, N., Tsunekawa, M.: Carrier microencapsulation (CME) for Coal Preparation, Department of Sustainable Resources Engineering, Hokkaido University, 3rd International Workshop and Conference on Earth Resources Technology, May 13-14, 2009, Sapporo, Japan.

(6) Jha, R.K.T., Satur, J., Ito M., Hiroyoshi, N., Tsunekawa, M.: Application of Carrier Microencapsulation using Si and Catechol to Suppress Pyrite Floatability in Coal Production, MMIJ, Annual Autumn Meeting of Mining and Materials Processing Institute of Japan, October 6-9, 2008, Sendai, Japan.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

廣吉 直樹 (HIROYOSHI NAOKI)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 50250486

(2) 研究分担者

恒川 昌美 (TSUNEKAWA MASAMI)
(H20-H21)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 40002026

伊藤 真由美 (ITO MAYUMI)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 10339690

五十嵐 敏文 (IGARASHI TOSHIFUMI)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 90301944

福嶋 正巳 (FUKUSHIMA MASAMI)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 40344113

(3) 連携研究者

なし