

No. 5

March 1971

REPORTS OF

THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

北海道工業開発試験所報告

第 5 号

昭和46年3月

工業技術院

北海道工業開発試験所

選炭廃水処理に関する研究

目 次

緒 言	1
第1章 選炭廃水に関する経過と問題	1
1.1 選炭廃水規制の経過	1
1.2 石狩川B水域の実態と計画	1
1.3 選炭廃水に関する諸問題	2
1.4 シックナによる廃水処理の諸問題	3
引用文献	3
第2章 選炭廃水中の鉍物組成と化学組成	4
2.1 北菱鹿島鉍沈殿微粉炭について	4
2.1.1 示差熱分析, 2.1.2 X線回折分析	5
2.2 北炭夕張鉍の試料について	5
2.2.1 浮選原炭と浮選尾鉍	5
2.2.2 X線回折分析	6
2.2.3 化学分析と鉍物分析	7
2.3 まとめ	8
引用文献	8
第3章 岩石の崩壊	9
3.1 空気中の破碎	9
3.2 水中崩壊	9
3.2.1 水中における自然崩壊	9
3.2.2 機械的崩壊による鉍物組成	10
3.2.3 機械的影響による崩壊	13
3.3 崩壊による溶出イオン	15
3.4 崩壊防止剤の添加	16
3.5 まとめ	16
引用文献	17
第4章 岩石鉍物のゼータ電位	18
4.1 試料について	18
4.2 顕微鏡電気泳動法	18
4.3 pH による岩石鉍物のゼータ電位	19
4.4 凝集剤による岩石鉍物のゼータ電位	21
4.5 まとめ	22
引用文献	25

第5章 選炭廃水の沈降試験	26
5.1 凝集剤試薬について	26
5.1.1 イオン性について	26
5.1.2 高分子凝集剤の分子構造	26
5.1.3 高分子凝集剤の分子量	28
5.2 沈降試験	29
5.2.1 凝集剤の影響	30
5.2.2 懸濁液濃度の影響	31
5.2.3 懸濁液の pH の影響	32
5.3 まとめ	32
引用文献	33
第6章 選炭廃水粒子の沈降挙動	35
6.1 r 線沈降濃度測定装置	35
6.2 r 線密度計の精度と検量線	35
6.3 懸濁粒子の沈降挙動	36
6.4 凝集作用における沈降挙動	37
6.5 まとめ	41
引用文献	42
第7章 現場試験	43
7.1 シックナ内の濃度分布	44
7.2 排泥の濃度変化	46
7.3 シックナスピゴットの自動排出	47
7.4 まとめ	48
引用文献	49
第8章 石炭スラリーの浮選・濾過試験	50
8.1 試料および凝集剤について	50
8.2 沈降試験	50
8.3 濾過試験	50
8.4 浮選試験	52
8.5 まとめ	54
引用文献	54
第9章 合理的な選炭廃水処理法	55
引用文献	56
あとがき	57

研究担当者氏名

第1部第3課	関	口	逸	馬
	植	田	芳	信
企画課長	*)山	口	義	明

*)元第1部第3課長

選炭廃水処理に関する研究

緒 言

九州遠賀川に端を発した選炭廃水規制に関する問題はその後北海道に移され、関係各界の度重なる協議の結果、昭和41年7月石狩川B水域の規制が実施されるに至った。この間、関係各炭鉱はもちろん国公立研究機関、行政機関の選炭廃水による公害の実態、廃水処理の技術的対策などについて検討を加え、問題の解決に多くの努力をはらった。しかし変動する炭鉱業界と廃水による公害問題の地域性との関連から問題解決は必ずしも十分ではなかった。したがって炭鉱と農・漁関係者との間には廃水公害についてまだ幾多の問題を残しているようである。

規制前、当時の廃水処理にはシクナが一部使用されていたが、多くの工場では沈殿池によって廃水进行处理するいわば形だけのもので、河川放流固形物質の濃度は60,000 ppm（規制の3倍）にも達するものがあった。各炭鉱は昭和41年7月を目標にシクナによる廃水処理法を採用する計画を進め、これを実施したが、選炭廃水性状の複雑さと、従来のシクナを転用した処理装置による操業の結果、高濃度の排泥が得られない、清澄度の高い溢流水が得られない、操業が不安定であるなどその目的が十分果されていない。

一方、炭鉱における機械化は今後ますます合理化のもとで進められることはさけられず、それによる石炭、岩石の微粉量の増加は明らかである。したがって微粉の処理量は増加し、公害に与える影響も大きくなるものと考ええる。

これらの事情を背景として、最近さらに地方自治体が廃水を規制する動きとなり、他の河川についても規制されることになった。しかし産業協調の精神を十分に生かし、科学的に処理しうる体制を急早に整える必要があった。

当所においては廃水公害の社会的重要性の見地から昭和36年度から選炭廃水処理に関する一連の経常研究を行ない合理的な処理装置による選炭廃水処理法の構想を明らかにした。それは廃水専用のシクナを用い、固形物の完全回収を目標とし、しかも合理的な操業法を考えたものである。

本報告は昭和36年度から44年度までの経常研究の結果をとりまとめたものである。

第1章 選炭廃水処理に関する 経過と問題

1.1 選炭廃水規制の経緯

石炭鉱業の選炭廃水による河川の汚濁は他産業の公害と同様、環境衛生と資源の保護にかかわる社会的重要な問題としてクローズアップされて来た。

選炭廃水による河川の汚濁防止に関する規制は、まず北九州の遠賀川水系に適用されることになり、官業界は一致協力してこの問題について協議した。しかし石炭鉱業は世界的エネルギー問題の渦中にあり、競合エネルギーとの関連から体質改善、企業の合理化が強く叫ばれ、いわゆるスクラップアンドビルドの施策が強力に推進された結果、中小炭鉱はもとより大手炭鉱もつぎつぎと廃山したため、選炭廃水の実態がつかみにくく情勢の推移を見て、昭和43年度末まで見送りとなった。

遠賀川水域の規制に発したこの問題は昭和38年全国出炭の約3割を占める北海道の石狩川水域に移された。しかし、先に述べたように炭鉱合理化による炭価1200円/t引下げの目標を課せられ、石炭産業はこの規制にかなり処理設備と操業経費を負担することは赤字経営を余儀なくされている現状から炭鉱の重大危機を招くと主張した。

しかし行政指導にあたる関係官庁はこの公害問題の早期解決を計るべく行政上の施策を示す一方、度重なる協議の結果、昭和41年7月経済企画庁告示第2号により、水質保全に関する法律（水洗炭業に関する法律）を石狩川B水域に適用した。

1.2 石狩川B水域の実態と計画²⁾

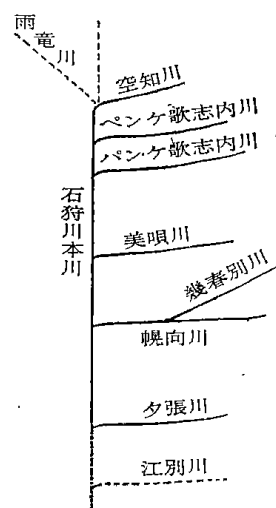
この規制の指定水域は第1・1図に示したように雨竜川の合流地点から夕張川合流地点に至る間の石狩川本流およびこれに流入する水系を包含する地域であ

る。この地域の炭鉱数は約80炭鉱、全道出炭の8割を占めている。選炭工場は約40工場を数える。これらの選炭工場から河川に放流される水量はおよそ一日平均40,000 m³ である。放流固形物濃度は54,000~10,000 ppm である（昭和40年度末炭鉱技術会調査資料）。これが昭和41年7月実施の規制に適合するためには放流固形物濃度をおよそ20,000 ppm 以下に下げることが必要とされている。各選炭工場はこの規制に適合させるための計画を立てたが、第1・1表に廃水処理計画にともなう設備の改善、増強計画を示した。

この表から次の点が明らかにされている。

(1)微粉炭の完全回収のための設備の増強

浮選機の増設と浮選系統の改善、シックナの増設に伴うスピゴットの再浮選、遠心脱水機の増設などによ



第 1·1 図 石狩川B水域略図

第 1.1 表 廢 水 処 理 計 画

炭鉱名	設備		ベッヘ槽		シツクナ		サイクロン		浮選機		テーブル		振動スクリーン		固定スクリーン		遠心脱水機		フィルタ		沈殿池	
	現状	計画	現状	計画	現状	計画	現状	計画	現状	計画	現状	計画	現状	計画	現状	計画	現状	計画	現状	計画	現状	計画
A			○	2			○	○							2		1	○	1	○	×	
B	○	○	○	1			○	○	○	○	○	○	○	○			○	1	○	○		
C	○	○	○	○			○	○	○	○	○	○	○	○			○	○	○	1		
D	○	○	○	○			○	2	○	○	○	○	○	○	○	○	1	○	○	4		
E	○	×		3	○	×	○	○	○	×	○	×	○	×	○	×	○	2	○	×		
F	○	○	○	2			○	○	○	○	○	○	○	○	○	2	○		○	×		
G							○							○			○		○			
H					○		○						○		○				○			
I	○	○		2	○	○	○	○			○	○	○	○	1		○	2	○	○		
J			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	1			○	○		
K	○	○	○	1			○	○										1	○	×		
L	○		○	○	○								○		○		○		○			
M			○	○										○	○				○			
N			○	○											○	○			○			

○印＝現有

×印=廃止

数字は増設台数

る微粉炭の完全回収である。

(2) 廃水処理に関する設備の増設

シックナの増設、沈殿池の廃止、フィルタの増設などによる廃水処理の強化を計る。

1.3 選炭廃水処理に関する諸問題

選炭廃水を処理する場合、単なる機械の新增設のみで解決されるという簡単なものではない。今ここに廃水を処理する上で、現場操業における諸問題を述べて見ると

(1)選炭用水

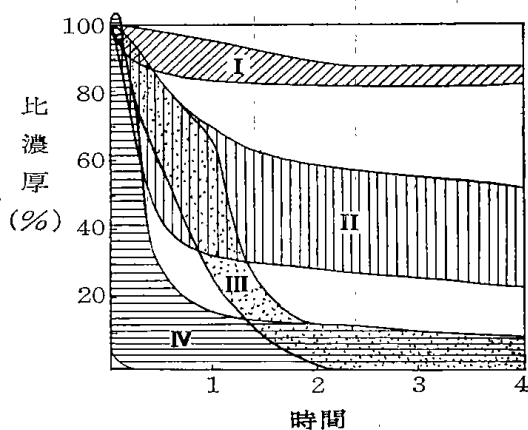
選炭用水は極力循環して使用しているが、或る限度を越せば水選効率の低下をもたらすので、補給水が必要であり、この70%を河川水に頼っている。

(2) 粒度構成

微粉炭を処理したあとの廃水中に懸濁する固形物の粒度は極めて小さく、そのほとんどが200メッシュ以下で、325メッシュ以下が全体の70～95%を占めるものが多い。したがってこれら微粒子は沈降が遅く、わずかの水の流れにも流動して河川に放流されるが、この特質は選炭水の処理を困難にしている最大の原因である。

(3)自然沈降

各炭鉱の石炭および母岩の性質が夫々異なり、従って粒子の沈降状態も異なっている。沈降状態は第1・2図に示したように4種に大別される¹⁾。



- I : 雄別茂尻、山陽無煙
 II : 三井芦別、北炭夕張、三菱大夕張、美唄美唄、明治昭和、雄別雄別、常盤茨城、貝島第2大浦、明治平山
 III : 三井砂川、太平洋釧路、常盤盤城、三菱古賀山、日鉄嘉穂、山野山野、三井三池、松島大島、三菱高島
 IV : 明治佐賀、麻生吉隈

第1・2図 選炭廃水の自然沈降特性

(4)沈降剤による強制沈降

粒子が極めて小さく沈降が遅い場合は機械的処理のみでは不十分なので適当な凝集剤を用いて沈降効果をあげることが必要となるが、現段階では技術的問題を多く残している。

(5)沈殿物（スピゴット）の処理

選炭廃水中の固形物を何らかの方法で沈殿させたスピゴットはコロイド状のもので湿分多く、乾燥は困難である。これを回収放棄するにしても廃棄場に広大な用地を必要とし、経費も多額にのぼるのみならず、炭鉱周辺に広大な土地を求めることも至難である。

以上のように広範囲の粒度構成、鉱物の多種多様性、粘土鉱物の沈降の困難性、これらのことによる凝集剤選択の困難性などは確かに処理を困難にしている要因である。また処理装置と操業法についても上述の要因に係わる問題を多く残している。そして粒子の沈降挙動の究明が廃水処理の鍵を握るなどいくつかの問題がある。

1.4 シックナによる廃水処理の諸問題²⁾

前節で述べように多くの選炭工場では廃水処理装置としてシックナを採用しているが、これに関する問題

点として、第1に選別法の改善と強化であり、これによって廃水処理を経済的に、効果的に行なう必要がある。具体的には微粉炭の完全回収とこれに共なる脱水問題の解決である。第2は廃水中の固形物で選別過程中に崩壊する物の崩壊防止の研究が必要である。即ちこれは廃水処理の負担をできるかぎり軽減する必要がある。第3は廃水処理における循環水系統をもっと合理的にする必要がある。第4は沈殿濃縮したものの処置であり、廃水処理技術に関する問題である。

次に選炭工場における水処理の目的を明確にする必要がある。第1の目的は選炭工場で再び使用し得る選炭水を回収すること。第2の目的は廃水の性状を河川への放流規準に適合させること。この観点から見ると、いままでのシックナの使用目的に不明確なものが多い。シックナはもともと沈殿濃縮あるいは清澄の何れかの目的に使用されるべきものが、実際には両者を併用させ、同時に行なわしめようとしている。シックナは本来これらの目的に対して万能ではないので、それに適合したシックナであるべきである。

さて廃水処理用シックナを設計するにはまず選炭廃水の性状を明らかにする必要がある。処理固形物の多種多様性であり、含有鉱物の種類とその量、粒度などは各工場によって異なり、凝集剤の効果もまた当然異なってくる。第2に懸濁液内における固形物の沈降挙動を明らかにする必要がある。従来の沈降試験では界面の沈降速度が測定され、設計のデータとして使用されているが、選炭廃水処理では沈降濃縮と清澄が同時に問題であり、溢流濃度、排泥濃度を含め、固形物の沈降挙動を明らかにする必要がある。鉱物の種類が多く、比重および粒度範囲が広く、給泥濃度、給泥量、pHなどの条件が変わるとその沈降挙動はますます複雑になる。第3にシックナによる廃水処理操業上の問題である。選炭廃水の給泥濃度など、さけられない経時変動の要因はいくつかある。これに対して溢流濃度を一定に保ち、最高排泥濃度を定常的に得るための方策を確立する必要がある。

選炭廃水を以上の観点に立ち、もっとも適切な処理方法について検討しなければならない。

引用文献

- 1) 高遠崎也・鎌田宏；選炭廃水処理について（中間報告）選炭第18巻第93号59～75頁
- 2) 水質審議会第2特別部会陳述要旨；昭和38年11月
- 3) シックナに関する調査資料；北海道炭鉱技術会選炭部会昭和43年4月
- 4) 関口逸馬；北海道におけるシックナの現況について，炭鉱技術，第26巻第1号 9～12 昭和46年1月

第2章 選炭廃水中の鉱物組成と化学組成¹⁾

選炭廃水を処理しようとする場合、混入する岩石・鉱物を知ることは大きな基礎的知識を与えるものと考ええる。廃水中の岩石・鉱物は水洗原炭中に混入しているものと考えられ、ブラッドフォードブレイカザリ、

第2・1表 浮選原炭の粒度構成

粒度区分	重量割合 %	積算重量 %	灰分 %
mesh +10	2.3	2.3	5.5
10~28	2.8	5.1	7.7
24~48	6.7	11.8	9.4
48~65	19.4	31.2	10.1
65~100	17.0	48.2	12.9
100~150	15.2	63.4	17.2
150~200	7.4	70.8	28.1
-200	29.2	100.0	43.7 平均灰分25.6%

第2・2表 浮選原炭の浮沈試験結果

比重区分	重量割合 %	積算重量 %	灰分 %
-1.2	0.1	0.1	2.3
1.2~1.3	66.7	66.8	8.5
1.3~1.4	1.2	68.0	9.2
1.4~1.5	2.5	70.5	14.8
1.5~1.6	3.4	73.9	25.7
1.6~1.7	2.8	76.7	47.6
1.7~1.8	0.1	76.8	70.9
+1.8	23.2	100.0	73.5 平均灰分25.5%

第2・3表 浮選尾鉱の浮沈試験

比重区分	重量 %	積算重量 %	灰分 %
-1.9	8.4	8.4	14.8
1.9~2.0	0.5	8.9	48.2
2.0~2.1	3.2	12.1	44.0
2.1~2.2	1.9	14.0	55.0
2.2~2.3	3.6	17.6	60.7
2.3~2.4	6.0	23.6	69.4
2.4~2.5	4.7	28.3	71.9
2.5~2.6	29.0	57.3	79.8
2.6~2.7	27.7	85.0	76.4
2.7~2.8	3.4	88.5	66.7
2.8~2.9	2.6	91.1	64.1
+2.95	9.0	100.0	61.1 平均灰分67.4%

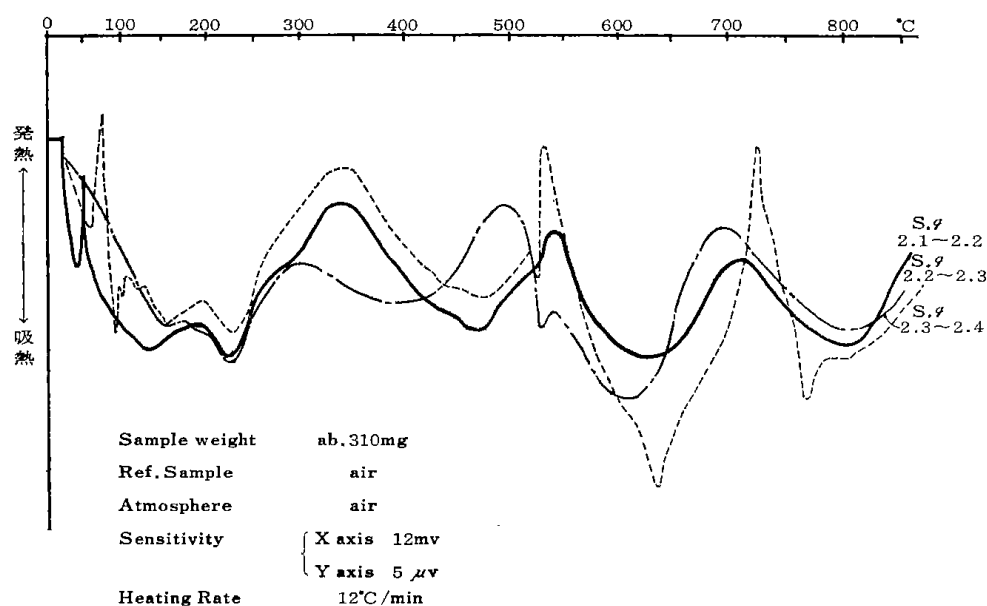
バウム主選機そして浮選原炭などを試料として廃水中の固形物の鉱物組成と化学組成について調べた。

2・1 北菱鹿島鉱沈殿微粉炭について

浮選未処理の沈殿微粉について浮選を行ない、その尾鉱を試料として鉱物組成を調べた。

第2・1表と第2・2表に浮選原炭（沈殿微粉）の粒度構成と浮沈試験結果を示した。また第2・3表は浮選尾鉱の浮沈試験結果を示した。比重液は四塩化炭素とテトラブromエタンで作り、遠心分離機で分離した。第2・3表によると比重2.5~2.7の間に入る鉱物が全体の約57%を占めていることが注目される。

浮選尾鉱を試料として示差熱分析、X線回折分析を行なった。



第2・1図 示差熱分析結果

2.1.1 示差熱分析²⁾

浮選処理した試料について DTA 試験を行なった。使用機器は島津製作所製 DTA 装置で、測定条件は試料約 310 mg, 空気雰囲気, 強度: X 軸が, 12 mV, Y 軸が 50 μ V, 昇温速度 12°C/min である。第 2・1 図に得られた結果の例を示した。

この図のみから明確なことはわからないが, 150°C, 230°C, 470°C, 640°C, 800°C 近所に吸熱ピークが見ら

れる。

2.1.2 X線回折分析

次いで X 線回折分析試験を行なった。使用機器は理学電機製 X-ray Diffraction Meter である。Target: Cu, Filter: Ni を使用し, 条件は 35 kV-15 mA, T. C. 4 sec, Full scale 400 c/s, Scanning speed 1°/min, Slit 1°-1°-0.5% である。

第 2・4 表にこの結果を示す。

第 2・4 表 X 線 回 折 試 験 結 果

比 重		-1.9	1.9 ~ 2.0	2.0 ~ 2.1	2.1 ~ 2.2	2.2 ~ 2.3	2.3 ~ 2.4	2.4 ~ 2.5	2.5 ~ 2.6	2.6 ~ 2.7	2.7 ~ 2.8	2.8 ~ 2.95	+2.95
鉱 物													
quartz	s. g. 2.65	○	◎	◎	◎	◎	●	●	●	●	○	○	○
feldspars	s. g. 2.62		○	○	○	○	○	○	○	◎	○	○	○
calcite	s. g. 2.71	○	○	○	○	○	○	○	○	●	◎	◎	◎
dolomite	s. g. 2.8~2.9									○	●	●	◎
kaoline	s. g. 2.6	○	○	○	○	○	○	○	◎	○	○	○	○
other clay		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		

※) 強度 ○弱い ◎中程度 ●強い

表は量的な関係を示したものであるが, X 線回折データから定量することは難しい。それは結晶性の良悪, 試料の粒度など物理的な相異, また多成分であるなどの要因によって強度が異なるためである。しかしできるだけ条件を一定にし, 他の鉱物と重ならないピークでは, その高さから量的な推定をすることが出来ると考える。

この表によると, quartz は s. g. 2.3~2.7 にもっとも多く分布し, 第 2・3 表の浮沈試験結果と合わせて考えると, この浮選尾鉱中の quartz の占める割合は非常に大きいことがわかる。feldspars についてはその判定が不明瞭であったがその中の albite については s. g. 2.6~2.7 に多く分布する calcite および dolomite は各々 s. g. 2.6~2.7, s. g. 2.7~2.95 に強く, 浮沈試験の結果と合わせ量的に多い。clay minerals については上に述べた諸鉱物に比べ不明瞭であったが, その中で kaoline groupe については比較的判定が容易で, その存在が確認された。すなわち s. g. 2.5~2.6 に集まっており, 他の粘土鉱物に比べ量的に多いと思われる。

2.2 北炭夕張鉱の試料について

北炭夕張鉱のブラッドフォードブレーカ廃石, 主選ざりおよび浮選尾鉱について北菱微粉炭と同様の試験と化学分析について実験した。

2.2.1 浮選原炭と浮選尾鉱

北炭夕張鉱浮選原炭の性状は次の表に掲げた通りである。第 2・5 表にふるい分け試験, 第 2・6 表に浮沈試験の結果を示した。

第 2・5 表 浮選原炭の粒度構成

粒度区分	重 量 %	積算重量 %	灰 分 %
+10	—	—	—
10~28	—	—	—
28~48	11.3	11.3	3.2
48~65	8.1	19.4	5.2
65~100	14.3	33.7	9.0
100~150	16.3	50.0	14.4
150~200	9.6	59.6	19.1
200~250	7.6	67.2	33.6
250~325	4.2	71.4	17.9
-325	28.6	100.0	55.4 平均灰分 25.4%

第 2・6 表 浮選原炭の浮沈試験結果

比重区分	重 量 %	積算重量 %	灰 分 %
-1.2	0.3	0.3	2.3
1.2~1.3	52.7	53.0	4.4
1.3~1.4	6.9	59.9	20.7
1.4~1.5	8.4	68.3	27.5
1.5~1.6	4.8	73.1	33.5
1.6~1.7	4.3	77.4	41.4
1.7~1.8	4.1	21.5	64.7 平均灰分 26.1%
+1.8	18.5	100.0	75.9 平均比重 1.4

この原炭について MS 式浮選機で浮選し、尾鉱を回収した。第2・7表に尾鉱のふるい分け試験結果を示した。

第2・7表 浮選尾鉱の粒度構成

粒度区分	重量 %	積算重量 %	灰分 %
+10	—	—	—
10~28	—	—	—
28~48	7.0	7.0	3.1
48~65	5.9	12.9	7.1
65~100	7.4	20.3	19.9
100~150	6.5	26.8	49.7
150~200	6.0	32.8	68.0
200~250	6.8	39.6	68.2
250~325	4.8	44.4	75.4
44~30 μ	22.9	67.3	78.9
30~20	8.0	75.3	82.5
20~15	4.1	79.4	85.1
15~10	4.5	83.9	86.3
10~5	5.7	89.6	85.9
5~2	7.7	97.3	83.6
-2	2.7	100.0	

+325 mesh までの平均灰分 39.4%

325~2 μ までの平均灰分 82.0%

全平均灰分 62.8%

この表によると 44 μ ~30 μ のものが量的に一番多く約23%, 325メッシュ以下は約56%で全体の半分以上で 20 μ 以下では全体の約20%を占めている。また第2・3表も同様であるが、灰分が s. g. 2.6~2.7 から、また粒度 10~5 μ から逆に減少する傾向が見ら

れる。これは後述する粒度別の鉱物組成や、第2・4表などからわかるように石英その他一次鉱物の存在が減少し、dolomite, calcite, clay minerals の占める割合が増加している。それらが熱分解して減量が増加したためと思われる。

2・2・2 X線回折分析

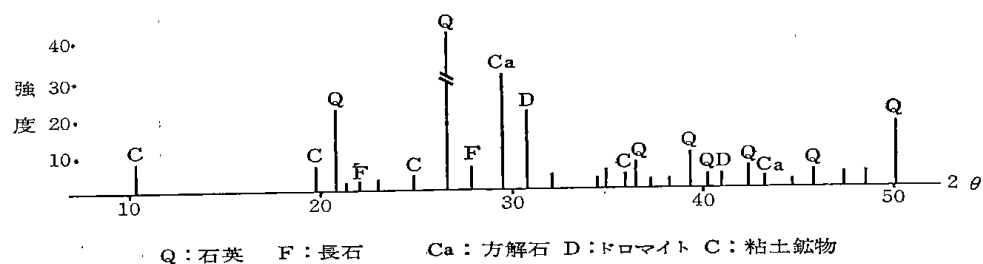
第2・2図に浮選尾鉱についてX線回折試験を行なった結果を示した。鉱物の種類としては北菱鉱の浮選尾鉱と同様で、quartz, feldspars, dolomite, calcite, kaoline, montmorillonite, その他である。量的にもほぼ同程度と思われる。

次にブラッドフォードブレーカおよびバウム主選機から採取した試料についてX線分析を行なった。ここでこの実験を取り上げたのは原炭中に混入する岩石が浮選尾鉱とどんな関係にあるかを見るためである。すなわち、岩石は運搬途中あるいは選別途中において衝撃摩擦によって碎かれ微細化し、親水性鉱物の崩壊などによって、さらに微細泥を生じ、これが浮選尾鉱あるいは廃水中の固形物になるものと考えられる。

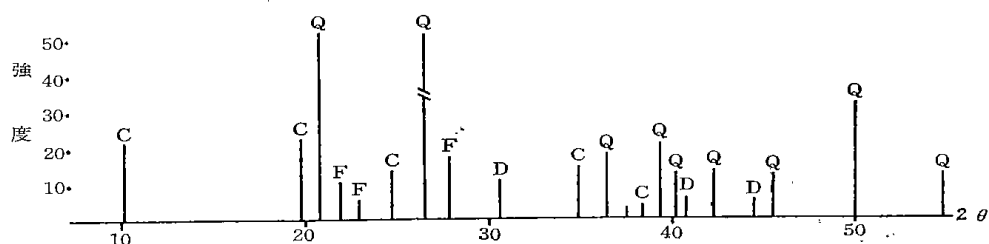
第2・3図に主選ずり、第2・4図にブラッドフォードブレーカ廃石のX線分析結果を示した。

廃石の種類としては shale, liparite, mudstone, coaly-shale であるが、図では coaly-shale は省略した。またそれらの量的には shale の排出がもっとも多く、次いで coaly-shale, mdustone, liparite の順であった。

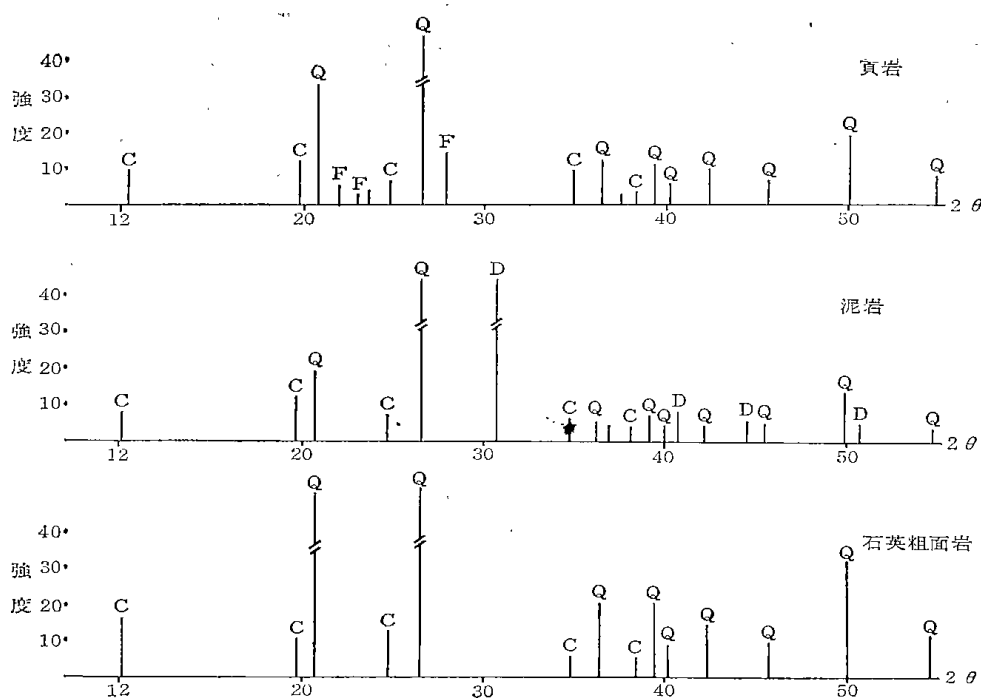
以上X線回折試験結果から、浮選尾鉱中に混入する鉱物の種類はどれも同じであり、このことは当然のことと考えられる。しかし鉱物の含有量から見た場合多



第2・2図 浮選尾鉱のX線分析結果



第2・3図 主選ずりのX線分析結果



第 2・4 図 プラットフォードブレカ廃石の X 線分析結果

少の相異がある。すなわち浮選尾鉱中の calcite, dolomite の量が多いことからして、水洗過程でそれらの鉱物の濃縮がなされたものと考えられ、mudstone の崩壊が注目される。

2・2・3 化学分析と鉱物分析

ついで化学分析と鉱物分析結果から岩石の崩壊を比較検討した。すなわち第 2・8 表にブラッドフォード

ブレカ廃石と北菱鉱 (H) および夕張鉱 (Y) の浮選尾鉱の化学分析結果を示した。表中試料番号 1～7 までは shale, 10～12 は liparite, 13～14 は mudstone である。

岩石として shale が量的に多いので浮選尾鉱中に混入する岩石鉱物も当然 shale が多く、化学分析結果もそれと類似していると思われたが、尾鉱の成分は大きく異なる点が注目される。すなわち SiO_2 , Al_2O_3 は減少し、 MgO , CaO , K_2O は著しく多くなっている。これは選別過程でとくに dolomite, clay らの崩壊が著しいものと思われる。

第 2・8 表 化学分析結果 (%)

試料番号	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
1	71.5	1.7	21.0	0.5	1.1	0.9	0.5
2	66.1	3.0	17.5	0.8	1.9	1.2	0.9
3	70.2	2.2	22.4	0.4	1.9	0.9	1.6
4	62.0	4.4	27.0	0.8	1.8	0.8	1.6
5	68.7	3.1	19.9	0.4	1.3	0.8	1.4
6	61.1	4.4	18.9	0.7	2.2	0.9	1.7
7	64.2	5.8	17.5	0.7	2.6	1.0	2.1
8	65.4	3.0	21.0	0.8	2.2	0.9	2.1
9	65.8	2.5	20.1	0.7	1.8	0.8	2.0
10	81.8	0.7	14.9	0.4	0.7	0.6	0.5
11	80.5	0.8	14.9	0.3	0.5	0.5	0.4
12	80.5	0.7	3.3	0.3	0.2	0.2	0.9
13	52.7	4.4	18.6	12.5	9.6	1.9	3.3
14	51.8	3.0	19.3	8.8	6.3	2.0	4.6
H	54.6	5.7	12.5	14.4	9.5	2.9	3.6
Y	60.3	5.2	12.6	7.7	3.6	1.0	4.0

鉱物分析を行なうため X 線分析による同試料の定量分析を試みた。測定条件は Target : Cu, Filter : Ni, 35 kV～15 mA, chart sp. & scan. sp. : 2°/min, slit: 1°-1°-0.5, full scale 400 c/s, T. C. : 2 sec である。各試料の X 線回折線において、その鉱物のピークが他の鉱物のそれと重ならず、しかも強度の強い回折角を取った。また標準試料として石英砂を使用し、試料は 44 μ 以下にして定量した。定量した各鉱物の回折角は、quartz $2\theta=20.8^\circ$ ($d=4.270 \text{ \AA}$), feldspars (albite) $2\theta=27.9^\circ$ ($d=3.298 \text{ \AA}$), dolomite $2\theta=30.8^\circ$ ($d=2.903 \text{ \AA}$), kaoline (kaolinite) $2\theta=12.3^\circ$ ($d=7.196 \text{ \AA}$) other clays $2\theta=34.9^\circ$ ($d=2.571 \text{ \AA}$) とした。その結果を第 2・9 表に示した。

表は非晶質の鉱物や微量鉱物については求められて

第 2・9 表 X線回折による鉱物分析結果 (%)

試料 番号	quartz	feldspars	dolomite	calcite	others
1	60.9	12.7			26.4
2	61.8	14.7			23.5
3	67.1	14.4			18.5
4	65.8	13.2			21.0
5	57.0	13.7			29.3
6	58.0	12.2			29.8
7	63.8	11.2			25.0
8	63.0	15.1			18.9
9	58.8	17.1			24.1
10	77.5	2.0			20.5
11	76.1	10.3			13.6
12	77.0	5.9			17.1
13	38.6	2.4	27.4		31.6
14	41.6	2.4	25.7		30.3
H	46.4	5.9	13.9	3.3	30.5
Y	65.0	6.8	13.9	3.7	10.6

いないが、化学分析結果とほぼ一致した傾向が得られ、ここにも mudstone の崩壊が注目される。

2・3 まとめ

選炭廃水中に混入している鉱物を知るため、北菱鉱および夕張鉱の浮選尾鉱などについて鉱物組成ならびに化学組成について調べた。また尾鉱中の鉱物が石炭の選別過程で岩石がどのようなになっているかについ

て調べた。この結果、

1) 岩石鉱物は原炭中に混入する堆積岩あるいは一部火成岩が石炭の選別過程で破砕されて微細化するものと考えられる。したがって、ここで試みたブラッドフォードブレイカ磨石、主選ずり、浮選尾鉱はおのおのの鉱物組成の点で、顕著な相違があるとは考えられない。このことは各鉱山によって特徴づけられるものとする。

2) 廃水中の鉱物としては quartz, feldspars, dolomite, kaoline, montmorillonite などが確認された。岩石としては shale がもっとも多く、ついで coaly-shale, mudstone, liparite. などである。calcite についてはX線結果でわかるように、これら岩石から確認されていない。このことは廃水中の dolomite などの濃縮を考えあわせて見て、水中での mudstone の挙動が注目される。このことは顕鏡下、肉眼でも膨潤が認められる。

3) 水洗過程で鉱物的には dolomite, calcite, clay が、化学成分的には MgO, CaO, K₂O らの増加が認められ、それらの濃縮が考えられる。

引用文献

- 1) 山口義明, 関口逸馬; 浮選尾鉱中の鉱物について, 北海道鉱山学会誌第19巻第6号27~32頁(1963年)
- 2) M. Sarkar and B. Chatterjee; Properties of Mixtures of Clay Minerals, Part II, Ternary Mixtures, Jour. Indian Chem. Soc., Vol. 38, No. 12, 1961, 948~954

第3章 岩石の崩壊¹⁾

前章で述べたように廃石と浮選尾鉱では鉱物的に多少の相異が認められた。これは岩石鉱物によって破碎性の難易,あるいは磨耗性の難易,水に対する溶解性の程度などに相違があるからと考えられる。したがって岩石の崩壊のされ安さを調らべる必要があり,さらに積極的に崩壊を防止する考え方も一つには必要と考える。

今,石炭の選別過程に起こる岩石の崩壊は大きく二つに別けられる。その1つは空気中における粉碎され易さであり,2つは水中におけるそれである。後者はまた衝突,磨耗等の機械的な粉碎と,水を媒体とする崩壊に区別される。

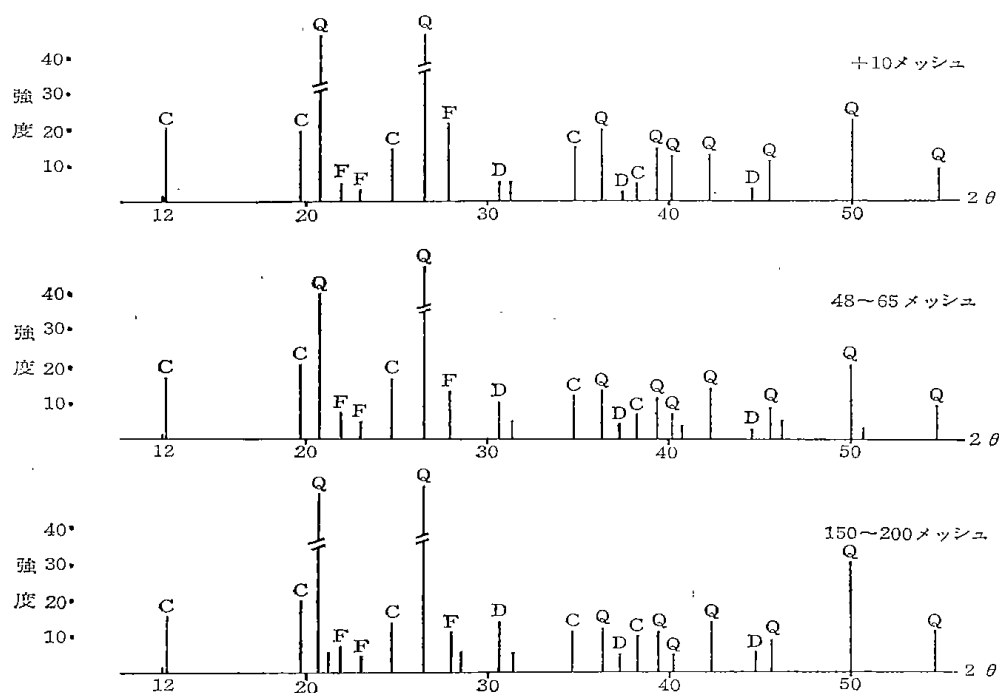
以上の考えにもとずいて岩石の崩壊の一連の実験を行なった。

3.1 空気中の破碎

バウム主選ずりを自然乾燥させた後, jaw crusher, crushing roll で5メッシュ以下に破碎し, 10, 28, 48, 65, 100, 150, 200メッシュの粒度別に乾式でできるだけいねいにふるい分けした。各々のふるい分け産物についてX線分析を行ない, その強度から鉱物の分布を推定した。

その結果, 含有鉱物の相違は顕著な傾向が認められなかったが, わずかに粒度が細くなると quartz が減少し, dolomite が増加する傾向が認められた。

その結果の一例を第3.1図に示した。測定条件は2.1節で述べたと同様である。



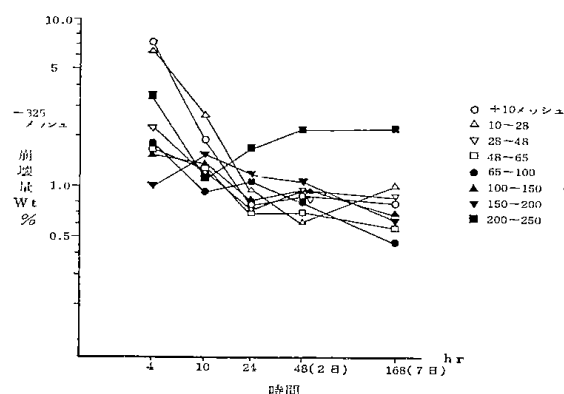
第3.1図 粒度区分別のX線分析結果

3.2 水中崩壊

3.2.1 水中における自然崩壊

種々の岩石を含むブラッドフォードブレカ廃石を機械粉碎し, 乾式でふるい分けを行ない, 5メッシュ以下を試料として蒸留水で自然放置による崩壊の難易を調べた。

試料はあらかじめ湿式で325メッシュ以下の粒度を除去し, そのものについて各粒度別に連続して4, 10, 24, 48(2日), 168(7日)時間放置した。各々の時間で試料を325メッシュでふるい分けをし, 網下産物を崩壊量とした。その結果を第3.2図に示した。

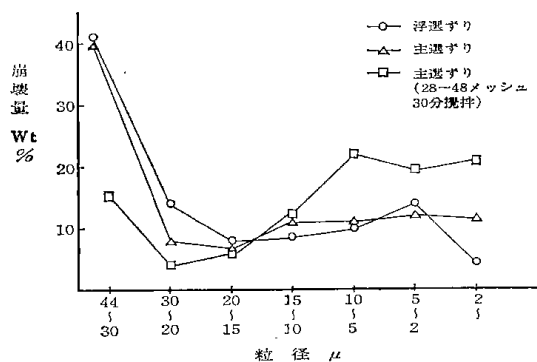


第3.2図 自然崩壊量

図でわかるように粗粒子は時間的に初期ほど崩壊量が多い。このことは試料が機械で粉碎された時、粒子に相当の亀裂が生じたと考えられ、しかも粗い粒子ほど亀裂が多いためと、さらにその割目や表面に微粒子が固着してふり落ちていないもの（乾式ふるい分けのため）を使用したことが原因であろう。一方細粒子は亀裂が少なくなる反面、粘土鉱物などに対する湿潤、膨潤の影響が表われ、時間の経過と共に崩壊量の増加の傾向を示す。それが150~200, 200~250メッシュで表われている。

3・2・2 機械的崩壊による鉱物組成

28~48メッシュのパウム主選すり試料 20 g を 500cc ビーカーにとり、スターラ、400 rpm, 30分間攪拌した後の試料を 325 メッシュでふるい分け、それを崩壊物とした。さらにこのものをピペット法で 44~30, 30~20, 20~15, 15~10, 10~5, 5~2, -2μ の 7 段階に分け、それらを X 線分析して、粒度別による鉱物

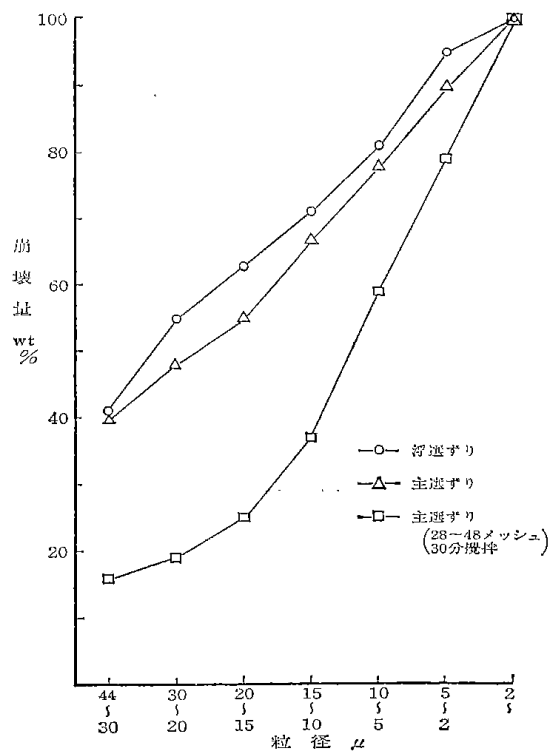


第 3・3 図 崩壊物の粒度分布曲線

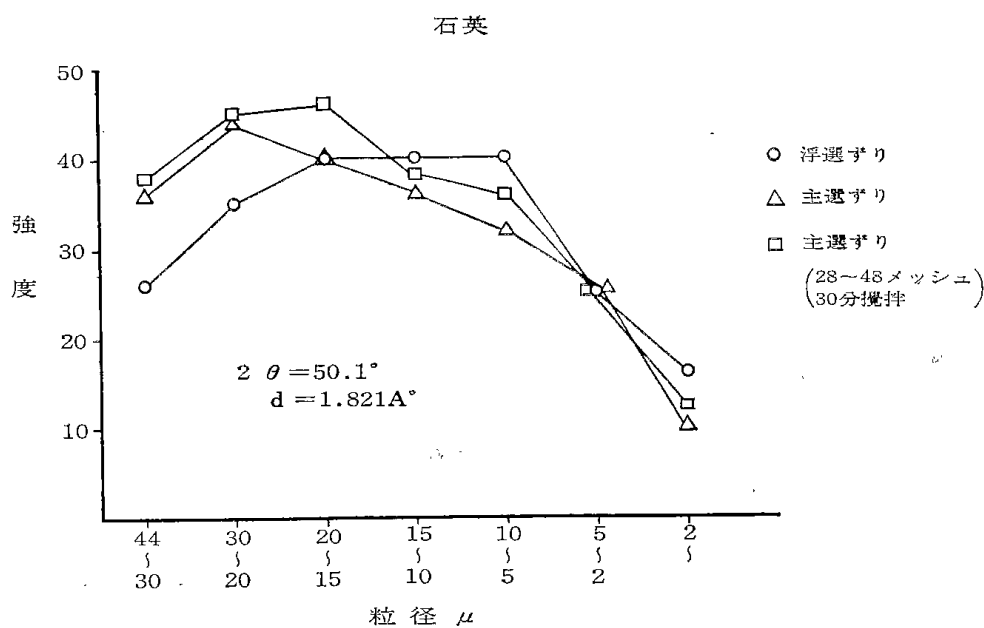
組成を調べた。また比較のため浮選尾鉱と 1 節で述べた主選すりの空気中の破碎産物である 325 メッシュ以下のものについて同様のことを行なった。

第 3・3 図にそれらの粒度分布を、第 3・4 図に積算重量を示した。

図中 28~48 メッシュ主選すりが -15μ で他の試料に比べ増加しているが、これは前に述べたように乾



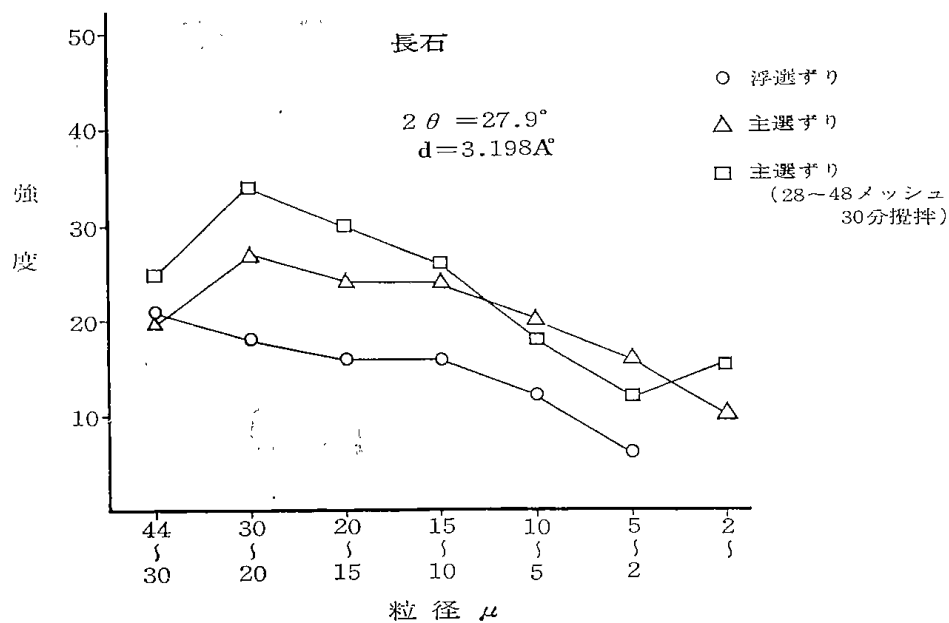
第 3・4 図 崩壊物の粒度別積算重量曲線



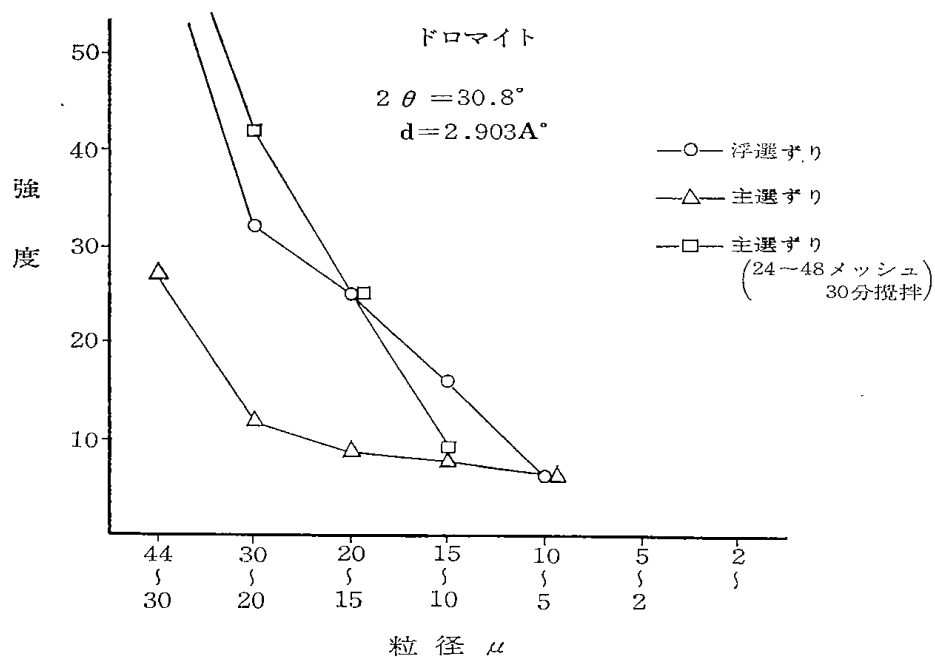
第 3・5 図 崩壊物の X 線試験(1)

式で粉碎し、ふるい分けをしたため多量に微粒子が固着していたためと考える。

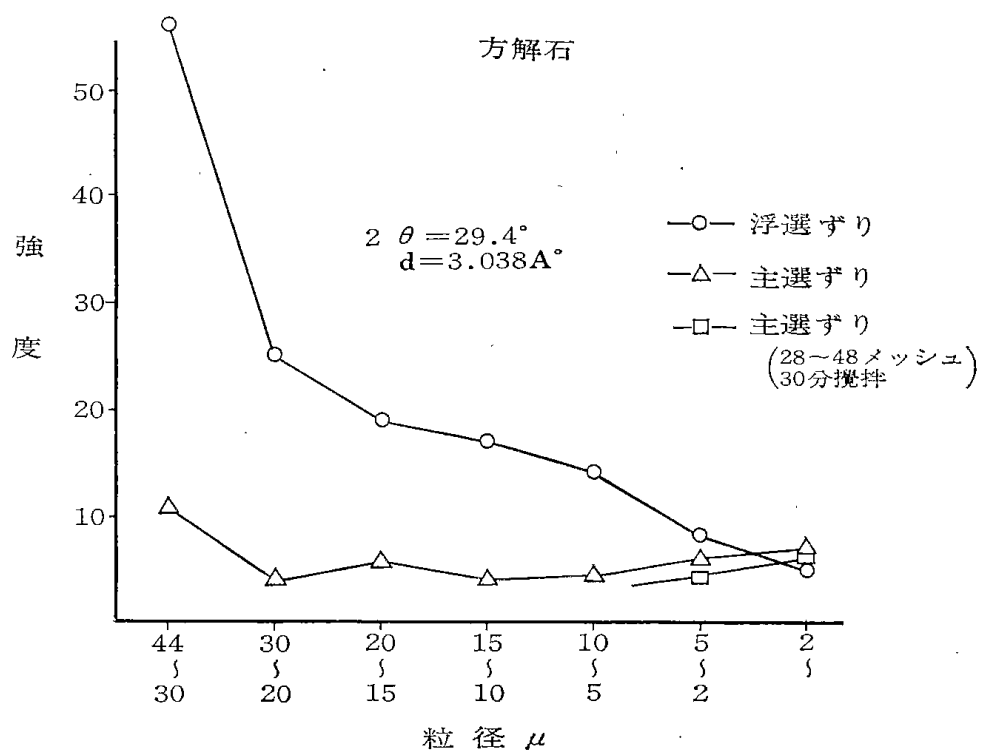
それらのX線分析結果を第3・5図～第3・10図に示し、鉱物別に粒度と強度の関係を示した。



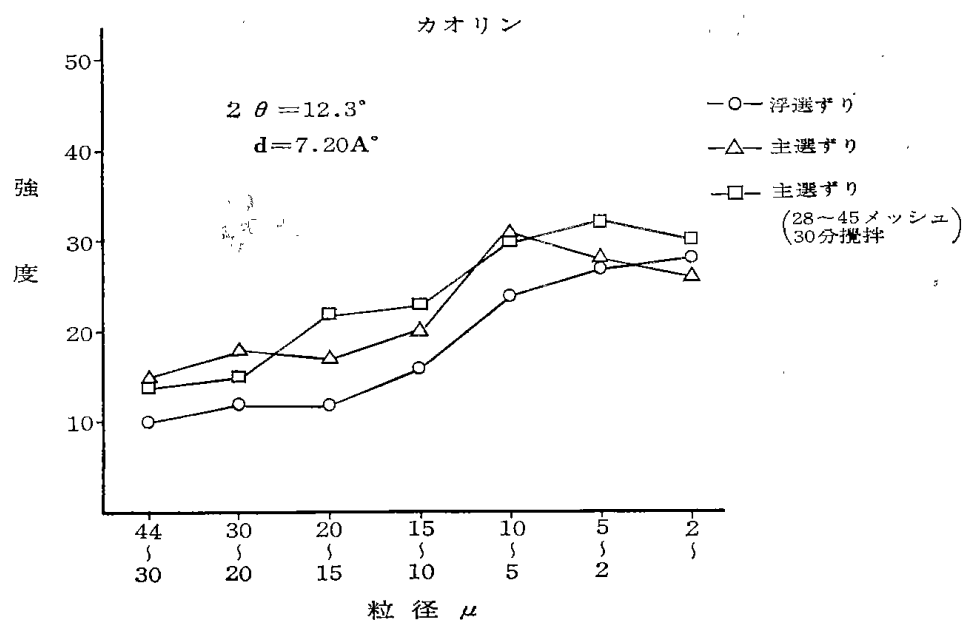
第3・6図 崩壊物のX線試験(2)



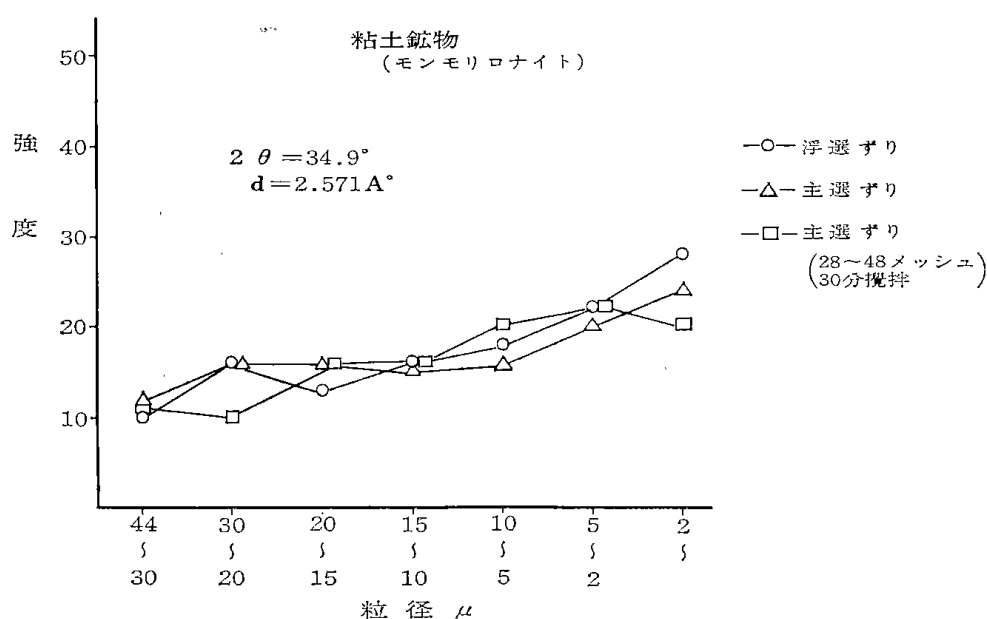
第3・7図 崩壊物のX線試験(3)



第 3・8 図 崩壊物のX線試験(4)



第 3・9 図 崩壊物のX線試験(5)



第 3・10 図 崩壊物のX線試験(6)

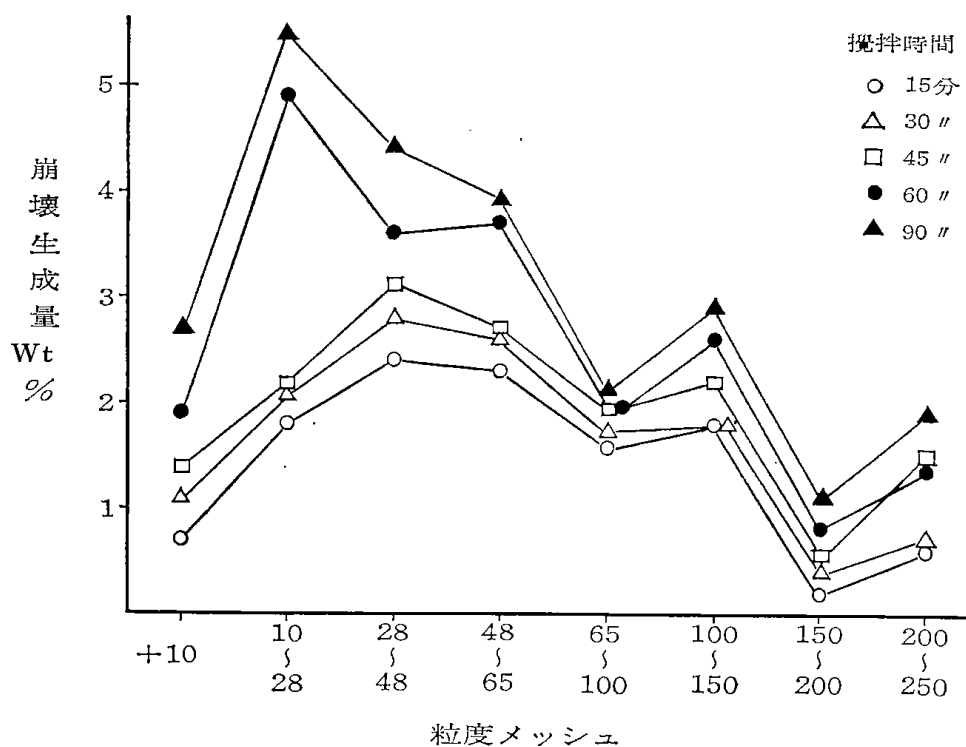
quartz は全般的に見て $30 \sim 15 \mu$ に多く凸形をしており、 15μ 以下で減少する。feldspars もほぼ同様のことが云える。dolomite は $44 \sim 30 \mu$ でもっとも多く、以下粒径が小さくなるにしたがい少なくなる。calcite も同様である。kaoline や montmorillonite らの粘土鉱物については前述と異なり、粒度が小さくなるにつれ増加することがわかる。このことは崩壊に粘土鉱物の挙動が注目されることを示している。

3・2・3 機械的影響による崩壊

岩石の水中における機械的な破碎によって経時的な崩壊量を求め、崩壊の難易について実験した。

【実験 I】

乾式で粉碎した主選すりを粒度別にふるい分け、各粒度の試料 20g を蒸留水 500cc 中に入れ、400rpm で攪拌した。攪拌時間は15, 30, 45, 60そして90分とし、-325メッシュ生成量をその時間における崩壊量

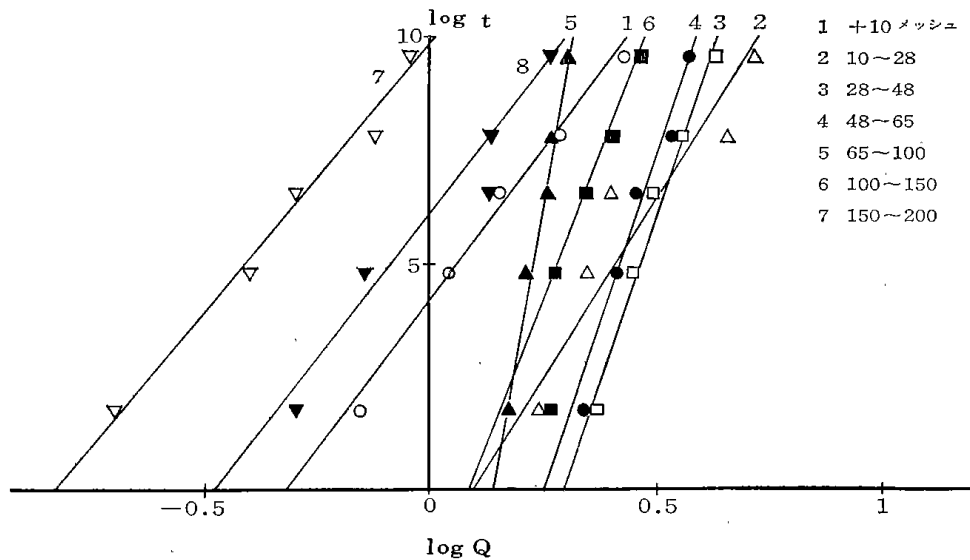


第 3・11 図 粒度別崩壊生成量(1)

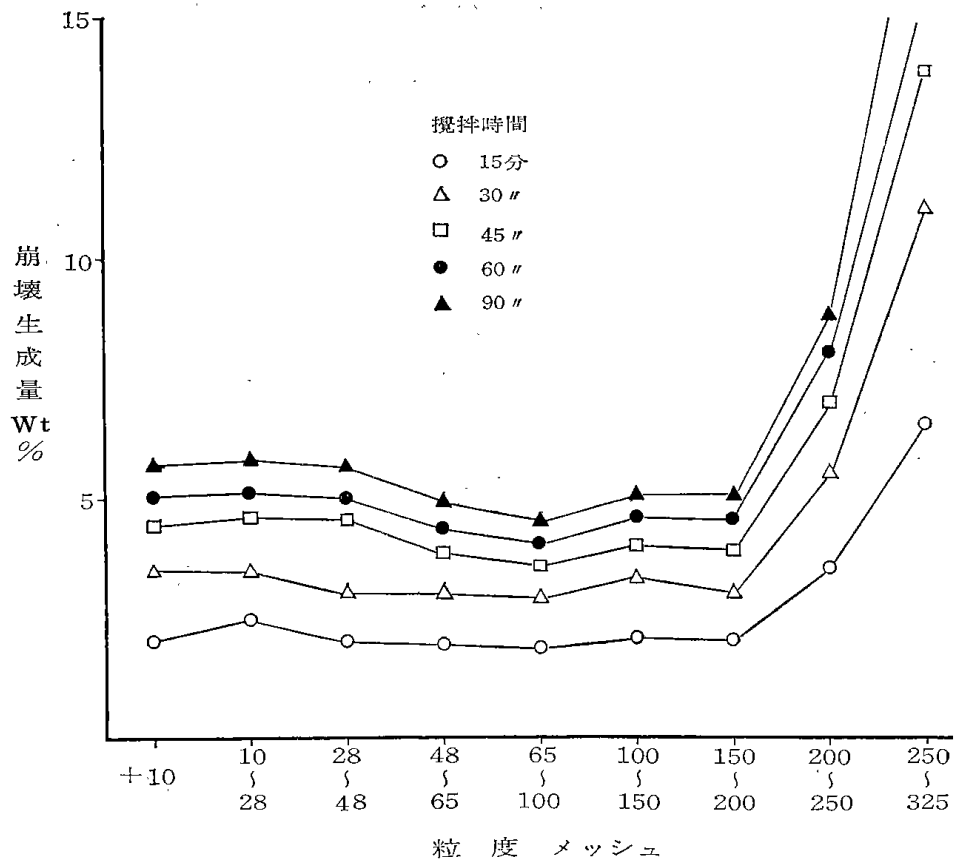
とした。第3・11図にその結果を示した。この場合、試料は乾式処理であるので、あらかじめ各粒度における0分時の-325メッシュ量を求めておき、各時間における崩壊量から差引いた値を生成量とした。

図は一般的傾向として粒度が細くなるにつれ生成量が減少する傾向を示している。

第3・12図は崩壊生成量と時間の対数値を各粒度ごとにプロットした^{2),4)}。縦軸に攪拌時間、横軸に崩壊



第3・12図 粒度別による崩壊量と時間の関係



第3・13図 粒度別崩壊生成量(2)

量のそれぞれの対数をとると、それはほぼ直線に乗ることがわかる。この図から第3・1表に示したような

第3・1表 各粒度における崩壊実験式

$$\log Q = a \log t + \log b$$

$$Q = bt^a \quad \begin{cases} Q: \text{崩壊量} (\%) \\ t: \text{時間} (\text{min}) \\ a, b: \text{定数} \end{cases}$$

+10メッシュ	$Q = 0.6 t^{0.07}$
10~28	$Q = 1.2 t^{0.07}$
28~48	$Q = 1.9 t^{0.04}$
48~65	$Q = 1.9 t^{0.03}$
65~100	$Q = 1.4 t^{0.01}$
100~150	$Q = 1.8 t^{0.03}$
150~200	$Q = 0.2 t^{0.08}$
200~250	$Q = 0.3 t^{0.06}$

崩壊の実験式が得られる。図から定数 a, b が求められ、各粒度における崩壊式が表のように求められた。

+10メッシュから65~100メッシュの粒度までは細くなるにつれて崩壊量は減少し、100メッシュ以下では逆に順次大きくなっている。

【実験 II】

実験の手法をかえ崩壊の後から0分時の-325メッシュ量を差引く(実験I)のではなく、予め各粒度の試料を湿式でふるい分けを行ない、-325メッシュを取除いたものを試料として実験した。実験条件は実験Iと同様である。

第3・13図にその結果を示した。

150~200メッシュまでの崩壊量は同程度であり、それ以下の粒度で増加している。

実験IとIIとは異なった結果を示している。これは実験手順の違いによるものと考えられる。すなわち粗い粒子の表面に固着した微粒子のとり扱い方により異なるからである。

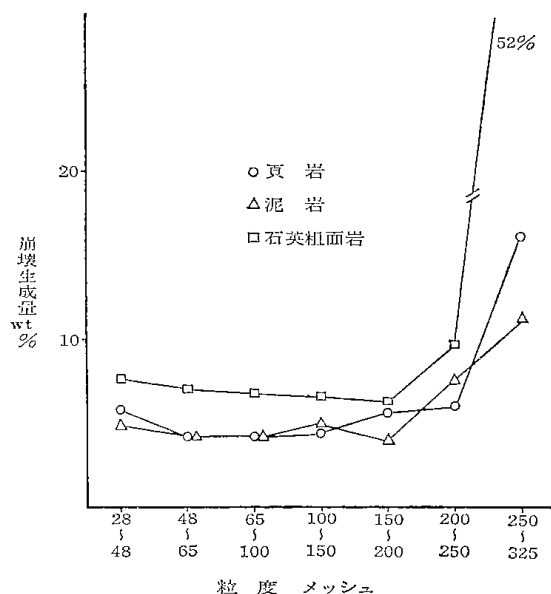
しかしいづれにしても実際に選別過程におこる岩石の崩壊は実験IとIIの両者の崩壊が起こっているものと考えられる。すなわち乾式で採掘された岩石は機械的破碎が行なわれ、続いて水洗過程にきた場合、粗い粒子は実験Iの結果のように多量の微粉を出して崩壊する。さらに細くなった粒子は実験IIで示されたような結果となりいっそう微細化して沈降のしにくい懸濁液を作る^{5)~7)}。このように実験IとIIは一見異なるかに見えるが、互に関連して多量の微粒子を生成している。

【実験 III】

ついで岩石の種類による崩壊の程度を調べた。ブラッドフォードブレイカ廃石中の岩石 shale, mud-

stone, liparite を試料とした。この試料 50g をあらかじめ湿式で-325メッシュを途去し、500ccの蒸溜水中で300rpm 1時間攪拌した後の-325メッシュ生成量を求めた。

第3・14図に粒度別の生成量を示した。



第3・14図 粒度別崩壊生成量(3)

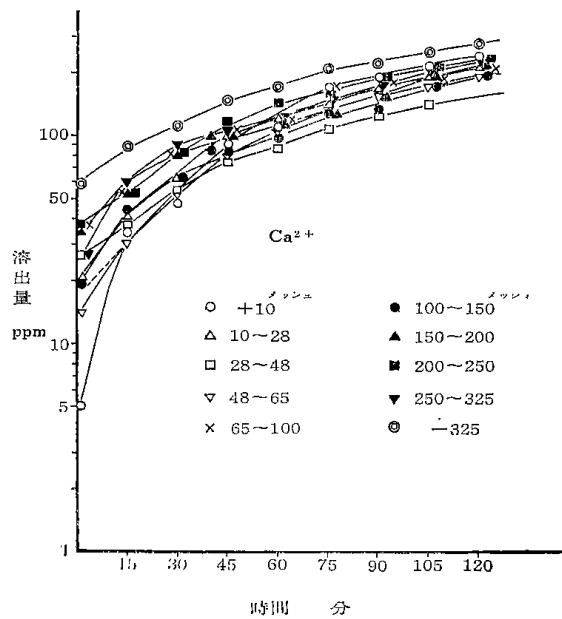
shale と mudstone は似た傾向を示したが、liparite は崩壊され安く、特に細粒でその傾向が大きい。

3.3 崩壊による溶出イオン

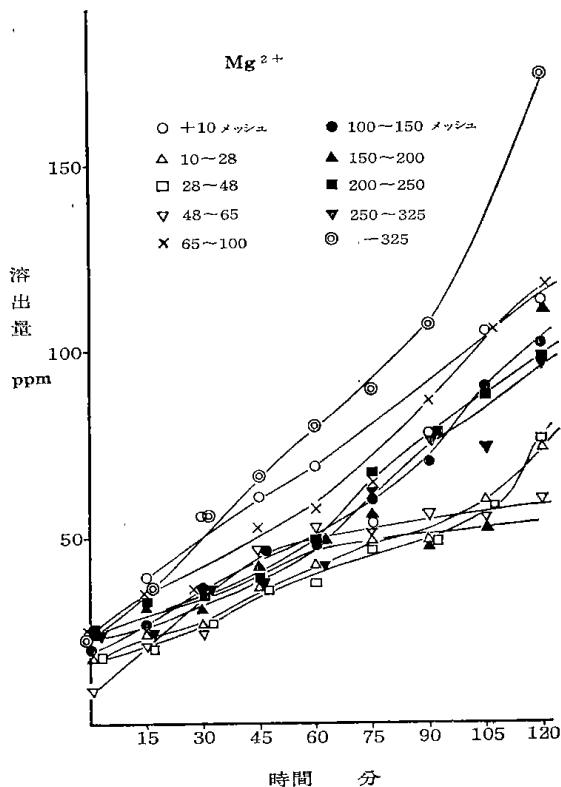
選炭廃水の pH は普通中性から弱アルカリ性を示す。これは溶出するイオンがあるからで、それは鉱物分析や化学分析結果から見て Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ などであろうと推定される³⁾。また前の実験でわかったように浮選尾鉱の dolomite, calcite の挙動、すなわち Ca^{2+} , Mg^{2+} の分析量が水洗廃石に比べて極めて多い。

このようにこれらのイオンは特に注目され、その挙動を知ることにより、凝集剤など試薬に対する影響、粒子の沈降に一つの資料を提供するものと考えられる。実験はブラッドフォードブレイカ廃石を粉碎し、ふるい分けを行ない、各粒度の試料 20g を 500cc の蒸溜水中で 300 rpm の攪拌を行なう。そして15分間隔で、20cc 採取し、溶出した Ca^{2+} , Mg^{2+} を定量した。

定量はキレート抽出法によるもので、 Ca^{2+} と Mg^{2+} の含有量を E・B・T 指示薬で滴定し、一方別にドータイト NN 指示薬で Ca^{2+} を算出し、その差引量を Mg^{2+} 量とした。



第 3・15 図 溶出イオンの経時的変化(1)



第 3・16 図 溶出イオンの経時的変化(2)

第 3・15 図に Ca^{2+} を、第 3・16 図に Mg^{2+} の経時的溶出変化を示した。

図は積算溶出量で表わしたが、両イオンとも時間と共に増加する。 Ca^{2+} は溶出が早く、30分後で約 70 ppm、120分で約 200 ppm である。粒度別による相異はあまりない。また Mg^{2+} は時間と共に増加するが、

Ca^{2+} に比べ粒度によるばらつきが大きく、また溶出量も Ca^{2+} のほぼ半分程度である。

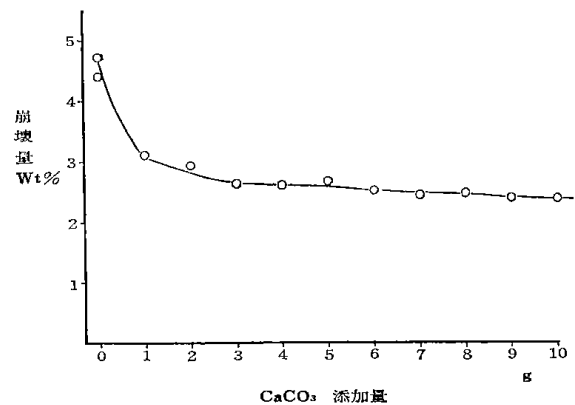
3・4 崩壊防止剤の添加

崩壊の実験から岩石としては mudstone, liparite, また鉱物としては粘土鉱物 dolomite, calcite などが注目すべきものであることがわかった。今これらの岩石鉱物の崩壊を積極的に抑制することができれば、崩壊量の減少を期待することができる。一般的な実例としては油井の搾孔に崩壊性けつ岩の障害を取り除くために inhibited mud が使用されている。これは montmorillonite の膨潤を完全に停止させるか、抑制させる泥水の総称である。この泥水として Ca 系泥水、NaCl 泥水などがあり、 Ca^{2+} や Na^{+} などがアルミナ珪酸塩の間に導入され、中和されるものと云われている。

実験は CaCO_3 を使って崩壊防止の効果を調べた。

主選すり (28~48メッシュ) について 50 g を 500 cc の水中で 350 rpm 1 時間攪拌し、 CaCO_3 の添加量を 1 g づつ増加し崩壊させた場合の -325メッシュ産物量を測定した。

第 3・17 図にその結果を示す。



第 3・17 図炭酸カルシウムの添加による崩壊防止効果

CaCO_3 添加量 0 のときは約 5% の崩壊量であったが、1 g の添加量で約 3% に減少し、さらに増すとおよそ半分になる。

この他、ピリジン、ジメチルエチルケトンを使用した防止効果を調べたが、とくに注目すべき効果はみられなかった。今後さらに検討を要する。

3・5 まとめ

採掘された岩石は選別過程を経て廃水に至るまでの間に種々の作用によって破碎し、微細化される。しかし、この岩石もその種類と条件、環境によってその程度は異なる。このようなことがわかれば、廃水処理の負担の軽減を計ることは不可能でない。

こういった観点から廃水中に混入する岩石鉱物について、空気中あるいは水中での崩壊を主として物理的な面から検討した。しかし実験は適当な試料を得ることがむずかしく、実験の再現性に問題があった。

1. 乾式粉碎による鉱物学的な相違は顕著でないが、粗い粒子表面にはかなりの微粉が固着しており、量的に無視できない。水中における崩壊は粒子の物理的性状によって異なり、とくに亀裂の程度に問題となる。そして粒子が微細になると水の鉱物に対する湿潤、親和性などによって、崩壊が大きくなる。また岩石の種類によっても崩壊の難易が認められた。これは粒子と粒子の結合の状態に左右される。例えば実験では *liparite* が他の岩石に比べ崩壊され安いが、これは石英粒子間の結合状態がもろく、水に対して崩壊され安いい状態にあるからであろう。

2. 岩石中の鉱物自体にも微細化に差が認められた。実験では問題となる 44μ 以下の粒子について検討した。それは石英、長石類、ドロマイトなどは比較的粗い方に分布し、粘土鉱物は微細な方 (10μ 以下) に多く分布する。沈降の遅い微粒子中の粘土鉱物の占める割合が大きいことがわかる。

3. 崩壊にともなって水中に溶出するイオンについて調べた。それは Ca^{2+} と Mg^{2+} であるが、 Ca^{2+} の溶出は多量で、 Mg^{2+} についても多い。化学分析や鉱物分析の結果から見ても他の岩石に比べ、浮選尾

鉱は Ca^{2+} 、 Mg^{2+} が多く、また *Calcite*、*Magnesite* (X線分析では明確でないが) *dolomite* が多いことがわかる。

4. 積極的に岩石の崩壊を化学的に防止する方法について二・三の実験を行なったが、顕著な結果は得られなかった。このことは物理的・機械的な作用による崩壊が化学的なそれに比べ、比較にならぬほど大きいこと、崩壊され安いい鉱物は粘土鉱物ばかりでなく粘土鉱物の崩壊だけを抑制しても全体的に効果が表われないなどによるものと考ええる。

引用文献

- 1) 山口義明・関口逸馬; 浮選尾鉱中の鉱物について, 北海道鉱山学会誌第19巻第6号27~32頁(1963年)
- 2) 有川幸久; 硬の水中における崩壊速度, 選炭第17巻第88号 昭和42年第2号
- 3) T. G. LOVERING and L. E. PATTEN; The effect of CO_2 at low temperature and pressure on solutions supersaturated with silica in the presence of limestone and dolomite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1962, Vol. 26, 787~796
- 4) 有川幸久; 岩石の組成より見た崩壊性と懸濁液比粘度に関する考察について, 選炭第12巻第60号1962 249~258
- 5) C. W. BADGER, A. D. CUMMINGS, R. L. WHITMORE; The Disintegration of Shale in Water. *Journal of the institute of fuel*, Oct. 1956, 417~423
- 6) R. L. WHITMORE; The Breakdown of Shale in Jig Washers. *Journal of the institute of fuel*, Apr. 1956, 176~183
- 7) I. BERKOVITCH, M. MANACKERMAN, N. M. POTTER; The Shale Breakdown Problem in Coal Washing: Part I—Assessing the Breakdown of Shales in Water. *Journal of the institute of fuel*, Dec. 1959, 579~589

第4章 岩石鉱物のゼータ電位¹⁾

鉱物粒子の沈降が遅いということの中には、比重、粒度構成など物理的な問題の他に、粒子間の物理化学的な作用も考えられる。また、水処理や鉱山廃水処理に関して、その凝集機構をゼータ電位によって理論的に展開し、説明している。このように懸濁粒子の沈降と凝集について考える場合に、一つの重要なきめてとなるのがゼータ電位である^{7),8)}と考える。

ゼータ電位は懸濁液中に存在するコロイド粒子の表面が界面動電現象によって帯電し、存在している。このことにより粒子相互の作用で、フロックを形成するのを防げており、粒子の沈降を遅くしている。コロイド粒子の沈降にとって粒子の表面電荷、すなわちゼータ電位の低下が重要で、これが共なわない限りたとえ高分子凝集剤の分子量を増しても困難である⁸⁾とさえいわれている。

一方選炭廃水の沈降に関してゼータ電位の観点から考察した事例も少なく、また含有鉱物についての実測値も少ない。これは多成分で物理化学的に複雑な岩石鉱物を含む懸濁液であるからであり、また実験そのものが労力を用するためであろう。

実験はゼータ電位を顕微鏡電気泳動法によって測定し、選炭廃水中に混入する岩石鉱物について pH を変えた場合、凝集剤を添加した場合の凝集沈降機構を検討した。

4.1 試料について

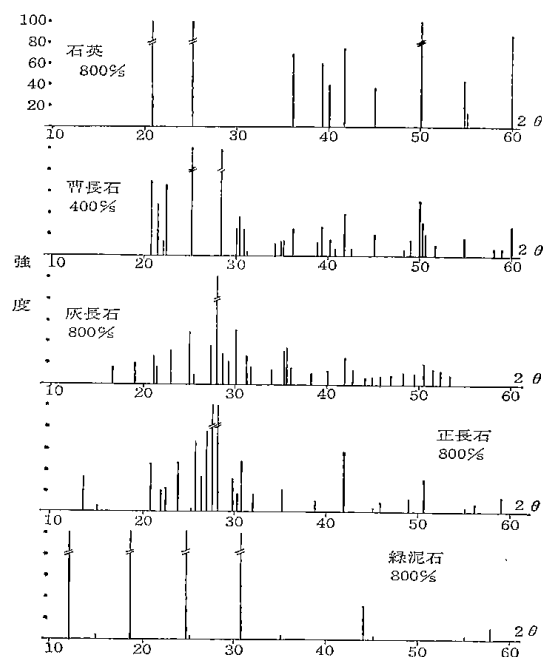
実験に供した鉱物は石英（福島県石川郡石川町産）、曹長石（新潟県糸魚川市小滝産）、灰長石（東京都三宅島産）、正長石（石川郡石川町産）、緑泥石（高知県長岡郡本山町吉野産）、白雲母（石川郡石川町産）、勢多カオリン（北海道十勝郡上士幌産）、方解石（岐阜県不破郡赤坂町産）、ドロマイト（栃木県安蘇郡葛生町産）、ベントナイトと白陶土（市販試薬）の11種と前述の北炭夕張鉱から採取した石英粗面岩、泥岩、バウム主選ずり、ブラッドフォードプレーカ廃石、チップラーずり（けつ岩）の5種である。

ドロマイトは多量の方解石を含んでいるので、これを除去するため四塩化炭素とテトラブromエタンで調整した比重液 2.7 で分離した。

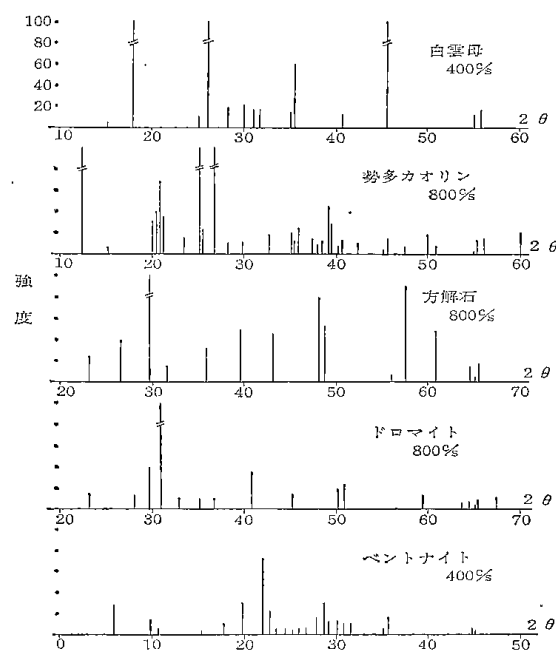
これらの試料を -325 メッシュ 100% に微粉碎し、供試料とした。

供試料の X 線回折分析結果を第 4.1 図～第 4.2 図

に示した。測定条件は Target : Cu, Filter : Ni, 出力 35 kV-15 mA, T. C. 2 sec, slit 1°-1°-0.2 mm, scan. sp. & chart sp. 1°/min である。



第 4.1 図 供試料の X 線分析結果(1)



第 4.2 図 供試料の X 線分析結果(2)

なお、岩石類の X 線回折図は第 2.2 図～第 2.4 図と同様である。

4.2 顕微鏡電気泳動法^{3),4)}

表面に荷電している粒子からなる懸濁液に、ある一定の直流電場をかけると、その粒子は反対符号の電極

方向へと泳動する。この時の泳動速度、電場の強さとしてゼータ電位との間には Helmholtz の式が成立する。

$$\delta = \frac{4\pi\mu v}{DH}$$

(δ : 懸濁粒子のゼータ電位, π : 円周率, μ : 溶媒の粘性係数(ポイズ) v : 粒子の泳動速度 (cm/sec),
D: 溶媒の誘電率, H: 電場の強さ (esu)

粒子径が極めて小さい場合には、これに対する補正項を必要とするが、実験で測定した粒子径は 1~2 μ である。また、粒子表面の電気伝導度は溶媒のそれに比べ、無視できるほど小さいものとした。

上の式はさらに実用単位に書き換えると、

$$\delta = \frac{4\pi\mu}{D} \cdot \frac{\ell}{t} \cdot \frac{A}{i} \cdot \frac{1}{R_s} \times 9 \times 10^{10} \text{ mV}$$

ℓ : 粒子の泳動距離 (cm), t : ℓ を泳動するのに要する時間 (sec), A : 電位勾配に直角方向のセル断面積 (cm^2), i : セルを流れる直流電流 (mA), R_s : 測定懸濁液の比抵抗 (ohm-cm)

となり、これよりゼータ電位を求めた。

顕微鏡電気泳動装置の略図を第 4・3 図に示した。

泳動セルは三田村製のブリッグスセルを使用した。電極部は白金電極がかくれるほどに水銀を入れ、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 150 g/ ℓ 濃度のものを下部球まで注入し、さらに KNO_3 170 g/ ℓ 濃度の溶液を上部まで満してある。

4・3 pH による岩石鉱物のゼータ電位²⁾

溶媒の水素イオン濃度を変化するとき、鉱物のゼータ電位も変わる。そして粒子の沈降を速めようとする場合、その粒子のゼータ電位を低くめるように溶媒の pH を調整すればよい。この考えから鉱物の pH の影

響について調べた。

pH 緩衝液は 3~9 までは 0.1 M クエン酸と 0.1 M リン酸二ナトリウムで、10~11 は 0.1 M 炭酸ナトリウムと 0.1 M ホウ酸ナトリウムで作った。

蒸留水の誘電率はヤマト科学製誘電率測定装置 FAM-3 型を使用した。pH 緩衝液の粘度はウッペロー粘度計で測定した。その結果を第 4・1 表に示した。

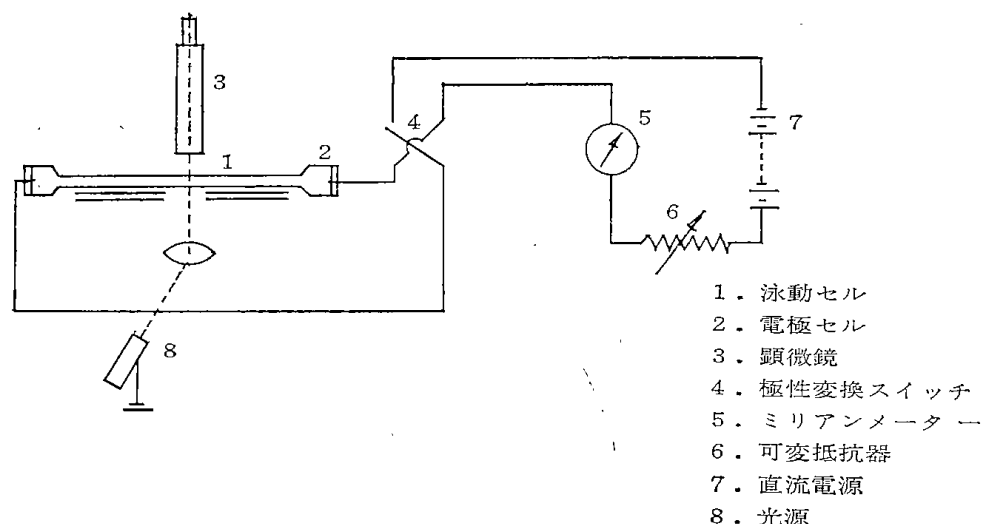
第 4・1 表 pH 緩衝液の粘度

pH	粘度 (CP)	備 考
3.0	0.856	0.1 M クエン酸 0.1 M リン酸二ナトリウム } で作る
4.0	0.857	
5.0	0.858	
6.0	0.858	
7.0	0.859	
8.0	0.860	0.1 M ホウ酸ナトリウム } で 0.1 M 炭酸ナトリウム } 作る
9.0	0.860	
10.0	0.858	
11.0	0.854	

また、比抵抗は東亜電波製 CM-IDB 型電導度計によって測定のとど求めた。

pH 緩衝液 200 cc をビーカーにとり、試料 10 mg を加え、これをスターラ (500 rpm) で 5 分間攪拌した後、pH、液温および比抵抗を測定し、ゼータ電位測定用の試料をした。

測定する粒子の数はまず 20 個で、さらに極性を変えて再び 20 個測定し、これらの平均値を測定値とした。なお、測定中は光源などによる温度変化に留意して、2~3 個の粒子を測定ごとに、セル内に新しい試料を送り込むようにした。



第 4・3 図 顕微鏡電気泳動装置構成図

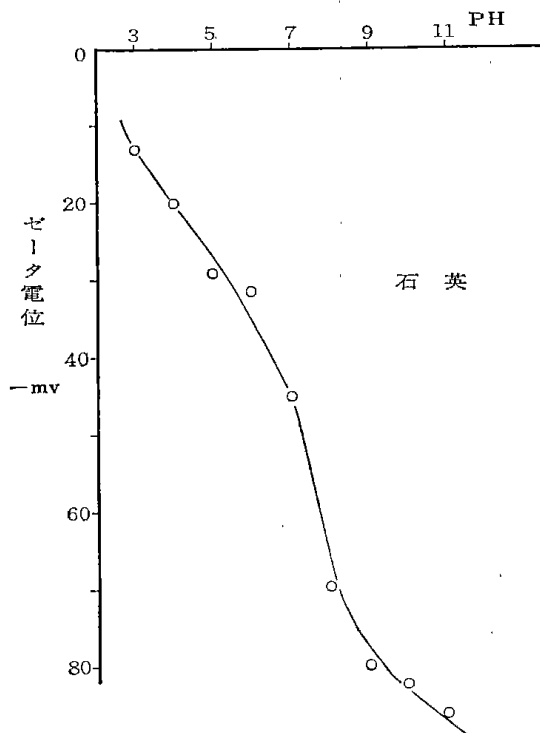
本実験の定数は $D=79.37$, $A=3.59 \times 10^{-1} \text{ cm}^2$, $\ell=5 \times 10^{-3} \text{ cm}$ であった。

以上の方法によって得られた結果を岩石鉱物別に第4・4図～第4・8図に示した。

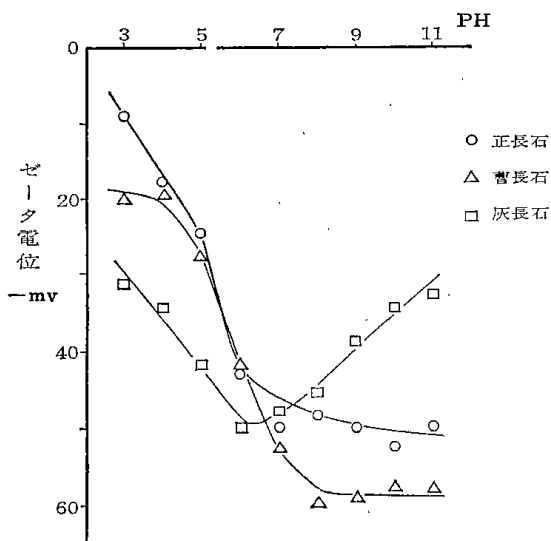
緩衝液中に供試料の帯電はすべて負であった。

石英のゼータ電位は酸性域で低く、中性、アルカリ域になるにつれ電位は増加する。正長石は石英とほぼ同様の傾向を示すが、アルカリ域で石英ほど増加していない。

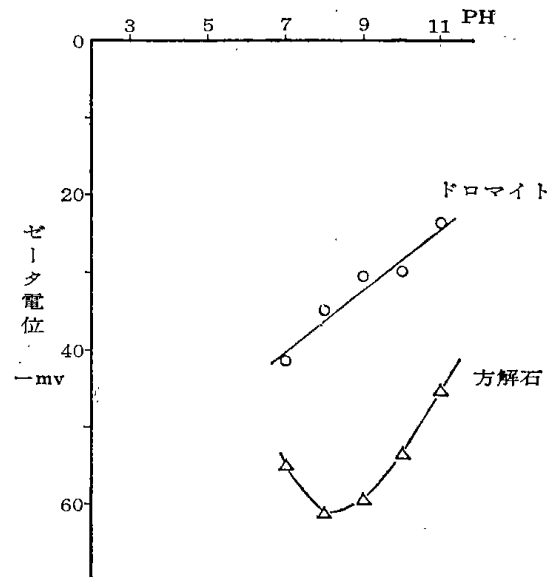
曹長石と灰長石は正長石と異なり、pH 7 近くで最



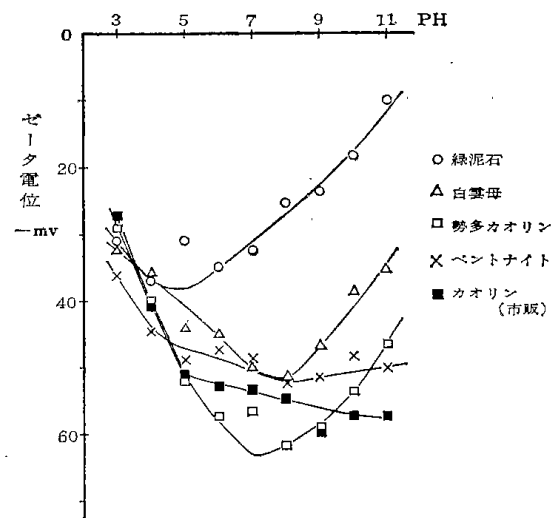
第4・4図 pH によるゼータ電位の変化(1)



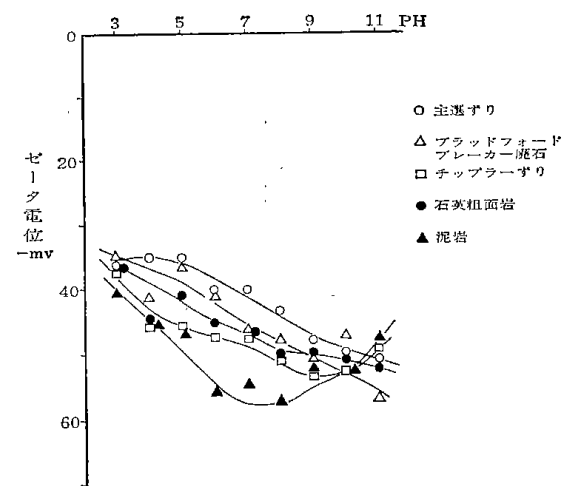
第4・5図 pH によるゼータ電位の変化(2)



第4・6図 pH によるゼータ電位の変化(3)



第4・7図 pH によるゼータ電位の変化(4)



第4・8図 pH によるゼータ電位の変化(5)

小となる。しかし、いずれにしても第4・1図で明らかのように石英がいく分含まれていることに注意しなければならない。方解石とドロマイトは酸性域で溶媒に対する溶解度が大きく、測定不可能であった。しかし、アルカリ域では電位が低下する。粘土鉱物は緑泥石を除いて、pH 7~9 の弱アルカリ域で最大となる。その値は -50~60 mV であった。そして酸、アルカリが強くなるにつれて電位が低下する。緑泥石は pH 5 近くで最大となる。しかし、その傾向は他の粘土鉱物と同様であった。

岩石については測定値がばらついているが、これは含有鉱物が多種のためである。石英粗面岩、主選ずり、ブラッドフォードブレカ磨石は一般にアルカリ性になるにつれ電荷が増し、泥岩とチップラズリは中性~弱アルカリ性で最大値を示した。これは粘土鉱物、ドロマイト、方解石の含有量の多少によって影響されているものと考えられる。

4・4 凝集剤による岩石鉱物のゼータ電位^{5),6)}

沈降を促進させるため凝集剤を添加するが、これは一つに粒子表面の電荷を低下させ、粒子相互間の干渉を軽減させる目的を持っている。

凝集剤による凝集機構をゼータ電位の観点から粒子の沈降性を調べた。

実験に供した試料は4・1で述べた岩石鉱物の内、石英、曹長石、白陶土、ベントナイト、ドロマイト、泥岩、ブラッドフォードブレカ磨石そして浮選尾鉱の8種である。また、凝集試薬は市販の無機有機凝集剤で、陽イオン性凝集剤として硫酸ばん土 (JIS K 1423-1 号 Al_2O_3 : 14.5%), プリマフロック C-7, 非イオン性凝集剤としてサンフロック 104, セパラン NP 20, 陰イオン性凝集剤としてセパラン AP 30 の5種である。硫酸ばん土以外は高分子凝集剤である。

測定方法は前節と同様であるが、1,000 ppm の懸濁液を得るように蒸溜水 200 cc をビーカーにとり、試料 0.2 g を加えて作る。これを 500 rpm 5 分間攪拌し、所定量の凝集剤を添加して再び緩速に 5 分間攪拌し、pH と流温を計った。それは液温が 20~25°C であり、pH は液酸ばん土が 5 付近、他の凝集剤は使用した場合で 7~8 であった。

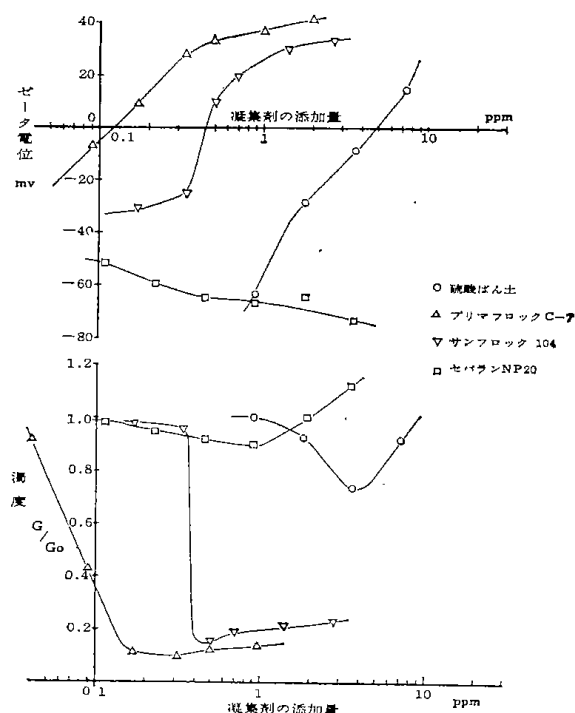
ゼータ電位の測定後ビーカー内に沈殿したフロックを採取し、顕微鏡で形状を観察し、参考資料とした。

濁度試験で行なわれた試験方法はゼータ電位測定と同じである。濁度は懸濁液 30 cc を比色管に採取し、沈降開始後30分経過して後、管の液面から 10 cc の所

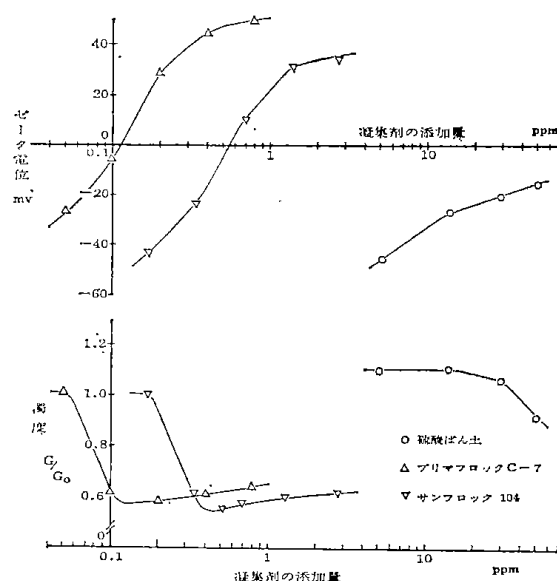
(高さにして約 7 cm) をピペットで 5 cc 採取し濁度測定用の試料とした。濁度測定は日立光電光度計 FPW-4 型を使用した。測定条件は光の波長 420 μ , 吸収セル厚 10 mm, 白陶土で検量線を求め、定量した。

それらの結果を第4・9図~第4・16図に示した。

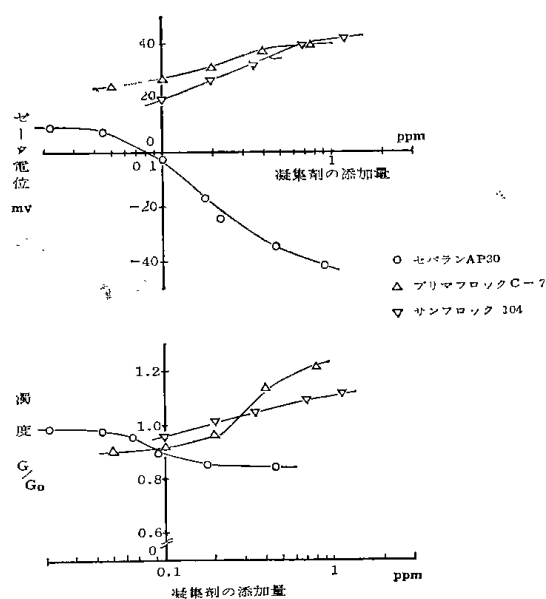
図で濁度標示に G/G_0 と表わしたが、この場合の G_0 は凝集剤を添加しない場合の沈降30分後の濃度であり、 G は添加した場合の濃度で、それらの比で清澄



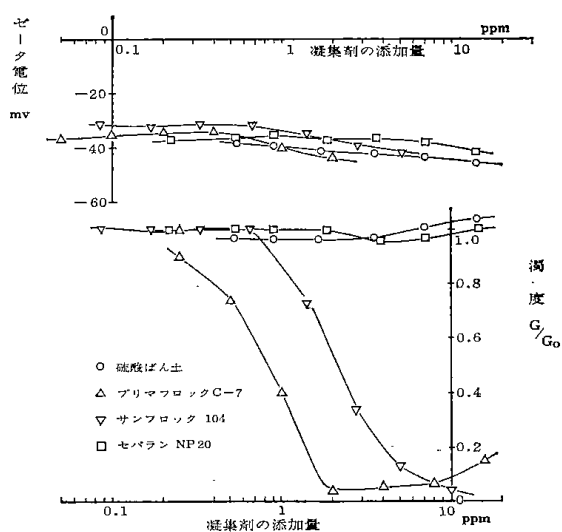
第4・9図 凝集剤添加によるゼータ電位と濁度 (石英)



第4・10図 凝集剤添加によるゼータ電位と濁度 (曹長石)



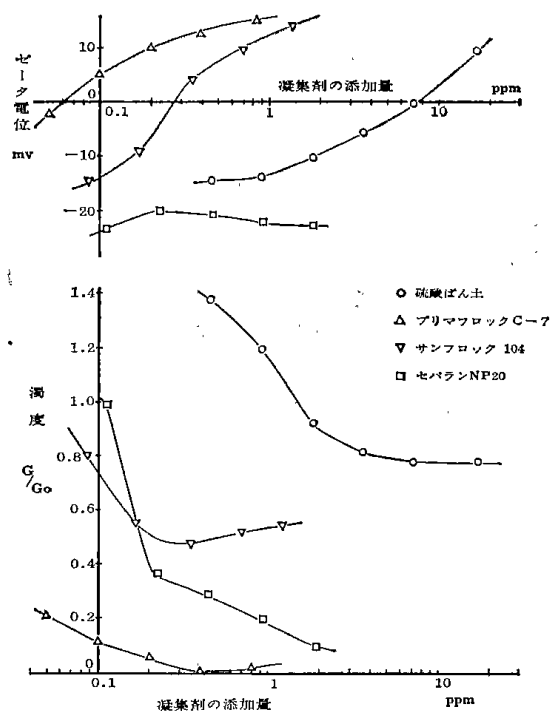
第 4・11図 凝集剤添加によるゼータ電位と濁度 (ドロマイト)



第 4・12図 凝集剤添加によるゼータ電位と濁度 (ベントナイト)

度を表わした。

凝集剤ではセパラン NP 20、鉱物ではベントナイトを除いてはゼータ電位と濁度との相関関係が認められる。セパラン NP 20 の例から、高分子凝集剤の場合は必ずしもゼータ電位の低下がなくとも凝集することがわかった。ドロマイトは他の鉱物と異なり正電位に帯電しており、前節の pH によるゼータ電位との相異から注目される。そしてこの場合の効果は陰イオン性であるセパラン AP 30 で電位の低下と凝集効果を見ることができた。なお、他の岩石鉱物に対してはセパラン AP 30 の凝集効果が見られないので省略した。



第 4・13図 凝集剤添加による電位と濁度 (白陶土)

岩石および浮選尾鉱については傾向としてベントナイトを除いた鉱物の場合と同じであるが、0 mV に要する試薬量が鉱物のそれに比べ約10倍を要した。

これらの図の結果をまとめると第 4・2 表に示したようになる。

表で濁度 $G/G_0=0.9$ の値を示したが、これは測定誤差などを加味したもので、凝集効果の一応の目安とした。

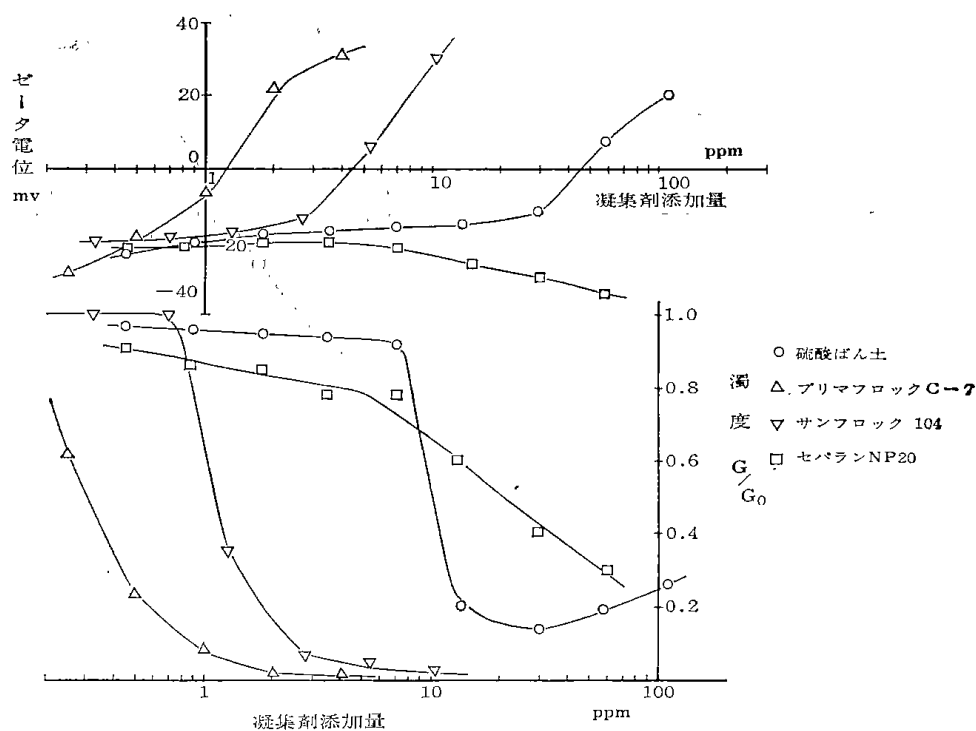
硫酸ばん土の場合、凝集はじめるに要する電位値はほぼ -20 mV 前後と思われる。また、他の高分子剤であれば、さらに高い電位でも凝集することがわかる。

4.5 ま と め

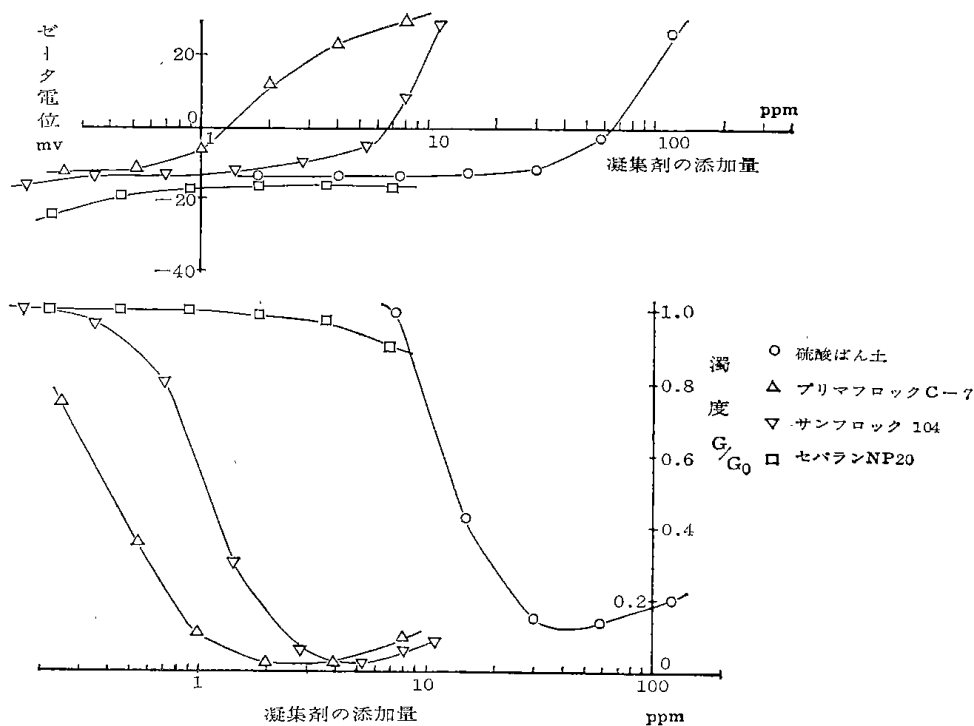
一般に沈降の遅い懸濁液に対して凝集剤の使用が行なわれている。その場合に凝集機構を知ることにより、凝集剤の選択や使用量などに基礎的な資料が得られる。そして凝集機構は粒子相互間の界面動電的な考察から導かれる。

この考えから選炭廃水中に混入している岩石鉱物について、pH と凝集剤のゼータ電位におよぼす影響について顕微鏡電気泳動法から求めた。

1. pH によるゼータ電位の変化は次のごとくであった。すべての岩石鉱物は緩衝液中、負に帯電していた。まず石英は酸性域で電位が低くなり、アルカリ性になるにつれて増加する。したがって凝集効果は酸性



第 4・14図 凝集剤添加によるゼータ電位と濁度 (泥岩)

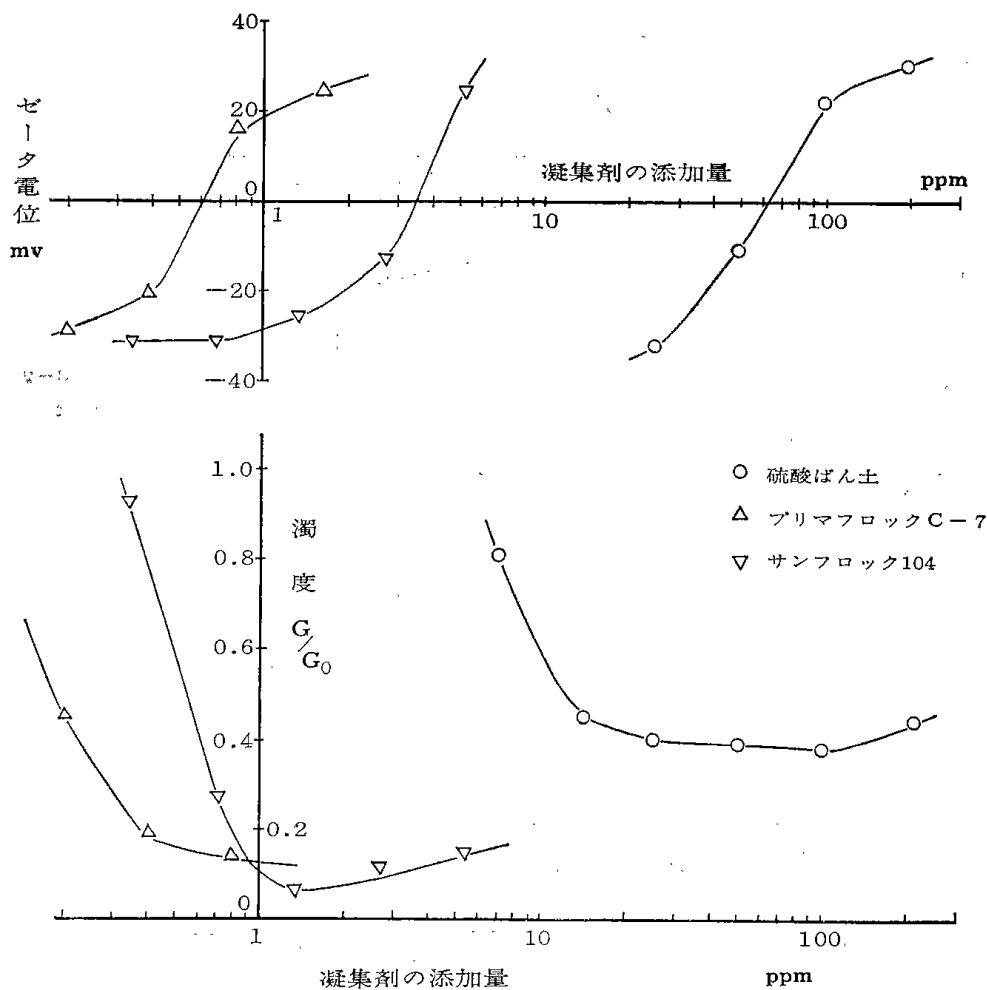


第 4・15図 凝集剤添加によるゼータ電位と濁度 (ブラッドフォードブーカ廃石)

になると強く表われることがわかる。このことは懸濁液中に HCl や H_2SO_4 水溶液を入れることにより、フロックが生成し、清澄度が良くなることから知られる。曹長石は石英と同様であった。ドロマイトと方解石は酸性域で溶解するため測定できないが、アルカ

リ性で電位が低下した。粘土鉱物は中性～弱アルカリ性で最大となり、酸・アルカリ域で低下する。このことから廃水中の粘土鉱物が沈降を困難にしていることがわかる。

岩石類については50%以上が石英で占められている



第 4・16図 凝集剤添加によるゼータ電位と濁度 (浮選尾鉱)

ため曲線もそれに似る。しかし、アルカリ域での電位の値から見てわかるように、粘土鉱物やドロマイト、方解石の影響を受けている。その傾向の明確なのが泥岩で、これは分析結果からもわかるように石英含有量は他の岩石に比べ、もっとも少なく、かつドロマイトが多い。したがって泥岩のアルカリ域の低下はドロマイトなどの影響と考えられる。

しかし、以上の結果は pH 緩衝液内での挙動であり、いくつかのイオンの影響が当然考えられる。このことについてはさらに検討する必要がある。

2. 凝集剤の添加によるゼータ電位の変化を濁度との関係から求めた。その結果、石英、曹長石、白陶土、ドロマイトについては凝集効果がゼータ電位と相関することが認められた。しかし、セパラン NP 20 については相関性が認められず、この場合の凝集は高分子による凝集と考えられる。

また、ベントナイトの凝集についてもゼータ電位との相関が認められなかった。この理由は明確でない

が、ベントナイトを構成するモンモリロナイトは懸濁液中で特有の挙動を示すためであろう。なお検討する必要がある。

ドロマイトは他の鉱物と異なり、懸濁液中で正電荷を帯び、このため陰イオン性であるセパラン AP 30 で電位を低下した。

岩石および浮選尾鉱はほぼ石英、曹長石、白陶土などの鉱物と傾向を同じにするが、一般に試薬の添加量に対する電位勾配はゆるやかで、かつ 0 mV に要する試薬添加量はほぼ 10 倍である。これは粘土鉱物、溶出イオン、pH などが考えられる。

凝集効果をゼータ電位の観点からすると、低分子無機凝集剤である硫酸ばん土(調整剤とも考えられるが)の場合、凝集に対しゼータ電位の低下が直接的に関係しており、実験ではほぼ 20 mV 程度以下に低下させれば、凝集現象が表われた。高分子有機凝集剤の場合の凝集は、ゼータ電位と相関性のある凝集剤と、そうでない凝集剤があった。後者は前述のセパラン NP 20

第 4・2 表

岩石・ 鉱物	凝 集 剤	0 mV 電位 時の凝集 剤の濃度	$G/G_0=0.9$ 値時の凝集 剤の濃度	$G/G_0=0.9$ 時の電位
石 英	硫酸ばん土	5.3 ppm	2.0 ppm	-23 mV
	C-7	0.12	0.05	-40
	104	0.45	0.36	-20
	NP 20	—	0.9	—
曹長石	ばん土	—	56	-16
	C-7	0.11	0.06	-20
	104	0.54	0.2	-40
ドロマ イト	C-7	—	0.56	+37
	104	—	0.06	+15
	AP 30	0.09	0.09	+ 2
ベント ナイト	ばん土	—	—	—
	C-7	—	0.26	—
	104	—	0.9	—
	NP 20	—	—	—
白陶土	ばん土	8.0	2.3	-18
	C-7	0.06	—	—
	104	0.27	0.07	-30
	NP 20	—	0.12	—
ブラッ ドフォ ードブ レーカ ー廃石	ばん土	4.8	7.7	-15
	C-7	1.03	0.2	-35
	104	4.8	0.78	-18
	NP 20	—	0.65	—
泥 岩	ばん土	62	8.4	-19
	C-7	1.3	0.2	-23
	104	6.2	0.46	-14
	NP 20	—	7	—
尾 鉱	ばん土	62	6	—
	C-7	0.6	0.09	-37
	104	3.8	0.37	-31

の場合で、これはゼータ電位の低下というより、高分子の架橋作用による凝集が強いと考える。高分子剤はまた一般に凝集効果の表われ始める電位は、低分子剤より高い電位でも起ると考えられる。これは高分子の働きが加わるからで、電位の低下と高分子の架橋作用とが相乗するからと考える。

引 用 文 献

- 1) 関口逸馬, 山口義明, 植田芳信; 選炭廃水処理の研究——ゼータ電位の測定——北海道鉱山学会誌第23巻第4号14~18頁 (1967)
- 2) 向井滋, 若松貴英; 石炭およびボタ粒子の水中における界面動電位, 水曜会誌第14巻第2号58~63頁
- 3) 城温三, 藤井雄二郎; 流動電位法による石英のゼータ電位について 日鉱誌 vol. 73, No. 826
- 4) 丹保憲仁; 水処理における凝集機構の基礎的研究 (II)——顕微鏡電気泳動法によるゼータ電位の測定——水道協会誌 No. 363, Dec. 1964 22-30
- 5) A. P. Black and Sidney A. Mannah; Electrophoretic studies of turbidity removal by coagulation with aluminum sulfate. Jour. AWWA Apr. 1961
- 6) Elwood L. Beam, Sylvester I. Campbell and Frendrich R. Amspach; Zeta - potential measurements in the control of coagulation chemical doses. Jour. AWWA Feb. 1964
- 7) 分散系の界面動電現象とゼータ電位 (その1), (その2) 動電現象の歴史と理論, 化学装置 1967年3月号 65~73, 1967年5月号67~76
- 8) 野田道宏; 水溶性重縮合体による懸濁液の凝結, 日本化学雑誌第82巻第12号1611~1615
- 9) 丹保憲仁; 水処理における凝集機構の基礎的研究 (I)——理論的考察——水道協会雑誌第361号昭39.10. 2~12

第5章 選炭廃水の沈降試験⁶⁾

前述のように選炭廃水を満足するように処理するにはどうしても凝集剤の使用はさけられないものと考ええる。しかし、われわれが凝集剤を使用しようとする場合、廃水の性状に加え、凝集剤自身の性状と使用方法が明らかでない場合が多い。与えられた廃水の性状に従って、適した凝集剤を選ぶ必要がある。

本章は市販の凝集剤の性状を調べ、その効果について実験した。すなわち、無機有機の各種凝集剤を集め、それらについての分子量、イオン性、分子構造について調べ、さらにそれらを使って沈降試験を行ない、凝集剤の添加量、懸濁液の濃度、pH、無機塩との併用などについて検討した。

5.1 凝集剤試薬について

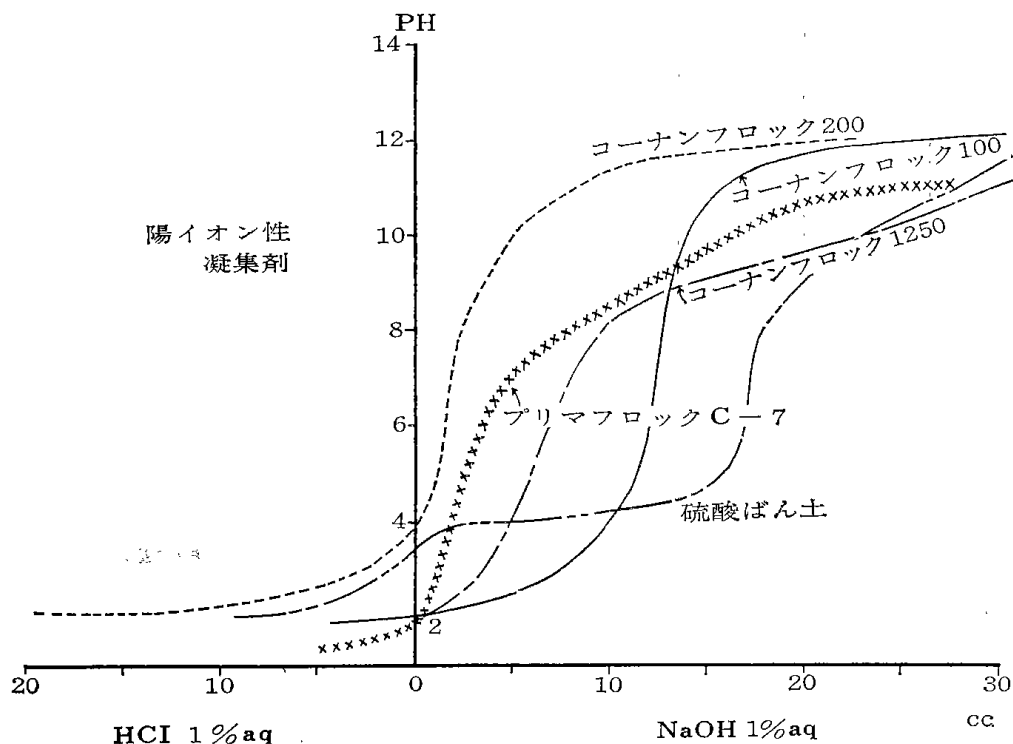
市販の凝集剤は硫酸ばん土 (JIS K 1423-1号 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 14.5\%$) 珪酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、クリスタルバイオレット、セパラン NP 10, NP 20, AP 30, プリマフロック C-3, C-5, C-7, コーナンフロック 100, 200, 1250, スーパフロック 20, エロフロック 550, サンフロック 104 の 16 種類で、これらを 0.1~1% の水溶液として使用した。

これら凝集剤の使用にあたっては、これら試薬のイオン性、分子構造と分子量についての知見が必要であり、すでにそれらについては明らかにされたものもあるが、また不明のものも多い。これらに関する一連の実験をした。

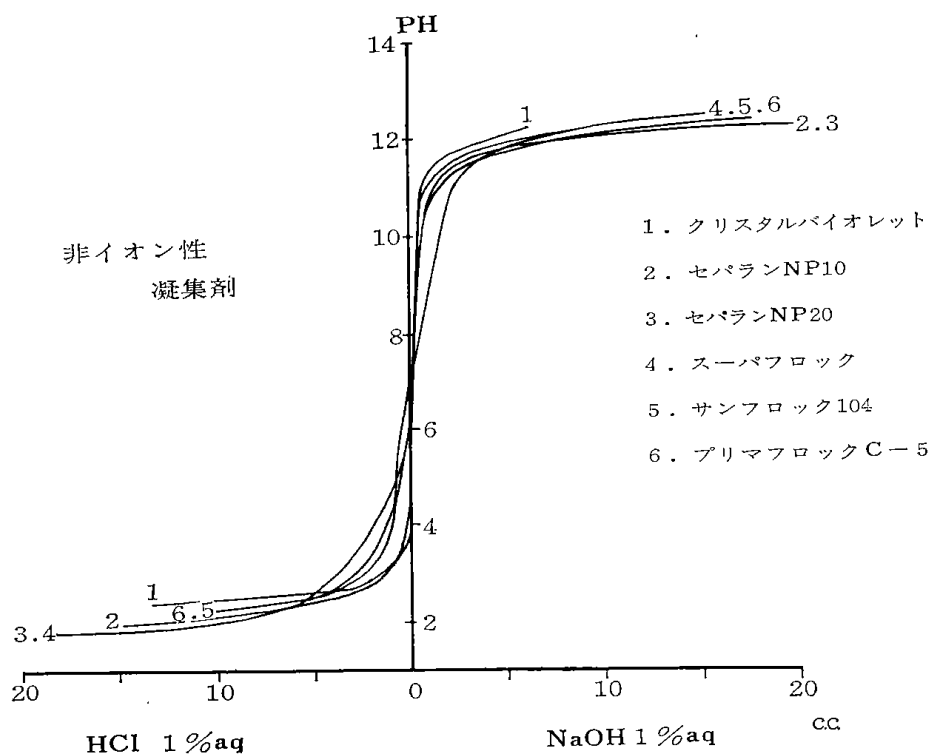
5.1.1 イオン性について⁸⁾

試薬の水中におけるイオン性は水素イオン濃度の測定結果から得た。0.5%濃度の試薬 100 cc に塩酸 1% 水溶液と水酸化ナトリウム 1% 水溶液を滴下し、その時の pH を測定した。その結果をイオン性別に第 5.1 図~第 5.3 図に示した。図によれば陽イオン性凝集剤として硫酸ばん土、コーナンフロック 100, 200, 1250, プリマフロック C-7 の 5 種、非イオン性凝集剤としてクリスタルバイオレット、セパラン NP 10, NP 20, スーパフロック 20, サンフロック 104, プリマフロック C-5 の 6 種、そして陰イオン性凝集剤としては珪酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、セパラン AP 30, プリマフロック C-3, エロフロック 550 の 5 種であった。しかし、コーナンフロック 200 およびプリマフロック C-5, C-3 はカタログによれば非イオン性と陽イオン性の凝集剤とされている。

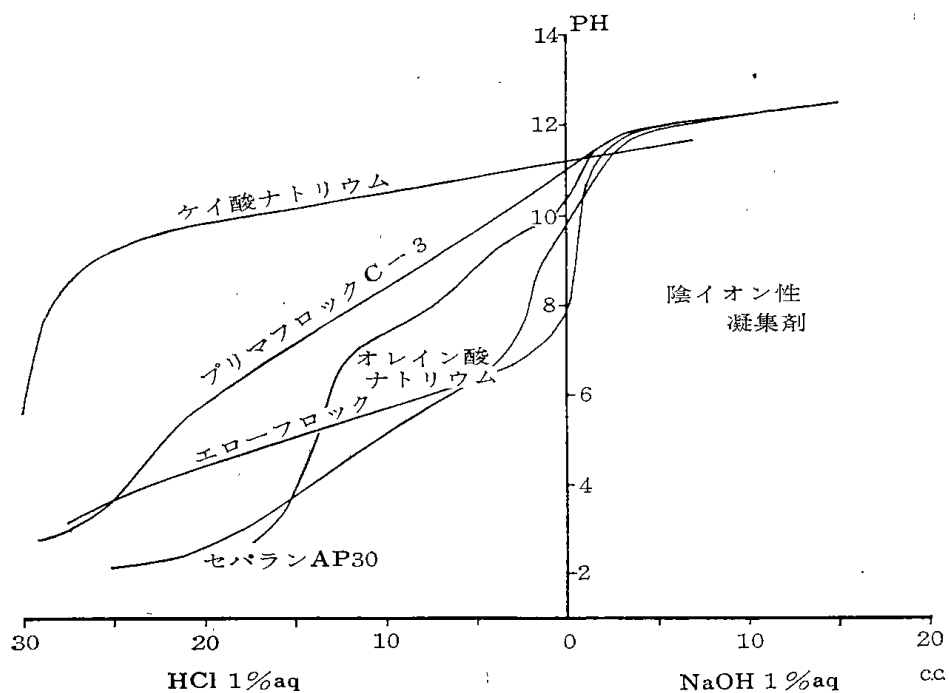
5.1.2 高分子凝集剤の分子構造



第 5.1 図 電位差滴定曲線 (1)



第5・2図 電位差滴定曲線(2)



第5・3図 電位差滴定曲線(3)

分子構造の不明な高分子剤について構造と成分を知るために赤外分光分析を行なった。使用機器は日本分光工業製 IRS 型自記赤外分光光度計で、試料は BKr 錠剤法とフィルム法で測定した¹⁾。

その結果を第5・4図～第5・6図に示した。

試料が複雑なため、これらの吸収スペクトル線図のみから成分と構造を知ることは困難である。しかし、次のことが推察された。高分子凝集剤は炭化水素系からなり、それらの末端基にアミン、ケトン、カルボン酸、カルボキシレート、エステル、アミドなどの基が

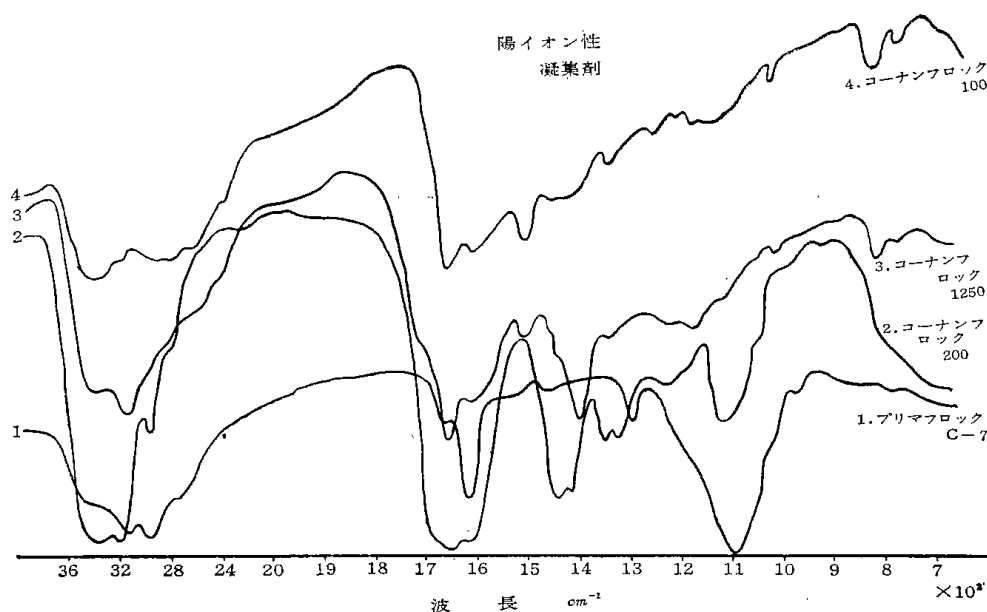
ついているものと考えられる。陽イオン性高分子凝集剤はアミノ酸などの陽イオンがケトン基についており、陰イオン性のもはカルボキシレート基を持っている。また、非イオン性のもはケトン基と第1アミン基が認められる^{2),3)}。

このためイオン性のもは水中でイオン化し、それぞれのイオン性を示すものとする。

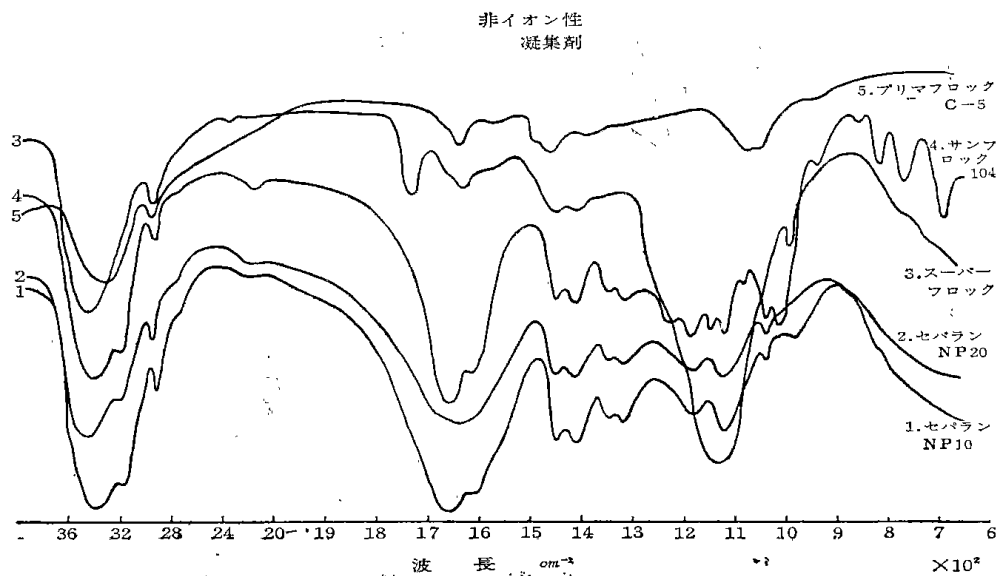
5.1.3 高分子凝集剤の分子量

高分子凝集剤の分子量はいろいろの方法で求められるが、正確な値を求めることは困難である。本実験で行なった方法は粘度法である⁵⁾。

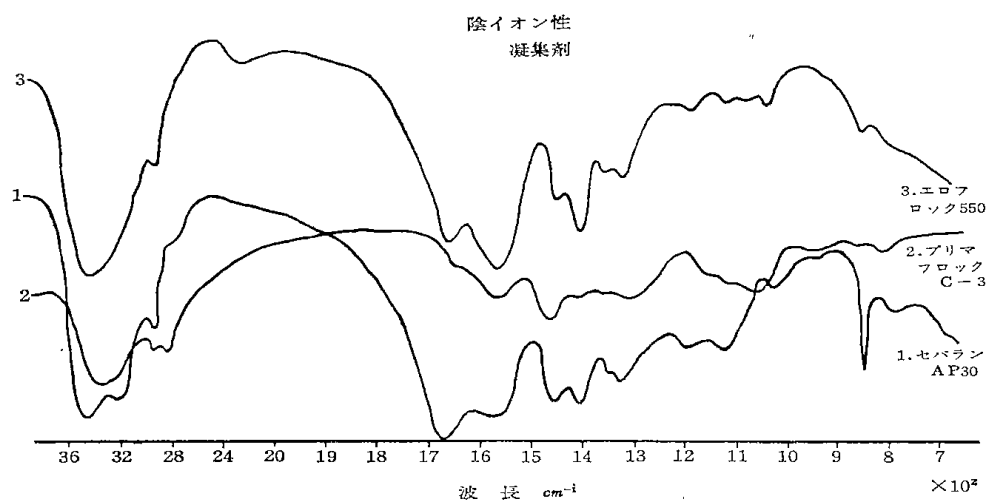
この方法は Staudinger の式を用いたもので、比粘度 η_{sp} と分子量 M との間には次の関係がある。重合同族列の高分子においては比粘度に対する濃度 (Reduced viscosity η_{sp}/c) が分子量に比例することを明らかにし、 $\eta_{sp}/c = KM$ の式を立てた。この場合の c は 100 cc の溶液中に分散した重合高分子のグラム数である。また K は高分子の分子量の範囲があまり広くない限り、溶媒の種類と濃度で定まる定数である。普通の場合、桜田—Houwink は高分子溶液一般に広く適用し得る粘度式として η_{sp}/c を濃度 c に対してプロットして $c=0$ における極限粘度 $[\eta]$ を求め、 $[\eta]$ は、



第 5.4 図 高分子剤の赤外吸収スペクトル線図 (1)



第 5.5 図 高分子剤の赤外吸収スペクトル線図 (2)



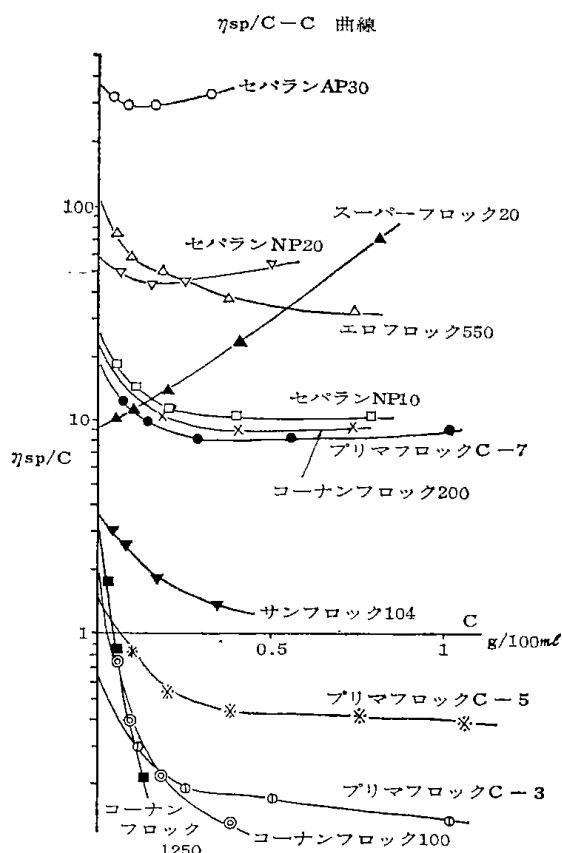
第 5・6 図 高分子剤の赤外吸収スペクトル線図 (3)

$$[\eta] = KM^\alpha$$

で示され、 α は溶液中における分散粒子の幾何学的形態によって定まる定数である。

以上の方法によって高分子凝集剤の極限粘度を求めた。

その結果を第 5・7 図に示した。

第 5・7 図 $\eta_{sp}/c - c$ 曲線

測定条件は温度 $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ で、逆流型粘度計を使用

し、3 回測定し、その平均を測定点とした。

定数 α と K は文献と便覧から求め⁴⁾、その値を $\alpha=0.80$ $K=5.9 \times 10^{-4}$ とした。その結果から試薬の分子量に関する一応の目安を得た。それを第 5・1 表に示した。

第 5・1 表 高分子剤の極限粘度と分子量

凝 集 剤	極限粘度	分子量 (万)
セ バ ラ ン { NP 10	26.0	63
{ NP 20	56.0	180
{ AP 30	355.0	1700
プ リ マ フ ロ ッ ク { C-3	18.4	40
{ C-5	1.5	1.7
{ C-7	0.6	0.6
コ ー ナ ン フ ロ ッ ク { 100	2.7	3.6
{ 200	24.0	58
{ 1250	5.0	8
ス ー パ ー フ ロ ッ ク 20	9.3	18
エ ロ フ ロ ッ ク 550	108.0	380
サ ン フ ロ ッ ク 104	3.5	5.2

ここで分子量の極端に大きな値を示しているセバラン AP 30 はカタログによれば約 300 万とされており、この違いは定数 α と K の値のとり方によるためと考える。

以上の実験結果にもとづき、使用する凝集剤を第 5・2 表のとおり分類した。

5.2 沈降試験

325 メッシュ 以下に 粉碎したブラッドフォードブレカ磨石を用いて、前述の凝集剤を添加し、凝集性能を知るための沈降試験を行なった^{3)8)~10)}。

第 5・2 表 使用した凝集剤の分類

無機凝集剤	陽イオン性凝集剤	硫酸ばん土
	陰イオン性凝集剤	珪酸ナトリウム
有機凝集剤		
低分子凝集剤・界面活性剤	非イオン性凝集剤	クリスタルバイオレット
	陰イオン性凝集剤	オレイン酸ナトリウム
高分子凝集剤		
陽イオン性凝集剤	プリマフロック C-7	
	コーナンフロック 100	※
	コーナンフロック 200	※
非イオン性凝集剤	セパラン NP 10	
	セパラン NP 20	
	スーパフロック 20	
	サンフロック 104	※
	プリマフロック C-5	※
陰イオン性凝集剤	セパラン AP 30	
	エロフロック 550	※
	プリマフロック C-3	※

※印は検討すべきもの

実験は一定量の試料に蒸留水を加え、さらに一定濃度に調整した凝集剤を加え 30 cc とする。そして攪拌を行ない、放置し測定始めた。使用したシリンダーは 30 cc 用比色管で、測定は一定時間後の沈降容積と沈降速度を求めた。清澄液の濃度は沈降開始後 30 分時におけるシリンダ液面から 10 cm の所をピペットで 1 cc 採取し、蒸発乾燥し、秤量して求めた。その時の懸濁液の温度は室温 (18~20°C) で pH は自然 pH (8 前後) とした。

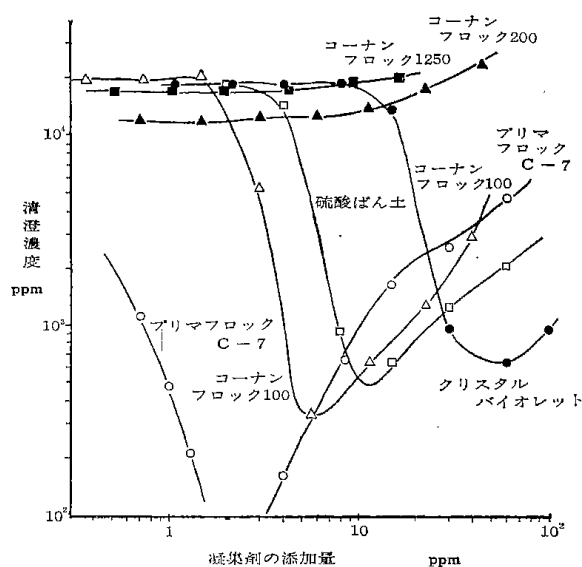
5・2・1 凝集剤の影響

試料 3.3% (1 g/30 ml) の懸濁液に凝集剤の添加量を変えた場合の沈降試験を行なった。その結果の清澄濃度曲線を第 5・8 図~第 5・10 図に示した。また、同時に pH を測定したが、それを第 5・11 図~第 5・13 図に示した。

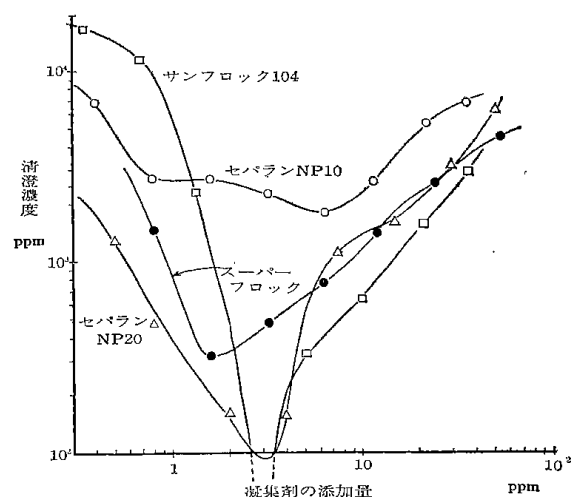
なお、凝集剤を添加しない場合の濁度と pH はおの 11,500 ppm と 9.5 であった。

第 5・14 図~第 5・15 図に沈降 30 分後の容積 (直径が同一であるので、ここでは高さ cm で表わす) を示した。陰イオン性凝集剤の場合は効果が認められなかったので省略した。また、第 5・16 図に沈降曲線の一例を示した。

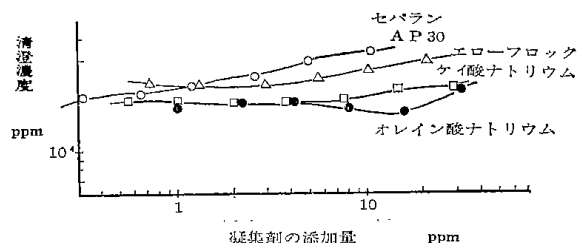
これらの結果から陽イオン性凝集剤は凝集効果が認められ (コーナンフロック 200 の場合は懸濁濃度による影響のところを参照)、また 適当な添加量のあることがわかる。また pH 変化は添加量とともに下がっており、pH 調整剤の働きもしていることがわかる。



第 5・8 図 凝集沈降試験—清澄濃度曲線(1)

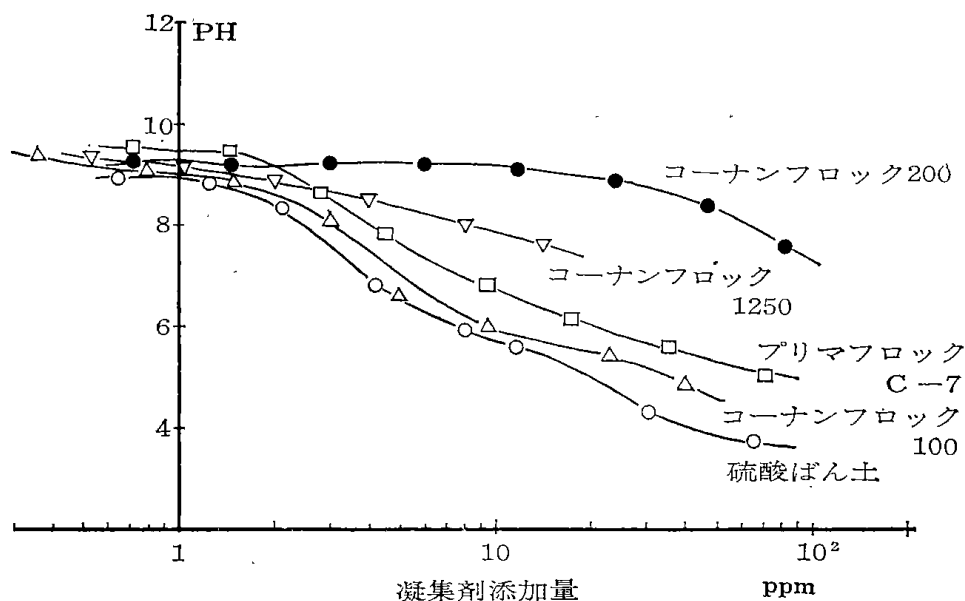


第 5・9 図 凝集沈降試験—清澄濃度曲線(2)

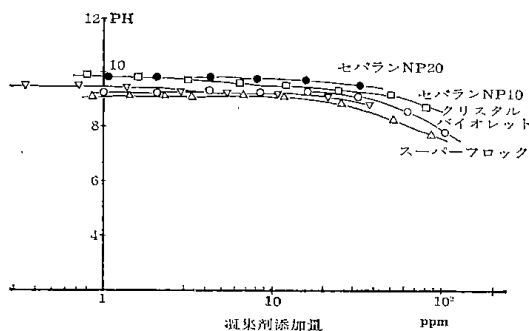


第 5・10 図 凝集沈降試験—清澄濃度曲線(3)

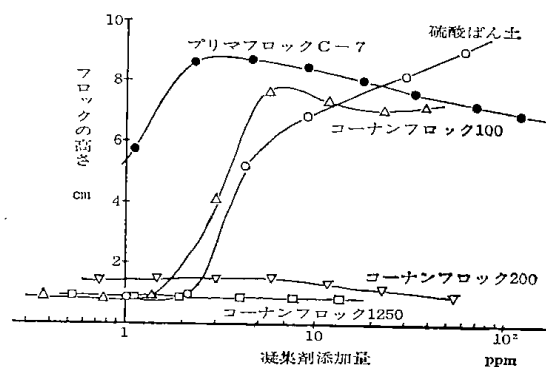
そしてこの種の凝集剤は沈降容積が高いことから、高濃度の沈殿物が得にくいことが知られた。非イオン性凝集剤はその効果が認められた。この中でセパラン NP 10 は清澄度が悪いが、これはコロイド粒子に対するゼータ電位の効果が考えられる。この種の pH の変化はあまり認められない。また、沈降容積はサンフ



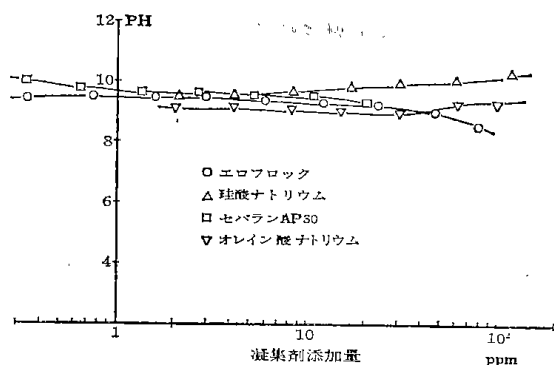
第 5・11図 凝集沈降試験—pH 曲線 (1)



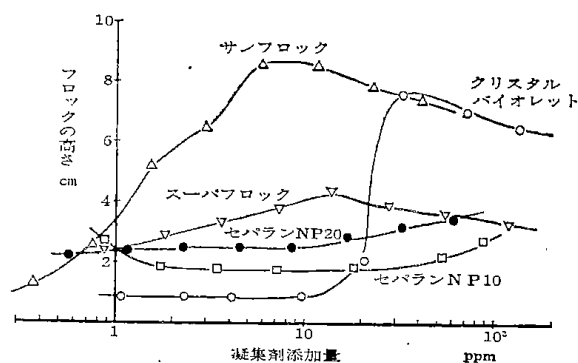
第 5・12図 凝集沈降試験—pH 曲線 (2)



第 5・14図 凝集沈降試験—沈降容積曲線 (1)



第 5・13図 凝集沈降試験—pH 曲線 (3)



第 5・15図 凝集沈降試験—沈降容積曲線 (2)

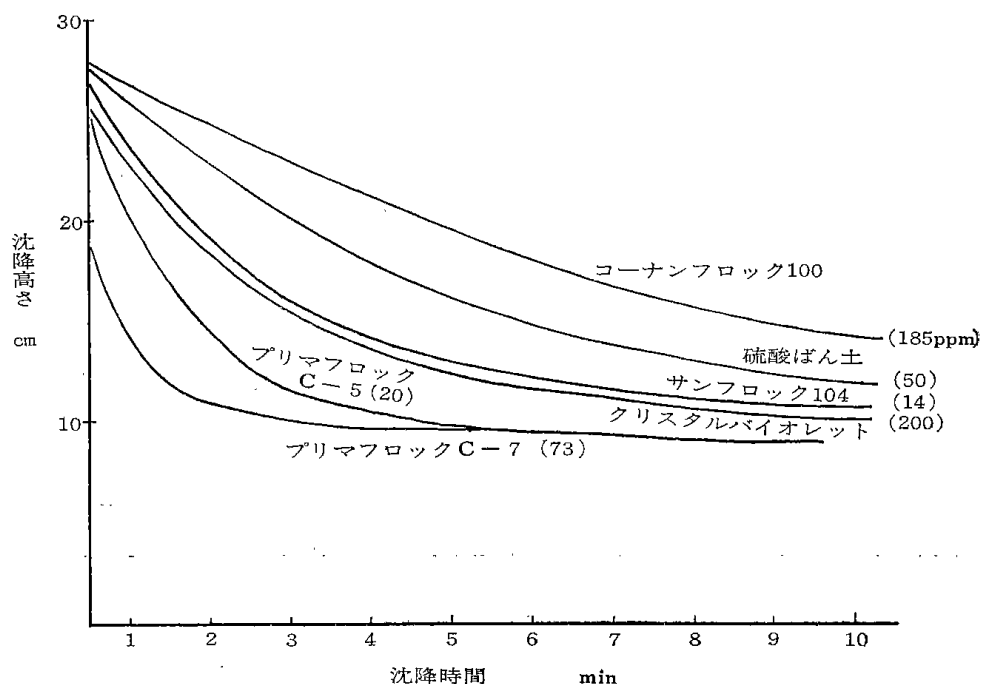
ロックとクリスタルバイオレットを除き良好である。

セパランとスーパーフロックの沈降曲線は示されていないが、これは沈降が速すぎ、測定できなかったためである。陰イオン性凝集剤の効果はどれも認められなかった。

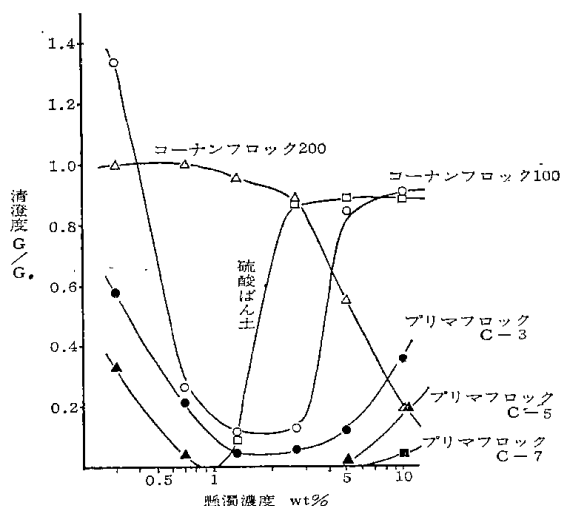
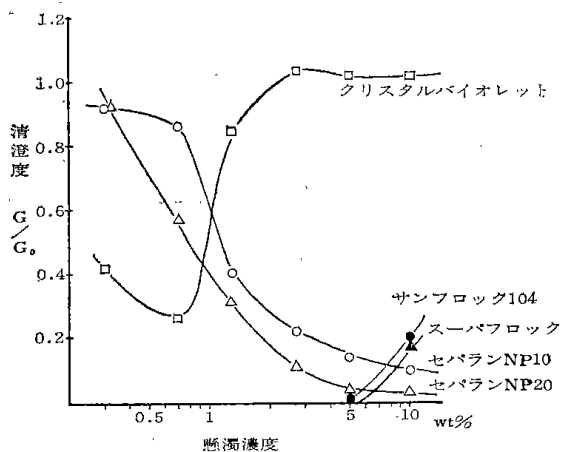
5・2・2 懸濁液濃度の影響

懸濁液の濃度を0.3, 0.7, 1.3, 2.7, 5, 10%とし、凝集剤の濃度を 10 ppm にして沈降試験を行なった。

第 5・17図と第 5・18図にその結果を示した。陰イオ



第 5・16図 凝集沈降試験—界面沈降曲線の一例

第 5・17図 凝集剤の懸濁濃度による影響^[1]

第 5・18図 凝集剤の懸濁濃度による影響

ン性凝集剤の場合は効果がないので省略した。図中 G/G_0 の標示は4・4節で述べたとおりである。

一般に高分子凝集剤は高濃度の懸濁液でも効果があり、とくにセパラン NP 10, NP 20, コーナンフロック200などは顕著である。しかし、これらはまた逆に余り希薄な懸濁液に対しては十分な効果が期待できない。これは前述のように、非イオン性で、ゼータ電位との相関のない凝集剤であることに注目される。

5・2・3 懸濁液の pH の影響^[1]

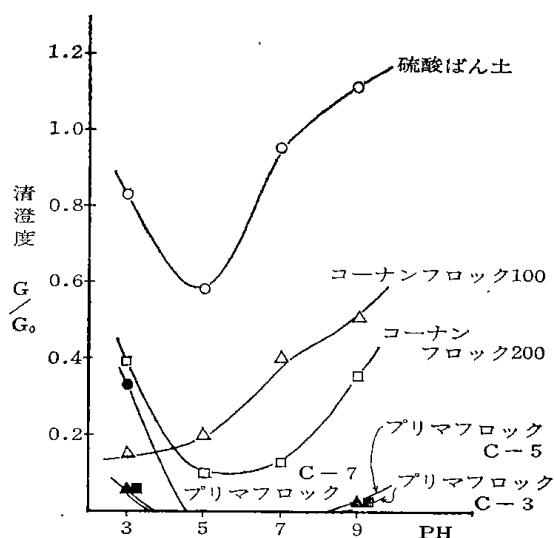
試料2.7%, 凝集剤 10ppm とし、pH を 3, 5, 7, 9, 11に変えた場合の沈降試験を行なった。

pH 緩衝液は4・3節の第4・1表で示したものと同じである。また、沈降30分後の清澄濃度は低いため、この場合の測定には日立光電光度計を使用した。測定条件は4・4節で述べた方法で行なった。なお、測定点は最終 pH でプロットした。その結果を第5・19図と第5・20図に示した。

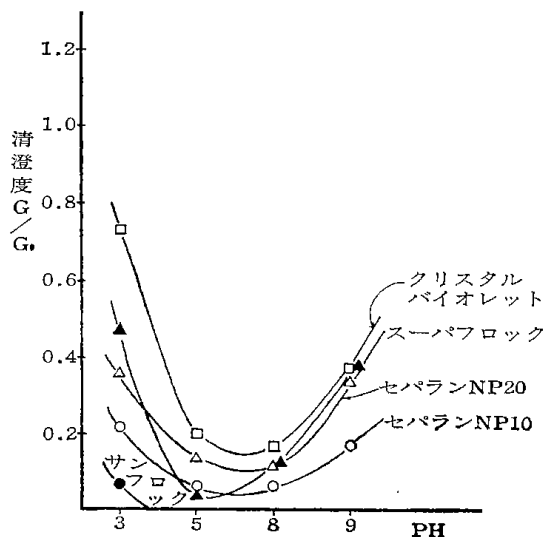
いずれも弱酸性～中性でもっとも清澄度が良いことがわかる。

5・3 ま と め

凝集剤の効果と使用方法を知るため、ブラッドフォードブレカ磨石を粉碎して調整した懸濁液について沈降試験を行ない、懸濁液濃度、pH、凝集剤の添加量などについて検討した。また、この際、市販の凝集



第 5・19図 pH による凝集効果(1)



第 5・20図 pH による凝集効果(2)

剤の性状を明らかにするためにイオン性、分子量、分子構造などの知見を得るための試験をした。

1. 市販の凝集剤はその使用にあたって不明のところが多く、いろいろと使用してみなければ効果がわからない場合が常である。そこで廃水に対する効果を知るため凝集剤16種について分類を行ない整理した。その結果一応の知見が得られた。

2. 陰イオン性凝集剤は顕著な効果が得られなかった。むしろ分散剤のような傾向を示した。陽イオン性と非イオン性凝集剤はともに凝集効果があり、また一般に非イオン性の凝集剤は陽イオン性のものに比較して清澄濃度が悪い。これらのことはゼータ電位からある程度説明される。すなわち、陰イオン性の場合、負に荷電した粒子はますます負に大となり、粒子相互が

反発し分散を強めるものとする。また、非イオン性の凝集剤のうちゼータ電位と関係のないものは高分子による凝集と考えられるが、コロイド状微粒子は高分子でつかまえることができず、上清に残存する⁷⁾。したがってこの場合、一度無機塩の凝集剤などで小さなフロックを生成させ、さらに高分子剤を添加すれば効果が一層認められるものとする。

顕著でないが、その実験例を第5・2表に示した。表中右側(実験2)が併用した場合である。

第 5・3 表 高分子剤の無機塩との併用による効果

試 薬 使 用 量 (処理固形物 t 当)	50円		100円	
	実験 1	実験 2	実験 1	実験 2
実 験 A	硫酸ばん土 g/t	0	875	0
	セバラン NP 10 g/t	33	21	66
	清 澄 濃 度 ppm	6800	7200	7400
	沈 降 容 積 cc	93	89	88
実 験 B	硫酸ばん土 g/t	0	875	0
	セバラン NP 20 g/t	23.8	15	48
	清 澄 濃 度 ppm	7200	7000	6200
	沈 降 容 積 cc	93	90	91

実験 1 : 高分子剤単独使用

実験 2 : 無機塩との併用

3. 一般に高分子凝集剤は低濃度より高濃度懸濁液によく、懸濁濃度を増しても効果は劣えない。逆に低分子剤、界面活性剤、無機凝集剤は低濃度に効果があり、経済性を考えて両者を使用する必要がある。

4. 沈降速度は一般に非イオン性で高分子の凝集剤の場合が速い。これはフロックが硬く大きいからである。次いで陽イオン性で高分子凝集剤の場合が速い。

5. 懸濁液の pH による効果は弱酸性から中性域でもっとも良かった。

引 用 文 献

- 1) 石渡英夫; 赤外線吸収スペクトルによる界面活性剤の分析; Jasco Report vol. 2 No. 6 June 15 1965
- 2) 野田道宏; 高分子凝結剤—その製法を中心に—化学工業 1962年 5月号
- 3) 野田道宏; 最近の高分子凝結剤の動向とその応用; 産業用水技術資料第17集, 工業用水技術懇和会 1961年10月
- 4) 日本化学会編; 化学便覧—高分子特性—
- 5) 後藤廉平編; 物理化学実験法
- 6) 関口逸馬, 植田芳信, 山口義明; 選炭廃水処理における凝集剤の性状と沈降試験; 北海道鉱山学会誌第23巻第3号 1967年 6月 16~22頁

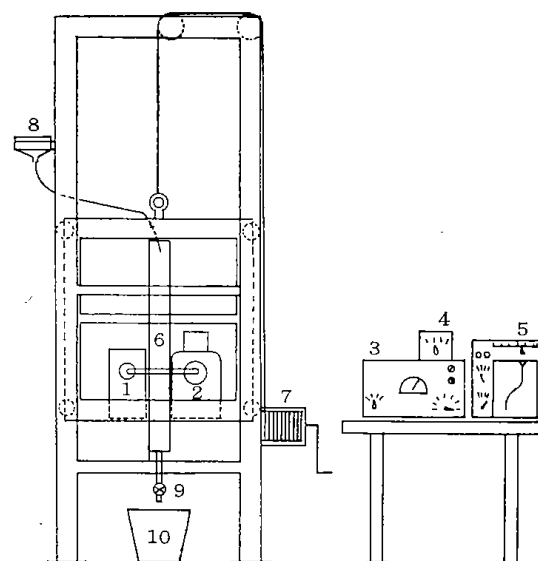
- 7) 野田道宏; 水溶性重縮合体による懸濁液の凝結; 日本化学雑誌第82巻第12号 1611~1615
- 8) 野田道宏, 熊埜御堂洋, 志村四郎; 高分子凝集剤による低濃度懸濁液の澄清, 工業用水第39号 昭和36年12月
- 9) 向井滋, 山内英子; 高分子凝集剤による石英ならびに硬粒子の沈降, 水曜会誌第14巻第5号
- 10) 松野英治, 木村雅光, 高森隆勝; 各種高分子剤の選炭廃水処理における澄清化特性に関する実験的研究, 北海道鉱山学会誌 vol. 22 No. 4 1966
- 11) R. F. PACKHAM; The coagulation process
I—Effect of pH and the nature of the turbidity.
J. appl. chem. 12 December 1962

第6章 選炭廃水粒子の沈降挙動¹⁾

懸濁液中の固体粒子の沈降特性に関する従来の研究はメスシリンダによる回分沈降曲線を求め、それを解析したものが多い。一般に固体懸濁液の沈降特性はその初期で沈降速度の一定な等速沈降をし、その後は沈降速度の減少する圧密沈降となる。このような沈降曲線の再生に利用される関係式として Kynch²⁾, Roberts³⁾, Coe-Clevenger⁴⁾ らの式などがある。しかしながら、これらの式はいずれも比較的粒度の揃った均質な懸濁液を対象としている。また、沈降速度を界面の移動から求められており、沈積層内の粒子の挙動から論じたものでもない。したがって従来の方法では高さ方向における経時的な濃度変化について測定が困難もしくは不可能であり、適用範囲が限られる。この観点から行なわれた事例は少ない^{9), 10)}。しかるに選炭廃水は以上の実験で述べたように混入鉱物の多種多様性、広範囲の粒度構成と比重構成、pH、溶出イオンの種類と量、凝集剤の添加によるフロックの沈降などの諸条件に加え、給泥濃度の経時変化など操業上の不安定さによって廃水中の固形物の沈降挙動が複雑に変化すると考えられる。これらを考慮した沈降試験から固形物の沈降挙動を明らかにする必要がある。このためには粒子の沈降を乱さず連続的に濃度測定可能な装置が必要である。選炭廃水のように濃度範囲の広い懸濁液に対しては γ 線密度測定装置によるのが便利である^{11), 12)}。しかし、選炭廃水を γ 線密度計で測定した事例は少ない。実験は二・三の試料を使って測定精度と沈降管内で沈降させた場合のいくつかの条件下における固形物の沈降挙動（濃度変化）について行なった^{13), 14)}。

6.1 γ 線沈降濃度測定装置¹²⁾

装置の略図を第6・1図に示した。装置は大倉電気製 γ 線密度計、濃度切換器、記録計、沈降容器、支持走行部などからなる。1は線源部でセミウム 137, 250 mC と補償用電離箱が内蔵している。2は検出部で電離箱と振動容量形の前置増巾器が内蔵している。3は増巾器で出力電圧の変化巾が 1,000 mV、時定数が 100秒と 30秒に設定されている。4は濃度切換器で増巾器より出た指示値をその濃度に応じて三段に切りかえられる。5は記録計、6は沈降容器で内径 10 cm、長さ 110 cm の透明ポリアクリル樹脂管である。7は支持走行部で沈降容器の中心線とビームの中心が一致



第6・1図 γ 線沈降濃度測定装置略図

- | | | |
|-----------|--------|----------|
| 1. 線源部 | 2. 検出部 | 3. 指示増巾器 |
| 4. 濃度切換器 | 5. 記録計 | 6. 沈降容器 |
| 7. 線源移動装置 | 8. 給泥口 | 9. 排泥口 |
| 10. 容器 | | |

するように支持されている。また、線源と検出器を支持している支持棒全体をウィンチで上下 1 m 移動できるようにした。

6.2 γ 線密度計の精度と検量線

懸濁液を測定する場合にその精度におよぼす要因として、質量吸収係数、線源の崩壊にともなう統計的変動、基準密度による校正などがあげられる。質量吸収係数は密度測定の場合、被測定物質の種類や状態によって変わらないことが必要である。また、質量吸収係数は γ 線エネルギーの大きさと透過物質の原子番号によって変化する。実験に使用した密度計のエネルギーは 0.662 MeV で元素による吸収係数の変化は第6・1表のようになる¹⁵⁾。また、混合物や化合物についての吸収係数はそれを構成する元素の吸収係数とその元素の占める重量組成比を相乗して、各元素の和で求められる。第6・2表に実験に供した試料についての化学分析結果を示した。白陶土とベントナイトは市販のもので選炭廃水とチップラ廃石は北炭タ張鉱のものである。これら試料の質量吸収係数値を第6・1表に示した。この表でわかるように供試料の吸収係数値の差は小さく、これによる誤差は無視できるほどであることがわかる¹²⁾。

線源の崩壊による統計的誤差は本装置の場合、時定数 100秒で ± 0.002 , 30秒で $\pm 0.005 \text{ g/cm}^3$ 以下であ

第 6・1 表 石炭・岩石などを構成する
成分の質量吸収係数

元 素	分析成分	供 試 料
H	0.152 SiO ₂	0.077 炭酸カルシウム
Na	0.073 Al ₂ O ₃	0.077 白 陶 土
Al	0.074 Fe ₂ O ₃	0.075 選 炭 廃 水
Si	0.077 CaO	0.077 微 粉 炭
C	0.077 MgO	0.076 ペントナイト
N	0.077 Na ₂ O	0.074 チ ッ プ ラ 廃 石
O	0.077 K ₂ O	0.075
Ca	0.078 H ₂ O	0.085
Fe	0.073 CaCO ₃	0.077
K	0.075 H ₂ SO ₄	0.079
Mg	0.076	
S	0.078	

第 6・2 表 供試料の化学分析結果 %

成 分	選炭廃水	チップラ 廃 石	白 陶 土	ペントナ イト
SiO ₂	63.38	62.73	77.96	68.29
Al ₂ O ₃	15.09	19.36	17.63	13.63
Fe ₂ O ₃	6.25	4.43	0.24	1.92
CaO	3.60	0.74	0.08	1.79
MgO	1.89	1.11	0.15	1.39
Na ₂ O	0.98	1.77	tr.	1.75
K ₂ O	2.54	2.48	tr.	3.02
1 g. loss	5.84	6.32	3.39	5.96
合 計	99.57	98.94	99.45	97.76

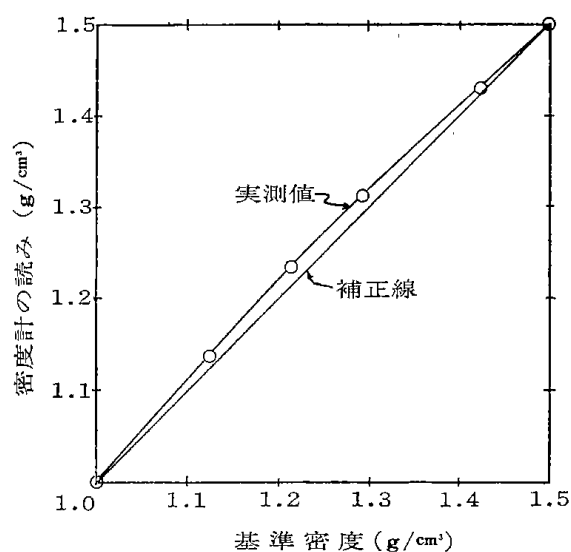
った。

また、基準密度による較正は実験で使用した液体が水で、この密度を最低基準 1.0 とし、最高基準は沈殿層の密度を考え 1.5 として較正した。この基準液には質量吸収係数が試料とほとんど変わらない硫酸を用いた。そしてこれと等価吸収する校正板を作った。次いで密度 1.0 と 1.5 の間で 4 種の密度の硫酸を作り、これを実測して補正値を求めた。その結果を第 6・2 図に示した。

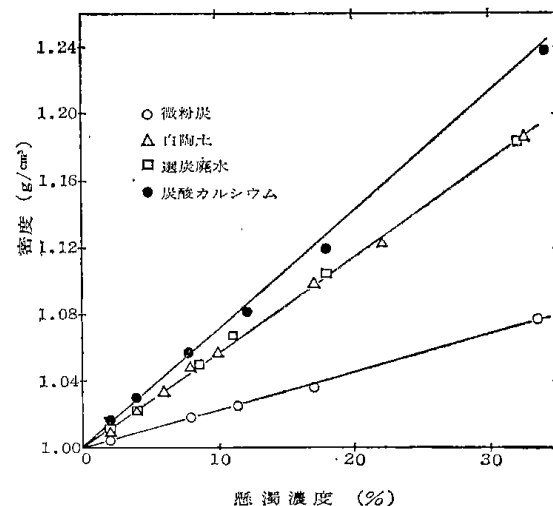
以上の結果を考えて最終的な精度を求めるため供試料について標準比重計で所定の濃度に調整して作った懸濁液の密度測定を行ない、補正して検量線を求めた。その結果を第 6・3 図に示した。この図から供試料の測定精度はいずれも時定数 100 秒で $\pm 0.002 \text{ g/cm}^3$ であった。

6.3 懸濁粒子の沈降挙動

第 6・3 表に試料の粒度分布、平均比重 および平均



第 6・2 図 補 正 曲 線



第 6・3 図 供試料の検量線

灰分を示した。

実験は所定の濃度に調整した懸濁液をよく攪拌し、すみやかに沈降容器内に流入する。測定はシリンダの下端から 5, 10, 20, 30, 40, 55, 75 と 95 cm の位置の濃度である。測定液温は 21°C, pH は自然 pH である。

第 6・4 図に沈降性炭酸カルシウムの 30 分と 60 分後の垂直濃度変化を示した。第 6・5 図は白陶土、第 6・6 図と第 6・7 図に選炭廃水を示した。また第 6・8 図と第 6・9 図は微粉炭と沈降開始 1 時間後におけるシリンダの所定の位置の濃度変化を示した。

これらの結果から炭酸カルシウムは高さ方向に連続して濃度が増加している。白陶土は中間的な濃度層が存在している。選炭廃水は経時的な濃度変化が顕著でなく、高さ方向に濃度の逆転現象が見られた。微粉炭

第 6・3 表 供試料の粒度構成・
平均比重・平均灰分

		炭酸カルシウム	白陶土	選炭廃水	微粉炭
平均比重 平均灰分		2.710 —	2.688 —	2.485 84.16%	1.272 6.13%
粒 度	+100 mesh	%	%	0.28%	7.37%
	100~150			0.60	9.82
	150~200			1.23	11.75
	200~250			0.66	5.06
	250~325			4.99	16.62
構 成	+325	0.64	0.24	7.76	50.62
	44~30 μ	55.54	6.40	12.01	26.13
	30~20	33.26	17.30	8.51	10.18
	20~10	9.26	64.06	19.08	8.31
	-10	1.30	12.00	52.64	4.76

は経時的に見て連続した濃度変化をしていることがわかる。これらのことはおもに粒度構成によるものであらう。

6・4 凝集作用における沈降挙動

つづいて懸濁液に凝集剤を添加し、沈降させた場合の垂直濃度変化を測定した。この実験では粒子がフロックとなり、したがって沈降が速いため、前節で述べた装置では測定できず、その目的にあった線源と時定数の装置が必要である。この実験は工業技術院公害資源研究所で行なわれたものである。

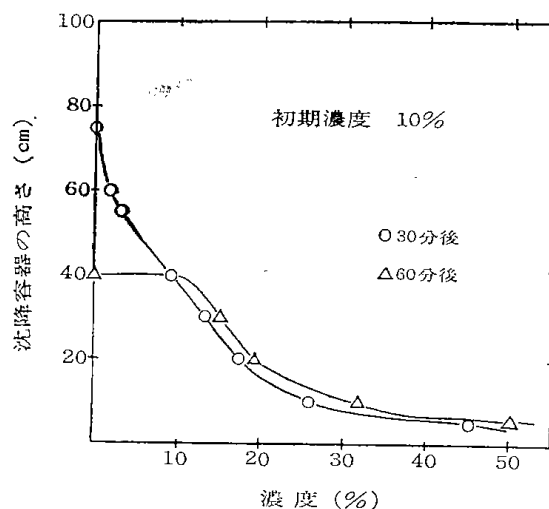
試料は白陶土と選炭廃水の 2 種とし、凝集剤はフロックの性状を考えて硫酸ばん土 5 % 水溶液とセパラン NP 10 1 % 水溶液の 2 種を選んだ。

装置は 6・1 節で述べたものとはほぼ同様であるが、線源はセシウム 137, 500 mC であり、沈降容器は塩化ビニール製で内径 10 cm, 有効高さ 103 cm である。また、上下移動はモータドライブになっている。

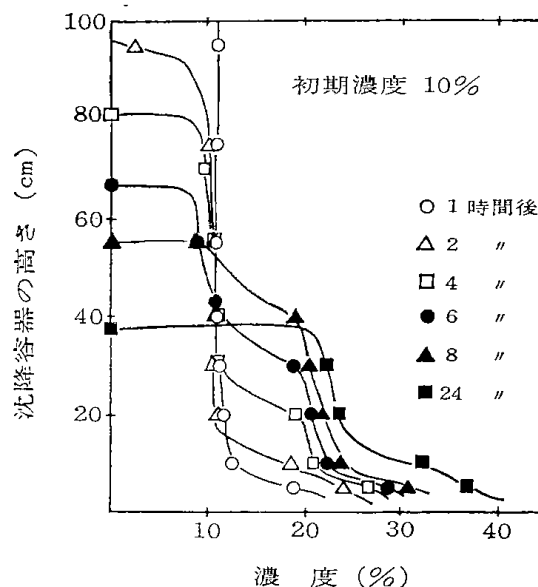
装置の精度は線源を止めて測定したとき、および上下走行をさせて測定したとき、ともに時定数 2 秒で $\pm 0.010 \text{ g/cm}^3$ であった。なお、実験で密度計の走行速度は 40 cm/min とした。

実験は試料を 2.5, 5, 7.5 % の濃度に調整し、さらに凝集剤を加えて 5 分間攪拌して、すみやかに沈降容器内に流入して測定を開始する。測定は初め 30 分間連続測定し、1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5, 6, 7, 8 そして 24 時間後におのおの 10 分間づつ沈降容器の上下を走査し測定した。なお、測定液温は 8~13°C であった。

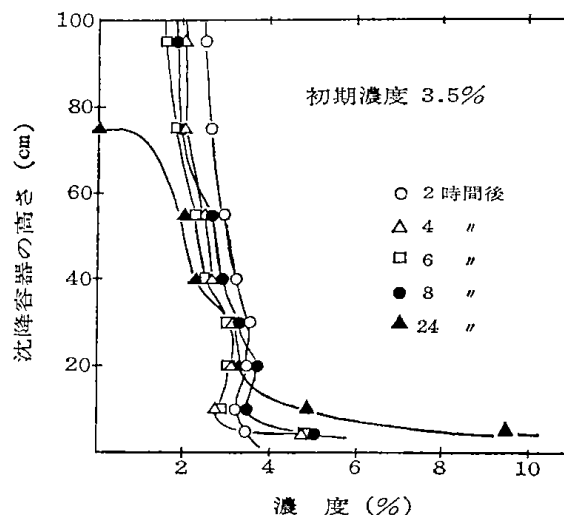
第 6・10 図に白陶土 2.5 % (密度 1.04 g/cm^3) の場



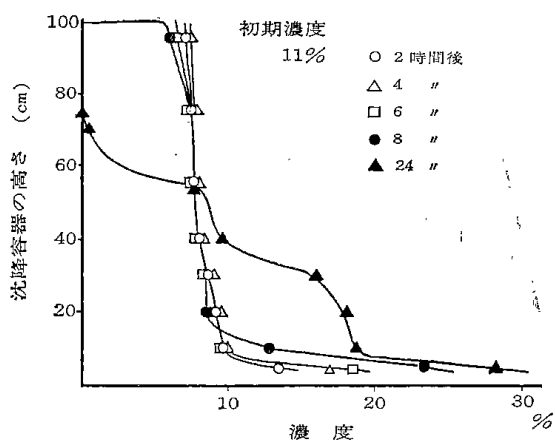
第 6・4 図 沈降性炭酸カルシウムの
垂直濃度変化



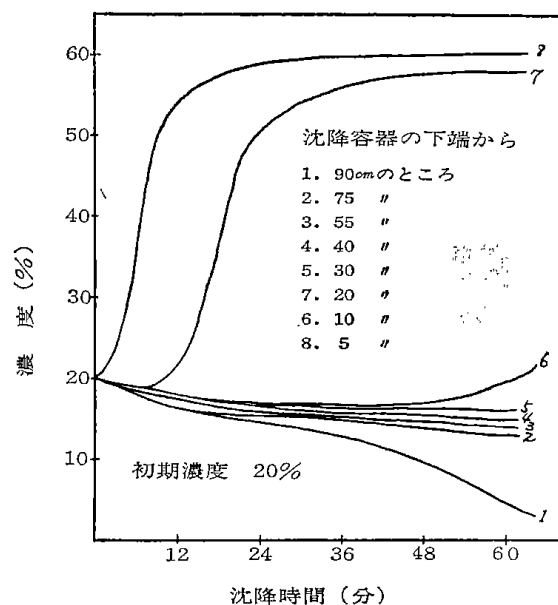
第 6・5 図 白陶土の垂直濃度変化



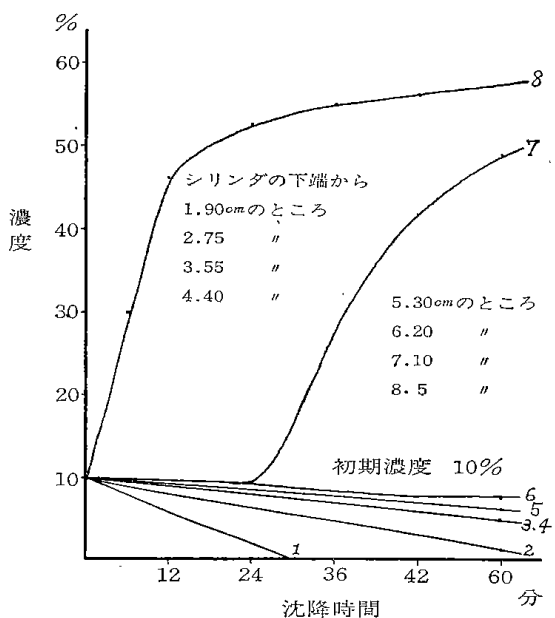
第 6・6 図 選炭廃水の垂直濃度変化(1)



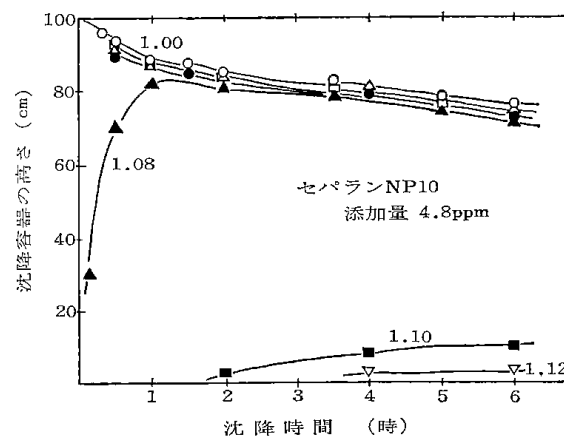
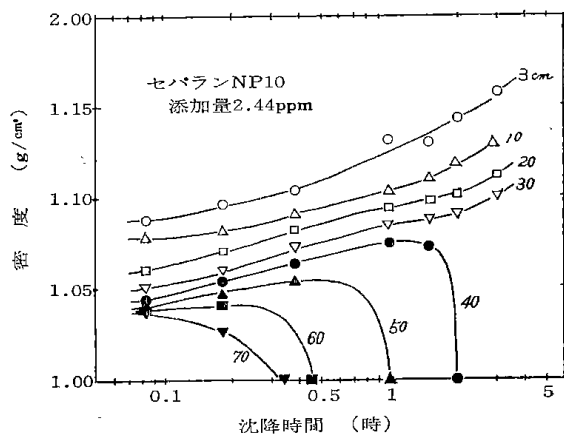
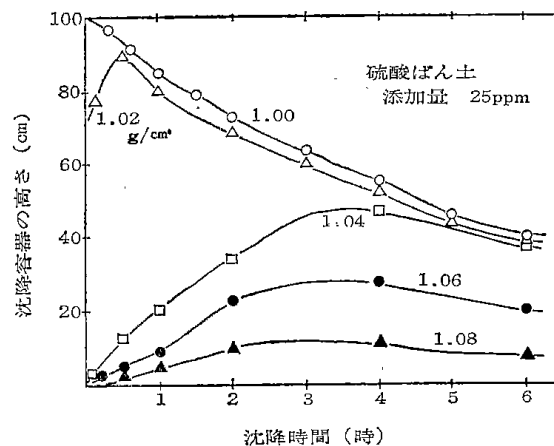
第 6・7 図 選炭廃水の垂直濃度変化(2)

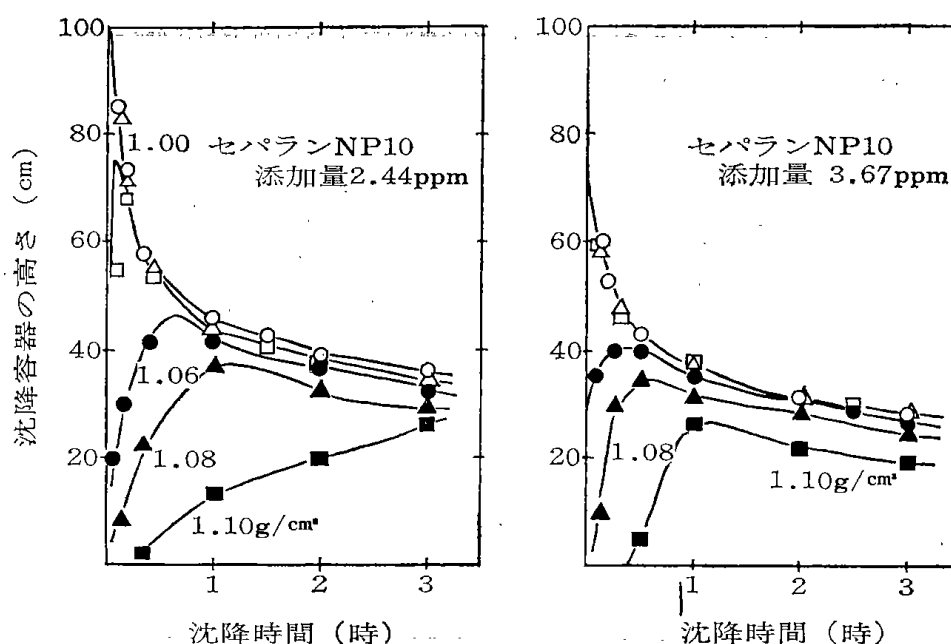


第 6・9 図 微粉炭の経時的濃度変化 (2)



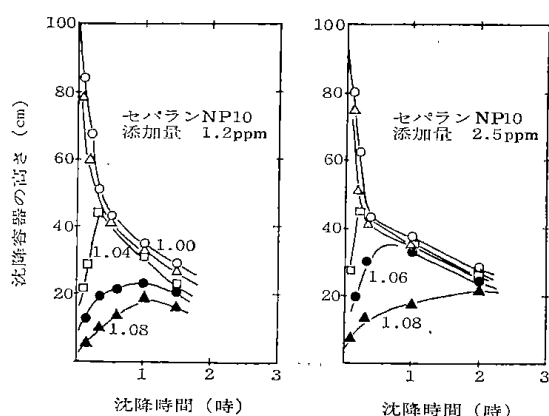
第 6・8 図 微粉炭の経時的濃度変化(1)

第 6・12図 濃度分布曲線 (白陶土 5 %
(1.08 g/cm³) の場合)第 6・10図 垂直濃度変化 (白陶土 2.5 %
(1.04 g/cm³) の場合)第 6・13図 濃度分布曲線 (選炭廃水 2.5 %
(1.04 g/cm³) の場合)

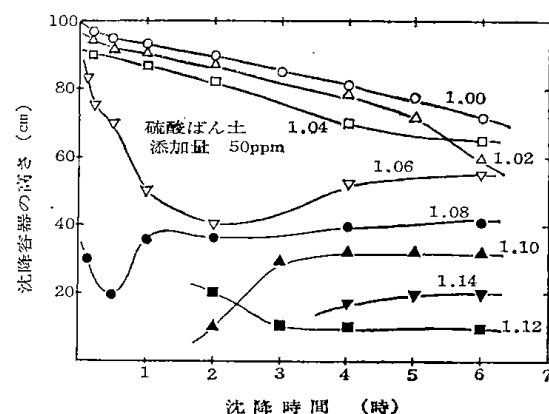


第 6・11図 濃度分布曲線 (白陶土 2.5 % (1.04 g/cm³) の場合)

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| ○ 1.00 g/cm ³ | ● 1.06 g/cm ³ |
| △ 1.02 g/cm ³ | ▲ 1.08 g/cm ³ |
| □ 1.04 g/cm ³ | ■ 1.10 g/cm ³ |



第 6・14図 濃度分布曲線 (選炭廃水 2.5 % (1.04 g/cm³) の場合)



第 6・16図 濃度分布曲線 (選炭廃水 5 % (1.07 g/cm³) の場合)

合の経時的な濃度変化を示した。沈降容器の下端から 3, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 cm の位置における濃度変化を示した。

経時的に見て連続的な変化を示している。第 6・11 図にこの場合の濃度分布を示した。圧縮点以後の濃度分布が認められる。

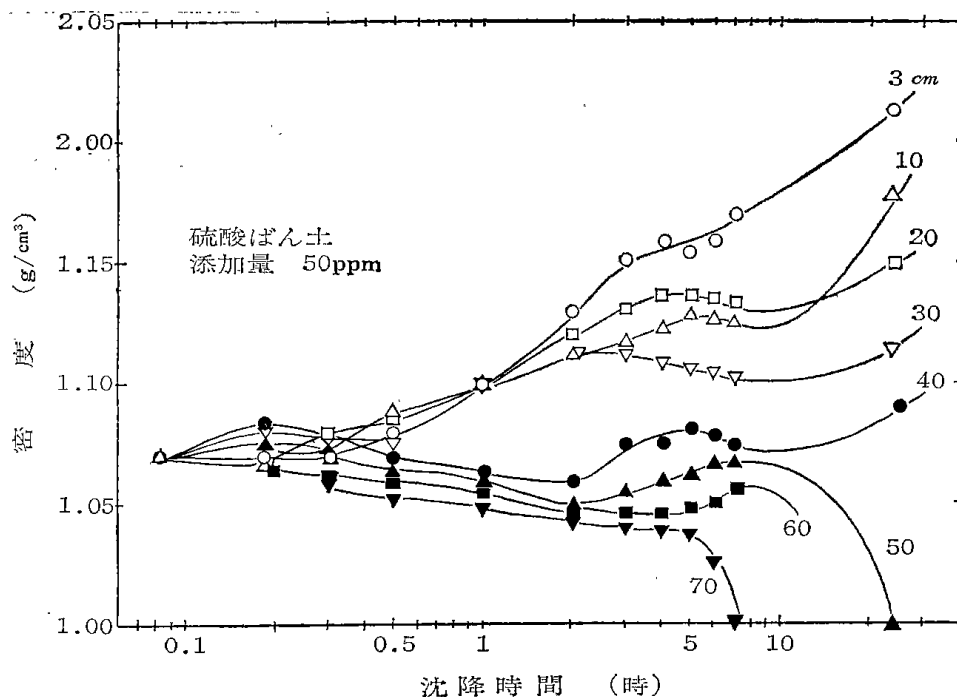
第 6・12図に白陶土 5 % (密度 1.08 g/cm³) の濃度分布を示した。密度 1.08 g/cm³ の濃度層の濃縮が遅く、したがって界面の沈降が遅くなっていることがわかる。

第 6・13図は選炭廃水 2.5 % (密度 1.04 g/cm³) に硫酸ばん土を、第 6・14図に同じくセパラン NP10 を

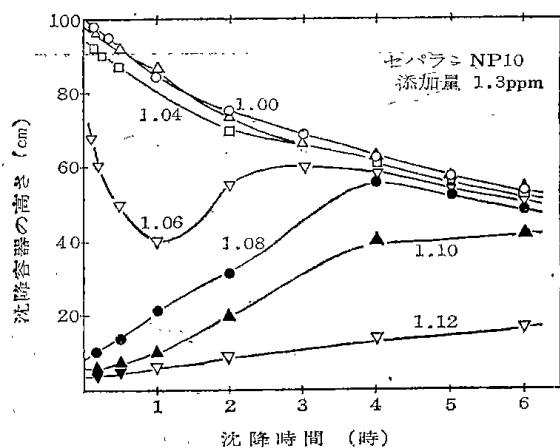
添加した場合の濃度分布を示した。

第 6・11図と 同様の傾向を示し、圧縮点以後の沈積層の濃度変化は理論的に述べられているように典型的である。

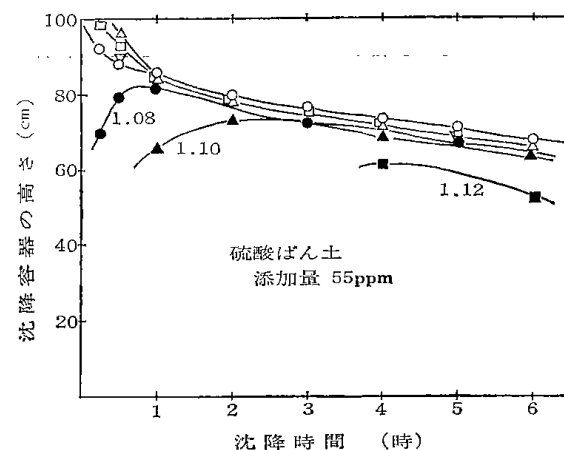
第 6・15図は選炭廃水 5 % (密度 1.07 g/cm³) に硫酸ばん土 50 ppm を添加した時の変化を示したが、濃度の粗密の逆転していることが認められた。また、第 6・16図はその場合の濃度分布を示した。濃度は不連続で複雑である。第 6・17図は同じくセパラン NP10 を添加した場合の分布を示したが、圧縮点までは沈積層内の濃度勾配は連続しているが、それ以後は層内の濃度勾配が一定となり、したがって界面の沈降も遅く



第 6・15図 垂直濃度変化 (選炭廃水 5 % (1.07 g/cm³) の場合)



第 6・17図 濃度分布曲線 (選炭廃水 5 % (1.07 g/cm³) の場合)



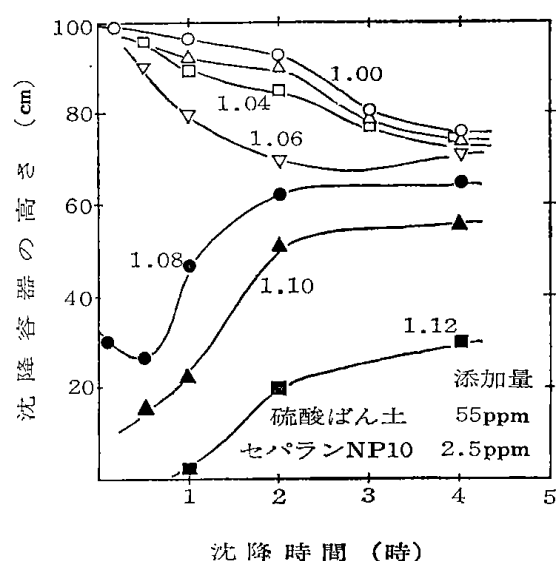
第 6・18図 濃度分布曲線 (選炭廃水 7.5 % (1.11 g/cm³) の場合)

なる。

第 6・18図, 第 6・19図は選炭廃水 7.5 % (密度 1.11 g/cm³) に硫酸ばん土, あるいはセパラン NP 10 と併用させた場合の濃度分布を示したが, フロックの性状によって沈積層内の挙動が異なる。すなわちセパラン NP 10 のフロックは硫酸ばん土のそれに比べ硬く大きいので沈積層内の濃度勾配がはっきりあらわれる。沈降の状態および濃度分布は前図および第 6・12図などに似ている。

ここで沈降挙動におよぼす重要な要因として粒子の比重と粒度構成があげられるが, 凝集作用における粒

子の挙動はフロックとしてとりあつかわれなければならない。ところがフロックは粒子間の結合状態によって見掛け比重と大きさの分布は異なる^{16), 17)}。しかも高濃度のため個々のフロックとしては存在せず, それらが網状に絡んで巨大なアグリゲートとなって沈降する。このため再現性は皆無であるといつてよい。實際上, フロックの分布を測定することは不可能である。しかし, この場合の界面沈降曲線は凝集懸濁液にかぎらず種々の沈降曲線から比較してみるとしばしば類似した曲線を見ることができる。そしてこの界面の沈降から懸濁液の凝集を推測できる。濃度分布図で○印で示した密度値 1.00 の曲線が界面沈降を表わしている。これ



第 6・19 図 濃度分布曲線 (選炭廃水 7.5 %
(1.11 g/cm³) の場合)

らの曲線を大別すると二つに区分できる。前者は典型的な沈降曲線を抽くもので、等速沈降と圧密沈降の区間があり、圧縮点の認められるものである。これは一般に懸濁濃度があまり高くなく、密度の大きいフロックを作る懸濁液が含まれ、実験では硫酸ばん土を添加した選炭廃水 2.5 % とセパラン NP 10 を加えた白陶土 2.5 %, 選炭廃水 2.5 %, 5 % の場合である。後者は一般に沈降速度の遅い懸濁液の場合で、等速沈降区間と圧密沈降区間がはっきりしていない。実験では前に掲げたもの以外がこの場合に該当する。

6.5 ま と め

選炭廃水などの懸濁液の沈降挙動を従来の理論にあてはめて解釈したり、計画した場合、実際にそれがあてはまらないことが多々ある。それは前にも述べたように推積層内の挙動が重要であり、界面の沈降の様子からだけでは理解できないからと考える。しかし、沈積層内の挙動を従来の方法で明らかにすることは適当な測定器がないため、ひじょうに困難であった。そこでこの種の懸濁濃度の測定に γ 線密度計の利用を考えた。これによれば高濃度で、不透明であってもよく、また沈降系を乱さず連続的に測定できるなどの利点がある。

実験はセシウム 137 の線源をもつ γ 線密度計を装備した沈降濃度測定装置を試作し、これを使って測定精度ならびに種々の沈降挙動について沈積した濃度変化から検討した。この結果、

1. 線源セシウム 137, 250 mC の γ 線密度計によ

れば、実験で使用した試料についてそれらの測定精度はいずれも時定数 100 秒で ± 0.002 g/cm³ 以下、30 秒で ± 0.005 g/cm³ 以下であった。このことからかなり薄い懸濁液でも測定できる。また、セシウム 137, 500 mC の密度計では時点数 10 秒で ± 0.005 g/cm³, 2 秒で ± 0.010 g/cm³ 以下で求められた。

これらの結果から選炭廃水などのような広範囲の濃度測定に使用できることがわかった。しかし、実測値はあらかじめ基準密度で校正した値に補正しておく必要があり、また真密度で測定されるため、測定物質によって実際の濃度は異なるので検量線を求めておく必要がある。

2. この装置を用いて沈降試験を行ない、高さ方向における経時的な濃度変化を測定した。この結果シリンドラ内の濃度変化は複雑で、必ずしも濃度の粗密が一樣でない。これはおもに固形物の懸濁状態における粒度構成にあると考えられる。粒度構成が細かい懸濁液は経時的に濃度変化が小さく、高さ方向における変化も小さい。(選炭廃水の場合) 比較的粗い粒度構成の懸濁液は沈積層の高さ方向の濃度変化が大き。(炭酸カルシウム、微粉炭の場合) また、中程度の粒度 (30~10 μ) を有する懸濁液の濃度変化は等速沈降域の低濃度層と圧密沈降域の高濃度層との間に中間的な濃度層が存在する (白陶土の場合)。これはまた見掛けのうで低濃度層は中間濃度層へ濃縮され、さらに中間濃度層が圧密層へ濃縮されていると考えられる。

3. 凝集作用での粒子はフロックとなり、その沈降挙動は複雑である。しかし、この場合の界面沈降曲線は凝集懸濁液に限らずよく表われる曲線を抽く。また沈積層内の挙動がよく理解され、凝集作用のない懸濁液の沈降現象にも類似をさせ得る。

実験では界面沈降曲線を大きく二つに区分し、比較的自由沈降に近い沈降をする曲線と、干渉沈降が強い沈降曲線とした。前者は沈降と高さ方向の濃度との関係は Kynch や Coe らの述べた理論に類似している。すなわち等速沈降区間では垂直濃度変化はほとんどなく、圧密沈降区間で規則的に連続した濃度勾配をもって沈降する。この場合の沈降は一般に懸濁濃度が低く、フロックの見掛け密度が大きいため、沈降容積は小さく、沈降濃度は時間とともに増大する。後者は等速沈降と圧密沈降が明確でない。沈積層内の濃度変化は経時的に複雑で不規則である。濃度の逆転現象なども観測された。この場合の理論的な取り扱いが困難である。フロックの密度は小さく、沈降が遅いため沈積層の濃縮は困難である。

引用文献

- 1) 関口逸馬, 植田芳信, 山口義明: 日本鉱業会誌投稿中
- 2) G. J. Kynch: Trans. Faraday Soc. 48 161 (1952)
- 3) E. J. Roberts: Min. Eng.-Min. Trans. 1 61 (1949)
- 4) H. S. Coe, G. H. Clevenger: Trans. AIME 55 356 (1916)
- 5) 吉野善弥: 化学工学 第28巻第4号 51 (1964)
- 6) 今泉常正, 広岡耕三: 選炭 Vol. 10 No. 46 107 (1960)
- 7) 井出哲夫, 永松定祐, 角田省吾: 工業用水 第67号 66 昭和39年4月
- 8) 岩佐正夫: 用水と廃水 Vol. 7 No. 9 638 (1965)
- 9) 乙竹 直: 化学工学 第31巻第6号 605 (1967)
- 10) K. J. Scott: Trans. Inst. Min. Met. Vol. C 77 No. 739 85 (1968)
- 11) 三輪博秀, 水越 慎: オートメーション 第10巻第11号 13 (1965)
- 12) 山形吉男, 田中忠次, 茂呂端生, 鈴木繁幸, 瀬川 進, 手島精一: 選炭 第16巻第82号 62 昭和41年
- 13) 関口逸馬, 山口義明, 植田芳信: 日本鉱業会春季大会講演要旨集, Vol. 84 No. 9 9 297 (1968)
- 14) 関口逸馬, 山口義明, 植田芳信: 日本鉱業会春季大会講演要旨集, 昭和44年4月 208
- 15) 木村健二郎: 放射線データブック 地人書館出版 151
- 16) K. J. Scott: Jour. South Afri. Inst. Min. & Met. Jan. 1965 357~367
- 17) 丹保憲二, 渡辺義公: 水道協会雑誌第397号 42.10 2~10

第7章 現場試験

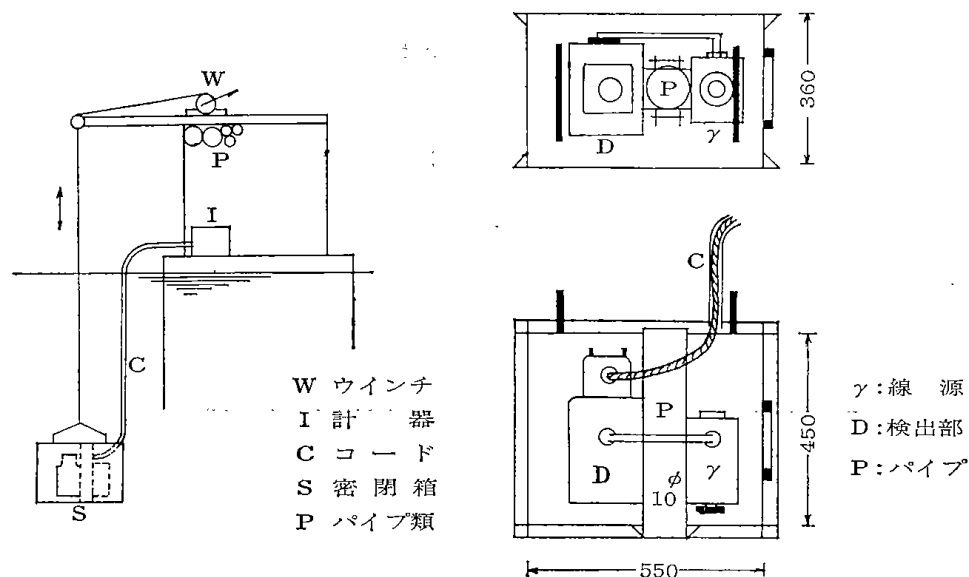
前章まで選炭廃水の性状と物理的・化学的処理方法について基礎的な実験を行ってきたが、実際の処理に当たっては現場における処理状況と問題点を解決しておく必要がある。

実験は北炭夕張炭鉱選炭工場において実操業中の廃水シックナ (40m ϕ) およびフロスシックナ (6m ϕ) を使って選炭廃水処理に関する種々の実験をした。すなわちシックナ内の濃度分布、スピゴット濃度の測定と自動排出について行なった。ここで浮選フロスも試料としたが、これは他の操業との関連や、実験を行なううえで濃縮がはっきりし、制御の応答が速い、またフロクの沈降に類似させ得るなど具合が良いため微粉

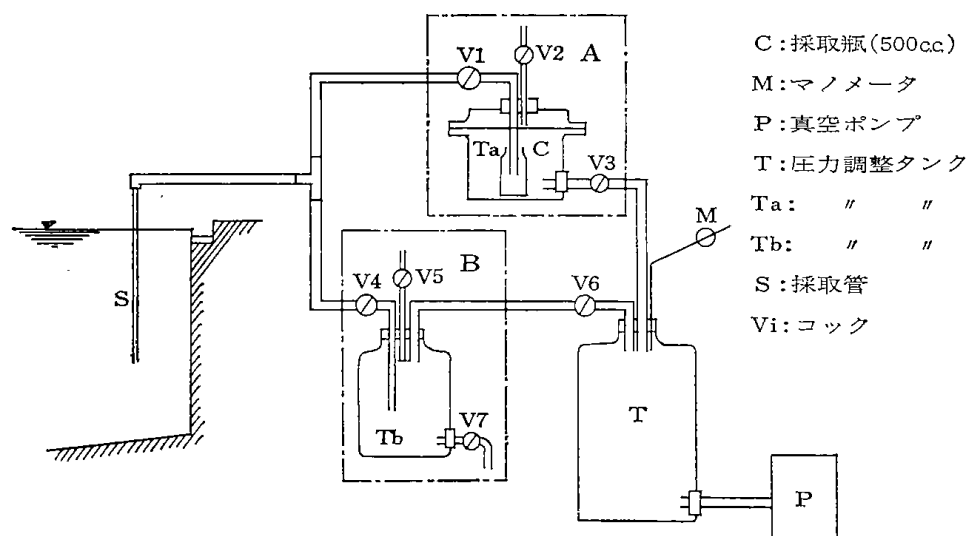
炭を選んだ。

従来から実操業中のシックナ内の濃度分布を測定した実例は少ない。それはよい試料採取方法がないことで、高濃度のところではほとんど不可能であった。筆者らは新たに γ 線密度計による方法と吸引法による試料採取で濃度測定を求め、分布を調べた。

またシックナは処理物質の性状もさることながら、操業上の給泥濃度、給泥量などの経時的な変動などによって清澄度の高い溢流水が得られない、高濃度の排泥が得られないなどの問題がある。この問題の解決は連続した濃度測定と溢流水と排泥の合理的な排出からなされる。実験はその例として γ 線密度計によるスピゴット濃度の連続測定とさらに抜出口に設置したモータバルブと連動させた場合の濃度変化について調べた。



第7・1図 濃度測定方法および γ 線密度計取付略図



第7・2図 真空ポンプによる試料採取略図

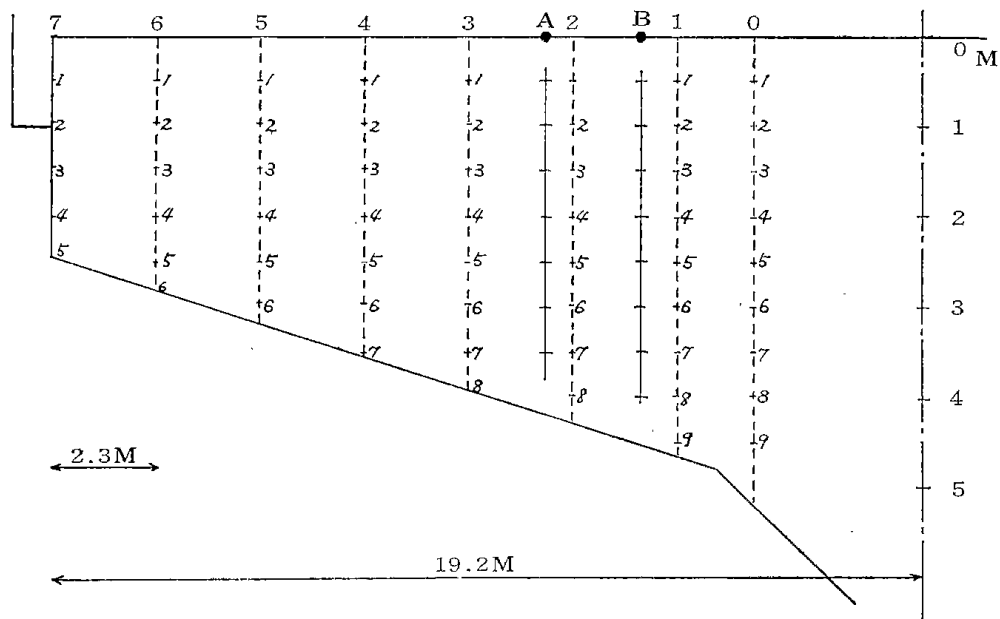
7.1 シックナ内の濃度分布¹⁾

シックナ内の濃度を連続的に従来の方法で求めることは高濃度域などで測定できず適当な機器がなかったが、新たに γ 線密度計の利用と真空ポンプによる吸引法試料採取で測定を行ない、濃度分布を知ることができた。

前章で述べた γ 線密度計をそのままシックナ内に設置し、測定することはできないので、第7・1図に示したような線源と検出器を鉄製の密閉箱におさめ、ウィッチでシックナ内に垂直に吊り下げて測定した。しかしこれによっても20~30%以上の濃度になると沈んで

行きにくくなり、また操作もめんどうになる。そこで真空ポンプによる吸引法で試料採取した。これは第7・2図に示したように、真空ポンプ、圧力調整タンク、試料採取瓶、採取管、コック類などからなる。試料は500cc用ポリ瓶で採取し、(A)系統のコックを開くと採取される。また(B)系統は次の試料を採取する前にゴム管や採取管内に充填している懸濁液を抜きとるために用意されている。

第7・3図に測定箇所を示した。図中AおよびBの位置は γ 線密度計を吊り下げて測定した箇所である。



第7・3図 濃度測定箇所 (40m ϕ シックナ)

また同時に給泥、溢流、排泥の試料を採取した。これらの試料を乾燥し、濃度測定、粒度測定、灰分測定などを行なった。

第7・1表は廃水シックナの濃度変化を γ 線によって測定した結果を示した。深さ方向における濃度変化は少なく、経時的に見てもそれが変わらない。また第7・2表に試料採取によって求めた結果であるが、同様のことが云える。第7・3表は測点2で2時間おきの濃度変化を示した。第7・4表は給泥・溢流・排泥の経時的な濃度変化を示した。操業開始後の溢流濃度は増加し、排泥濃度は低いことがわかる。第7・5表にそれらの粒度分布測定例を示した。給泥の粒度分布は14 μ 以下が約55%，325メッシュ以下では77%で占められており、細い粒子のほとんどが溢流中に含まれ、この粒度の沈降がなされていないことがわかる。

次いで凝集剤を使用した場合の懸濁液の沈降を想定して、フロシックナの場合の濃度分布を測定した。

第7・1表 廃水シックナの濃度変化
(γ 線密度計による) (%)

測定箇所	測点A	A	A	A	A	B	B
深さm	1	2	3	4	5	6	7
0	—	—	—	—	—	—	1.3
0.5	1.90	2.20	2.6	2.6	2.9	2.6	1.9
1	2.20	2.55	2.9	2.8	3.1	2.9	2.1
1.5	2.38	2.85	3.1	2.8	3.1	2.9	2.2
2	2.72	2.72	3.1	3.1	3.2	2.8	2.6
2.5	—	2.80	2.9	2.9	3.4	2.9	2.7
3	3.05	2.85	3.1	2.9	3.1	2.9	3.1
3.5	—	2.85	3.1	3.1	3.4	3.1	3.3
4	3.05	3.25	3.3	3.1	3.5	3.3	4.1
bottom							5.5
備考	測定時間 8/23 8:20					8/24 8:00	8/25 6:00 操業前

第7・6表に垂直濃度変化を示したが、濃縮の状態は良好である。ただし凝集沈殿物の場合は、見掛けの比重が小さいのでこれほどに濃縮するかどうかはわからない。この表で1.5m～2.0m付近に3%程度、2m～3m付近に10～20%程度の中間濃度層が認められた。底近くの濃度は高濃度のため採取できないところもあった。また液面から0.5mで濃度の高いのはフロスの泡がまだ破壊されないで浮いているためと考える。

第7・7表に灰分測定結果を示した。液面近くほど灰分が高く、この表からも濃縮の良いことがわかる。

この種の粒度構成をもつ懸濁液の濃縮はきわめてよいことが知られた。

第7・2表 廃水シクナの濃度変化
(採取法による) %

測定箇所 深さm	測点 7	測点 6	測点 5	測点 4	測点 3	測点 2	測点 1
0.5	2.4	2.3	2.4	2.3	2.6	2.4	2.3
1	2.4	2.3	2.3	2.4	2.5	2.5	2.6
1.5	2.6	2.6	2.5	2.6	2.5	2.7	2.7
2	2.7	2.8	2.7	2.7	2.8	2.7	2.8
2.5	2.8	2.8	2.8	2.8	—	2.8	2.8
3	—	3.2	2.9	2.8	2.8	2.8	2.9
3.5	—	—	3.0	3.0	2.9	2.8	2.8
4	—	—	—	3.15	2.9	2.9	2.5
4.5	—	—	—	—	—	3.1	6.5
備考	8月25日 (9:30～10:30)						

第7・3表 測点2における濃度変化 %

測定時間 深さm	10:30	12:30	14:30
0.5	3.1	2.5	2.6
1	2.6	2.6	2.6
1.5	2.6	2.7	2.7
2	2.7	2.7	2.8
2.5	2.8	2.8	2.8
3	2.9	2.7	2.8
3.5	2.9	2.9	2.9
4	2.9	2.9	2.9
4.5	3.4	4.2	5.3

第7・4表 給・排泥・溢流の濃度変化 %

測定時間	6:00	7:00	8:00	9:00	10:00	11:00	1:30
給 泥	—	—	7.13	4.04	3.45	4.00	3.63
溢 流	0.25	—	0.25	1.43	1.82	2.13	2.18
排 泥	—	43.13	14.07	14.13	13.12	15.54	7.86
備考	レーキ回転は 8月25日 Feed開始						8月 24日

第7・5表 給・排泥・溢流の粒度分布 %

粒 度 μ	給 泥	溢 流	排 泥
～ 7	37.5	68.5	16
7～14	17.0	23	9
14～20	7.5	6	5.5
20～30	4.0	2	6
30～44	11.5	1	19.5
+44	23.0	0	44

第7・6表 フロスシクナの濃度変化 %

測定箇所 深さm	中心から 4 m	5.5	7.0	8.5	10.0	11.5
0.5	1.5	1.6	5.0	2.3	2.4	0.4
1.0	3.0	0.6	0.7	0.4	0.5	0.4
1.5	4.3	2.7	2.7	2.3	2.5	2.5
2.0	25.3	2.5	3.1	2.7	2.9	2.8
2.5	39.7	6.0	15.8	9.0	18.1	18.7
3.0	—	19.6	20.0	28.1	26.6	38.6
3.5	—	21.3	—	45.1	—	—
4.0	—	—	—	—	—	—

第7・7表 灰 分 測 定 %

測定箇所 深さm	中心から 4 m	5.5	7.0	8.5	10.0	11.5
0.5	13.8	12.5	11.8	10.0	12.0	30.5
1.0	11.4	15.1	20.9	14.4	15.0	32.9
1.5	11.6	15.3	15.9	16.3	16.1	17.5
2.0	6.5	16.7	13.9	15.3	14.8	17.1
2.5	6.2	9.1	7.5	8.9	8.3	8.5
3.0	—	7.2	7.1	8.1	8.8	8.5
3.5	—	9.1	—	8.2	—	—
4.0	—	—	—	—	—	—

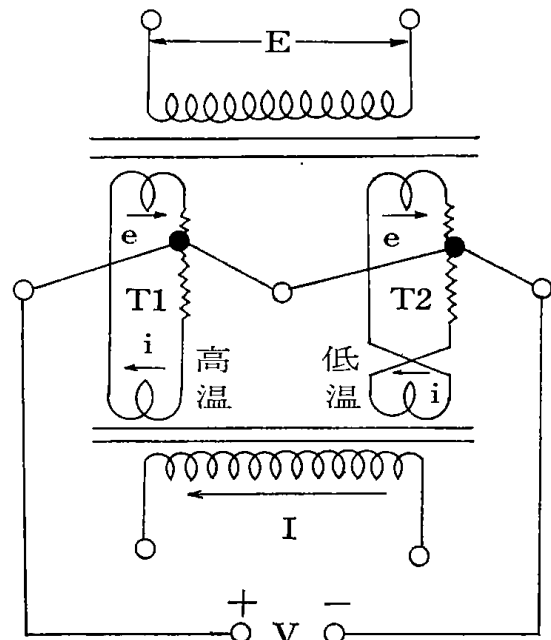
7.2 排泥の濃度変化²⁾

前節でもわかるように選炭廃水のような懸濁液を処理するシックナの溢流濃度は高く、スピゴット(排泥)濃度は低い、また廃水に限らず操業上の変動などによる不安定さなどが原因して溢流水にしても、排泥にしても定常的な濃度がなかなか得られないのが現状である。しかし操業の管理上から見れば非常な問題で解決されなければならないことである。定常的な濃度を得ようとするれば、その前に連続した濃度測定が必要である。

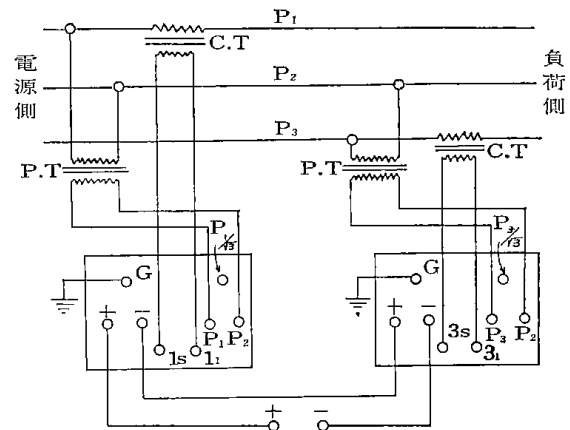
実験はトルクメータおよび γ 線密度計によってスピゴット濃度の変化を実測した。

γ 線密度計による方法は前述の通りであるが、密度計の本体である線源と検出器を廃水シックナスピゴットの四インチ管に設置して測定した。またトルクメータによる方法はシックナレーキのモータに負荷される交流電力をサーマルコンバータで検出するもので、堆積負荷量を二電力計によって測定した。第7・4図にサーマルコンバータ(大倉電気製)の原理を示した。コンバータが交流電力に比例した直流電圧に変換するもので、図のように測定電力の電圧および電流で熱線を加熱し、電圧と電流が加算的に作用する熱線と減算的に作用する熱線との温度差を熱電対により測定するものである。第7・5図に二電力計法による三相電力の測定の場合の接続を示した。

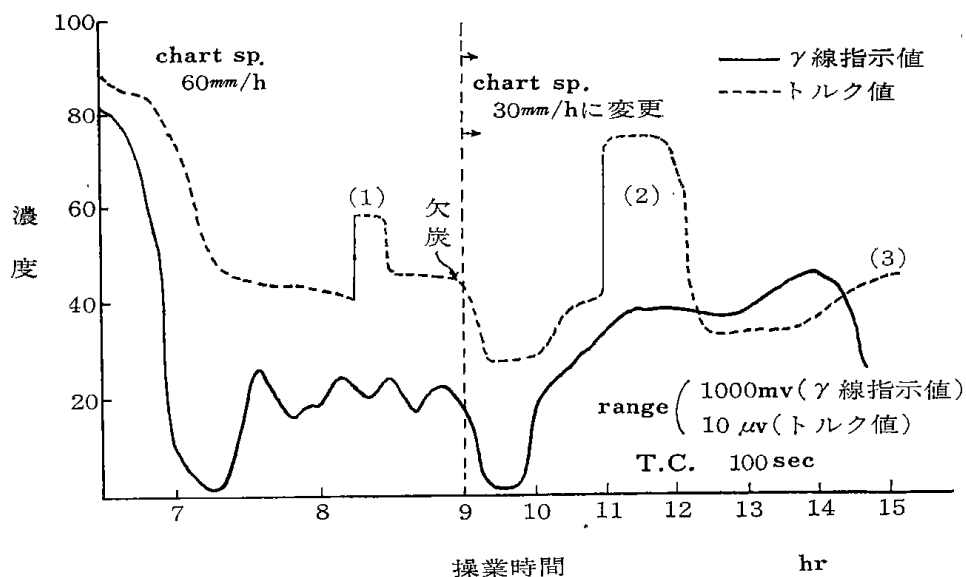
第7・6図にスピゴット濃度の実測例を示した。実線は γ 線密度計指示値である。点線はトルクメータ指示値である。両者は一応の相関性が認められるが、トルクメータ指示値はシックナレーキの駆動装置の不備



第7・4図 サーマルコンバータの原理図



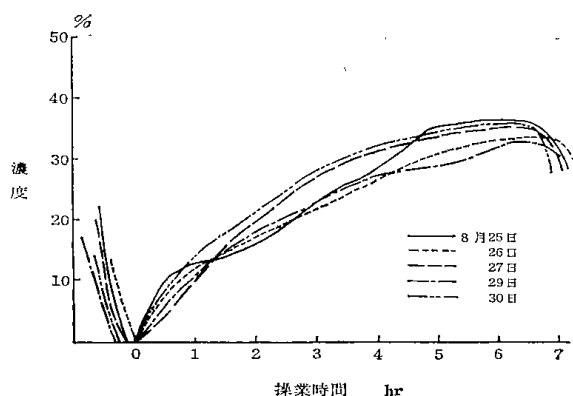
第7・5図 二電力計法接続回路



第7・6図 連続濃度測定

(1)など)と電圧の不安定(2), (3)など: 昼休みのため選炭機の停止による電圧の変化)などの原因で負荷量を定量的に示するには至らなかった。しかしその変動は明らかにされ、今後の課題としては負荷量の検出精度である。

第7・7図に γ 線密度計による測定結果を整理して図示した。濃度は時間と共に増加しているが、濃度が低く、操業終了頃によりやく40%程度の排泥を得た。



第7・7図
選炭廃水シックナスピゴット濃度の測定例

7.3 シックナスピゴットの自動排出²⁾

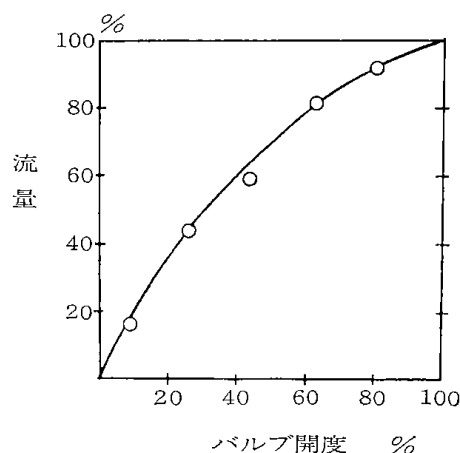
廃水処理にシックナを使用する場合、後処理や凝集剤の使用による溢流水や堆積物の合理的な排出がされなければならない。また前節で述べた操業上の不安定などの原因に対し、シックナ自体の能率を高める上で濃度を一定に保つ必要がある。

前節で γ 線密度計によれば濃度測定を良好に測定できることがわかったので、続いてシックナスピゴットについて γ 線密度計と連動させ、排出口の近くに設けたバルブを開閉して一定濃度の排泥が得られるよう調節するための実験を行なった。

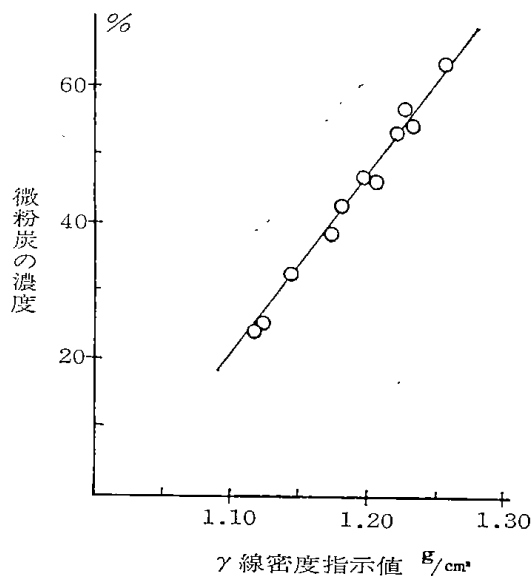
はじめに直接自動調節によりモータバルブを制御する以前に手動バルブで濃度変化を調べた。実験は制御の応答性や濃縮の程度などを考え、フロスシックナで行なった。

第7・8図はバルブの開度と流量の関係を示した。また第7・9図に γ 線指示値と濃度の関係を示した。横軸の密度は γ 線指示値である。第7・10図にバルブ開度(横軸)と濃度の変化量(縦軸: 左)およびその値に達するまでの時間(縦軸: 右)を示した。図中白印は濃度変化を示し、黒印は時間を示した。また○印はバルブ全開のときの槽内の堆積濃度10.2%のときであり、△印は同じく濃度47%の状態で行なったものである。

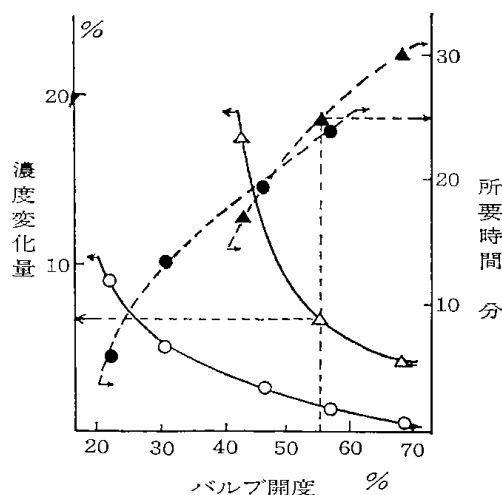
以上の結果にもとずき自動制御によるスピゴット濃度の調節を行なった。



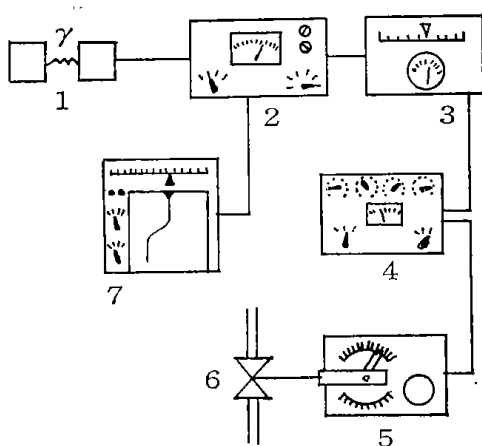
第7・8図 バルブの流量特性



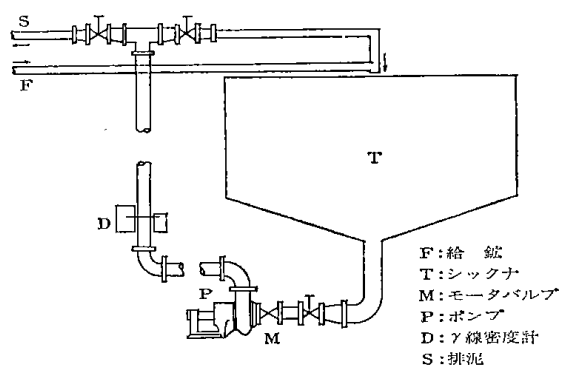
第7・9図 浮選フロスの検量線



第7・10図 バルブの開閉による濃度変化



第7・11図 ブロックダイアグラム

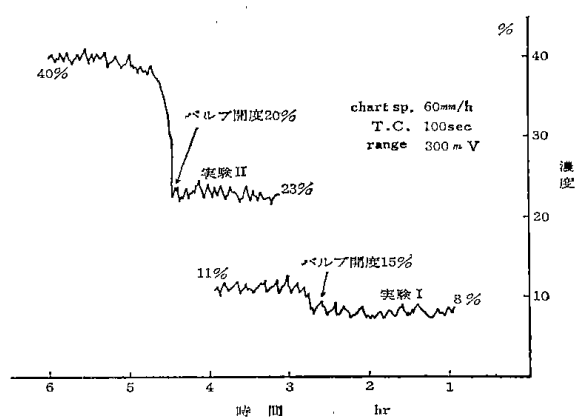


第7・12図 シックナ系統図

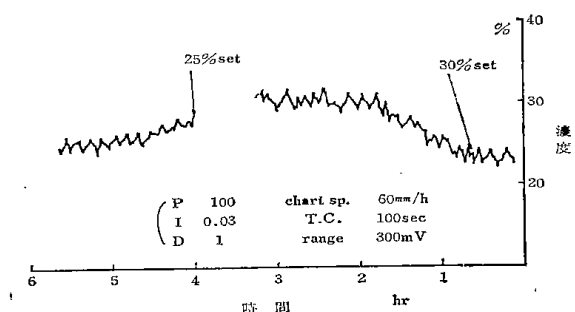
第7・11図は γ 線密度計を使って連動させた場合のブロックダイアグラムを示した。第7・12図にその略図を示した。1は γ 線密度計、2は指示計、3は設定変換器で全目盛巾が最小で4mV巾、最大で50mV巾である。設定精度は全目盛巾の $\pm 0.5\%$ 以内である。4は電子式調節計で制御方式は連続的で比例・積分・微分の動作ができる。5は電動操作部で90°回転に要する時間は約60秒、最大トルク540 kg-cmである。6はバルブでダブルPポートリニヤタイプである。7は記録計である。

これらの装置を使って種々の実験を行なった結果、実験的に比例値(P)を100、積分値(I)を0.03、微分値(D)を1とし連続実験を行なった。

第7・13図ははじめバルブ全開のときの槽内の堆積濃度が8%の状態(実験I)、バルブ開度を15%にしたとき濃度は11%にしか濃縮していない。従ってこの場合の濃度制御はできない。ついで槽内の堆積濃度が23%の状態(実験II)バルブ開度を20%にしたところ排泥濃度が約40%になることを確めた。ついで第7・14図に示したように、この状態で設定濃度を30%にしたところ約90分でその値に達し安定した。さらに設定



第7・13図 連続実験 (I)



第7・14図 連続実験 (II)

を25%にしたところ60分ほどで安定した。

これらの結果からスピゴット濃度を一定に保持できることが知られた。しかし実際の操業設計にあたっては設定濃度に達するまではスピゴットをフィードに返し、設定濃度以上になったとき排出させるよう自動調節すればよいことがわかる。

7・4 ま と め

実操業中のシックナに γ 線密度計を利用し、操業成績および合理的な操業方法についての実験を行なった。その結果はほぼ基礎実験で行なわれた結果が実証されている。

1. 選炭廃水処理に γ 線密度計の利用が可能で、十分な精度で使用することができる。また試料に無接触でしかも連続して測定することができ、適格に沈降槽内の挙動を知ることができ、さらにこの装置を使って合理的な操業ができることがわかった。

2. 操業中のシックナ内の挙動はほぼ基礎試験で述べた通りの状態である。すなわち槽内の濃度勾配はほとんどなく、その差は1~2%であった。これは懸濁粒子が微細であるためで、溢流水中の固形物のうち、 -7μ の占める割合は70%におよぶ。また沈降しにくいため溢流濃度は高く、排泥濃度は低い。凝集剤の添加

を想定してフロスシクナで同様の試験を行なった。その結果もシリンダテストと同じで、溢流・排泥の濃度は良好であった。

そして中間濃度層も認められた。

3. 第7・4表でもわかるように排泥濃度があがらない、操業上の不安定さから排泥濃度が変動する。また濃度の連続測定を行ない、高濃度の排泥が得られないことがわかった。測定方法は γ 線密度計とトルクメータによったが、後者はシクナ駆動装置の不備で十分な精度が得られなかった。さらに検討する必要がある。

4. 従って一定な濃度の排出を得る必要があり、排泥を対称として、排出口に設けたバルブを γ 線密度計

の指示と連動させて濃度の自動調節を行なった。この結果、所定の濃度の排泥を定常的に得ることができた。その中で排泥濃度が低い場合には所定の濃度に達するまで給泥にもどし、排出に適当な濃度になれば排出するよう両者を連動させて操作すればよいなどの結果を得た。

引用文献

- 1) 関口逸馬, 山口義明, 植田芳信; 選炭廃水処理に関する研究— γ 線による濃度測定—, 日本鉱業会春季大会講演要旨集, Vol. 84 No. 959 297 (1968)
- 2) 関口逸馬, 植田芳信, 山口義明; シクナスピゴットの自動排出について, 炭鉱技術 第25巻第8号 229~232 昭和45年8月

第8章 石炭スラリの浮選濾過試験

選炭廃水をシックナ等によって濃縮された排泥は一般に後処理として脱水過程を経なければならない。また時としてさらに排泥中の微粉炭の回収(低品位炭の)が考えられる。今、廃水を凝集処理した排泥について濾過や浮選の処理をしようとする場合、凝集効果のそれらにおよぼす影響について調らべておく必要がある。

またこれを別の観点から考えると選炭廃水の処理方法の一つとして集中処理法が考えられる。これは回収の困難な微粉炭を廃水と共に一カ所に輸送し、濃縮脱水選別などを行なうことによる微粉炭の利用と廃水の集中処理を図ろうとする。また特別な場合としてフロスシックナに凝集剤を加え沈殿濃縮を促進して脱水効率と回収率を高める目的で行なわれることがある。

以上述べたように選炭廃水の凝集沈殿など凝集剤の浮選や濾過に与える影響について実験した。

8・1 試料および凝集剤について

実験に供した試料は適当なものがなく石炭分が多いが、北炭夕張炭鉱の浮選原炭を使用した。第8・1表に原炭の粒度分布と平均灰分を示した。また原炭の浮選尾鉱についての粒度分布は-325メッシュ、100%で平均灰分は85.4%であった。

凝集剤は陽イオン性凝集剤として硫酸ばん土、プリマフロック C-7、非イオン性としてセパラン NP 20、サンフロック 104、陰イオン性ではセパラン AP 30 の5種を用い、各々適当な濃度の水溶液として使用した。なお濾過と浮選試験についてはセパラン AP 30 の凝集効果が見られなかったので使用しなかった。

第8・1表 供試料の粒度構成と平均灰分

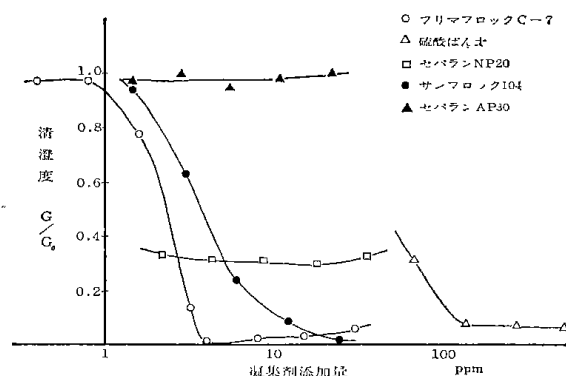
粒度区分	重量 %	積算重量 %
+48	25.1	25.1
48~ 65	10.8	35.9
65~100	17.1	53.0
100~150	16.4	69.4
150~200	12.1	81.5
200~250	3.3	84.8
250~325	5.5	90.3
-325	9.7	100.0

平均灰分 22.1%

8・2 沈 降 試 験

実験方法は5・2節で述べた方法と同じである。清澄

度は光電光度計で求めた。その結果を第8・1図に示した。



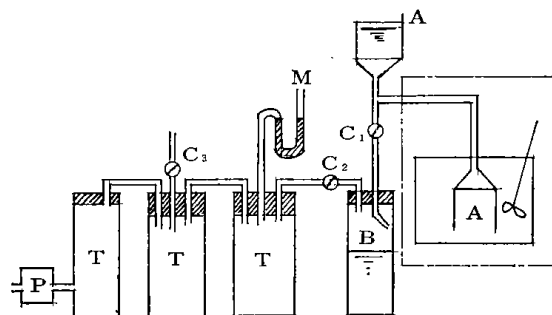
第8・1図 浮選原炭の沈降試験

微粉炭の影響は第4章の第4・14図～第4・16図に示した清澄濃度曲線(下図)と比較される。これでわかるように石炭分のほとんど混入していない場合に比較して試薬の消費量は約10倍要することがわかる。

8・3 濾 過 試 験

原炭およびそれを浮選処理した尾鉱 45 g/900cc (5%) を 500 rpm で 5 分間攪拌し、凝集剤を添加して再び 5 分間攪拌した。次いで 1 l のシリンダに移して沈降させ 30 分後の上澄液を捨て、全体を 110cc にする。すなわちその時の濃度を 40% にして濾過試験の試料とした。

第8・2図に濾過試験装置を略図した。



第8・2図 濾過試験装置略図

A : 濾斗 B : メスシリンダ T : 真空调整タンク
M : 真空計 P : ポンプ C : ロック

実験は初め図の破線で囲まれた従来からのリーフテストで使われる方法によったが、ケーキの形成が極めて悪く、以後の実験は濾斗を正置した状態で²⁾行なった。

使用した濾布はナイロン・テビロン混紡 280# (透気率 28.2 cm/sec) である。濾液中の固形物量は光電光度計で求めた。

凝集剤の使用量は各々、硫酸ばん士 212 ppm, プリマフロック C-7 6.1 ppm, セバラン NP 20 6.1 ppm, サンフロック 104 30.3 ppm であった。

実験は真空ポンプを作動させ、装置を 400 mmHg にする。懸濁液を濾斗に注ぎ終わるとすぐにコック C₁ を開いて濾過を行なう。そして濾液が出なくなった所で終了とした。

測定はケーキの厚さ、ケーキの水分、濾液中の固形物量そして濾過定数である。

濾過定数は Ruth の基礎方程式から求めた。それは次のように示される¹⁾。

$$(V+C)^2 = K(t + \frac{C^2}{K})$$

V : 濾過量 K : 濾過定数

C : 濾材の抵抗に相当する仮想濾液量

t : 時間

この式を変形して

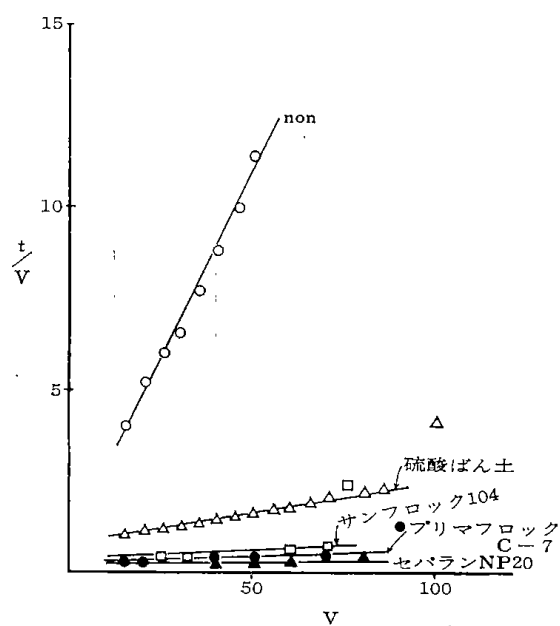
$$\frac{t}{V} = \frac{1}{K} V + \frac{2C}{K}$$

となり、これから t/V を V に対してプロットすると直線が得られ、この直線の傾斜と切片から濾過定数 K, C と t_c (= C²/K) が求められる。そしてさらに濾過の平均比抵抗 r_{fv} が計算から求められる。

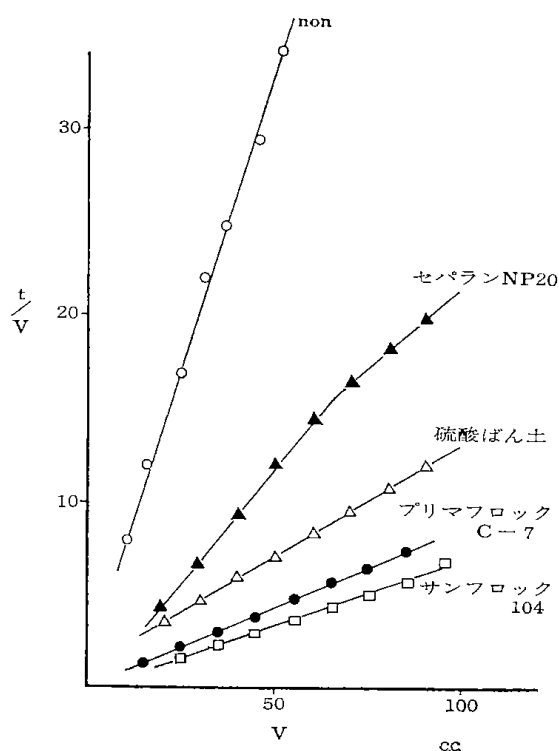
第 8・3 図に浮選原炭の、第 8・4 図に浮選尾鉱の t/V と V の曲線を示した。

この図から求めた濾過定数とケーキの厚さ、水分そして濾液中の固形物量（全固形物に対する重量比）を第 8・2 表と第 8・3 表にそれぞれ示した。

石炭分を多く含む懸濁液は混入しない場合に比べ濾過がよく、ケーキの水分も 10% 程度少ない。しかし濾液中の固形物量は多い。また共に凝集剤を添加した場合が添加しない場合に比べ濾過成績がよいなどの結果が表からわかる。



第 8・3 図 t/V—V 曲線（浮選原炭）



第 8・4 図 t/V—V 曲線（浮選尾鉱）

第 8・2 表 濾過定数・比抵抗・ケーキ厚・水分・濾液の濁度（浮選原炭）

	濾 過 定 数			r _{fv}	ケーキ厚 cm	水 分 %	濾 液 の 濁 度 ppm
	K	C	t _c				
硫 酸 ば ん 士	50	17.5	6.1	6.75×10 ⁸	2.7	21.7	270
サ ン フ ロ ッ ク 104	137	13.7	1.37	5.33×10 ⁸	2.8	20.3	535
プ リ マ フ ロ ッ ク C-7	183	18.3	1.83	2.56×10 ⁸	2.8	23.7	690
セ バ ラ ン NP 20	700	70.0	7.00	9.23×10 ⁸	2.7	19.2	360
な し	5	2.5	1.25	2.24×10 ¹⁰	2.8	21.9	1000

第 8・3 表 浮過定数・比抵抗・ケーキ厚・水分・浮液の濁度 (浮選尾鉱)

	浮 過 定 数			rfv	ケーキ厚 cm	水 分 %	浮 液 の 濁 度 ppm
	K	C	t _c				
硫 酸 ば ん 土	8.33	4.58	2.5	5.62×10^{10}	1.6	28.7	205
サ ン フ ロ ッ ク 104	14.3	-1.43	0.14	2.79×10^{10}	1.6	32.5	140
プ リ マ フ ロ ッ ク C-7	11.1	0	0	4.46×10^{10}	1.6	32.6	125
セ バ ラ ン NP 20	4.0	-1.2	0.36	1.24×10^{10}	1.7	29.8	75
な し	1.56	1.35	1	4.32×10^{12}	1.7	30.2	865

8・4 浮 選 試 験

ついで凝集剤の浮選性に与える影響について実験した。

試料は浮選原炭そして凝集剤の種類と使用量は前節と同じである。浮選試薬としては主成分が M. I. B. C. sesqui-terpenes, sesqui-terpene alcohol である高砂 104#, M. I. B. C. sesqui-terpenes である 107#, そして Terpeneol 40~50% の 155# の 3 種を用いた。

実験は前節で述べたと同様の方法で凝集させ、この凝集懸濁液を MS 式浮選機で浮選し、微粉炭の回収を行なった。浮選剤を添加し、30秒間隔で産物を回収した。これを乾燥し、混合および 48~325メッシュを 6 段階にふるい分けし、秤量した。その後再びよく混合して、灰分測定用の試料とした。また実験条件は液温 27°C, pH は凝集剤の添加時で 5~8.4 であった。浮選機セル容量 700cc, インペラ速度 1,400 rpm, 浮選試薬量は 400 g/t であった。

以上の方法によって回収率、粒度別灰分、浮選速度定数を求め、浮選動力学的な解釈を加え、浮選性におよぼす凝集剤の効果を検討した。

浮選速度は浮選を速度論的に扱かうもので、化学力学の類似性によって浮選速度を一次指数方程式で表わすものである。これによって求められた定数から浮選成績の一つの指針を得ることができる。

速度定数は一般に

$$-\frac{da}{dt} = K a^n$$

a : 粒子の濃度 n : 反応指数 K : 速度定数
t : 時間

として表わされ、今 n=1 とすると

$$-\frac{dx}{dt} = K (a-x)$$

となる。これをさらに積分して

$$x = a(1 - e^{-Kt}) \text{ または } K = \frac{2.303}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$$

となり、この場合の a は浮き得る粒子の全量 (%),

x は t 時における積算回収率 (%) である。この式の t を $\log(a-x)$ に対してプロットすると $-2.303/K$ の傾斜を持つ直線が得られる。この傾斜から速度定数 K が求められる。

実験で得られた結果を上式の式に代入し、求められたものの一例を第 8・4 表に示した。

第 8・4 表 速度定数計算例 (全粒度)
(その 1)

時間	x	a	a - x	2.303/t
30秒	15.83	74.45	58.62	7.68×10^{-2}
60	17.93		40.69	3.84×10^{-2}
90	17.28		23.41	2.56×10^{-2}
120	11.28		12.13	1.92×10^{-2}
150	9.36		2.77	1.54×10^{-2}
180	1.90		0.87	1.28×10^{-2}
210	0.87		0	
残	25.55			

(その 2)

時間	log a	log (a-x)	log a - log (a-x)	K	K̄ (平均)
30	1.872	1.768	0.104	7.98×10^{-3}	1.55×10^{-2}
60		1.610	0.262	1.01×10^{-2}	
90		1.369	0.503	1.29×10^{-2}	
120		1.084	0.788	1.51×10^{-2}	
150		0.443	1.429	2.19×10^{-2}	
180		1.940	1.932	2.47×10^{-2}	

これは凝集剤を添加しない場合で、しかも全粒度の場合の速度定数を求めた例である。

第 8・5 表に求められた平均速度定数と回収率を示した。

速度定数から見て凝集剤の影響はその種類によってまちまちだが、一般に悪くなるようである。特にセバラン NP 20 の場合がよくない。また粒度別に見た場合 100メッシュ以上の粗い粒度でいずれも定数が高い。回収率の観点からすると凝集剤の添加によって増加す

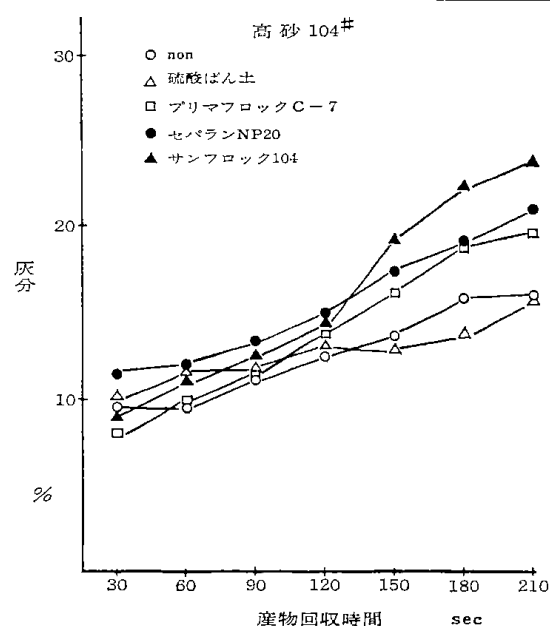
第 8・5 表 平均速度定数と回収率

浮 選 剤	粒 度 別	な し	硫酸ばん土	サンフロック 104	セ バ ラ ン NP 20	プリマフロック C-7
高 砂 104#	全 粒 度	1.55×10^{-2}	2.05×10^{-2}	1.41×10^{-2}	1.32×10^{-2}	1.62×10^{-2}
	+48	1.67	2.19	1.47	1.58	1.67
	48~65	1.74	2.56	1.85	1.64	2.09
	65~100	1.78	2.47	1.79	1.54	1.95
	100~200	1.59	2.12	1.39	1.25	1.78
	200~325	1.35	1.56	1.02	1.05	1.21
	-325	1.05	1.21	0.94	0.99	0.98
	回 収 率	74.45	71.99	74.56	59.56	70.09
高 砂 107#	全 粒 度	1.66×10^{-2}	1.37×10^{-2}	1.32×10^{-2}	0.75×10^{-2}	0.96×10^{-2}
	+48	2.29	2.22	1.58	0.73	1.13
	48~65	2.35	1.94	1.60	0.74	1.15
	65~100	2.29	1.72	1.50	0.80	1.16
	100~200	1.78	1.32	1.33	0.75	1.01
	200~325	1.42	0.92	1.12	0.75	0.80
	-325	1.10	0.76	0.93	0.72	0.66
	回 収 率	16.83	19.13	26.27	11.92	21.45
高 砂 155#	全 粒 度	2.45×10^{-2}	2.26×10^{-2}	1.01×10^{-2}	0.94×10^{-2}	1.04×10^{-2}
	+48	3.58	2.64	0.74	0.94	0.79
	48~65	3.37	2.74	1.10	0.97	1.02
	65~100	3.19	2.67	1.16	1.02	1.19
	100~200	2.47	2.37	1.10	0.97	1.16
	200~325	2.02	1.87	0.90	0.88	1.02
	-325	1.39	1.24	0.81	0.92	0.81
	回 収 率	22.77	64.07	59.37	35.22	52.43

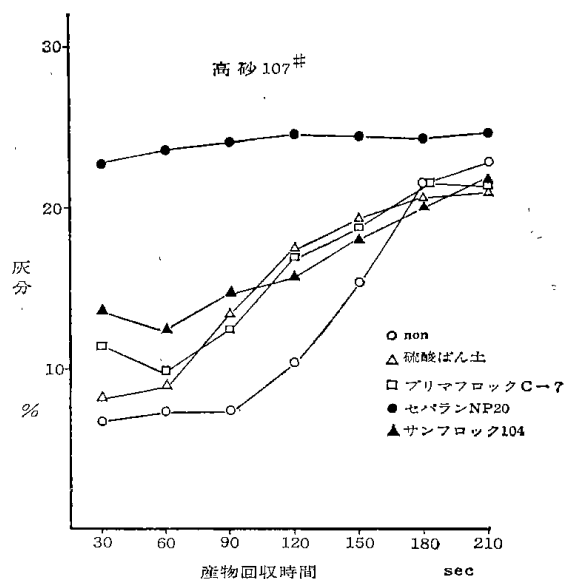
る浮選剤（155# の場合）がある。ここにおいてもセパランNP 20は他のものに比べ回収率が悪いなどのことがわかった。これらのことはフロックなどの性状と粒度構成によるものと考える。

第8・5図～第8・7図にこの場合の灰分結果を示した。

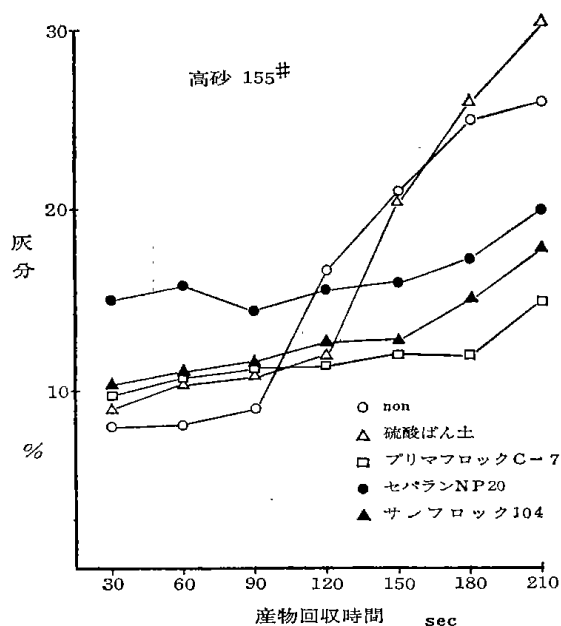
図はいずれも経時的に灰分は増加するが、高分子凝集剤を使用の場合は灰分が高く（セパランNP 20）、低分子剤の場合は凝集剤なしの場合に似た曲線を示した（硫酸ばん土）。



第 8・5 図 灰分測定 (1)



第 8・6 図 灰分測定 (2)



第 8・6 図 灰分測定 (3)

8.5 ま と め

選炭廃水の後処理として問題となる凝集懸濁液の処理について実験したが、それは石炭分と凝集剤の影響について行なった。

1. 凝集沈降における石炭分の影響について実験したが、陽イオン性、非イオン性の凝集剤に対してその効果が顕著であった。しかし陰イオン性凝集剤については効果がなかった。このことは炭分の少ない浮選尾鉱や岩石の場合と同じである。また炭分の少ない懸濁液に比べ、凝集剤の使用量は約10倍必要とした。

2. 濾過試験結果では自然沈降を共なり形式の濾過法が濾布の目づまりやケーキの形成から良いことがわかった。そして凝集剤で処理された懸濁液は一層濾過がよい、また濾過成績はブロックの性状によって異なる。しかし炭分はその粒度構成から濾過助剤として働きむしろ濾過にとっては良い結果が得られた。

3. 凝集懸濁液中から石炭分の回収について浮選試験したが、凝集剤の種類によって回収率がよくなることもある。また一般に凝集作用を受けた懸濁液は浮選成績が悪く、特に高分子凝集剤で処理された場合は灰分も高く悪いなどの結果が得られた。

引 用 文 献

- 1) 佐藤敬夫; 濾過, 新化学工学講座 V-4, 日刊工業新聞社
- 2) 山口義明, 関口逸馬, 植田芳信; 知床産褐鉄鉱の粉碎性と濾過試験, 北海道鉱山学会誌第23巻第1号17~22頁, 昭和42年2月
- 3) J. M. W. Mackenzie, G. H. Matheson; Kinetic and Dynamic Relationships in Coal Flotation, Transactions Society of Mining Engineers, March 1963 68~75
- 4) A. BANERJEE, A. R. ROY, G. G. SARKAR, A. LAHIRI; Kinetics of Coal Flotation, Bull. Inst. Mining & Met. (1961)

第9章 合理的な選炭廃水処理法

第1章で述べたように選炭廃水は沈殿池やシクナで処理される場合が多い。しかし沈殿池による処理の場合の多くは沈殿物の回収に難点がある。またシクナについても従来のものをそのまま転用したのでは十分な効果を期待することは難かしく、廃水の性状を考慮した廃水処理専用のシクナを考える必要がある。また選炭用水の不足、スピゴットおよび清澄水濃度の調節、シクナにかかる負担の軽減など廃水処理に関する諸問題を含め考えられなければならない。³⁾

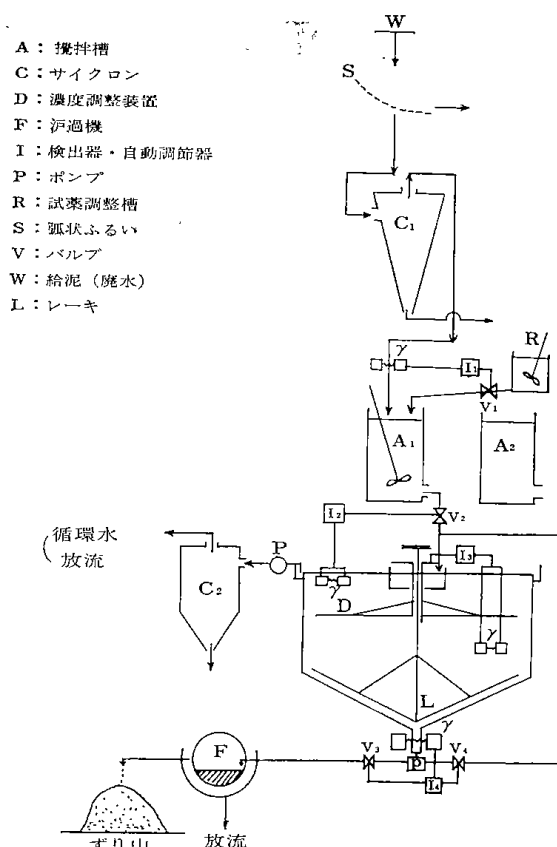
このような問題と実験より得られた結果から、選炭廃水を合理的に処理するために次の基本的な考えが立てられた。

1. 選炭廃水中の固形物の粒度により、粗いものはスクリーンとかサイクロンなどの方法で分け、これを別途処理し、細かいものは凝集剤添加によるシクナ処理とする。
2. 給鉱の粒度を規制し、流量、濃度を完全制御する。このためにとくに放射線式濃度検出装置⁴⁾、トルク検出器、レーキの自動上下装置をつける。
3. シクナ清澄水はさらにサイクロンで処理し、固形物の完全回収を計る。
4. シクナスピゴットは濾過により脱水濃縮する。その濾過方式は水平式(デスク式またはドルコ式)とする。
5. 廃水処理用シクナの設計細目は実験によりさらに具体的に確定する必要があるが、(i) ある程度の沈積量を保持するため、槽を深目にする。(ii) 槽の中心部に条件付与装置を設ける。(iii) 給泥濃度と同じ沈降層濃度を示す部分に給泥口を設け、これを可動とする。(iv) 濃度の不連続層の検出とこれを調整する装置を設ける。(v) 試薬の添加は自動調節させるなどが考えられる³⁾。

この他の問題としては
スピゴット中の低品位炭
の回収、排泥ずりの有効
利用などについては別に
考える必要がある。

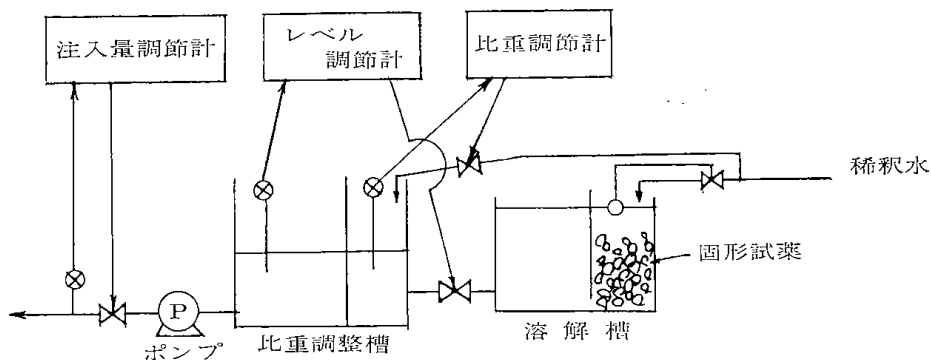
これらの特徴にもとづいて考えられた処理装置の略図を第9・1図に示した。

給泥された選炭廃水は



第 9.1 圖 合理的選炭廢水處理系統略圖

ふるいやサイクロンによって粗い粒子を除き、攪拌槽に入る。その時凝集剤が添加されるが、試薬調整槽（R）のバルブ（V₁）は原水の濃度に応じて開閉される。また試薬の調整は第9・2図のように自動的に溶解される。攪拌槽（A）は急速攪拌と緩速攪拌の二つの槽があることが望ましい。それはフロックを成長させる段階（条件付与）が必要だからで、あるいはシクナ内にフロック生成室を設けることも考えられる。凝集懸濁液はシクナ槽内を上下する検出器（I₃）によって給泥濃度と同じ濃度のところを検出し、この濃度層に給泥する。溢流濃度はI₂で検出され、高濃度になれ



第 9・2 図 凝集剤の自動溶解と供給方法

ば給泥バルブ (V_2) を調節する。濃度調整装置 (D) は I_3 で検出された濃度の粗密 (棚吊り) をこわし沈降を円滑に行なわせるためのものである。サイクロン C_2 のオーバフロおよび濾液は放流されるか循環水として再使用される。このように廃水処理の末端設備で選炭水を回収するか、あるいは放流するかいずれの場合でもシックナの溢流濃度あるいは排泥濃度を検出して目標濃度の水が得られるようにシックナを制御する必要がある。スピゴットは I_4 によって検出され、高濃度のものが得られない時はバルブ (V_4) を開いて給泥にもどす。

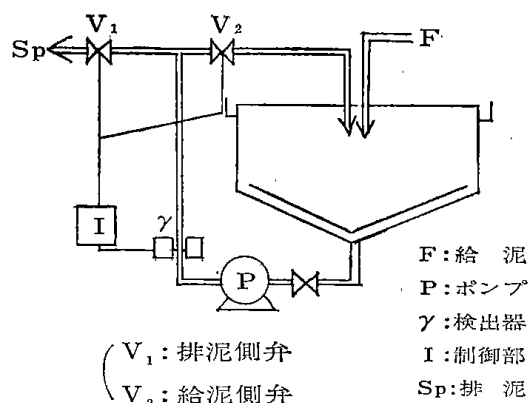
一般に検出によるバルブの自動調節は次に示した例によるのがよいと考える。第9・3図にスピゴットの自動排出の場合の略図とブロックダイアグラムを示した。

図はスピゴット濃度が所定の濃度より低い時、再び給泥にもどす場合も考えられている。すなわち弁 V_1 と V_2 は同時に作動するが逆の働きをする。

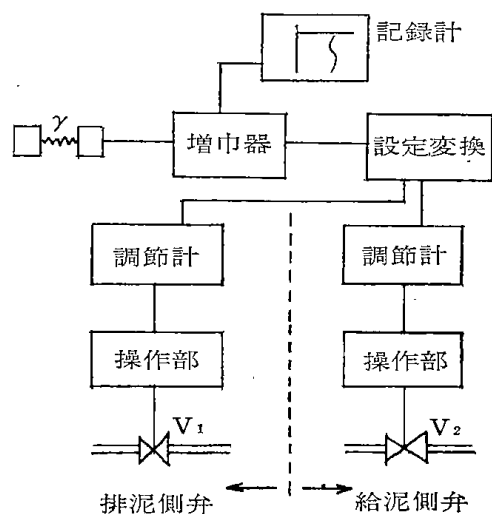
高濃度のスピゴットはデスクあるいはドルコ型の濾過機で脱水濃縮される。

引用文献

- 1) 牧野至宏, 高橋史郎; 沈降分離装置の自動化, 化学工場第11巻第2号 43~47頁
- 2) 井出哲夫; 炭集沈降と浮上分離, 化学工学第30巻第3号 (1966) 187~192頁
- 3) 関口逸馬; 北海道におけるシックナの現況について, 炭鉱技術, 第26巻第1号 9~12 昭和46年1月
- 4) 山口義明, 関口逸馬; シックナ (濃縮機) のスピゴット (排鉱, 排泥) を一定に保持するための制御法, 特許申請中 昭和42・11・9 42-072150



(制御部系統図)



第9・3図 スピゴットの自動排出法略図

あ と が き

近年公害防止に関する技術は社会的な要望とあいまって大きな問題となった。しかし技術者の立場から考えて、これを経済的に防止・処理することはひじょうな困難さを共なうのが一般である。選炭廃水についてもその例外ではない。まして選炭廃水の場合、その処理物の経済的利用面が確立されていない現在、企業としてもなかなか手をつけたくない問題である。しかし人間社会にとって無視できなくなった以上、もはやこのような態度でいることはできない。関係機関などの協力と合わせ我々選炭をあずかる者にとっては解決し

なければならない問題である。

ここにまとめられた報告は選炭廃水の処理に関する一連の流れに沿って問題点を出し、解決のため掘り下げたが、その一つ一つはまたひじょうにむずかしい問題で、かつそれ自体重要で興味ある問題を含んでいる。またさらに広範の試料を使用し、問題点を究明すべきと考える。

ここにおいてはそこまで行なうには至らずそして表面的にデータを取りまとめたものにすぎないが、しかし一つの指針を与えているものと考えられ、またなにかの参考にでもなれば幸いである。

Studies on Colliery Waste Water Treatment

Synopsis:

The Authors have carried out an investigation on colliery waste water treatment with special regards to water pollution for a period of 8 years. This report describes the experiments and results under the following headings:

1. Chemical and mineral constituents of solid matter in waste water.
2. Collapse tests of rocks in water.
3. Measurements of Zeta-potential.
4. Coagulation and sedimentation tests.
5. Settling behaviour of suspended particles.
6. Field tests.
7. Flotation and filtration tests of the colliery slime.
8. A new processing plant for colliery waste water treatment.

北海道工業開発試験所報告

第 5 号

昭和46年3月1日 印刷

昭和46年3月30日 発行

編集兼発行者
発行所

山口 義 明
工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市東月寒 41-2
電話 札幌 (861) 0 1 5 1

印刷人
印刷所

山 藤 邦 男
山藤印刷株式会社
札幌市南大通西 6 丁目
電話 札幌 (241) 3 0 4 7
