

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第28号

昭和57年11月

目 次

第一部カオリンの閉回路系選鉱法に関する研究	(9)
第1章 供試料について	(10)
第2章 カオリン鉱の蛍光X線分析による迅速測定法	(17)
第3章 処理プロセス設計に関する基礎試験	(24)
第4章 沈降槽内の粒子挙動	(43)
第5章 プロセスの動特性——特に沈降濃縮槽内の流れ特性について	(64)
第6章 現場操業調査	(75)
第7章 カオリン選鉱系統の設計と性能試験	(89)
第8章 閉回路系連続操業試験	(122)
第9章 プロセスの最適化	(148)
第10章 カオリン鉱閉回路系選鉱法に関する総括	(178)
第二部 カオリンのアトリションと改質に関する研究	(185)
第1章 ガラスビーズを用いたカオリンのアトリション試験	(186)
第2章 カオリンの水熱合成法によるゼオライト合成	(207)
第3章 触媒性能試験法	(222)
第4章 分子篩としての性能	(229)

工業技術院

北海道工業開発試験所

はじめに

かつての高度成長時代には外国から安い資源をどんどん輸入し、これを加工して輸出することで日本の経済は飛躍的に進展した。しかしこのことが環境問題を招く結果となり、化学工業のあり方に深い反省が求められた。また昭和49年のオイルショック以降、世界的に資源は有限という考え方が次第に定着し、Give and takeの原則に立った国際協力なしには資源輸入が困難になりつつある。

このような状況下で改めて国内の未利用資源を見直し、我が国の美しい環境を損うことのない開発と少ない資源の高度な利用技術を開発することは今後の我が国の重要研究課題の一つである。

資源に乏しい我が国において、北海道は多く賦存する鉱物も多い。カオリン、沸石、重晶石、滑石、石綿、ベントナイト等々がそうであるが、これらを付加価値の非常に高いものに仕上げるとともに、その選鉱にあたっては有害物質を排出しないことは勿論であるが、用水を極力節約し、水が十分でない地域でも開発が可能で、かつ高品位で実収率の高い生産技術開発を旨とすべきと考える。

当所ではこの観点から昭和52年以降、工業技術院の特別研究「非金属資源の高度利用技術に関する研究」と題し、道産非金属資源であるカオリン、天然ゼオライト、火山灰などを対象にして開発と利用の研究を進めてきた。具体的な目標は次のとおりである。

1) 閉回路系選鉱法の確立

従来の開回路系選鉱法に代り、無公害かつ節水型の閉回路系選鉱プロセスを設計、実証、評価することにある。

2) カオリンを原料とする製紙用高級塗布剤の製造

印刷紙などの表面にはその光沢性と白色度を高めるため、直径2ミクロン以下のカオリン等粘土鉱物がコートされている。本研究の目標は新たな選鉱法、特にサンドアトリッションと呼ばれる新たな摩砕法を開発することにより、高級塗布剤の生産性を高めることにある。

3) カオリン等を原料とするゼオライトの合成

2)の研究はカオリンの鉱物特性を温存、活用することにより付加価値の高い製品を作ることにあるが、本研究は、カオリン等を化学原料とする水熱合成法により、石油改質用触媒の原料であるY型ゼオライトを、またトリポリりん酸に代る合成洗剤の助剤（ビルダー）としてのA型ゼオライトの合成法を確立することにある。

本報告書は昭和52年度から昭和56年度まで5年間に渡り実施された本特別研究の研究成果の詳細をとりまとめたものである。

本報告は二部からなり、第一部はカオリン鉱の閉回路系選鉱法に関する研究で、第二部はカオリンのアトリションと改質に関する研究をとりまとめた。

第一部第1章では供した南白老産カオリン鉱試料の性状を明らかにし、また第2章では試験で生ずる試料の鉱物分析法について述べる。製紙用カオリンを回収する場合、供試料の性状に応じた選別法を行う必要がある。このため第3章では関連する選別装置による選鉱試験を行い、得られた操業のための基礎資料について述べる。その中でとくに閉回路システムのシステム解析を行う上で重要な単位操作は固-液分離であり、またそれは装置内の流れに依存することから、第4章に粒子の沈降挙動を、また第5章では槽内の流れ特性について述べる。そして第6章ではこれらの単位操作を有機的に結合して選鉱システムを組立て、その操作条件を実験的検討するとともに本閉回路系試験との対比資料を得るため、現地鉱山選鉱工場（開回路系統）における操業状況を調査した結果について述べる。

これらの結果をもとにして第7章ではカオリン鉱閉回路選鉱システムを作製し、個々の装置の性能試験を行った結果について述べる。第8章では種々の条件で閉回路系の長時間連続操業試験を行い、系内の物質収支、製品の回収と品質について得られた結果を述べる。

第9章ではこれらの閉回路系試験を経時的に調べ、系内の物質の蓄積と、そのことの単位プロセスへの影響を調査するとともに、第10章では最終的にカオリン鉱を閉回路系で処理する場合の問題と対策を考え、同法の実現可能性について述べる。

第二部はカオリンの付加価値を高める目的で行った改質研究をまとめたものであるが、第1章では製紙用カオリンのフィルター材からコート材への改質研究の結果を述べる。このための物理的手法としてサンドアトリション処理法を考え、この方法による改質と実用化への見通しを述べる。第2章ではより化学的な処理による改質を行った研究について述べる。その内容は天然鉱物（カオリン、火山灰）を出発原料として水熱合成によりA型、Y型など種々の型のゼオライトの合成法を探索したことにある。

第3章および第4章では得られたゼオライトについて、そのイオン交換能、分子篩効果ならびに固体触媒活性を調べ、実用化の可能性について評価する。

佐藤俊夫

カオリンの閉回路系選鉱法とその改質に関する研究

目 次

はじめに

第一部 カオリンの閉回路系選鉱法に関する研究 9

緒 言 9

第1章 供試料について10

植田芳信, 山口義明, 関口逸馬

1・1 地形・地質および鉱床の概況10

1・2 鉱物組成10

1・2・1 試料の前処理10

1・2・2 鉱物の同定10

1・3 化学組成12

1・4 各粒度区分中の鉱物組成12

1・5 試験試料について14

1・6 結 論15

参考文献15

第2章 カオリン鉱の蛍光X線分析による迅速測定法17

植田芳信, 関口逸馬

2・1 融解法による分析17

2・1・1 試料の調整17

2・1・2 検量線と既知試料の測定18

2・1・3 測定精度19

2・2 加圧成型法による分析20

2・3 融解法と加圧成型法との比較22

2・4 結 論23

参考文献23

第3章 処理プロセス設計に関する基礎試験24

関 口 逸 馬

3・1 鉱石の水中崩壊性24

3・2 浮遊選鉱試験26

3・2・1 試料, 試薬, 実験条件と方法27

3・2・2 懸濁液pHの影響28

3・2・3 懸濁濃度の影響28

3・2・4 捕収剤量の影響30

3・2・5 起泡剤量の影響31

3・3 サイクロン分級試験32

3・3・1 実験装置と方法32

3・3・2 実験結果33

3・3・3 流量に対する評価34

3・3・4	濃縮性能に対する評価	35
3・3・5	分級性能に対する評価	38
3・3・6	鉱物の分離性の評価	39
3・4	結 論	41
	参考文献	42
第4章 沈降槽内の粒子挙動		
	関 口 逸 馬	
4・1	シックナ内の濃度変化	43
4・2	沈降管内の濃度変化	44
4・2・1	γ 線沈降濃度測定装置と実験方法	45
4・2・2	沈降管内の垂直濃度分布	45
4・3	静止流体中の粒子の沈降と濃縮	49
4・3・1	自由沈降領域における懸濁粒子の沈降挙動	49
4・3・2	干渉沈降領域における懸濁粒子の沈降挙動	50
4・3・3	平均干渉沈降速度式の適用領域	55
4・3・4	圧密沈降領域における懸濁粒子の沈降挙動	58
4・3・5	文献式との比較	59
4・4	結 論	60
	参考文献	62
第5章 プロセスの動特性——特に沈降濃縮槽内の流れ特性について		
	関 口 逸 馬	
5・1	角型沈降槽内の動特性	64
5・1・1	装置、試料及び実験方法	64
5・1・2	実験結果	65
5・1・3	混合モデル	65
5・1・4	槽内流れのシミュレーション	66
5・1・5	槽内の混合と分級性	68
5・2	深槽円型沈降槽内の動特性	69
5・3	実操業における沈降濃縮槽の動特性	71
5・3・1	M選炭工場第2シックナの場合	71
5・3・2	A選炭工場クラリファイヤの場合	72
5・4	結 論	73
	参考文献	74
第6章 現場操業調査		
	関口逸馬, 藤垣省吾	
6・1	物質バランス	77
6・2	単位プロセスの性能	77
6・3	選鉱行程における溶存物質の挙動	82
6・3・1	調査方法	82
6・3・2	実験方法	83
6・3・3	分析結果	84
6・3・4	考 察	86
6・4	結 論	87
	参考文献	88
第7章 カオリン選鉱系統の設計と性能試験		

7・1	選鉱系統と主な装置の仕様	89
7・2	単位プロセスの性能試験	91
7・2・1	供給機	92
7・2・2	アトリッション系統	92
7・2・3	弧状固定篩	93
7・2・4	スパイラル分級機	95
7・2・5	浮選系統	96
7・2・5・1	清掃選用浮選機	97
7・2・5・2	主選用浮選機	103
7・2・5・3	浮選系総合試験	105
7・2・6	漂白系統	106
7・2・6・1	漂白剤の添加量と白度	108
7・2・6・2	pHの影響と白度	109
7・2・6・3	試料と白度	109
7・2・6・4	その他の漂白剤と白度	110
7・2・6・5	ハイドロサルファイトと白度	110
7・2・6・6	試薬の連続添加と酸化還元電位	111
7・2・7	サイクロン系統	111
7・2・8	沈降濃縮系統	115
7・3	自動制御と計測	117
7・4	結論	120
	参考文献	121
第8章	閉回路系連続操業試験	122
	関口逸馬, 藤垣省吾	
8・1	実験 (I)	122
8・1・1	開回路系試験	122
8・1・2	閉回路系試験	126
8・2	実験 (II)	128
8・2・1	開回路系試験	129
8・2・2	閉回路系試験	134
8・2・3	結果と考察	137
8・3	実験 (III)	140
8・3・1	開回路系試験	140
8・3・2	閉回路系試験	144
8・3・3	結果と考察	144
8・4	結論	146
	参考文献	147
第9章	プロセスの最適化	148
	関口逸馬, 藤垣省吾, 田村 勇	
9・1	閉回路化による系内の蓄積と単位プロセスの性能	148
9・1・1	実験 (I)	148
9・1・2	実験 (II)	150
9・1・3	実験 (III)	155
9・2	シミュレーション	162
9・2・1	処理系統のモデル化	162

9・2・2 実験 (I)	170
9・2・3 実験 (II) および実験 (III)	172
9・3 結論	176
参考文献	177
第10章 カオリン鉍閉回路系選鉍法に関する総括	178
	関口逸馬
10・1 安定操業と流量バランス	178
10・2 閉回路化による系内の蓄積	178
10・3 蓄積とプロセスの性能	179
10・4 循環水処理	180
10・5 カオリンの回収と品質	181
10・6 選鉍系統上の問題点と対策	181
結 言	183
第二部 カオリンのアトリッションと改質に関する研究	185
緒 言	185
第1章 ガラスビーズを用いたカオリンのアトリッション試験	186
	山口義明, 関口逸馬, 植田芳信
1・1 まえがき	186
1・2 ガラスビーズを用いたカオリンのアトリッション試験	187
1・2・1 製紙塗工用カオリンの規格と試験研究上の問題点	187
1・2・2 予備試験	188
1・2・3 ガラスビーズ径の効果	188
1・2・4 パルプ濃度の影響	193
1・2・5 24cm径のボールミルによる試験	193
1・2・6 コニカル型ボールミルによる実験工場試験	197
1・2・7 現地試験	198
1・2・7・1 試験 (I)	198
1・2・7・2 試験 (II)	199
1・3 結論	200
附 録	202
第2章 カオリンの水熱合成法によるゼオライト合成	207
	植田芳信, 佐藤俊夫, 関口逸馬
緒 言	207
2・1 試料と実験方法	207
2・1・1 出発原料	207
(1) 試薬を原料とする場合	207
(2) 天然鉍物を原料とする場合	207
2・1・2 合成装置およびその方法	207
2・1・3 合成鉍物の確認と結晶構造	208
2・1・4 合成物の性能試験	209
2・2 結果と考察	209
2・2・1 試薬からのホージャサイト型ゼオライトの合成	209
2・2・2 カオリンからのホージャサイト型ゼオライトの合成	213

2・2・3	火山ガラスからのホージャサイト型ゼオライトの合成	217
2・2・4	カオリンからのA型ゼオライトの合成	217
2・2・5	カルシウム交換能試験	219
2・3	結 論	220
	参考文献	221
第3章	触媒性能試験法	222
	下 川 勝 義	
3・1	試料	222
3・1・1	試料の調整	222
3・1・2	カチオン交換率の測定	222
3・2	表面酸塩基性質の測定	222
3・3	キュメン分解反応による触媒活性試験方法	223
3・3・1	気体生成物の分析法	224
3・3・2	液体生成物の分析法	224
3・4	結果および考察	225
	参考文献	228
第4章	分子篩としての性能	229
	山本光義, 小谷川毅	
4・1	実験方法	229
4・1・1	比表面積の測定	229
4・1・2	細孔分布の測定	230
4・1・3	全細孔容積の測定	230
4・1・4	X線回折線	231
4・2	結果と考察	231
4・3	結 論	234
	参考文献	234
	おわりに	235

第一部 カオリンの閉回路系選鉱法に関する研究

緒 言

鉱山における選鉱工場から排出される廃水の理想的な姿としてはこれを系外に出さないということであり、少なくとも排出される水の水質は補給水のそれと同じか、良くする必要がある。このように処理された排水はもはや廃水ではなく、補給水として取扱われ得るものであり、用水として再使用が可能となる。

用廃水の循環使用する利点は廃水の総量規制に対する解決策となり得るとともに、くり返される系の性能を低下させない程度に水質を改善すればよいのであって、廃水規制値にとらわれることはないか、少なくとも廃水処理にかかる負担を軽減することができる。さらには用水の確保の難しい地域での鉱山開発で必須なことである。

また冬期間、外気より高い水温の水を循環することができ、構外に設けた装置の凍結などのトラブル、浮選系などへの好成績が期待できる¹⁾などのことが考えられる。

しかし反面、系外に除去できなかった微細粒子とか溶存物質が系内に蓄積するのでプロセスの性能を低下させる恐れがある。またプロセス内の用水の確保など、系全体として最も効率が高く、かつ安全な操業条件、水処理など解決すべき問題があり、これらの内容は個々のケースによって種々雑多である。

ここでいう閉回路選鉱法とは前述のように用水に対して閉じられた系統であって、用廃水の循環使用による選鉱法²⁾をさす。この理想は放流量が零であり、附着水、蒸発水のみが系外に出るプロセスである。これに対して従来は用水を使い捨てる開回路系であるので、廃水を系内に再利用する閉回路系統の開発が望まれている。

北海道南白老に産するカオリン鉱を対象として、その中に随伴する硫化鉄、石英などを除去し、製紙用カオリンを回収する選鉱において、廃水を循環使用した。そして、この場合に生ずる諸問題を検討し、解決することを目標に試験した。

第1章 供 試 料 に つ い て

植田芳信・山口義明・関口逸馬

1・1 地形・地質および鉱床の概況^{1~3)}

本研究で対象にした鉱物は北海道南老バライト鉱山産の粘土である。同鉱山は南西北海道の国鉄白老駅から北約13kmに位置しており、現在は露天採掘によってバライトとカオリン粘土を産出している。

鉱山附近の地形は白老川の河岸段丘から山稜部に移行する緩傾斜地で、標高120~240mの所にある。本鉱床は地質学的には新第三系中新世に属するよく発達した緑色凝灰岩よりなり、この新第三紀層を覆って第4系洪積世初期の火山活動(支笏火山)に伴う火山碎屑物とその末期に噴出したと考えられる熔結凝灰岩が本鉱山のほぼ南から西にかけ厚く堆積している。緑色凝灰岩は安山岩質で淡緑色の粗粒砂岩を挟在しており、これが鉱床の母岩となっている。また熔結凝灰岩は含角閃石・普通輝石・紫蘇輝石安山岩質で黒雲母花崗岩、プロピライト、安山岩などを含む。

鉱床は主として凝灰岩を交代したレンズ状の黒鉱タイプの帽岩をもち、重晶石、珪岩を含む珪化帯がその上盤に、硫化鉱物を含む粘土化帯がその下盤に発達している。さらに鉱体周辺の緑色凝灰岩は鉱体生成時の熱水溶液によってKaolineとMontmorilloniteを含む粘土化された。

そして緑色凝灰岩上に新第四紀の熔結凝灰岩が覆ったと考えられる。珪化帯を含む北東部の粘土はMontmorilloniteが優勢であるのに対し、南西部はKaolineが支配的である。しかしいずれの場合も少量のQuartz, Pyriteなどを随伴している。

本研究で使用した試料は上述のうち粘土化された南西部のカオリン鉱床である。このKaolineは製紙用として利用されているが、本研究においても同じ用途を考えた。

1・2 鉱物組成

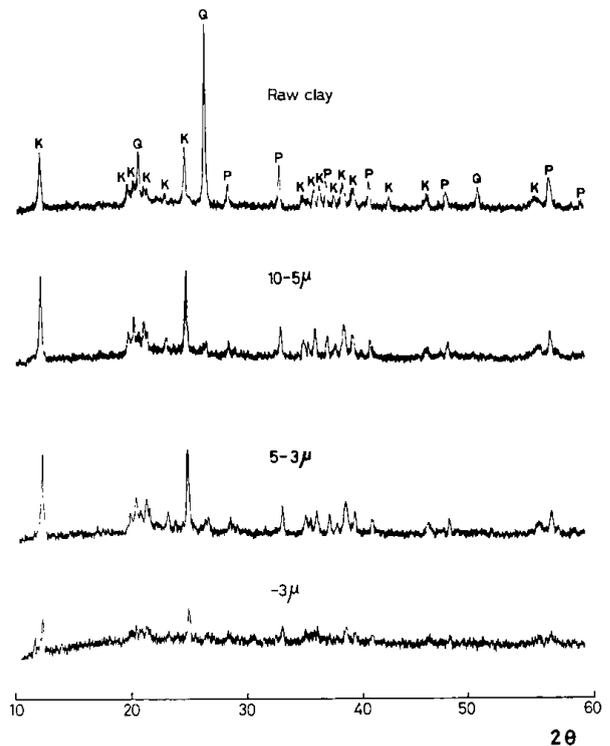
1・2・1 試料の前処理

まず採取した試料(Raw clay)の粒度組成を知る

ため標準ふるいによって湿式ふるい分け試験をし、さらに44 μ 以下の鉱物組成を調べるため、325 meshふるい下について30 l の沈降瓶を用いて30, 20, 10, 5, 3 μ の区分になるように採取して、それぞれを40~50 $^{\circ}C$ で乾燥した。なお沈降は分散剤(ピロリン酸ナトリウム, 33.7g/l aq.)を添加して行った。

1・2・2 鉱物の同定

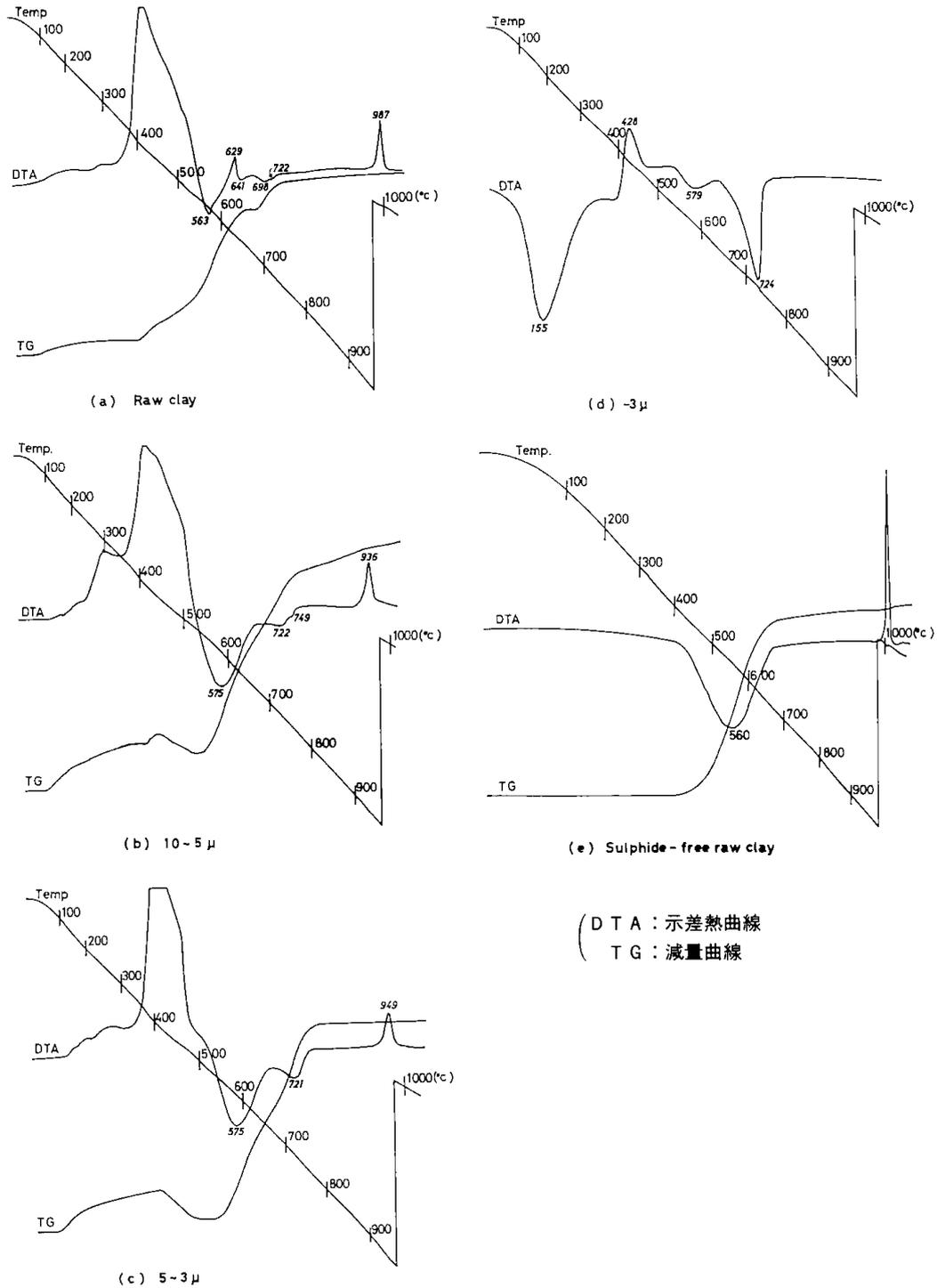
得られた各粒分のX線回折分析結果を第1・1図に示したが、主要な鉱物はKaoline(K), Quartz(Q), Pyrite(P), そしてMarcasiteなどである。



第1・1図 X線回折分析試験結果

Kaolineは牛沢^{4,5)}によればKaoliniteの他、Dickite, Nacliteを含むとされているが、本試料の場合Kaoliniteと考えられる。

それは示差熱曲線(第1・2図)によるとKaoliniteの脱水による吸熱ピークが560~580 $^{\circ}C$ にある。Kaoliniteの脱水ピークはDickite(600~650 $^{\circ}C$), Naclite(700 $^{\circ}C$ 附近)のそれより低いとされてお



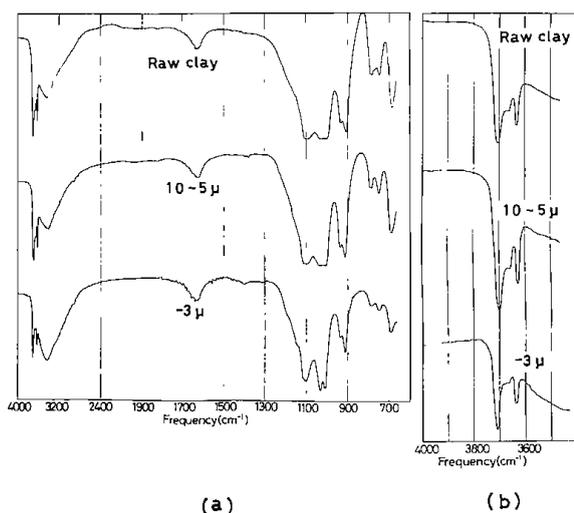
第1・2図 示差熱分析試験結果

り⁶⁻⁹⁾、とくに浮選と漂白試薬によって硫化鉄を取り除いて得られた試料のDTA(第1・2図(e))は典型的なKaoliniteのピークが認められる。

また赤外分光分析法によってこれらのことについて検討したが、第1・3図(a)に広い波長範囲での吸収スペクトルを示した。また第1・3図(b)にKaolineのO-H伸縮振動による吸収スペクトル

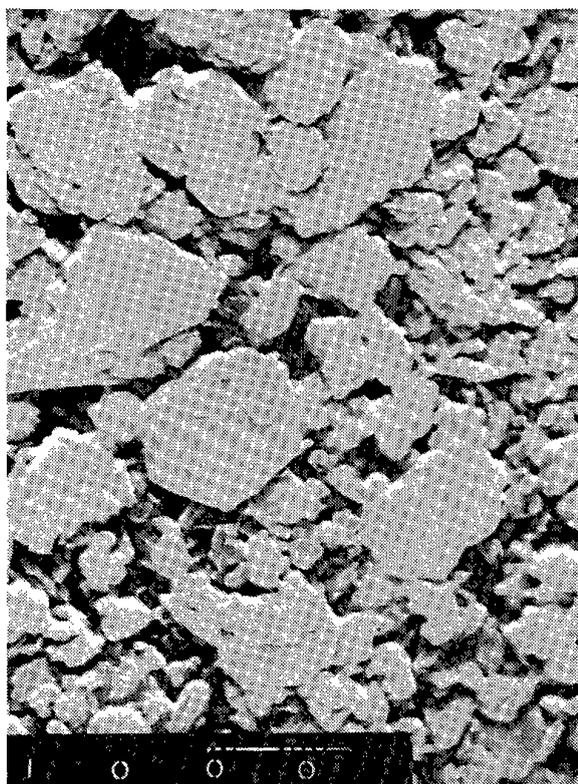
の拡大図を示した。

カオリン属のO-H伸縮振動はいずれの鉱物も3600~3700 cm^{-1} の範囲にある¹⁰⁾。Kaoliniteのスペクトルは3697, 3669, 3652, 3620 cm^{-1} に吸収ピークを持ち、Dickiteは3704と3622 cm^{-1} に、Nacliteは3701, 3652, 3622 cm^{-1} にあるとされている。さらにKaoliniteは中でも3700 cm^{-1} 近くの



第 1・3 図 赤外吸収スペクトル分析試験結果

ピークが最も強く、他の鉱物は 3622cm^{-1} のピークが最も強いとされており¹¹⁾、このことから試料中の Kaoline は Kaolinite であると考えられる。しかし第 1・1 写の走査電子顕微鏡写真でわかるように、一般に結晶が厚く、大きいのが特徴である。



第 1・1 写 カオリンの走査電子顕微鏡像

1・3 化学組成

第 1・1 表に試料の化学分析結果を示した。表中の Ca, Mg, Na, K については原子吸光法によ

第 1・1 表 原鉱石の化学分析と鉱物組成

化学組成	%	鉱物組成	%
SiO ₂	53.47	Kaolinite	51.5
TiO ₂	0.66	Quartz	29.3
Al ₂ O ₃	20.42	Pyrite	14.5
Fe ₂ O ₃	0.03	Albite	0.4
FeO	0.20	Orthoclase	0.1
MnO	—	Ilmenite	0.4
MgO	0.02	Apatite	0.1
CaO	0.07	Rutile	0.4
Na ₂ O	0.05	Total	96.7
K ₂ O	0.02		
P ₂ O ₅	0.07		
H ₂ O +	9.07		
H ₂ O -	0.66		
Fe	6.77		
S	7.99		
Total	99.50		

った。その他は分別湿式化学分析法によった。またそれらの結果を粘土中に共存し得る鉱物の理論的な分子式から計算で求めた鉱物組成を同表に示した。FeS₂ として消費された残りの少量で過剰のイオウは他の重金属元素と硫化物を作っていると考えられる。実際に蛍光 X 線分析によれば(第 1・4 図) Pb, Cu, Ni, Zn, などの元素が確認できた。また第 1・2 表にこれらの元素について原子吸光分析結果を示した。

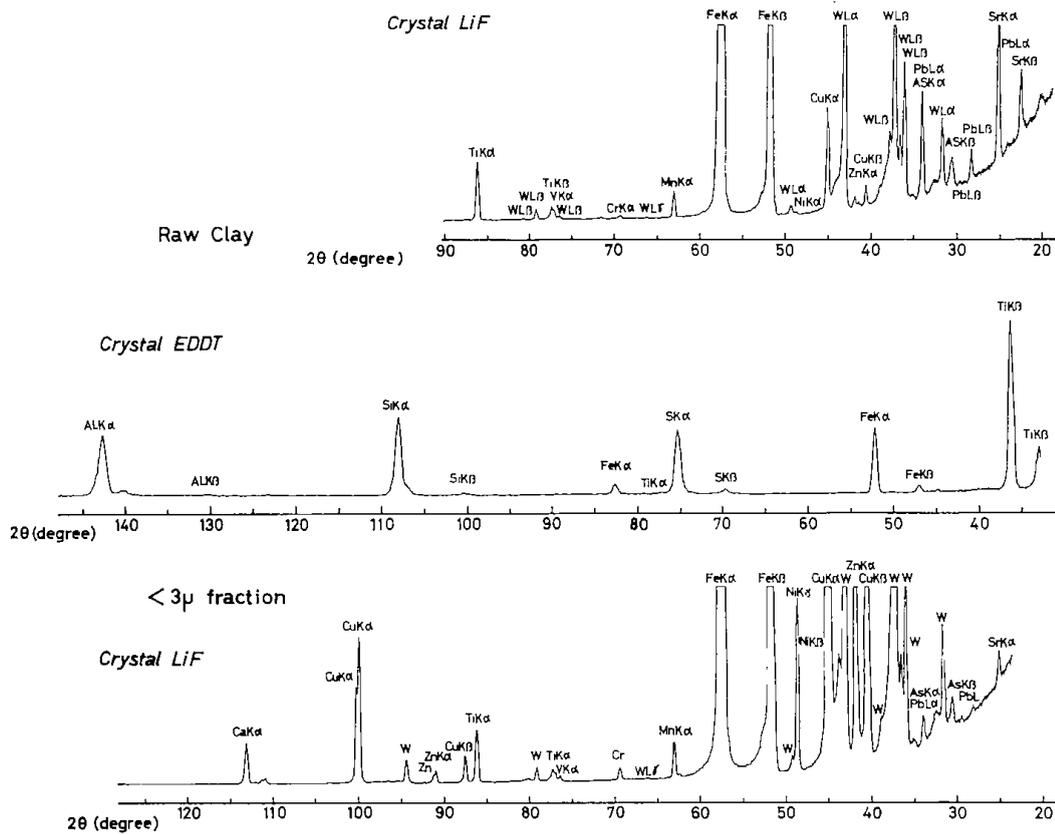
第 1・2 表 原鉱石の -3 μ 粒子中の Cu, Pb, Zn, Ni 量

原 鉱 石	-3 μ 粒子
Cu 490 μg/g	46000 μg/g
Pb 350	310
Zn 81	3400
Ni 27	54

1・4 各粒度区分中の鉱物組成

原試料および粒度区分した試料中の主要鉱物 (Kaolinite, Quartz, Pyrite) 量を X 線回折法によって求めた。

はじめに X 線強度の粒度に対する影響を最少限にするため¹²⁾、各試料を -5 μ になるよう磨鉱した。分析に用いた回折角は他に接近したピークのない角度であり、Kaolinite は (002) 面で測定したが、それぞれが 0.02 度 (2θ) の刻み巾で逐次測定角を



第1・4図 蛍光X線分析試験結果

実験条件：W管球，40KV-30mA，時定数0.5秒
Scav. sp.; 1°/min Full sc.; 8000%

移動し、最も強いピークを示す所定の回折角を見出して回折ピーク強度を測定した。また、測定時間は第1・3表に示した Kaolinite (002)面の場合で明らかなように60秒の場合の変動係数(C.V.)が最も小さいことから60秒とした。さらに各ピーク値をはさむ高・低角度の所のバックグラウンドを測定し、ピーク値から両者の平均値を差引いた値を測定値とした。このようにして求めた Kaolinite

の再現性について調べた結果を第1・4表に示す。この結果、測定精度は2%以内であった。

以上の方法によって試料について求めた結果を第1・5表に示した。この表から Kaolinite, Quartz, Pyrite について第1・1表の化学分析で示した原鉱石試料のカウント数を比較し、それぞれの鉱物の1%あたりのカウント数を求めることによって、粒度区分された試料中の鉱物量が推定できる。第

第1・3表 測定時間と変動係数

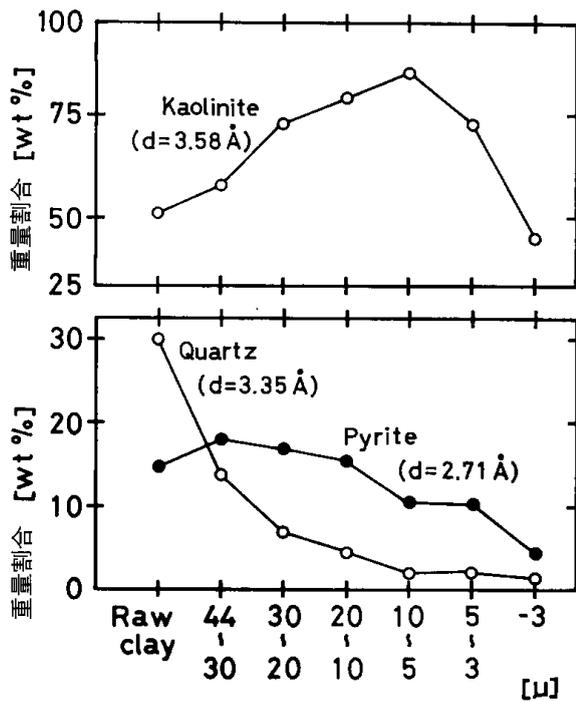
測定時間 sec	計測範囲 counts	平均値 counts	1秒当りの計数 c/s	C. V.(%)
10	4229~4648	4394	439.4	14.6
20	8494~8621	8566	428.3	2.4
30	12909~13153	13004	434.5	3.2
40	17110~17471	17293	432.3	3.5
50	21274~21782	21568	431.4	3.5
60	25618~25921	25813	430.2	1.7
120	51245~52051	51624	430.2	2.2

第1・4表 測定再現性と精度

No.	計測範囲 counts	平均値 counts	1秒当りの計数 c/s	C. V.(%)
1	23994~24569	24340	406	1.7
2	24052~24394	24212	404	1.7
3	24258~24471	24387	406	1.7
4	25307~25609	25438	424	1.7
5	24400~24562	24454	408	1.7
6	23938~24278	24145	402	1.7
7	24444~24597	24506	408	1.7
8	23690~23888	23818	397	1.7
9	24290~24445	24324	405	1.7
10	24769~24967	24869	414	1.7

第1・5表 原鉱石と粒度区分した試料の測定結果

試料	Kaolinite (002) counts	Quartz (1011) counts	Pyrite (200) counts
原 鉱 石	13451	42161	10744
44 ~ 30	14944	19180	13224
30 ~ 20	18972	9140	12189
20 ~ 10	20464	6186	11302
10 ~ 5	22016	2053	7750
5 ~ 3	18900	3044	7451
-3	9061	1687	3278



第1・5図 粒度別鉱物組成

1・5図にその結果を示す。

Kaoliniteは10~5μm区分まで、細粒になるほど含有量は増加し、10~5μmで84wt%に達する。その後急激な減少を示した。Quartzは粒度が細くなるほど減少し、-10μmで1~2wt%程度となる。Pyriteも同様に粒度が小さくなるにつれ含有量も減少傾向であるが、10~3μmでも10%程度を含有しており、選鉱における分離の難しさが予想される。

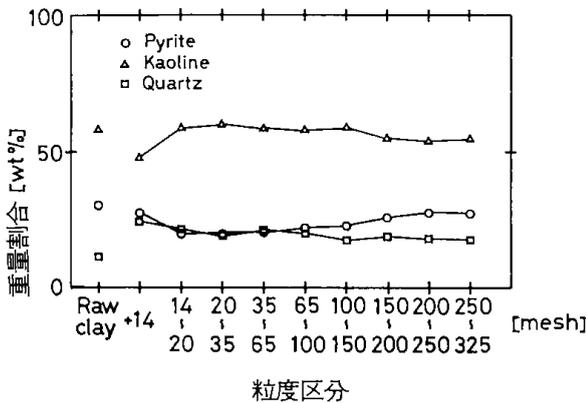
1・5 試験試料について

選鉱試験に供した試料は実験を通してその均一性を保つため、あらかじめ約5000kgの鉱石を袋詰めにし、暗所に貯蔵して適時使用した。なおこの試料は前節まで述べてきたものに比べ深部より採掘したものであり、性状が多少異なった。

試験試料の粒度分布^{a)}および平均比重^{b)}を第1・6表に示した。また次章の蛍光X線定量分析法に

第1・6表 試験試料の粒度区分と平均比重

粒度区分	重量%	積算重量%
+14 mesh	9.30	9.30
14 ~ 20	2.84	12.14
20 ~ 35	7.93	20.07
35 ~ 65	10.90	30.97
65 ~ 100	5.49	36.46
100 ~ 150	5.89	42.35
150 ~ 200	3.50	45.85
200 ~ 250	2.30	48.15
250 ~ 325	3.85	52.00
44 ~ 30	7.84	59.84
30 ~ 20	5.01	64.85
20 ~ 10	8.15	73.00
10 ~ 5	12.37	85.37
5 ~ 2	12.10	97.47
-2	2.53	100.00
平均比重	2.84	

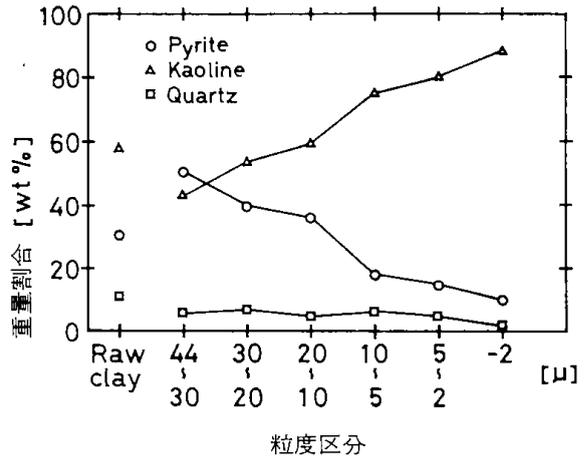


第1・6図 粒度別鉱物組成 (+325mesh)

よってふるい分け産物を分析した主要鉱物の含有結果を第1・6図および第1・7図に示した。第1・6図は325 meshより粗粒の部分について示し、第1・7図に44 μ 以下の粒径部分について図示した。

これらの結果から試験に供した本試料が前節で述べた試料に比べ異なるところは Kaolinite, Pyrite の含有量が多く、Quartz が少ないことにあり、また44 μ 以下に占める鉱物組成は粒度が小さくなる

- a) 325 mesh 以上は湿式ふるい分け法で、それ以下は沈降法で行った。
- b) ピクノメータ法によって求めた。



第1・7図 粒度別鉱物組成 (-325mesh)

につれ、Kaoliniteは増加し-5 μ で80%以上であり、Pyriteは減少する傾向にあるが、-5 μ で10~15%を占めていることにある。

1・6 結論

試験に供した試料は北海道南白老バライト鉱山産カオリン鉱である。これを構成する主要鉱物は Kaolinite, Quartz, Pyriteであった。Kaoliniteは細粒になるにつれ量的に多く存し、-5 μ で80 wt%以上を占めた。また Kaolinite の結晶性は良好で、比較的大きくかつ厚いことが判明した。Quartzは粗粒で多く、細粒になると少くなる傾向であり、-10 μ では5 wt%以下であった。Pyriteも細粒になるにつれ少なくなる傾向にはあるが、しかし Quartzに比べ量的にかなり多い。特に-2 μ においても約10wt%の存在量が認められた。

以上の他に存在すると考えられる重金属元素は Cu, Zn, Ni, As, Ti などである。とくに鉱床上部において Cu, Zn は -3 μ の粒分で濃縮していることがわかった。

以上の結果はカオリン鉱石から製紙用カオリンを回収する選鉱プロセスならびに廃水処理法に多くの知見を与えてくれる。

参考文献

- 1) 高橋時雄：室蘭工業大学卒業論文集，昭和51年度
- 2) 白幡浩志，関口逸馬，山口義明：室蘭工業大学紀要，Vol.10, No.1, Jan., 1980, P.41~52
- 3) 素木洋一他：資源鉱物ハンドブック，朝倉書店，P.291~316
- 4) 牛沢信人：日本鉱山地質学会北海道支部シンポジ

- ウム, Oct., 1968, P.16~18
- 5) 牛沢信人：日本鉱山地質学会第16回北海道大会,
Jan., 1977, P.29~32
- 6) Ross, C. S., Kerr, P. F. : U. S. Geol. Surv.
Profess. Paper, 165E, 1931, P.151~175
- 7) 長沢敬之助：粘土ハンドブック, 技報堂, 1968,
P.32~33
- 8) 須藤俊男：粘土鉱物学, 岩波書店, 1974, P.182~195
- 9) Todor. D. N. : Thermal Analysis of Minerals;
ABACUS Press, England, 1976, P.214~218
- 10) Farmer, U. C., Russel, J. D. : Spectrochim.
Acta, 20, 1964, P.1149~1173
- 11) 生沼 郁, 児玉秀臣：粘土ハンドブック, 1966,
P.64~75
- 12) Klug, H. P., Alexander, L. E. : X-ray Diffraction
Procedure for Polycrystalline and Amorphous
Materials, John Wiley & Sons., 1974, P.291~
316

第2章 カオリン鉱の蛍光X線分析による迅速測定法

植田芳信・関口逸馬

本研究では1回の連続操業試験で行われるサンプリング個数は500個以上にもなり、また単位プロセスの性能試験でも多くの分析試料が生じ、それら試料中の鉱物組成、少なくとも主要鉱物であるKaolinite, Quartz, Pyriteの組成を知る必要がある。

これら鉱物量を求める方法としては湿式化学分析、吸光度法、原子吸光度法(ICP)、X線回折法、蛍光X線法などが考えられる。これらの方法の中で、現有の装置で分析時間、再現性、精度などの観点から考え、本研究では蛍光X線法を採用し、試料の調整は加圧成型法によることにした。

蛍光X線法による鉱物の分析は鉄鋼の分野で広く行われており、それを参考にして行った¹⁻⁶⁾。

蛍光X線分析による方法は、発光分光分析と同様に標準試料との比較であるから、測定したX線強度と元素含有率との関係は検量線によって求められる。しかしこの場合X線強度は共存元素の影響を受けて変化するので比例性のよい検量線が得られないことが多い。また鉱石のように共存元素の種類や量の多い多元素系ではこの影響が複雑で検量線の作製が困難である。そこで一般的には種類別検量線法を用いるか、共存元素の影響を計算によって補正する方法のいずれかである。後者のほうが精度的に良いと考えられる。しかし上述のように関係する全元素を測定しなければならないとか、補正係数を正しく決定することは実際上容易でないなどの問題¹⁾がある。このことから本研究では精度的に劣るが、最も迅速測定ができる方法で、微量元素の影響量を一定と見なした主要三鉱物の検量線を用いる方法で行うことにした。

また粉体試料の分析にはその試料調整に融解法と加圧成型法がある。

この場合、融解法は精度的によいとされているが¹⁾、試料調整の迅速性は劣ると考えられるので、両方法の長所、短所について検討した。その結果加圧成型法を採用することとし本法による分析値

と湿式法で求めた化学分析値との相関係数を求め、それにより補正して分析する方法とした。

2・1 融解法による分析

この方法は粉体試料に融解剤を加え、ルツボの中で加熱融解して均質なガラス状円板をつくり、これを蛍光X線測定用試料とするのであるが、従来行われている加圧成型法に比べ、鉱物の結晶形態、粒子効果、元素間効果などの相違による影響を軽減することができるか、使用する融解剤の希釈効果によって共存元素の影響を見掛け上少なくする効果がある。

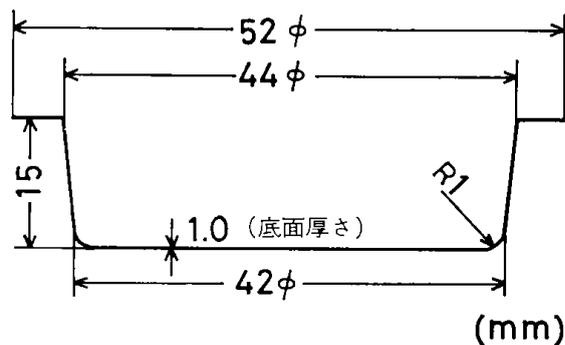
このことから化学組成の既知試料および試薬などから作成した試料を用いて、融解法によって試料調整し、分析した結果について検討した。

2・1・1 試料の調整

融解剤としては無水四ホウ素酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、無水四ホウ素酸リチウム($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)などいくつか考えられる。またルツボからの剥離剤としては臭化物、ヨウ化物が良いとされている^{2,6)}。

本実験では剥離剤として臭化カリウムを、融解剤としては $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を用いた。融解剤は川村ら²⁾によると $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を用いた方が割れとかクラックの問題から良いと報告されているが、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ で行ってもとくに失敗が多いというほどではなかった。これは冷却時間(本実験のほうが文献の場合に比べ長い)の長さの相違によるものと考えられる。

つぎに融解ルツボは第2・1図に示した形状で



第2・1図 融解ルツボの寸法

あり、白金-金(Pt95%-Au5%)からなるものを用いた^{2,7)}。白金(100%)ルツボでは剥離性が悪く、ルツボの損傷が著るしかった。

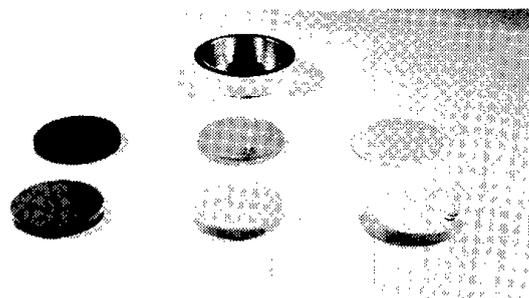
以上のルツボ、融解剤、剥離剤を用い、それら試薬量、試料量、融解温度と保持時間、冷却時間など最適なビードを作るための条件について予備実験を行った。その結果、次の方法によって行うことにした。

所定の割合に配合調整した混合粉末試料を1g、無水四ホウ素酸ナトリウムを9g、臭化カリウムを0.2g、それぞれ正確に計り取り、メノウ乳鉢の雷潰機で15分間、混合と摩砕を行った。これをルツボに移し、マツフル炉(自動温度調節器付)中で溶解し、1,050℃、1時間保持する。途中ビード内の偏析防止と脱泡のためルツボ内を白金線で3回攪拌した。その後約20時間除冷し、室温まで低下させ、炉より取出す。出来たガラス状円板(第2・1写)はいずれもほぼ42%φ、厚さ3%であった。

2・1 2 検量線と既知試料の測定

分析装置は通常の蛍光X線分析装置であるが、

Al, Si, Fe, Ni, Sなど10元素についてはスイッチ切換えでそれぞれの元素の1次K α 線の位置



第2・1写 溶解ルツボと試料
(前列 加圧成型試料)
(後列 溶解成型試料)

にセットされるようになっており、自動的に測定できる。また試料は一度に6個まで測定できる試料容器がついている。

予備試験の結果から第2・1表に示す測定条件によって分析を行った。すなわち、測定した元素はSi, Al, Feの3元素であり、1元素について10秒ずつ3回測定し平均する。また表に示したバツ

第2・1表 蛍光X線分析測定条件

X線管球		タングステン		
測定元素		Al	Si	Fe
電圧	KV	40	40	20
電流	mA	30	30	5
単結晶		EDDT	EDDT	LiF
検出器		PC	PC	SC
スリット		3S	3S	3S
測定角	2 θ	142.78	108.10	57.52
バックグラウンド	2 θ	146.00	104.00	50.50
測定時間	sec	10×3回	10×3回	10×3回
その他：				
・雰囲気	Fe : 真空,	Al, Si : 混合ガスフロー		
・スリット	3S : 粗			
・検出器	PC : ガスフロータイプ,	SC : シンチレーション		

クグランドの位置で同様の平均を求め、これを測定
の平均値から差引いてその元素の強度(%)とした。

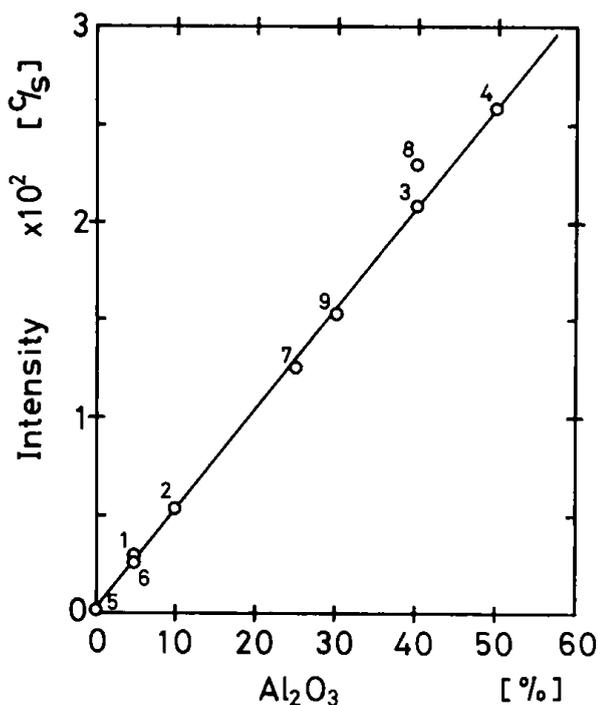
検量線を作成するのに際しては鉱石試料となる
べく組成の類似した岩石標準試料を用いるのがよ
いが、入手できなかったので、高純度の試薬(Al_2O_3 、
 Fe_2O_3 、 SiO_2)で調整した。

また化学分析値のわかっている岩石7種を用い
て検量線の結果を確かめた。

第2・2表は検量線を作成する際の各試薬の配
合割合を示した。これら配合試料から前述の方法
によって融解試料を作り、第2・1表の測定条件
で検量線を求めた結果を第2・2図から第2・4
図に示す。図中の番号は第2・2表の試料番号を示

第2・2表 融解試料用検量線作製のための
試薬の配合割合

試料番号	Al_2O_3 %	SiO_2 %	Fe_2O_3 %
1	5.0	92.5	2.5
2	10.0	85.0	5.0
3	40.0	40.0	20.0
4	50.0	20.0	30.0
5	0.0	92.5	7.5
6	5.0	85.0	10.0
7	25.0	62.5	12.5
8	45.0	10.0	45.0
9	30.0	55.0	15.0



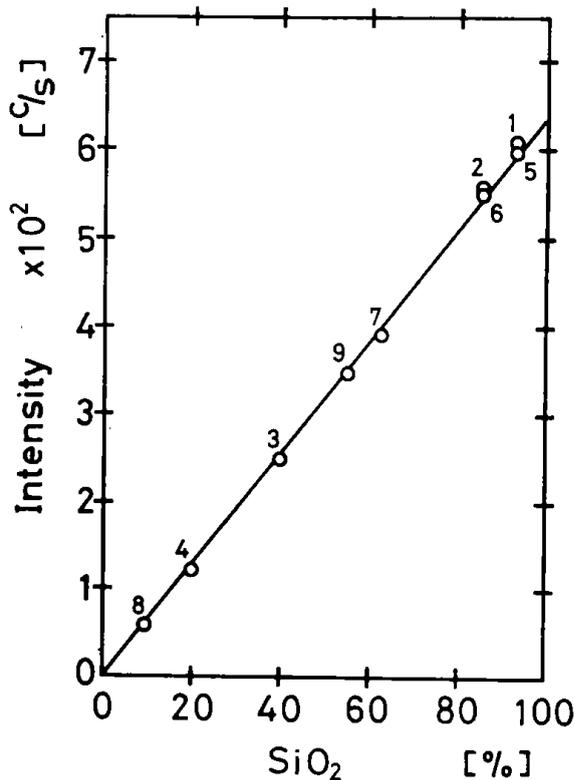
第2・2図 Al_2O_3 の検量線

す。第2・2図は Al_2O_3 の場合で、0から50%の間
ではX線強度と含有率の間に直線の関係が得られ
た。第2・3図は SiO_2 の場合で、0から60%近く
までは同じく直線であるが、それ以上の SiO_2 量で
は直線から上方へ歪曲した。しかし分析しようと
する試料は全て60%を超えない範囲のものである
ので問題はないと考えられる。第2・4図は Fe_2O_3
の場合で、0から50%の範囲では直線関係が得ら
れた。

2・1・3 測定精度

化学分析値のわかっている岩石の融解試料につ
いて、蛍光X線分析を行い、検量線によって組成
を求めた結果を、第2・3表^{a)}に化学分析値と比較
して示した。

この結果、化学分析値との平均差はいずれの組
成についても±0.1%以下であり、標準偏差は0.3
%以下であった。また偏差値の平均値に対する変
動係数は2%以下であった。

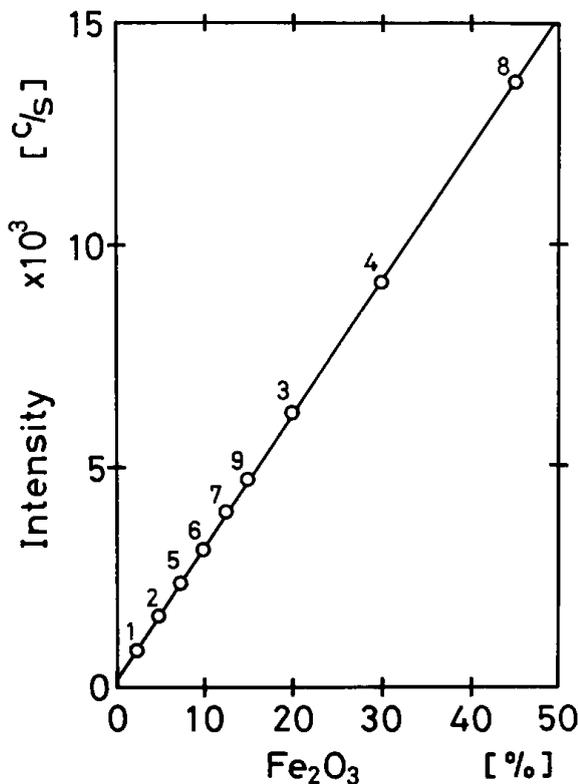


第2・3図 SiO_2 の検量線

a) 表で*印の付した試料の化学分析値は室蘭工業大
学開発工学科白幡浩志助教授が行ったものである。ま
た鉄成分は全 Fe_2O_3 で表わした量である。

第2・3表 化学分析値と蛍光X線分析結果との比較

		花崗岩* 1	花崗岩* 2	花崗岩* 3	火山灰* 1	火山灰* 2	ゼオライト	カオリン	平均 \bar{x}	σ	$\frac{\sigma}{\bar{x}} \%$
Al ₂ O ₃	化学分析	15.75	15.14	13.97	12.88	13.47	13.24	25.12	$\bar{x} = 15.65$	0.244	1.56
	X線分析	15.84	15.25	14.09	13.18	13.16	13.55	24.92	15.71		
	△	-0.09	-0.11	-0.12	-0.30	0.31	-0.31	0.20	-0.060		
SiO ₂	化学分析	61.80	69.54	65.89	73.28	76.60	75.20	51.74	$\bar{x} = 67.72$	0.239	0.35
	X線分析	62.07	69.27	66.15	73.11	76.71	75.30	51.46	67.72		
	△	-0.27	0.27	-0.26	0.17	-0.11	-0.10	0.28	0.003		
Fe ₂ O ₃	化学分析	6.56	3.41	5.58	1.51	1.60	1.40	19.98	$\bar{x} = 5.72$	0.074	1.29
	X線分析	6.51	3.33	5.56	1.45	1.50	1.32	19.92	5.66		
	△	0.05	0.08	0.02	0.06	0.10	0.08	0.06	0.064		



第2・4図 Fe₂O₃の検量線

これらのことから融解試料による蛍光X線分析値と化学分析値との一致性は良好であることが分かった。

2・2 加圧成型法による分析

前節の結果から融解した試料の蛍光X線分析値は化学分析値に近く、分析法として有効であるが、本研究の手法としてはこれでも迅速性に難点がある。それは試料調整に長時間を用いるからで、一層の簡便法を考える必要があった。このことからつぎに加圧成型法による試料調整を考えた。

加圧成型法はX線分析測定と併行して試料作製を行うことができる。しかし反面、長時間保存ができない、試料の粒度、成型圧の測定精度におよぼす影響が大きい、などの問題があるので常に同じ手順となるように注意を要する。

このため融解法との比較を容易にしかつ希釈による共存元素の影響を少なくするという考えから試料調整は融解法と同様に行った。すなわち、試料1gに無水四ホウ素酸ナトリウム9gを加え、これを雷漬機で15分間、混合、摩砕して調整した。次に得られた混合物を成型器に入れ、10t/cm²の圧力で成型し、39mmφ、厚さ4mmの円板試料にして分析した(第2・1写)。

なおこの場合、剝離剤としての臭化カリウムは添加していない。また検量線の作製に用いた鉄元素の試薬としてはFe₂O₃でなく、異種鉱物混入のないPyrite(FeS₂)結晶を用いた。

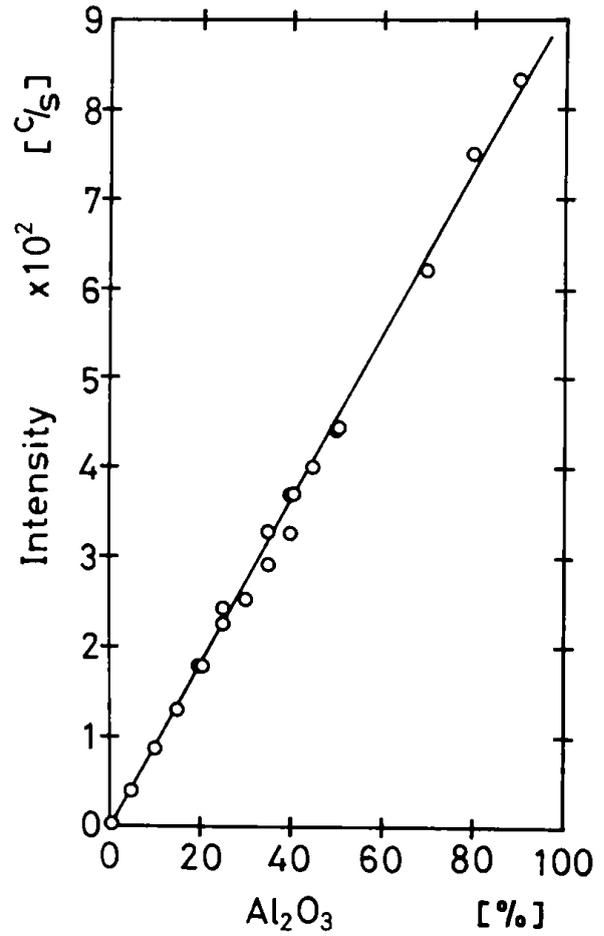
第2・4表に検量線作製に用いられた標準鉱物の配合割合(グラム数)を示す。

これら加圧成型試料の蛍光X線測定条件は第2・1表と同じであり、その結果を第2・5図から第2・7図に図示した。この結果、Al₂O₃、SiO₂は0から100%の間で直線となり、FeS₂は曲線となった。

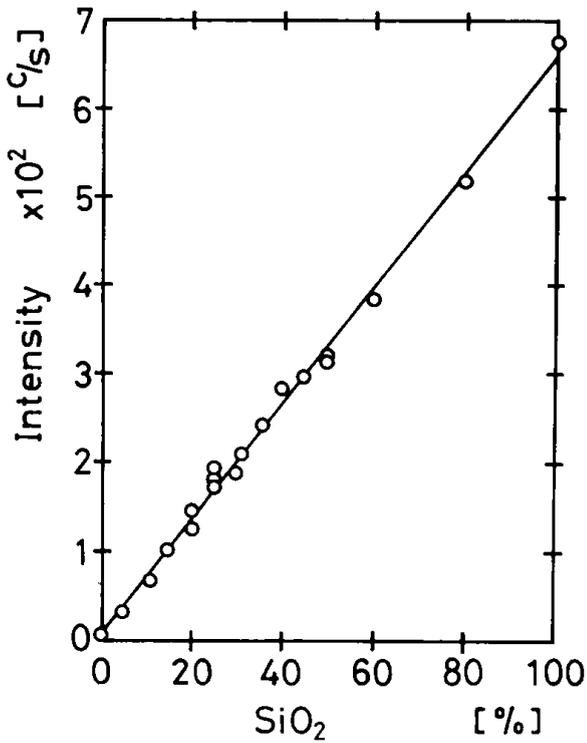
またそれぞれの組成のカウント数に対する関係は次式の通りであった。すなわちAl₂O₃、SiO₂、FeS₂の組成割合をx、y、z%とし、カウント数をそれぞれC_{Al₂O₃}、C_{SiO₂}、C_{FeS₂}とすると次の関係があった。

第2・4表 加圧成型試料用検量線作成のための標準試料の配合割合

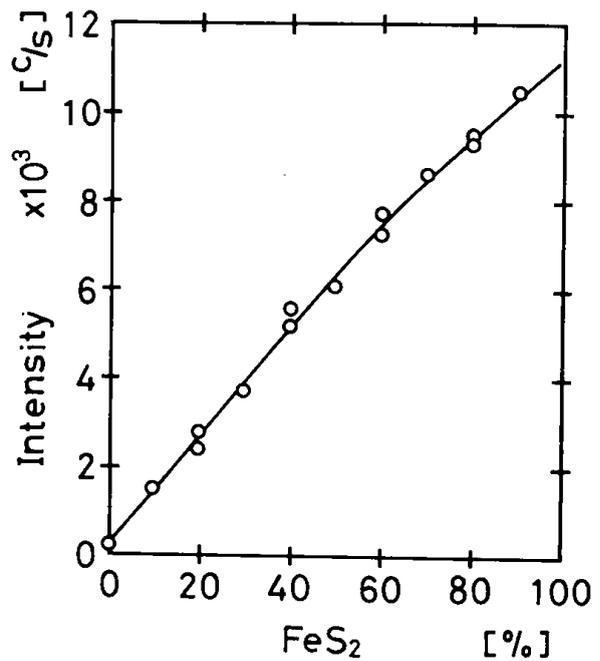
No.	FeS ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇
1	1.0	0.0	0.0	9.0
2	0.9	0.05	0.05	9.0
3	0.8	0.10	0.10	9.0
4	0.7	0.15	0.15	9.0
5	0.6	0.20	0.20	9.0
6	0.5	0.25	0.25	9.0
7	0.4	0.30	0.30	9.0
8	0.3	0.35	0.35	9.0
9	0.2	0.40	0.40	9.0
10	0.1	0.45	0.45	9.0
11	0.8	0.0	0.0	9.0
12	0.4	0.0	0.0	9.0
13	0.0	0.0	1.0	9.0
14	0.0	0.2	0.8	9.0
15	0.0	0.4	0.6	9.0
16	0.0	0.5	0.5	9.0
17	0.0	0.7	0.3	9.0
18	0.0	0.8	0.2	9.0
19	0.0	0.9	0.1	9.0



第2・5図 Al₂O₃ の検量線



第2・6図 SiO₂ の検量線



第2・7図 FeS₂ の検量線

$$x=0.110C_{Al_2O_3} \dots\dots\dots (1)$$

$$y=0.148C_{SiO_2} \dots\dots\dots (2)$$

また FeS_2 は

$$C_{FeS_2} \leq 5500 \dots\dots z=0.00773C_{FeS_2} \dots\dots (3)$$

$$5500 < C_{FeS_2} < 9600 \dots\dots z=0.00683C_{FeS_2} + 1.65 \times 10^{-7} (C_{FeS_2})^2 \dots\dots (3)$$

$$9600 \leq C_{FeS_2} \dots\dots z=0.00579C_{FeS_2} + 2.75 \times 10^{-7} (C_{FeS_2})^2 \dots\dots (3)''$$

2・3 融解法と加圧成型法との比較

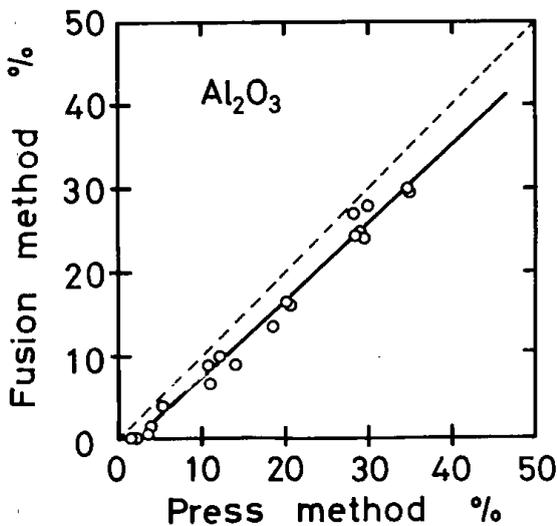
前述のように加圧成型試料にして測定を行って得た強度と、融解試料にして得た強度とは異なることから、加圧成型法で分析を行うには両者の相関を求め、補正する必要がある。

このことから種々の選鉱試験を行って得られた試料を用いて、はじめに加圧成型法で分析試料を作り、蛍光X線分析を行い、ついでその試料をそのまま融解して、同様の分析を行って、両者を比較し、補正係数を求めた。

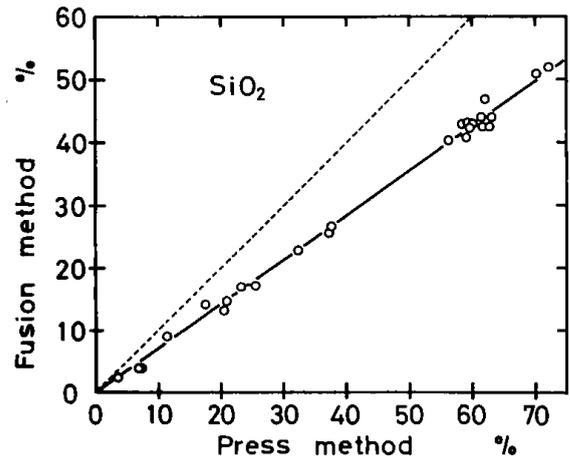
第2・8図から第2・10図にそれぞれの成分について融解法(縦軸)と加圧成型法(横軸)との比較を示した。

この結果、いづれの成分についても強度は加圧成型法が融解法に比べ大きくなった。従って融解して分析した値に補正するにはそれぞれ加圧成型法で組成を求め、それらを次式で補正して求めた。

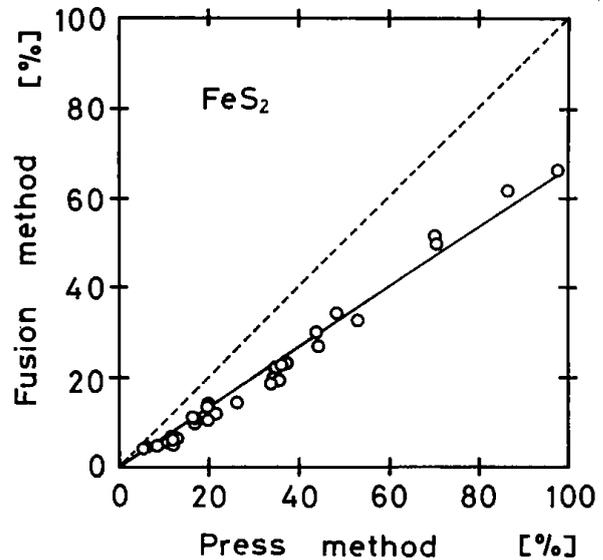
加圧成型試料による分析で、 Al_2O_3 、 SiO_2 、



第2・8図 加圧成型試料と融解試料との比較 (Al_2O_3)



第2・9図 加圧成型試料と融解試料との比較 (SiO_2)



第2・10図 加圧成型試料と融解試料との比較 (FeS_2)

FeS_2 のカウント数をそれぞれ x 、 y 、 z % とし、それらから求める分析値をそれぞれ X 、 Y 、 Z % とすると、次の係数をそれぞれ乗して求められる。

$$X=0.919x-1.75 \dots\dots\dots (4)$$

$$Y=0.714y \dots\dots\dots (5)$$

$$Z=0.667z \dots\dots\dots (6)$$

で表わされた。

さらに本研究では Al_2O_3 、 SiO_2 、 FeS_2 に対する主要鉱物は Kaoline、Quartz、Pyrite であるとして、それぞれの鉱物組成になるよう計算で分割して鉱物量を求めた。

またこれら分析データの整理は小型電算機によって行った。

2・4 結 論

数多くの採取試料中の鉱物組成を迅速に分析する必要性から加圧成型試料の蛍光X線分析法を考え、そのための分析方法について検討した。

1) はじめに融解法による試料調整の分析法について検討した。この結果、その分析値は湿式法で求めた化学分析値とよく一致した。

2) しかし融解法は試料調整に長時間を用し、迅速性に問題があるので、ついで加圧成型法による試料調整を行い、この方法について検討した。この結果、本法は融解法に比べX線強度の面で異なることがわかった。しかし調整時間は20倍以上速く分析することができた。

3) このことから加圧成型法によって試料調整を行い、分析した値と融解法で行って分析した値と比較し、補正をすることにした。このことによって加圧成型法の分析結果と化学分析値との相関が求められた。

加圧成型法による FeS_2 の検量線は曲線となるので誤差を生じやすかった。しかしこの検量線を数学的な取扱いをすることによって適応範囲内で線形化でき、(3)式のように数式化して定量することにした。

4) 以上のことから試料内の鉱物組成を求める

には、採取試料を加圧成型にし、蛍光X線分析を行い、(1)式から(6)式を使って三主要化学成分にして求め、さらにこの結果を三主要鉱物量に換算して含有量を決定した。

5) 以上の計算は全て電算機処理で求めたが、三主要鉱物の占める割合が他の含有鉱物を無視し得るほど多量に存するので、計算上、それら三鉱物を合わせ百パーセントに換算した値で示すことにした。

参 考 文 献

- 1) 望月平一：鉄と鋼，第60年(1974)，第13号，1799～1804
- 2) 川村和郎，渡辺 弘，内田虎男，小口春雄：鉄と鋼，第60年(1974)，第13号，1892～1899
- 3) 白岩俊男，藤野允克，原田武男：鉄と鋼，第60年(1974)，第13号，1900～1909
- 4) 成田貴一，原 寛，宮本 醇，山本浩太郎，五藤武：鉄と鋼，第60年(1974)，第13号，1920～1929
- 5) T. Arai: Trans. I & S Inst. Jap., Vol.16, 1976, 596～605
- 6) 佐藤秀之：鉄と鋼，第63年(1977)，第7号，1200～1203
- 7) 日本鉄鋼協会蛍光X線分析分科会：日本鉄鋼協会分析部会法，FX No.404，昭和51年5月

第3章 処理プロセス設計に関する基礎試験

関 口 逸 馬

南白老産カオリン鉱石は第1章の性状で明らかのように Kaolinite を主成分とし, Quartz, Pyrite, Marcasite の他, Feldspars などが混在している。このようななかから Kaolinite を回収し, 他を不純物として除去するための選鉱は一般に解砕→摩鉱→浮選(磁選)→分級→漂白→沈降→汙過→乾燥の精製工程をとるのが必要とされている^{1,2)}。またこの場合, カオリンの用途が製紙用であることから製品としては Quartz のような不純物を含まず, 粒度は細かい(5 μ 以下80%以上), 白色度の高いカオリナイト結晶であること, および懸濁液の粘度が低いこと, などの制限があることを考慮して処理する必要がある。

このことからカオリン鉱石を上述のプロセスに従って処理しようとする場合に, それぞれのプロセスに必要な処理能力, 分離性能と条件などに関連する資料を得る必要がある。

このことから本章では上述のプロセスのうち, とくに解砕と摩鉱に関連する鉱石の水中崩壊性を, つぎに浮選による硫化鉄の除去について検討した。そして分級ではペンシルタイプの湿式サイクロン試験を行った結果について述べる。

微細粒子の沈降と濃縮およびその操作を行う装置内の流れ特性については次章以降で取扱った。これらの単位操作と流れの挙動はトータルシステムの特性に影響するもっとも大きな要因となると考えたからである。

3・1 鉱石の水中崩壊性

採掘した粘土を選別する場合, まず初めに行わ

なければならないのは各鉱物を単体分離することである。この手段としてアトリッションマシンなどを用いて解砕するのが普通である。この場合, Kaoline^{a)} の用途から考え, Kaoline を単体粒子粒度より以上に過粉碎することはそれほど気にしなくても良い。しかしカオリン以外の鉱物については後の処理を困難にするので, できるだけ大きな粒度を保つほうが具合がよい。

このように, 粉碎機の操業条件の目安を見出す必要性から, 供試鉱石の水中における崩壊と粉碎性について試験した。

試験としては乾燥したカオリン鉱石を粉碎, ふるい分けをして得られた 6~14 mesh の粒度のものを試料として, その試料100 g と水900ml を混合し, 一定条件で攪拌し, 崩壊を行った。そして崩壊試料をふるい分けして, 粒度分布の変化と-325 mesh 収量から崩壊性について検討した。

攪拌は攪拌機の回転数を 1 段(263rpm), 2 段(501 rpm), 3 段(1,000 rpm)とし, 攪拌時間を 1, 5, 10, 20 分間の 4 種に変えて行った。

はじめに第3・1表は試料を水に浸した後, 直ち

第3・1表 原試料の粒度分布

粒度区分	重量 %	積算重量 %
+ 35 mesh	27.41	27.41
35 ~ 48	9.44	36.85
48 ~ 65	9.66	46.52
65 ~ 100	17.08	63.60
100 ~ 150	5.96	69.55
150 ~ 200	4.83	74.38
200 ~ 250	3.48	77.87
250 ~ 270	3.26	81.12
270 ~ 325	0.67	81.80
- 325	18.20	100.00

a) Kaolinite であるが, 以後単に Kaoline と呼ぶことにする。

第3・2表 攪拌時間1分間の場合の粒度分布

粒度区分	1 段(263 rpm)		2 段(501 rpm)		3 段(1000 rpm)	
	重量%	積算重量%	重量%	積算重量%	重量%	積算重量%
+ 35 mesh	22.58	22.58	4.41	4.41	2.77	2.77
35 ~ 48	9.24	31.81	5.65	10.06	4.41	7.18
48 ~ 65	13.80	45.61	11.19	21.25	11.70	18.88
65 ~ 100	10.95	56.56	15.91	37.17	13.76	32.64
100 ~ 150	12.66	69.21	12.83	50.00	16.12	48.76
150 ~ 200	5.13	74.34	8.11	58.11	7.60	56.36
200 ~ 250	2.39	76.74	7.60	65.71	8.01	64.37
250 ~ 270	0.46	77.19	1.03	66.74	0.51	64.88
270 ~ 325	1.82	79.02	4.00	70.74	2.98	67.86
- 325	20.98	100.00	29.26	100.00	32.14	100.00

第3・3表 攪拌時間5分間の場合の粒度分布

粒度区分	1 段(263 rpm)		2 段(501 rpm)		3 段(1000 rpm)	
	重量%	積算重量%	重量%	積算重量%	重量%	積算重量%
+ 35 mesh	12.86	12.86	4.48	4.48	2.81	2.81
35 ~ 48	7.47	20.33	5.80	10.29	4.37	7.18
48 ~ 65	13.19	33.52	11.81	22.10	11.24	18.42
65 ~ 100	14.18	47.69	14.87	36.97	13.74	32.16
100 ~ 150	9.78	57.47	12.83	49.80	13.42	45.58
150 ~ 200	7.14	64.62	12.63	62.42	9.47	55.05
200 ~ 250	5.71	70.33	3.16	65.58	5.20	60.25
250 ~ 270	0.77	71.10	0.61	66.19	1.15	61.40
270 ~ 325	3.30	74.40	3.97	70.16	3.64	65.04
- 325	25.60	100.00	29.84	100.00	34.96	100.00

第3・4表 攪拌時間10分間の場合の粒度分布

粒度区分	1 段(263 rpm)		2 段(501 rpm)		3 段(1000 rpm)	
	重量%	積算重量%	重量%	積算重量%	重量%	積算重量%
+ 35 mesh	13.28	13.28	2.35	2.35	1.76	1.76
35 ~ 48	8.48	21.76	3.98	6.33	3.10	4.86
48 ~ 65	12.39	34.15	10.52	16.85	8.26	13.12
65 ~ 100	12.95	47.10	13.79	30.64	13.84	26.96
100 ~ 150	9.71	56.81	13.69	44.33	12.50	39.46
150 ~ 200	7.03	63.84	13.79	58.12	11.26	50.72
200 ~ 250	4.46	68.30	3.27	61.39	7.85	58.57
250 ~ 270	2.46	70.76	1.53	62.92	0.52	59.09
270 ~ 325	2.34	73.10	4.90	67.82	6.41	65.50
- 325	26.90	100.00	32.18	100.00	34.50	100.00

第3・5表 攪拌時間20分間の場合の粒度分布

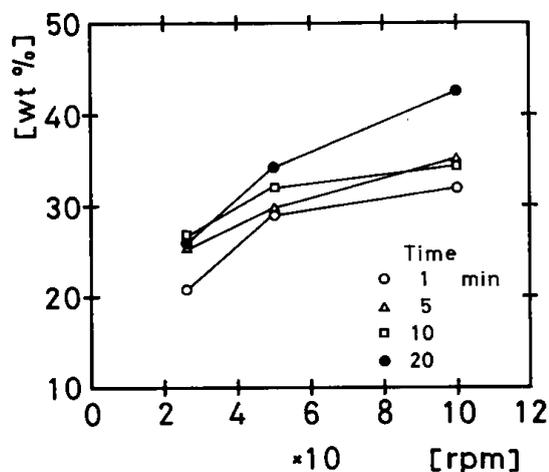
粒度区分	1 段(263 rpm)		2 段(501 rpm)		3 段(1000 rpm)	
	重量%	積算重量%	重量%	積算重量%	重量%	積算重量%
+ 35 mesh	10.31	10.31	2.32	2.32	1.10	1.10
35 ~ 48	7.86	18.17	3.91	6.23	2.50	3.60
48 ~ 65	13.60	31.77	10.45	16.68	7.21	10.81
65 ~ 100	13.92	45.70	13.09	29.77	10.51	21.32
100 ~ 150	9.78	55.47	13.73	43.50	12.51	33.83
150 ~ 200	8.18	63.66	12.36	55.86	13.22	47.05
200 ~ 250	7.33	70.99	4.65	60.51	5.60	52.65
250 ~ 270	0.32	71.31	1.69	62.20	0.60	53.25
270 ~ 325	2.66	73.96	3.48	65.68	4.21	57.46
- 325	26.04	100.00	34.32	100.00	42.54	100.00

第3・6表 d', n 一覧表

回転数 攪拌時間 (min)	1 段(263 rpm)		2 段(501 rpm)		3 段(1000 rpm)	
	d' ‰	n	d' ‰	n	d' ‰	n
1	0.290	0.840	0.132	1.000	0.128	1.035
5	0.195	0.904	0.144	1.049	0.126	1.030
10	0.190	0.850	0.120	1.050	0.108	1.010
20	0.180	0.901	0.119	1.002	0.092	0.975

にふるい分けを行った結果を示したが、第1章の第1・1表とほぼ同様の傾向であった。この結果をロージラムラ線図に図示し、値を求めたところ d' (粒度特性値) は0.325‰, n (分布指数) は0.873であった。

つぎに攪拌場を与えて行った結果を第3・2表



第3・1図 -2 μ生成量

~第3・5表に示す。これらの場合の n, d' 特性値をまとめて第3・6表に示した。またとくに -325 mesh 量については第3・1図に示した。

つぎに -325 mesh 崩壊産物を第1章2節で述べたと同様の手順で粒度区分し、それらについて鉱物分析を行った。

この結果、粒度に対する Pyrite, Kaoline, Quartz の占める傾向は第1・7図に示したと同様であった。

3・2 浮遊選鉱試験⁷⁾

カオリン鉱石中の Pyrite は浮選で除去される。しかしこの場合、供試料中の Pyrite は第1章で述べたように微細な粒分のところにも多く分布しており、通常の浮選で除去することは難しいと考えられる。また、浮選試薬の消費量も多く必要とする。など操業条件に係る諸要因を確認しておく必要がある。一方見方を変えて、Kaoline をア

ロスとして回収するという考え方もあるが、供試料の鉱物組成と粒度構成などを考えたとき、硫化鉄を浮遊させる場合よりも一層難しいと予想される。本実験でもそれに関し二、三の試験を行ったが、望ましい結果が得られなかったので本稿での

実験は1ℓのビーカーに試料と水の所定量を入れ、全体量を700mlにする。これを10分間攪拌し、水になじませた後、pH調整を行い、捕収剤を所定量加え、さらに5分間の条件付与を行った。ついでこれを容積700mlのMS型浮選試験機に移し、起泡剤を所

第3・7表 試料の粒度構成と主な化学・鉱物組成

粒度区分	重量%	積算重量%		%
+65 mesh	17.47	17.47	SiO ₂	35.0
65~100	11.41	28.88	Al ₂ O ₃	20.1
100~200	7.74	36.62	FeS ₂	27.3
200~325	8.29	44.91	合計	82.4
325~400	2.88	47.79	Pyrite	27.3
37~ 30 μ	0.85	48.64	Kaoline	50.8
30~ 20	1.94	50.58	Quartz	11.4
20~ 10	8.30	58.88	合計	89.5
10~ 7	3.71	62.59		
7~ 5	5.57	68.16		
5~2.5	6.01	74.17		
-2.5	25.83	100.00		

第3・8表 実験条件

実験番号	pH	懸濁濃度 wt%	起泡剤 ml/650ml	捕収剤 g/t	備考
A	1.1~5.1	7.69	1.3	260	pH
B	2.2	13.62~23.08	8.6~14.6	956~ 973	懸濁濃度
D	2.2	6.15~15.4	1.8	150~ 325	
C	2.2	4.62~13.85	2.6~ 8.6	1056~3167	捕収剤
E	2.2	10.8	6.6	714~1143	
F	2.2	10.8	6.6	143~ 714	
G	2.2	10.8	1.8	379~ 629	
H	2.2	10.8	1.8	71~ 414	

記載は省略した。

3・2・1 試料・試薬・実験条件と方法

試験に供した試料の粒度構成とこれの蛍光X線分析による鉱物組成は第3・7表の通りである。

試薬は pH調整に1Nの塩酸を、起泡剤としてサイン油を、また捕収剤は硫化鉄(Pyrite)を浮遊させるのにエチルゼンセート1%水溶液を使用した。

定量加え、試験を開始した。浮選開始後フロスを連続して2, 4, 7, 10, 15, 20, 30, 40分の8段に区分して採取した。また試薬は5分毎に所定量を添加した。

この場合の懸濁液の温度は24~27℃であり、またpHは試験終了時まで、変化が認められなかった。

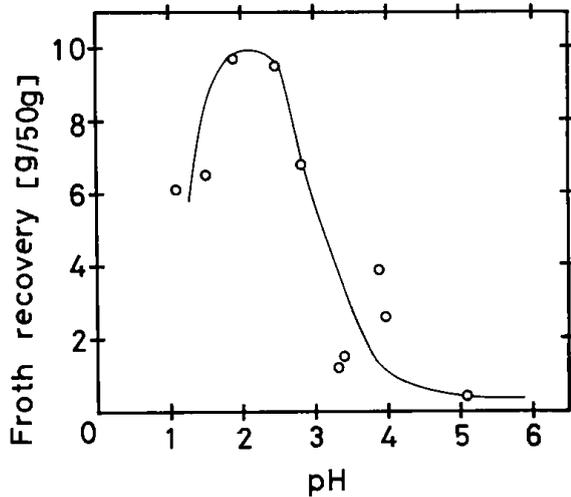
このようにして得られた各時間ごとのフロースと尾鉱を乾燥し、秤量し、さらに蛍光X線によって鉱物分析を行った。

以上の操作を懸濁液の pH と濃度、捕収剤と起泡剤量、などを変えて試験した。これら実験条件の一覧を第 3・8 表に示す。

実験結果について回収率、品位、試薬消費量などに加え浮選速度論的な考察によって評価した。

3・2・2 懸濁液 pH の影響

試料 50 g, 懸濁濃度にして 7.7 wt%, 捕収剤ザンセート添加量を 260 g/t, 起泡剤パイン油添加量を 1.3 ml/650 ml として試験した場合の pH の影響について行った。第 3・2 図にその結果を示す。



第 3・2 図 原鉱の浮選試験 (pH の影響)

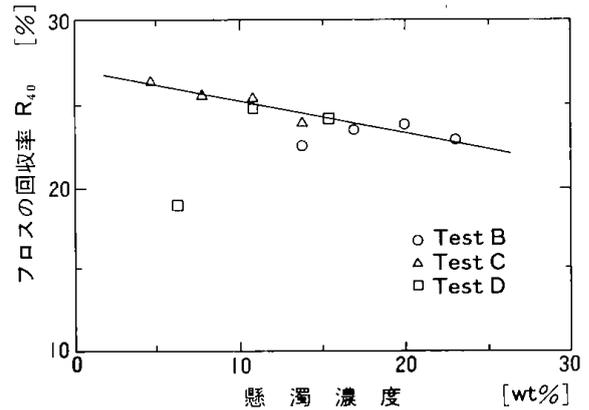
図で pH が 1.5~2.5 の範囲でフロース中の Pyrite の回収量が高く、pH 2.0 前後で最大であった。この時の Pyrite の回収率は第 3・7 表から計算して約 73% であった^{b)}。また pH 4 以上では浮遊性が極めて悪かった。

3・2・3 懸濁濃度の影響

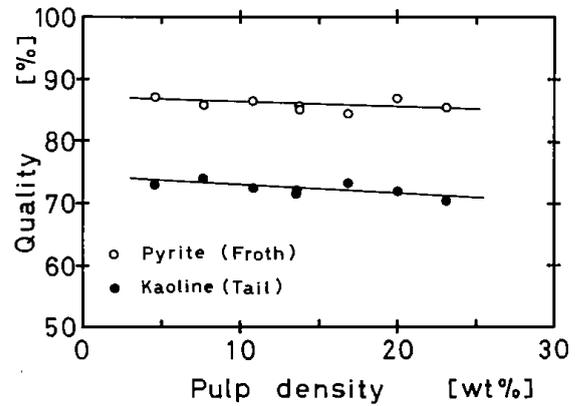
懸濁濃度の影響について比較試験する場合、試薬消費量を一定にする必要性から固形物量 (硫化鉄) に見合うだけの試薬の添加量にして比較しなければならないという実験上の難かしい点がある。

第 3・3 図は試料供給量に対する浮選 40 分までのフロース回収量の比 (R_{40}) を縦軸にして懸濁濃度との関係を図示した。回収率は濃度の増加につれ減

b) 供給試料の水分補正を行えばさらに回収率は高い値となる。



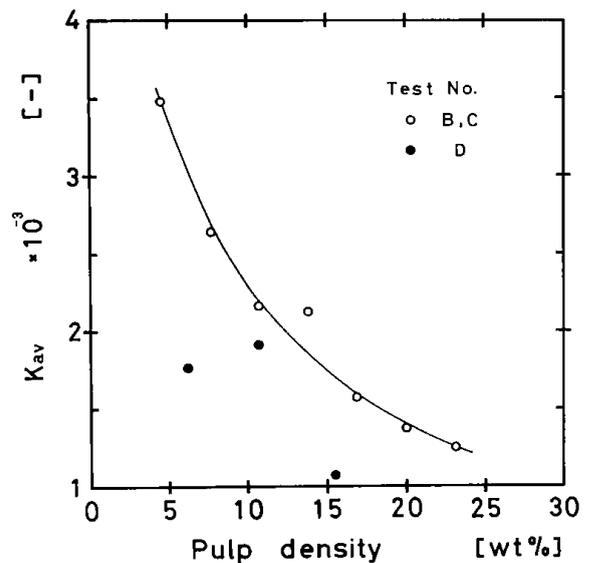
第 3・3 図 原鉱の浮選試験 (懸濁濃度の影響)



第 3・4 図 懸濁濃度に対する鉱物品位の変化

少する傾向が認められる。なお実験 D の濃度 6.15 wt% における回収率が低いのは捕収剤添加量が少なかったためと考えられる。

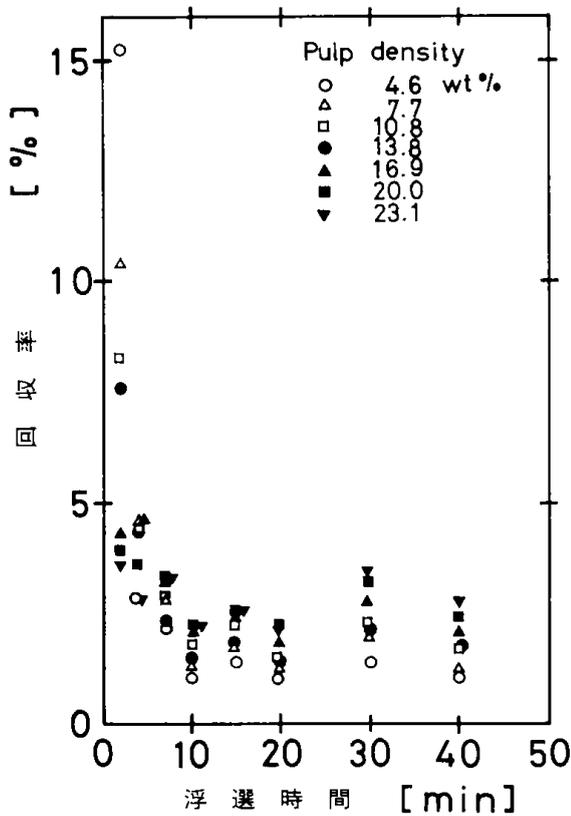
第 3・4 図はフロース回収産物中の硫化鉄と尾鉱産



第 3・5 図 懸濁濃度に対する浮選速度定数

物中の Kaoline の品位を懸濁濃度に対して図示した。これによると濃度の増加による品位の変化は認められなかった。

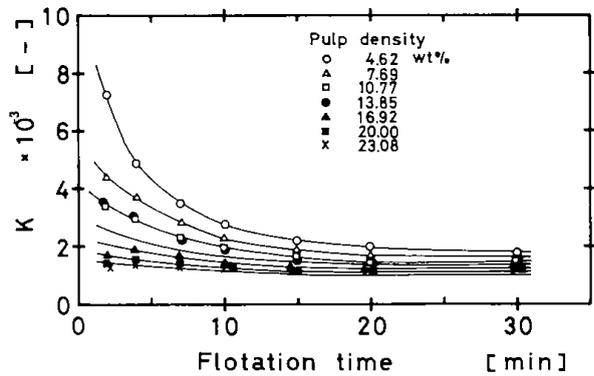
第3・5図は懸濁濃度に対する平均の浮選速度定数 K_{av} を示した。これは浮選による回収速度が懸濁濃度に対し一次の反応系であるとして、経時的な浮選回収量の変化を速度論的に検討した結果である⁴⁾。ここで求められる平均の速度定数はおのこの浮選時間における速度定数を平均した値を図示したものであり、値が大なるほど粒子の浮遊性が良いことを示している。図は濃度が大なるほど K_{av} が減少し、浮遊が遅いことを示している。なお実験Dで値が低いのは前述のように捕収剤量が少ないことによるものと考えられる。



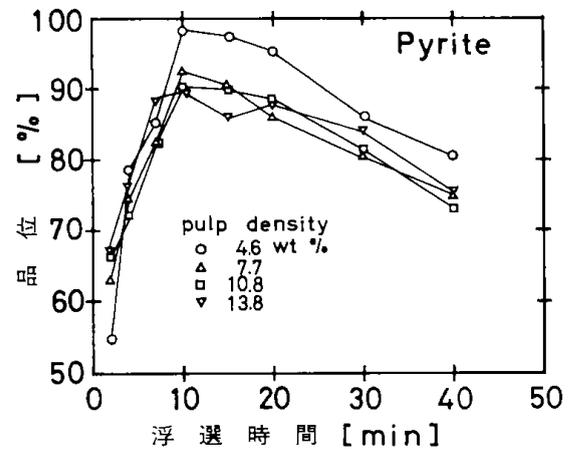
第3・6図 浮選時間に対する回収率の変化

第3・6図に供給量に対する時間毎のフロス回収率について示す。図からいずれの濃度でも浮選の初期で回収率が高く、時間の経過とともに減少するのが分かる。また懸濁濃度については濃度の薄い場合ほど時間的に初期の回収率が高い。反対に時間経過の長いほど濃度の高い場合の回収率が高くなる傾向が認められる。また第3・7図は速度定数の経時的な変化を示したが第3・6図と同様に、

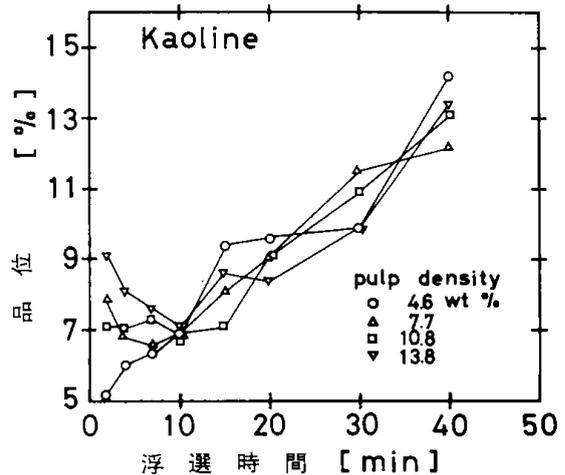
濃度が低いほど浮選性がよく、またその傾向は浮選初期ほど強い。



第3・7図 速度定数の経時変化

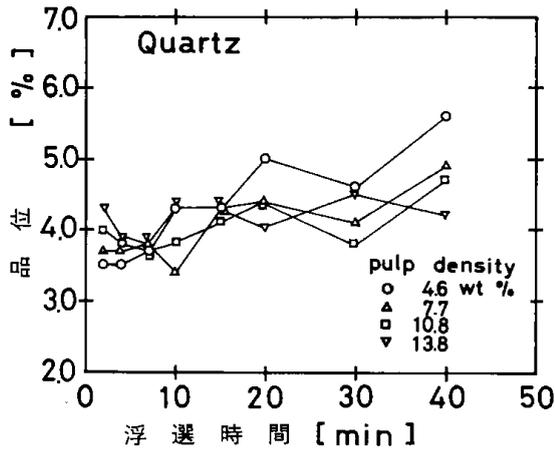


第3・8図 フロス中の Pyrite の品位



第3・9図 フロス中の Kaoline の品位

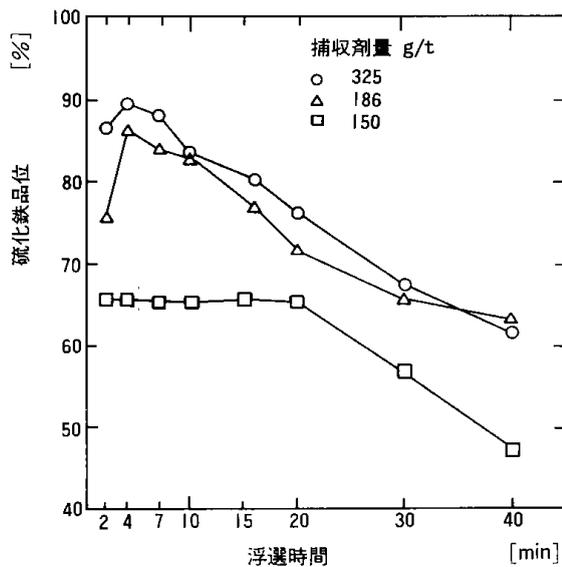
フロス産物の鉱物組成の経時的な変化については実験Cの結果から第3・8図にPyriteを、第3・9図にKaolineを、第3・10図にQuartzをそれぞれ示した。これらの図からは懸濁濃度の品位への影響に



第3・10図 フロス中の Quartz の品位

ついて必ずしも薄い方が良いというはっきりした傾向がつかめないが、浮選時間が10分までの短い間はそれが早いほど、そして濃度が高いほどフロス中への Kaoline と Quartz のまよい込み量が増す傾向にある(第3・9, 10図)。それ故に給鉱の懸濁濃度が高い場合、浮選初期においてフロス量は多いが、まよい込み鉱物量も多く、フロスの黄鉄鉱品位を低下させることになる(第3・8図)。また10分を境にして浮選時間が長くなるにつれ、再びそれら2鉱物の混入量が増し、Pyrite 品位を低くしている。

しかしこれらフロスの経時的な挙動は加える試薬量によって大きく異なる。第3・11図は実験Dの

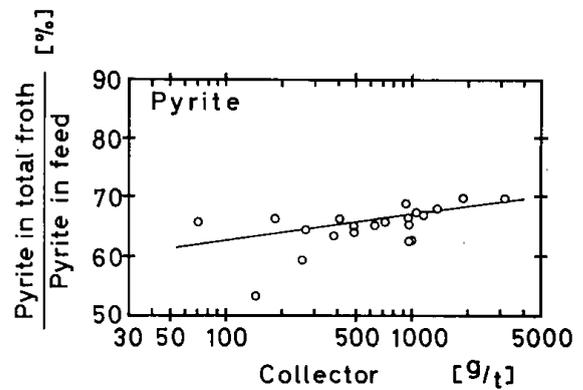


第3・11図 捕収剤量によるフロス中の硫化鉄の品位

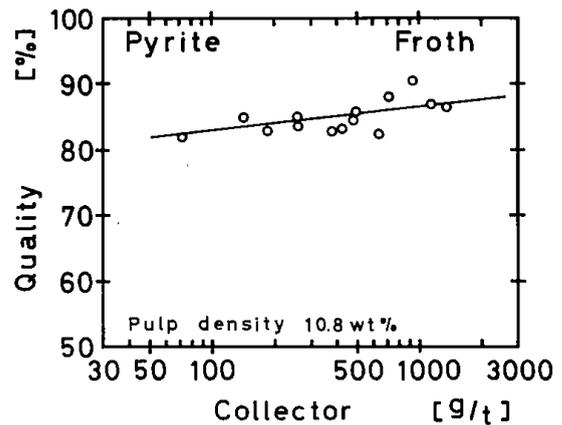
場合で、フロス産物中のPyrite品位の変化を示した。第3・8図と比較し、浮選初期の状況が大きく異なる。第3・11図の場合は捕収剤、起泡剤とも少なく、まよい込み量を少なくしているものと考えられる。またこの図から見れば捕収剤添加量は200g/t程度が適量のようなのである。

3・2・4 捕収剤量の影響

しかし、さらに広範囲の添加量に対しては第3・12図に Pyrite の回収率を図示した。試薬添加量の増加とともに回収率は増加する傾向にある。さらにフロス中のPyriteの品位を第3・13図に、まよい込んだKaolineとQuartzの品位を第3・14図に示したが、これらの結果から試薬添加量の増加とともに



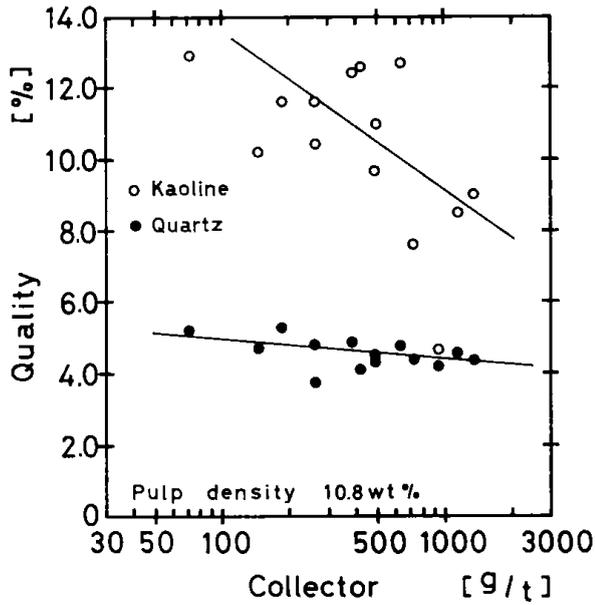
第3・12図 原鉱の浮選試験(捕収剤量の影響)



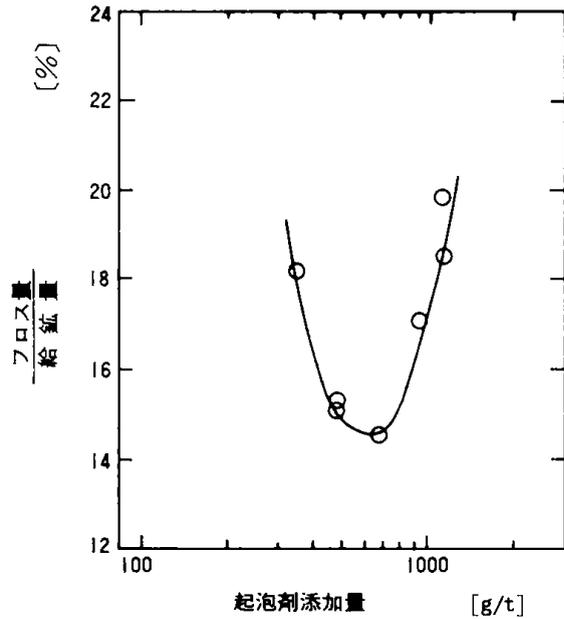
第3・13図 フロス中の Pyrite 品位

にフロス品位はよくなる傾向が認められた。

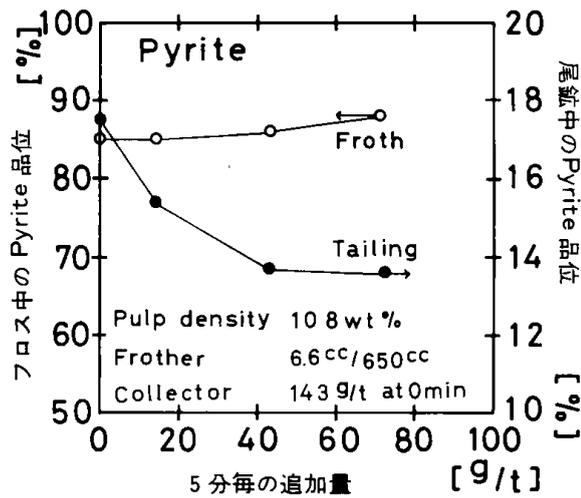
第3・15図は5分毎の試薬添加量に対するフロスあるいは尾鉱中のPyriteについて図示したが、これも試薬量の増加につれ良くなる傾向が認められた。



第3・14図 フロス中の Kaoline, Quartz の品位



第3・16図 原鉱の浮選試験(起泡剤の影響)



第3・15図 捕収剤の5分毎の添加量に対する Pyrite 品位の変化

3・2・5 起泡剤量の影響

バイン油添加量の浮遊量に与える影響の一例を第3・16図に図示した。これはpHが2.2、懸濁濃度が7.7wt%、捕収剤量が350g/tの場合の40分後の

フロス回収率を図示したものであるが、添加量が300から1500g/tの範囲ではほぼ700g/tのところでも最小であった。しかしこの場合、一般に添加量が多すぎ、良い鉱化気泡が得られなかった。むしろ気泡を破壊するのが観察された。一方起泡剤を添加しないと起泡しないので、フロス量は零となる。したがって起泡剤低濃度域での試験が必要である。それには少量添加の方法を新たに考える必要がある。

また一例として第3・9表に起泡剤全添加量が約950g/tと260g/tの場合について行った結果を示したが、この場合、懸濁濃度が10.8wt%、捕収剤添加量は条件付与で143g/t、浮選時5分毎の添加量で43g/tとし、pHは2.2で行った結果である。両者の大きな相違は認められなかったことから、少量でも問題がなさそうであった。

いずれにしても起泡剤は鉱物表面に吸着して、浮遊性に影響を与えるというより、起泡させるということに主眼があるわけで、実際の浮選にあっ

第3・9表 起泡剤の影響

起泡剤添加量 ml/650ml	添加方法 ml		Kav ×10 ⁻³	回収率 wt%	フロスの品位 %		
	0分	5分毎			Pyrite	Kaoline	Quartz
6.6	4.2	00.3	2.37	22.4	64.4	3.7	8.3
1.8	1.0	00.1	2.20	22.3	64.8	4.1	8.5

ては起泡剤の添加量はあまり問題にならず、少量でも効果が十分ある。むしろ多い場合は泡を破壊するとともに回収率を下げることもある。

3・3 サイクロン分級試験

浮選では挙動を共にするKaolineとQuartzの分離、あるいはKaolineと浮選などで除去できなかったPyriteの分離のための方法として分級がある。この分級装置としては水簸槽、湿式サイクロン、遠心分離機、スパイラル分級機などがある。これらの中でサイクロン分級は装置にかかる経費、設置面積、処理量、分級性能から考えて、他の装置に比較し、有利な面が多い。

湿式サイクロンは取扱われる鉱物の粒子径が小さいものほど型が小さくなり、円筒部の内径が10mm以下のものもある。

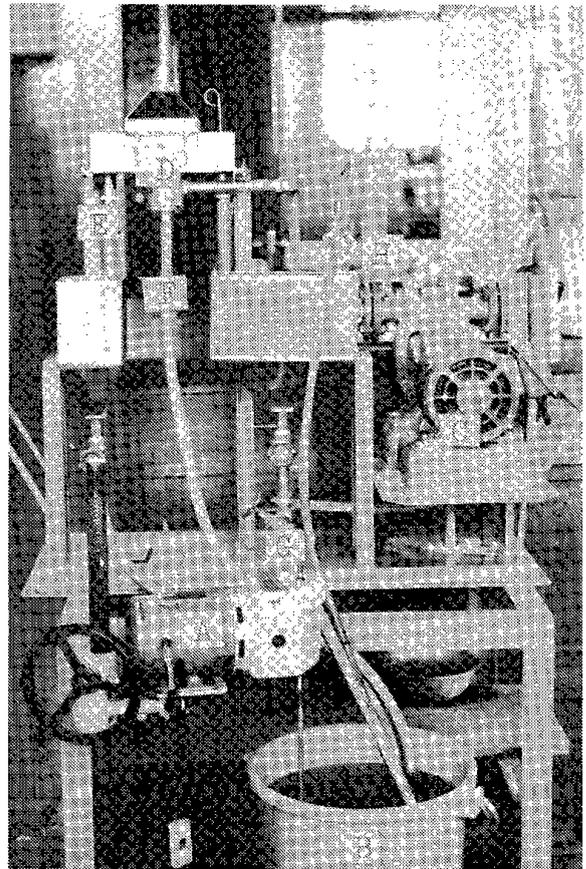
湿式サイクロンに関する報告は選炭関係で数多くある⁸⁻¹⁷⁾。

しかしこれらは対象物の粒度が大きく、したがってサイクロン本体が大きい。本報告で取扱われているような粒度とか、円筒内径の小さいサイク

ルのサイクロンを採用するに際して、フード流入圧、オーバフローファインダー内径、アンダフローノズル内径、供給懸濁濃度などの要因について性能試験を行った。試験に用いた試料の粒度分布は第3・10表の通りであり、またこれの平均の比重は2.811である。

3・3・1 実験装置と方法

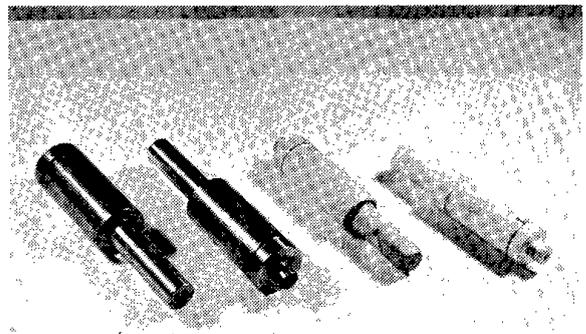
第3・1写に用いた試験装置を示す。装置は自作したものであるが、サイクロン本体(D)、攪拌機(A)、試料容器(B)、モータおよびポンプ(C)、圧力調整バルブ(H)、圧力計などからなる。またアンダフ



第3・1写 サイクロン試験装置

第3・10表 サイクロン試験試料の粒度分布

粒度区分	重量%	積算重量%
65~100 mesh	0.00	0.00
100~150	0.10	0.10
150~200	0.42	0.52
200~250	0.98	1.50
250~325	4.96	6.46
325~400	1.71	8.17
37~30 μ	2.74	10.91
30~20	2.86	13.77
20~15	3.89	17.66
15~10	3.70	21.36
10~7	4.48	25.84
7~5	5.98	31.82
5~3	5.58	37.40
-3	62.60	100.00

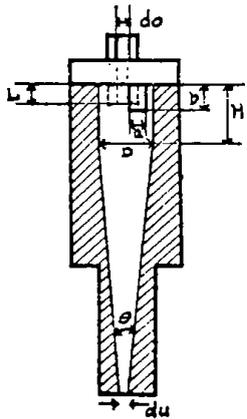


第3・2写 サイクロン本体

ロンで行った報告は少ない²⁾。

このことから上述の鉱物の分離にペンシルタイ

第3・11表 サイクロン本体の諸元



ら(約5分後), オーバフローとアンダフローの流量を3回測定し, その平均値を測定値とした。さらに200mlの注射筒で各々の箇所の試料を採取し, 濃度, 比重, 粒度分析および蛍光X線分析用の試料とした。

実験条件は第3・12表に示したように, サイクロン本体6種類, フィード濃度(5~15wt%)の関数としてフィード流入圧(1~5 atm)を変えて行った。

3・3・2 実験結果

これらの実験条件におけるオーバフローとアン

要目	サイクロン番号	1	2	3	4	5	6
円筒部内径D	㎍	6	10	10	10	15	15
円錐部頂角θ		13°	10°	10°	10°	8°	8°
円筒部高さH	㎍	18	18	18	18	0	0
内容積V	ml	0.69	3.07	3.07	3.07	5.13	5.13
フィード流入口断面積 a×b	㎍	1.0×3.0	2×2	2×2	2×2	2×2	2×2
アンダフローノズル内径 du	㎍	1.0	1.5	2.0	2.5	2.0	2.5
オーバフローファインダー内径 do	㎍	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
流出口面積比 A		0.25	0.25	0.44	0.69	0.44	0.69
オーバフロー挿入深さ L	㎍	3.7	3.7	3.7	3.7	3.5	3.5
フィード流入線の勾配 α		0°	0°	0°	0°	0°	0°
本体の材質		セラミックス	セラミックス	セラミックス	セラミックス	SUS 304	SUS 304

第3・12表 実験条件

実験番号	1	2	3	4	5	6	7	8
サイクロン番号	1	2	3	4	5	6	3	3
フィード濃度 wt%	5						10	15

ロー(F)と, オーバフロー(E)は再び試料容器に入り攪拌機で一定濃度の給鉱となり, 循環できるようにした。

第3・11表にサイクロン本体の諸元⁹⁾と略図を示した(第3・2写)。なおサイクロンNo.1とNo.2とは流出口(オーバフローとアンダフロー)の面積比が等しい。

実験は試料を所定の濃度に調整し試料容器(20 l)に入れ, 攪拌機(1500rpm)で一定濃度に混合した。ついでポンプを起動させ, 圧力調整バルブで所定の流入圧力に調整する。定常状態になってか

ダフローの流量 Q_o , Q_u と, 濃度 δ_o , δ_u の測定結果を整理して, それぞれの場合におけるフィードの流量 Q_f , 濃度 δ_f , 固体量 S そして流量比 Q_u/Q_o , 遠心係数 G_c , パルプ滞留時間 t_r , 濃縮比 δ_u/δ_f , 希釈比 δ_o/δ_f , アンダフロー中の固体分布率と水分分布率が求められる^{9,10,17)}。これらの関係は次式で表わされるが, 添字の u, f, o はそれぞれアンダフロー, フィード, オーバフローの意を表

c) 1から4までのサイクロンは市販のものを使用した。

わす。

フィード流量[cm³/sec]
 $Q_f = Q_o + Q_u$ (1)

フィード濃度[g/cm³]
 $\delta f = (Q_o \delta o + Q_u \delta u) / Q_f$ (2)

フィード固体量[g/sec]
 $S = \delta f \cdot Q_f$ (3)

フィード流入速度[cm/sec]
 $V_i = Q_f / A_f$ (4)

A_f : フィード流入口の断面積[cm²]

遠心係数[-]
 $G_c = V_i^2 / g \cdot r_i$ (5)

r_i : サイクロン中心軸からの距離[cm]

g : 重力加速度[gcm/sec²]

パルプ滞留時間[sec]
 $t_r = V / Q_f$ (6)

$c = Q_f \times (1 - \delta f)$ と アンダフロー中の水分量
 $d = Q_u \times (1 - \delta u)$ から

水分分布率[%] = $d/c \times 100$ (8)

である。ここで流入速度 V_i はフィード流量 Q_f に対するフィード流入口の流線に垂直な断面積 A_f の比であり、遠心係数 G_c はフィード流入線における値である。また滞留時間 t_r は懸濁液がサイクロン内に滞留する時間である。

実験 1 から 9 までの結果について上述の値を求めたが、その一例をまとめ第 3・13 表に示す。

3・3・3 流量に対する評価

流入速度に対するフィード、オーバフロー、アンダフローの流量と流量比の関係から次の知見が得られた。

1) いずれの場合も流入速度に対し Q_f , Q_o , Q_u は直線的に増加した(たとえば第 3・17 図)。

第 3・13 表 実験結果の一例

実験 3 (フィード濃度 5 wt %)
 (サイクロン No. 3)

アンダフローノズル内径	mm	2.0				
オーバフローファインダー内径	mm	3.0				
フィード流入圧力	atm	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0
フィード濃度	g/cm ³	0.046	0.046	0.046	0.040	0.037
フィード流量	cm ³ /sec	68.88	60.72	54.71	42.32	29.45
フィード固体量	kg/hr	3.15	2.77	2.52	1.70	1.10
フィード流入速度	cm/sec	1722	1518	1368	1058	736
流量比	—	0.378	0.397	0.368	0.405	0.414
遠心係数	—	6052	4703	3818	2284	1106
パルプ滞留時間	sec	0.045	0.051	0.056	0.073	0.104
濃縮比	—	2.18	1.90	1.72	1.78	1.64
希釈比	—	0.55	0.64	0.60	0.68	0.74
アンダフロー中の固体分布率	%	59.9	54.0	46.2	51.5	47.8
アンダフロー中の水分分布率	%	25.9	27.2	25.8	27.9	28.6

V : 内容積[cm³]

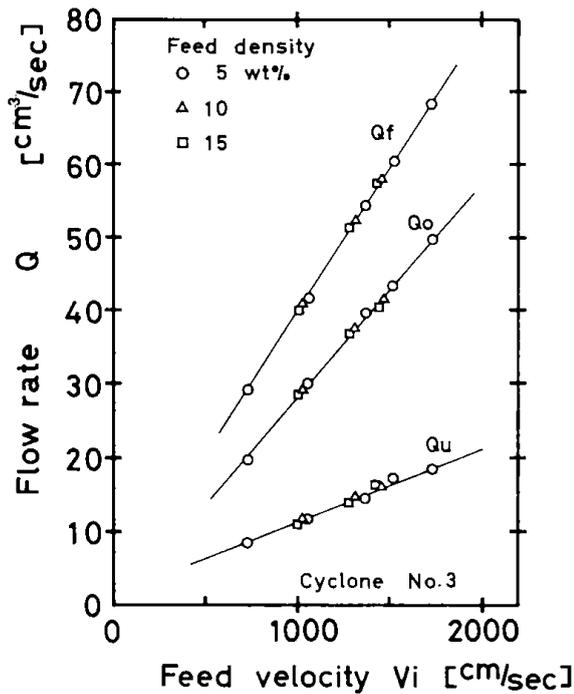
またアンダフロー中の固体分布率はフィードの固体量 $a = Q_f \times \delta f$ と アンダフロー中の固体量 $b = Q_u \times \delta u$ としたとき、

固体分布率[%] = $b/a \times 100$ (7)

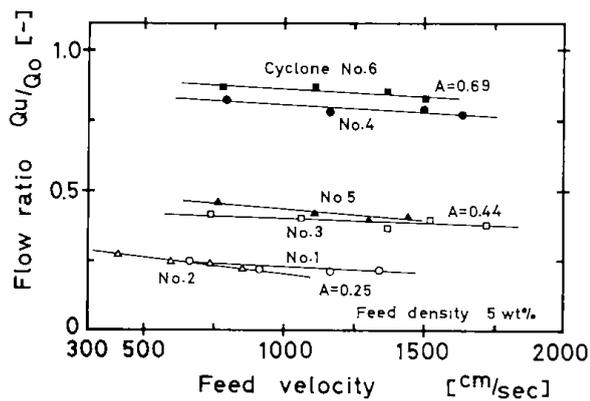
となり、同様に水分分布率はフィード中の水分量

2) アンダフローノズルの径が大きくなるほど Q_o と Q_u は等しくなる傾向にある(第 3・18 図)。

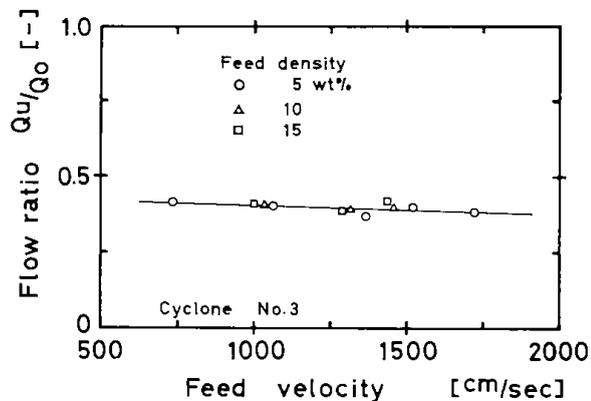
3) 流入速度が大きくなるほど流量比 Q_u/Q_o は小さくなる。すなわちアンダフローへの流量が少なくなる傾向にある。しかしその変化はあまり大きくない(第 3・18 図~第 3・20 図)。



第3・17図 流入速度に対する流量

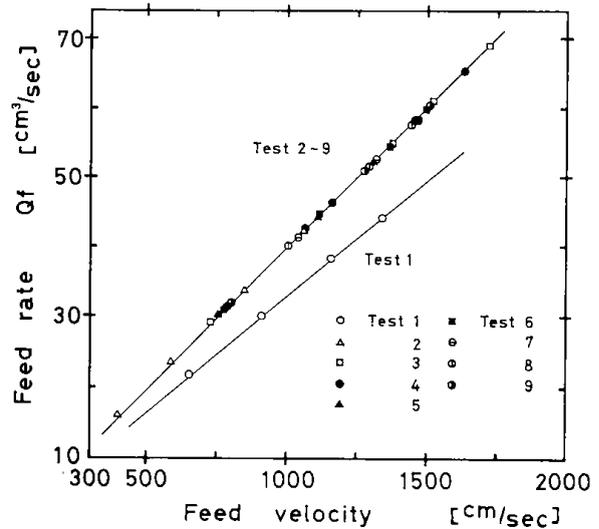


第3・18図 流入速度に対する流量比



第3・19図 給鉱濃度の流量への影響

4) 試料のパルプ濃度の流量への影響はあまりない(第3・19図)。



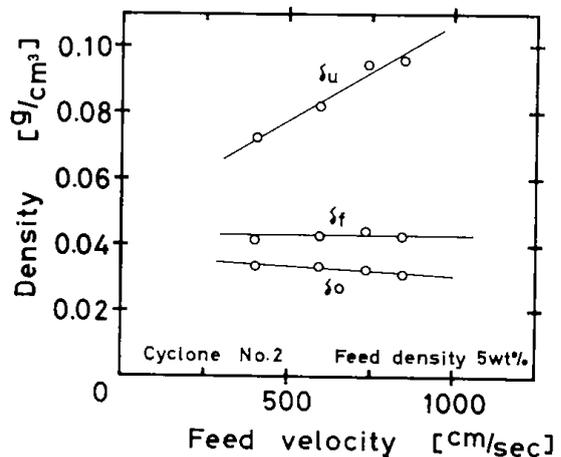
第3・20図 流入速度と給鉱流量

5) フィードおよびオーバフローの径が等しい場合、アンダフローノズル径、内容積、粒度構成、懸濁濃度に関係なく、流入速度に対するフィード流量の変化は等しい(第3・20図)。

6) アンダフローおよびオーバフローの開口面積比が等しければ流量比はほぼ同じであり、他の諸元による影響は大きくない(第3・18図)。

3・3・4 濃縮性能に対する評価

第3・21図に流入速度に対するフィード、オー

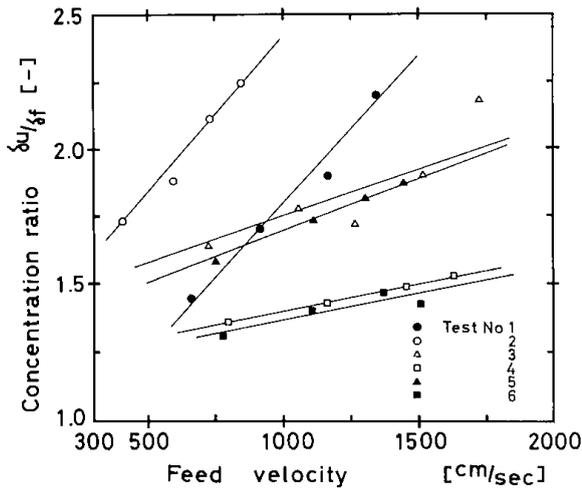


第3・21図 流入速度と濃度

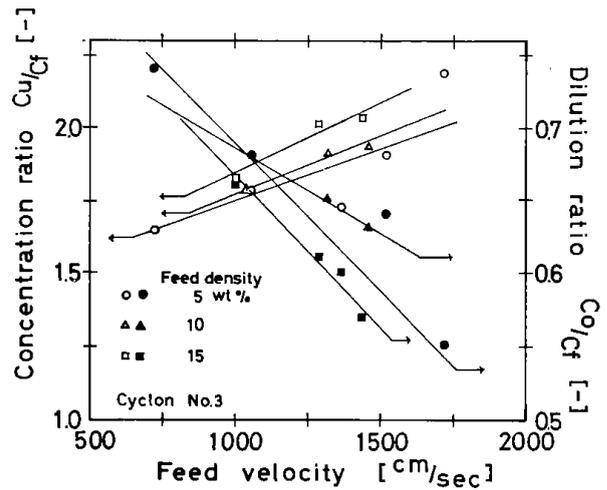
バフロー、アンダフローの濃度変化の一例を示す。いずれの場合も流速の増加とともに ρ_u は大きく増加する。また ρ_o は減少するが、その変化は ρ_u に比べ小さい。

3・3・4・1 濃縮比と希釈比

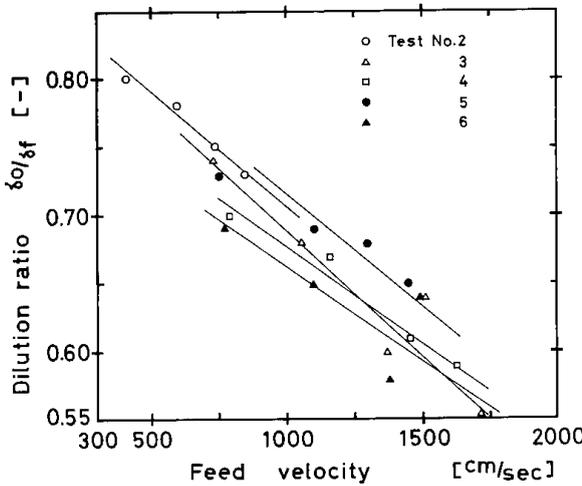
つぎに濃縮比についてはいずれの場合も流入速



第3・22図 流入速度と濃縮比



第3・24図 給鉍濃度と濃縮比・希釈比



第3・23図 流入速度と希釈比

度が増加するにつれて増大し(第3・22図), また希釈比は減少した(第3・23図)。

濃縮比におよぼすアンダフローノズルとオーバフローファインダの面積比の関係はそれらが同じ時, 変化の傾向(傾斜)は同じである(第3・22図のTest 1と2, Test 3と5, Test 4と6)。

そしてとくにTest 1と2との相違はフィード流入口の大きさの差による影響と考えられる。さらにアンダフローノズルの径の相違の関係で見ると, それが小さいほど濃縮比は高い(第3・22図)。

しかし希釈比は径の違いによってあまり変化しない。(第3・23図)。

フィード濃度の影響は上述の結果に比し少ないが, 濃度が高いほど濃縮比は高くなり, 希釈比は低くなる傾向であった(第3・24図)。

3・3・4・2 遠心係数とパルプ滞留時間

サイクロンの給鉍流入線半径(サイクロン中心軸からの距離 $D/2$) r_i における遠心係数 G_c と流入速度 V_i との間には(5)式の関係がある。一方給鉍がサイクロン内に滞留する時間 t_r はサイクロンの内容積 V と(6)式の関係にあり, これはまた(4)式の関係から次式で表わすことができる。

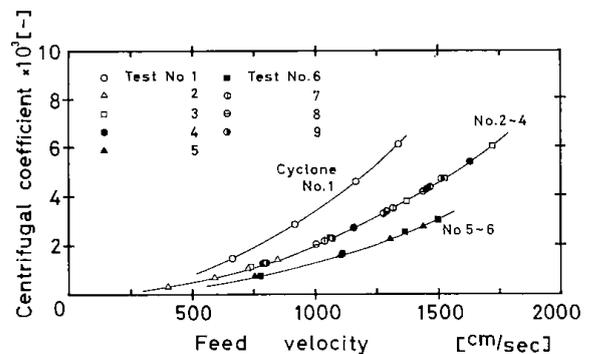
$$t_r = V/Q_f = V/V_i \cdot A_f \dots\dots\dots(6)$$

(5)式と(6)式の関係から,

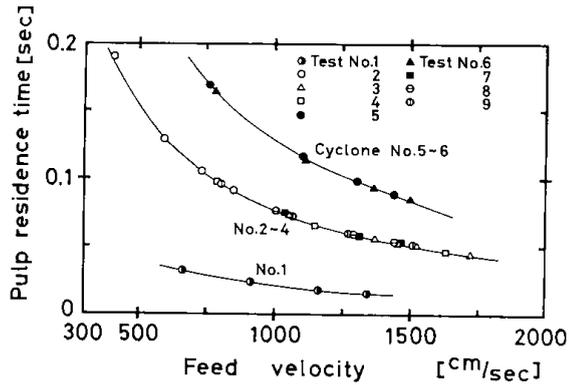
$$\sqrt{G_c} \cdot t_r = V/\sqrt{r_i \cdot g} \cdot A_f \dots\dots\dots(9)$$

が得られ, 流入口の断面積 A_f を変えない限り, 遠心係数と滞留時間とは固体の遠心沈降に対して互いに逆の効果を与える。すなわち, 流入速度に対して図示すると, 遠心係数については第3・25図に, 懸濁液の滞留時間については第3・26図に示した。

これらの図から遠心係数と滞留時間との関係は流入速度に対して逆の傾向にあることが分った。また円筒部の半径が大きくなるほど遠心係数は小



第3・25図 流入速度と遠心係数



第3・26図 流入速度と懸濁液の滞留時間

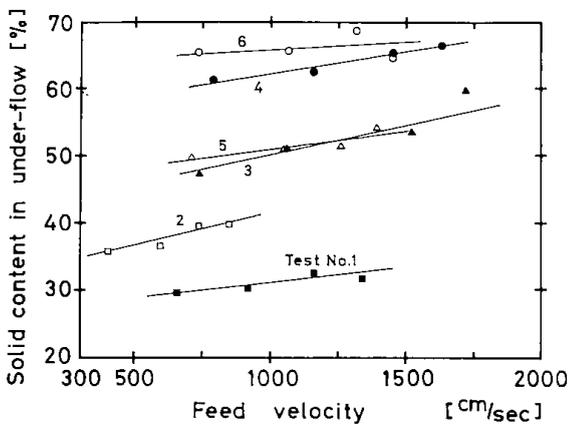
さくなるが、これは式からも明らかなように同一半径であれば他の諸元とか実験条件の相違いにかかわらず同一曲線に図示される(第3・25図)。

これと同様に滞留時間についても、これはサイクロンの内容積で定まり、内容積の大なるほど滞留時間は長くなる(第3・26図)。

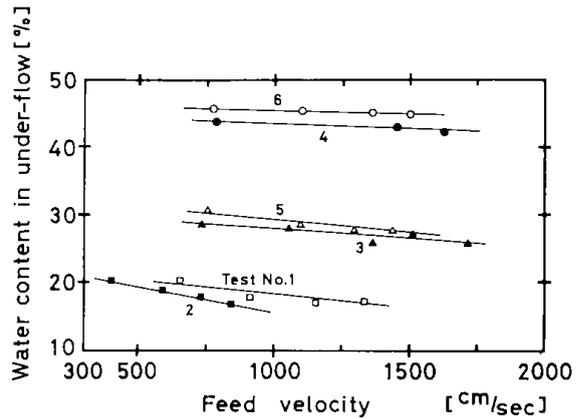
3・3・4・3 アンダフロー中の固体分布率と水分分布率

給鉱中の固体量と水分量を基準としてアンダフローへの固体および水の分布率を算出し、給鉱の流入速度との関係を求めた。

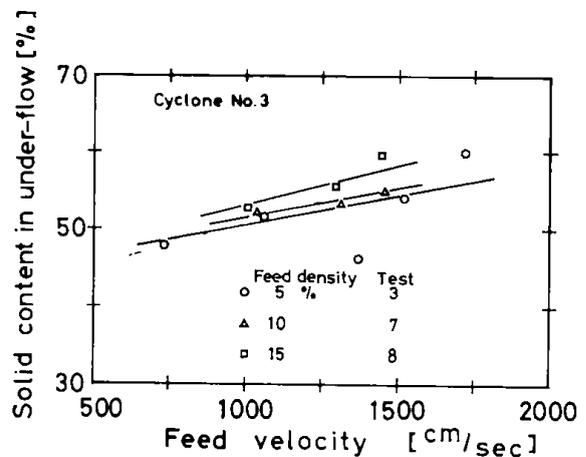
この結果、いずれの実験でも流入速度の増加に対し、固体分布率(第3・27図)は直線的に増加した。また水分分布率(第3・28図)は直線的に減少するが、これは流量比の変化(第3・18図)と同様であった。流入速度に対する水分分布率の変化量は固体分布率のそれより低い。今泉⁹⁾の研究によれば流入速度の増加に対する固体分布率の増加は前述の遠心係数と滞留時間との逆作用によってあ



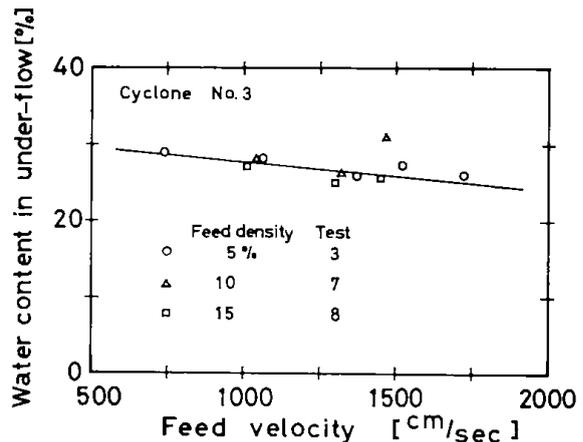
第3・27図 流入速度とアンダフロー中の固体分布率



第3・28図 流入速度とアンダフロー中の水分分布率



第3・29図 アンダフロー中の固体分布率に対する給鉱濃度の影響



第3・30図 アンダフロー中の水分分布率に対する給鉱濃度の影響

る限度が存在すると報告されているが、そのような結果は見出せなかった。

またこれらの図からアンダフローノズル径が大きくなると固体、水分ともに分布率が増加し、そ

のノズル径が等しい時は、固体と水分の分布率はほぼ同じであることが判る。また給鉱濃度が異なってもいずれの分布率についても顕著な差は認められなかった(第3・29図, 第3・30図)。

3・3・5 分級性能に対する評価

トロンプ配分率曲線(Tromp Partition Curve)は元来、比重選炭の場合における選炭機の選別結果を表示するために考えだされたものであるが、この曲線はその選別の基礎となっている特性値(この場合は固体粒子の比重)に関して分離状態を構造的に表わしているという点で実用上特別の価値を有している^{18~21)}。このことからトロンプ配分率曲線概念は分級、ふるい分けなど、粒度に基づく分離に対しても応用することができる²²⁾。これは本来の比重に関する配分率曲線の拡張に他ならず、本質的には同様の意義をもつものとして取扱われる。すなわち分級精度を表わす量の1つは分離粒度 d_T であり、2つは確率偏差、後にテラ指数 E_T と呼ばれるもの、3つは不完全度 I である。

これらはそれぞれ、次式で表わされる。

$$d_T = \frac{K_{75} + K_{25}}{2} \dots\dots\dots(10)$$

$$E_T = \frac{K_{25} - K_{75}}{2} \dots\dots\dots(11)$$

$$I = E_T/d_T \dots\dots\dots(12)$$

ここで K_{75} 、 K_{25} はそれぞれオーバフローあるいはアンダフローへの配分率が75、25%に対応する粒度である。この他に分級成績を比較する指標としてはトロンプ配分率曲線の配分率50%に相当する粒度 d_{50} 、さらにサイクロンの諸元と実験条件および懸濁液の性状から次式のDahlstromの実験式⁸⁾で得られる分級点 D_T があげられる。

$$D_T = \frac{5.3(d_i \cdot d_o)^{0.68}}{Q^{0.53}} \left(\frac{1.73}{\delta - \rho} \right)^{0.5} \dots\dots(13)$$

d_i : フィードノズル口径[cm]

d_o : オーバフローファインダ内径[cm]

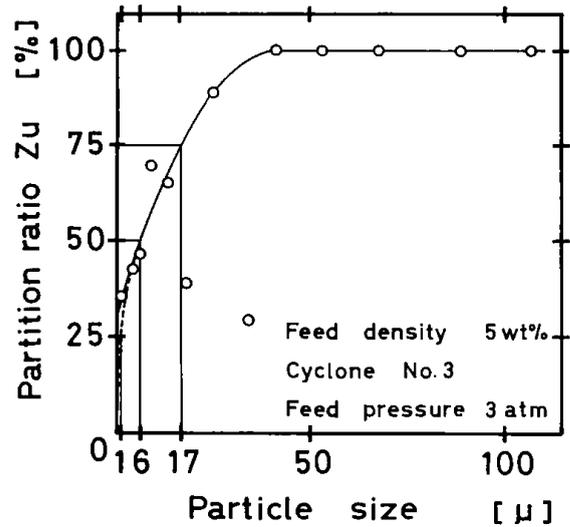
Q : フィード流量[l/sec]

δ : 固体の比重, ρ : 流体の比重

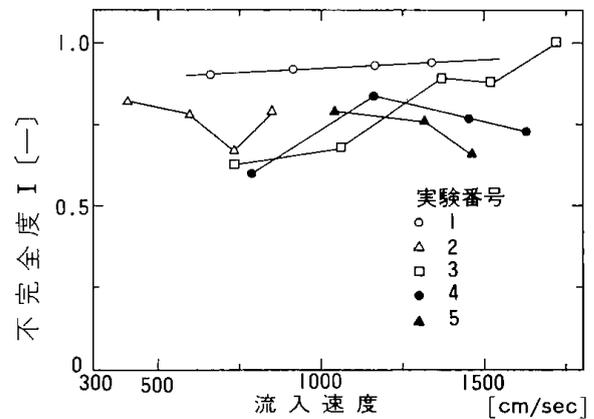
D_T : 分級点(配分率50%の粒度[μ])

これら d_T 、 E_T 、 I 、 d_{50} 、 D_T は値が小さくなるほど分級が鋭く、性能が良好であることを示している。

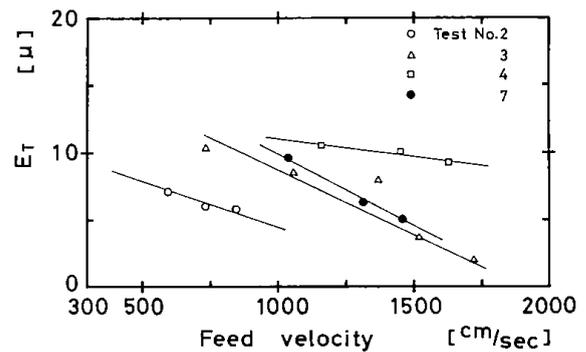
第3・31図にトロンプ配分率曲線の一例を示したが、縦軸はアンダフローへの配分率 $Z_u\%$ を示している。また第3・14表に上記の値をとりまとめ



第3・31図 トロンプ配分率曲線



第3・32図 流入速度と不完全度



第3・33図 流入速度とテラ指数

た。なおこの場合、粒度0に対応する配分率は第3・31図のように今泉¹⁰⁾の見解に従ってアンダフロー中の水分分布率値を採った。このため K_{25} の粒度が求められない場合が生じたので曲線を補外して(図中の破線)を求めた。

第3・14表の結果から流入速度の増加とともに

第3・14表 分級性能試験結果

実験番号	流入速度 [cm/sec]	E_T [μ]	d_T [μ]	d_{50} [μ]	D_T [μ]
1	1338	29.8	31.8	11.7	3.0
	1164	46.9	50.2	12.7	3.2
	915	46.9	50.7	11.2	3.7
	662	70.9	79.1	20.0	4.4
2	847	5.8	7.3	3.7	5.1
	734	6.0	9.0	5.0	5.5
	594	7.0	9.0	6.0	6.2
	406	16.3	19.8	11.0	7.6
3	1722	2.0	2.0	2.0	3.5
	1518	3.8	4.3	5.0	3.8
	1368	8.0	9.0	6.0	4.0
	1058	8.5	12.5	10.0	4.6
	736	10.3	16.3	16.0	5.5
4	1629	9.3	12.8	7.0	3.6
	1456	10.0	13.0	7.0	3.8
	1159	10.5	12.5	6.0	4.3
	791	6.8	11.3	6.5	5.3
7	1459	5.0	7.6	4.6	3.8
	1315	6.3	8.3	4.2	4.1
	1039	9.6	12.1	6.0	4.6

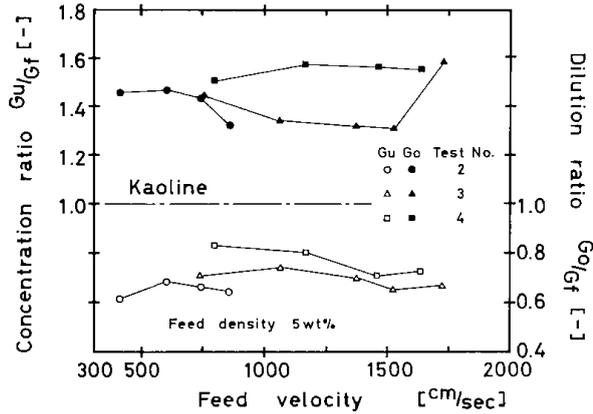
各定数は減少し、分布粒度は小さくなる。しかし不完全度 I の変化は顕著でないが、大きくなる傾向であり(第3・32図)、またアンドフローノズル径が小さくなるほど、給鉱濃度は低いほど分級が良いという結果が得られた(第3・33図)。

3・3・6 鉱物の分離性からの評価

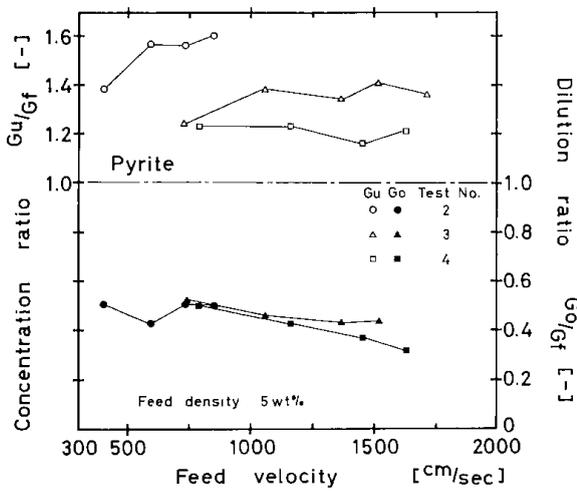
ついで含有鉱物の分離性の観点から考察すると、サイクロンのオーバフローから粒径の細かいカオリンを回収することを考えた場合、それと一緒に

回収されるQuartz, Pyrite量はできるだけ少ないことが望ましい。いま回収した各鉱物の品位Gを給鉱(供試料)中に含まれる各鉱物の品位Goに対する比で表わすと、これ(G/Go)が分離性の良し悪しを判断する値となり得る。またこの値が1より大きいことは濃縮を意味し、1より小さいことは希釈を表わしている。そして両者の値は相反する傾向となる。

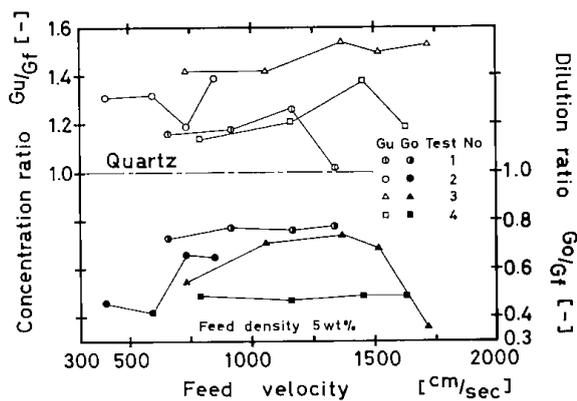
アンドフローノズルの影響について流入速度に



第3・34図 流入速度と濃縮比・希釈比 (Kaoline)



第3・35図 流入速度と濃縮比・希釈比 (Pyrite)



第3・36図 流入速度と濃縮比・希釈比 (Quartz)

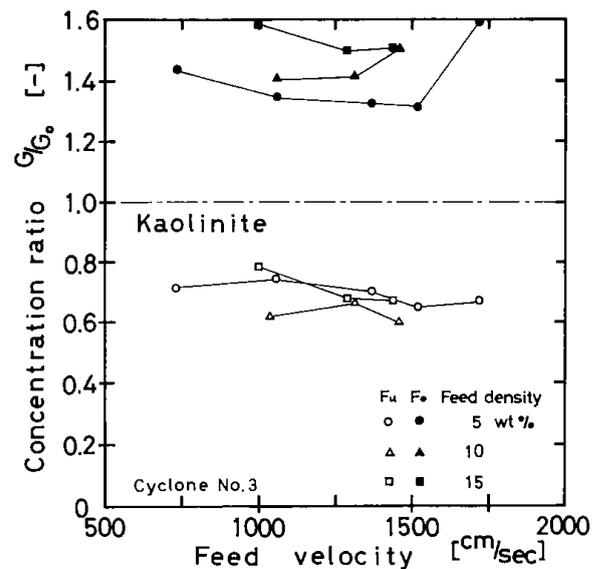
対して濃縮比, 希釈比を図示するとKaolineを第3・34図に, Pyriteを第3・35図に, Quartzを第3・36図に示す結果が得られた。流入速度の増加に対

して濃縮比は一般に増加し, 希釈比は減少する傾向にある。Kaolineはオーバフロー(Fo)側で濃縮するが, アンダフローノズル径が小さいほどアンダフロー(Fu)へ逃げる量は少なくなる。すなわちアンダフローノズル径が大きくなるほどオーバフロー中のカオリン回収は良くなる。しかしアンダフロー中に逃げる量も多くなるのがわかる。

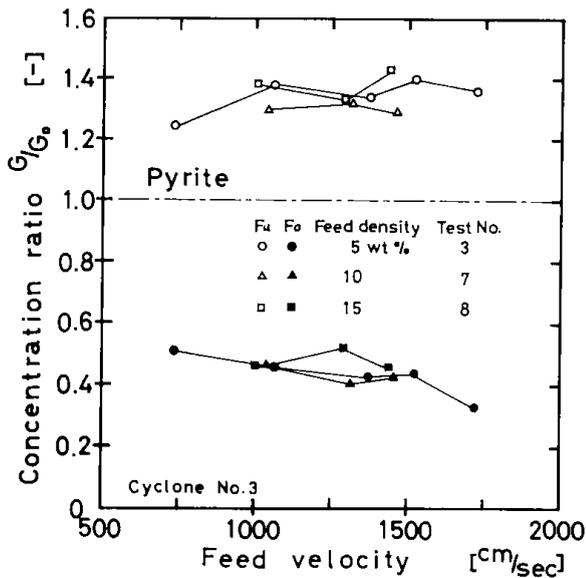
Pyriteは他の二鉱物に比べ比重が大きいので, アンダフロー中へ分離濃縮されることが認められた。またアンダフローノズル径についてはそれが小さいほどアンダフローへの濃縮が高い。しかしノズル径がオーバフローへの希釈に与える影響は顕著でない。Quartzについては粒度が他の二鉱物に比べ粗いのが多いため, 分級ではアンダフロー中へ濃縮する。またアンダフローノズル径との関係もKaolineの場合の逆の傾向を示した。このことからQuartzとKaolineの分離が可能である。

次に給鉱濃度の影響については第3・37図にKaolineを, 第3・38図にPyriteを, 第3・39図にQuartzの分離性を示した。Kaolineは給鉱濃度が増加するとオーバフローへの濃縮が高まる傾向だが, アンダフローについては変化が認められなかった。Pyriteについてはとくに濃度による変化は認められない。QuartzはKaolineの場合と逆の傾向であった。

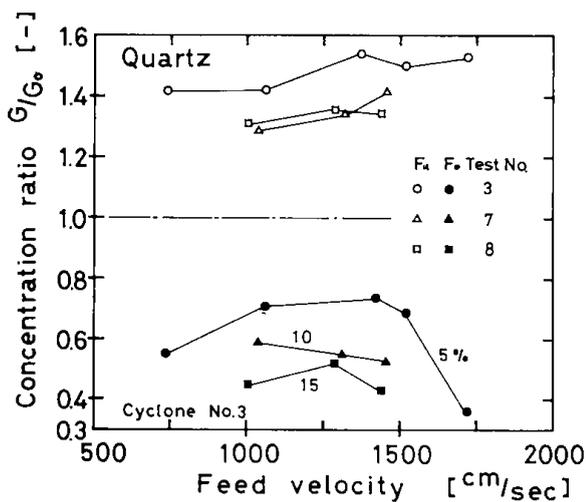
これらのことから, 微細なKaolineを回収するという観点から考えて, 給鉱濃度は限度以上に高



第3・37図 給鉱濃度と濃縮比・希釈比 (Kaoline)



第3・38図 給鉱濃度と濃縮比・希釈比 (Pyrite)



第3・39図 給鉱濃度と濃縮比・希釈比 (Quartz)

くしても良いとは考えられず、他の分級性の要因である品位、処理量などとの関係で考慮される必要がある。

3・4 結論

硫化鉄、Quartzを不純物として含有するKaoline鉱石から製紙用カオリンを回収する一連の処理方法が考えられているが、本研究においてもそれらのプロセスに従って処理することを考えた。この場合、原鉱石にあったそれぞれの処理装置の設計、処理能力、選鉱性などを知る必要があり、このための資料を得る目的で試験を行った。そしてその

基礎的な試験の中で重要と考える単位プロセスはいくつかあるが本章で述べたのはアトリッション工程に関連する崩壊性、硫化鉄の浮選除去性、そして湿式サイクロンによる分級性についてである。それら試験で得られた知見は次にまとめたことであった。

- (1) カオリン鉱石の水中攪拌場における崩壊量は当然ながら攪拌強度が強いほど、また攪拌時間が長いほど多くなる。しかし粘土であるから砕かれ易いとはいうものの粗粒(+325mesh)も多く存在し(50~60%以上)、これは単体分離が不十分な部分であるので、攪拌機(アトリッション機)の構造、台数などの点で考慮する必要があった。崩壊した微細粒子の構物組成は粒度が細くなるほどKaoline(Kaolinite)の分布が多くなり、QuartzやPyriteの含有が減少した。逆に粗粒(44~10 μ 程度)になるほどKaolineは減少し、Pyrite, Quartzの存在量が多い。

しかし極微細(-5 μ)の粒分でもPyrite, Quartzの存在がかなりあり、これらの除去の困難さが予想された。

- (2) 次に浮選による脱鉄試験を行ったが、捕収剤にエチルゼンセートを、起泡剤にパイン油を用いた。懸濁液のpH、濃度、捕収剤と起泡剤量などの要因について検討し、Pyriteの回収率、品位などの他、浮選速度論的な考察を行った。

pH 1.5~2.5の範囲でフロス中のPyrite回収量が高く、pH 2.0前後で最大であった。懸濁濃度の影響についてはフロスの回収量、浮選速度定数から評価して濃度が高くなるほど悪くなる傾向があった。しかし品位の変化はとくに変わらなかった。フロス回収量は浮選時間が初期ほど多く、浮選速度も高い。その傾向は濃度が低いほど高い。しかし品位からみるとフロス中のPyrite品位は浮選10分頃が最も高く、それより早くても遅くても低くなり、Kaoline等の迷い込み量が高くなる。捕収剤量が多くなるほどフロス量、Pyrite品位は良くなる傾向にあるが、捕収剤量は200g/t程度が良いようであった。起泡剤は添加量と回収性に関してあまりはっきりした結果は得られなかった。しかし少量でも効果は十分であり、むしろ多い場合、泡を破壊するとともに良い鉱化気泡が得られなかった。

- (3) 湿式サイクロン分級試験では微細粒子のカオリンとQuartzあるいは硫化鉄の分離を目的に行っ

た。この場合円筒内径の小さいペンシルタイプのサイクロンを用い、フィード流入速度、サイクロンの給鉱、溢流、排泥口の大きさ、懸濁濃度などの要因について検討した。この結果、流入速度に対し流量は比例関係にあり、速度が大なるほどアンダフローへの流量が少なくなる傾向にある。アンダフローとオーバフローの流量は等しくなる。アンダフローとオーバフローの開口面積比が等しいとき、 Q_u/Q_o はほぼ等しくなる、などのことが知られた。濃縮性能については流入速度が大なるほどアンダフローの固体濃度は高くなり、オーバフローのそれは減少する。またアンダフローノズル径が小さいほど濃縮比 δ_u/δ_o は高くなる。

遠心係数は流入速度が大きくなるほど大きくなり、滞留時間は短くなる。またアンダフローへの固体分布率も流入速度に対して比例関係にあるが、これらは前述の流量と濃縮性能から理解することができる。

次に分級性能の観点から考察すると、トロンブ配分率曲線から得られる d_r , E_r , I などの関係から流入速度が大きくなるほどそれら定数は小さくなり、分級性能が良くなる。またアンダフローノズル径が小さくなるほど、給鉱濃度は低いほど分級が良い。

鉱物の分離性の観点からは、各鉱物がそれぞれ濃縮分離されることがわかる。すなわちPyriteはアンダフローに、Kaoline, Quartzはオーバフローに濃縮する。しかし流入速度、懸濁濃度、ノズル径の影響による分離の相違は顕著でなかった。

おもな記号

Q_f, Q_o, Q_u : 流量 [ml/sec]
 S : フィード固体量 [g/sec]
 V_i : フィード流入速度 [cm/sec]
 A_f : フィード流入口の断面積 [cm²]
 G_c : 遠心係数 [—]
 r_i : サイクロン中心軸からの距離 [cm]

g : 重力加速度 [g·cm/sec²]
 t_r : 懸濁液滞留時間 [sec]
 V : 内容積 [cm³]
 $\delta_f, \delta_o, \delta_u$: 懸濁濃度 [g/cm³]
 d_r : 分離粒度 [μ]
 E_r : テラ指数 [μ]
 I : 不完全度 [—]

参 考 文 献

- 1) 富田堅二：工業原料鉱物，選鉱便覧，291～306，共立出版
- 2) 富田堅二：非金属鉱物の選鉱法，97～105，1967，窯業協会
- 3) 関口逸馬，植田芳信，山口義明：北海道工業開発試験所報告，第5号，昭和46年3月，9～17
- 4) 同 上，52～53
- 5) Mackenzie, J. M. W., Matheson, G. H : Trans. Socie. Min. Engrs, March, 1963, 68～75
- 6) Banerjee, A., Roy, A. R., Sarkar, G. G., Lahiri, A. : Bull. Inst. Mining & Met., 1961
- 7) 関口逸馬，山口義明：日鉱会道支部昭和53年度秋季講演会要旨集
- 8) 今泉常正：選炭，Vol. 6, No.24, 1956, 90～104
- 9) " : 日本鉱業会誌，Vol.96, No.777, 1953, 83～89
- 10) " : 日本鉱業会誌，Vol.70, No.797, 1954, 507～512
- 11) 藤本敏治：選炭，Vol. 6, No.24, 1956, 124～129
- 12) " : " , Vol. 3, No.12, 1953, 727～739
- 13) 和田正美：" , Vol.15, No.80, 1965, 345～349
- 14) 松野栄治：" , Vol.13, No.63, 1963, 65～71
- 15) Kopon, M. G. : " , Vol.12, No.61, 1962, 308～309
- 16) 佐田鉄男，多河喜史：選炭，Vol.14, No.74, 1964, 355～363
- 17) 今泉常正：日本鉱業会誌，Vol.72, No.812, 1956, 67～74
- 18) 大森志郎：選炭，Vol.4, No.16, 1954, 1061～1067
- 19) 高桑 健：選鉱工学，共立出版
- 20) 中久木潔：選炭の実際，丸善
- 21) 白川義雄：選炭実技，白亜書房
- 22) 今泉常正：選炭，Vol.17, No.31, 1957, 221～227

第4章 沈降槽内の粒子挙動

関口逸馬

選鉱プロセスから排出する水を再び系統内で循環使用することを考えたとき、量的な問題から一般的にはシックナ、沈殿池、脱水機といった工程から排出する水が対象となる。この場合、排出される水の質と量は、循環される他の系の選別に影響をおよぼすので、これらの装置の操業には一層の神経を使う必要が生じてくる。

しかし上述の装置は本来固-液分離を行うものであるから溶解性物質^{a)}ではなく浮遊性固体粒子の回収を目的としている。このことから本章ではそれらの装置で固体粒子を沈降濃縮によって分離する粒子挙動について考察した。いま濃縮を目的とする場合^{b)}、供給量に見合う固体粒子をいかに早く沈殿させ、濃密な排泥層を効果的に作り出すか、また清澄水中の固形物量を少なくすることができるかということを考えることは、シックナ等を設計したり、運転するうえで重要なことである。しかしこのことを困難にする大きな要因として①沈降槽内においては粒子が濃度変化のある中を沈降するので、粒子相互の干渉あるいは分散系の見掛けの粘度が増大する。このことから粒子の沈降速度は濃度と共に急速に減少する。さらにこのことは取扱われる粒子の粒度構成が細かい場合ほど顕著である。②加えて取扱われる固形物は多種多様であり、比重構成、粒度構成、粒子の形状、固-液界面の性状等の相違によって粒子群の沈降挙動は非常に複雑となり、一律には取扱われない。③また粒子の沈降と連続操業によって装置槽内に対流、混合といった流体の乱れが生じ、これが粒子の沈降を妨げ、清澄濃縮を困難にする、などが考えられる。

これらのことから沈降槽の性能は取扱われる粒子の性状と沈降槽の装置上ならびに操業条件によ

って複雑に変化するので画一的、量的に取扱うことは極めてむずかしい問題であり、こういった総合的な観点からの研究は少ない。

しかし前者①および②の粒子性状と沈降条件によって定まる粒子の沈降濃縮特性と、後者③の装置と操業条件に起因する流体の流れ特性の要因に分けて考察することは前述の問題を解決する一方法と考えられるし、また個々については関連した研究も比較的多い。

本章ではこれらのうち、前者の懸濁液中の固体粒子の沈降挙動について述べ、後者の装置の動特性については次章で述べる。

懸濁固体粒子の沈降特性に関する今までの研究はメスシリンダーによる回分沈降曲線を求め、それを解析したものが多く、それによれば沈降の初期では等速沈降を示し、その後は沈降速度が減少する干渉沈降さらには圧密沈降となる。そしてこのような沈降曲線の解析に利用される関係式として Kynch¹⁾、Roberts²⁾、Coe-Clevenger³⁾らの式など⁴⁻⁷⁾がある。

しかしこれらの多くの考え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(界面沈降曲線)から考察したものであって、沈降層内の粒子速度から論じたものではない。また沈降をより正確に考えるには沈降槽内の高さ方向の濃度測定が必要と考えられるが、この観点から測定が行われた実例は少ない^{8,9)}。

本報告では沈降槽内の粒子濃度分布について述べ、ついで微細で、粒度範囲の広い、不規則粒子群の重力場における沈降濃縮現象を解明し、濃度分布を形成するに至る粒子挙動について説明した。

4・1 シックナ内の濃度変化

初めに選炭工場におけるシックナ内の高さ方向の濃度測定結果の一例を示す^{10,11)}(第4・1表,第4・2表,第4・1図)。

表はY選炭工場の廃水シックナ(第4・1表)と浮

a) これも最終的には沈殿物として、これらの装置によって回収される。

b) たとえば選炭工場におけるメインシックナなど分級、脱泥として用いる場合もある。

第4・1表 廃水シクナの高さ方向における濃度変化（Y選炭工場）

		wt %						
水平距離 〔m〕		5.4	7.7	10.0	12.3	14.6	16.9	19.2
垂直距離〔m〕								
0.5		2.3	2.4	2.6	2.3	2.4	2.3	2.4
1.0		2.6	2.5	2.5	2.4	2.3	2.3	2.4
1.5		2.7	2.7	2.5	2.6	2.5	2.6	2.6
2.0		2.8	2.7	2.8	2.7	2.7	2.8	2.7
2.5		2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
3.0		2.9	2.8	2.8	2.8	2.9	3.2	
3.5		2.8	2.8	2.9	3.0	3.0		
4.0		2.5	2.9	2.9	3.2			
4.5		6.5	3.1					

第4・2表 浮選フロスシクナの高さ方向における濃度変化（Y選炭工場）

		wt %					
水平距離 〔m〕		4.0	5.5	7.0	8.5	10.0	11.5
垂直距離〔m〕							
0.5		1.5	1.6	5.0	2.3	2.4	0.4
1.0		3.0	0.6	2.7	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		—	—				

選フロスシクナ(第4・2表)の結果である。なお表で水平距離とはシクナ中心からの測定位置をさす。表中の—印は高濃度のため測定不能であった個所である。第4・1図はM選炭工場の廃水シクナで、オーバーフローリップから5mの位置で測定した結果である。

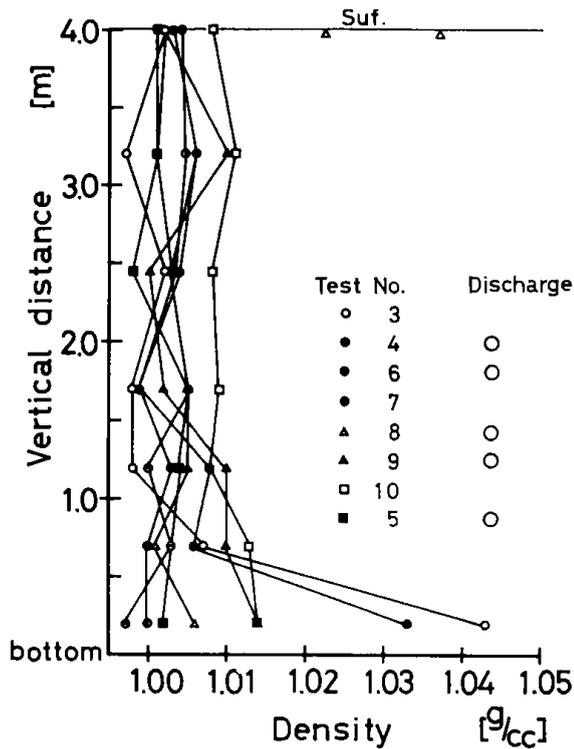
これらの図・表から選炭廃水は垂直方向に対して濃度差はほとんどなく、濃縮されていないことがわかる。また微粉炭(第4・2表)の場合は濃縮が良好であるとともに10~25%の中間濃度層のことが判る。

このように処理される粒子と液体の性状(粒度・

粘土、pHなど)とシクナの形状(feed wellなどの構造と寸法)および操業条件(供給濃度と量、排泥の抜き出しなど)によって濃縮の状況は全く異なった。

4・2 沈降管内の濃度変化

このように沈降中の濃度変化を測定することは沈降槽の働きを確認するとともに、また粒子の沈降特性を解明する上で極めて重要である。しかし従来の方法では沈降管内の濃度を観測することは至難であった。これは粒子の沈降を乱さず連続的に測定できることが困難であったからである。



第4・1図 廃水シックナの長さ方向における濃度変化 (M選炭工場)

この問題を解決する適切な装置として γ 線密度計の利用がある。これによれば沈降に無接触で、広範な濃度域を、しかも長時間連続して測定できるという利点があり、この装置の利用がもっとも良いと考えた^{12, 13)}。

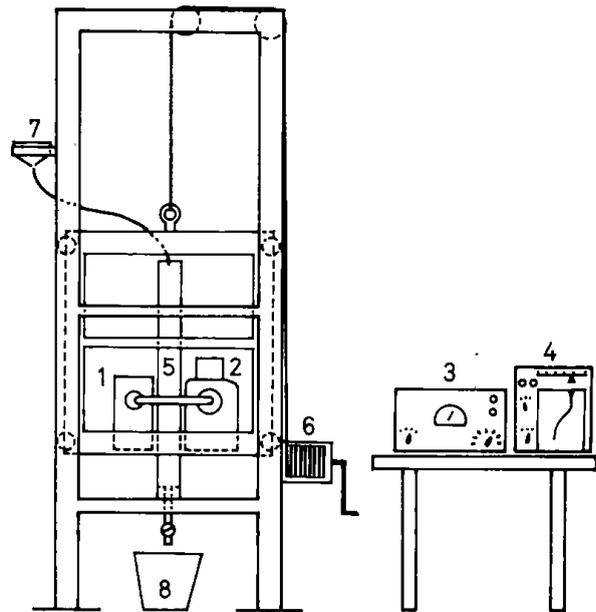
4・2・1 γ 線沈降濃度測定装置と実験方法

第4・2図に装置の略図を示した。装置^{13~15)}は大倉電気製の γ 線密度計、記録計、沈降容器、線源移動装置などからなる。

実験では γ 線密度計を2台用いた。その一台は線源部がセシウム137、250mCと補償用電離箱が、また検出部にはアルゴンガス封入の電離箱と振動容量形の前置増幅器が内蔵されている。増幅器は出力電圧の変化幅が1,000mV、時定数100秒と30秒に設定されている。

さらに一台は粒子群の沈降速度が速い場合、その追従性を良くする必要から測定精度を低くしないで時定数を小さくするよう改良した密度計を用い、線源はセシウム137、500mCで、電離箱の封入ガスをキセノンとした。これの増幅器出力電圧の変化幅は4,000mVで、時定数が30秒と5秒に設定されている。

沈降容器は内径10cm、沈降有効高さ95cmの透明



1. γ 線源部
2. 検出部
3. 増幅器
4. 記録計
5. 沈降容器
6. 線源昇降装置
7. 給泥口
8. 受容器

第4・2図 沈降濃度測定装置略図

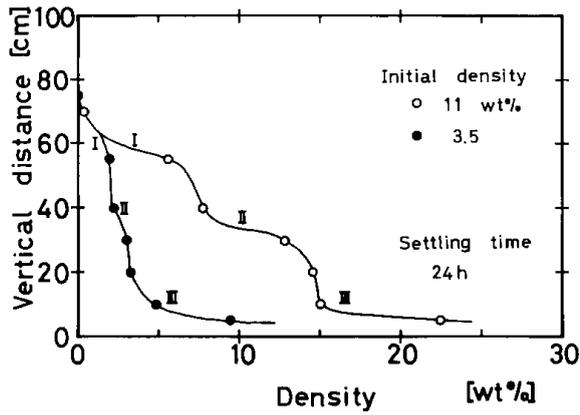
ポリアクリル樹脂管で、容器の中心線とビームの中心が一致するように支持されている。また線源部と検出部を支持している支持棒全体をウインチで上下に1m移動できるようにした。

密度計の測定精度におよぼすおもな要因は質量吸収係数の相違、線源の崩壊にともなう統計的変動、そして基準密度による較正などがあげられる。これらのことを実験に供する試料を用いて確認した結果^{14, 15)}、250mCの線源の場合で、時定数が100秒の時、密度の標準偏差は $\pm 0.002 \text{ g/cm}^3$ 、30秒で $\pm 0.005 \text{ g/cm}^3$ 以下であった。また500mCの線源の場合で、時定数が30秒の時、 $\pm 0.0028 \text{ g/cm}^3$ 、5秒の時、 $\pm 0.0098 \text{ g/cm}^3$ 以下であり、また零ドリフトは24時間で $\pm 0.0015 \text{ g/cm}^3$ 以下であった。硫酸あるいは糖密によって作った基準密度液と等価吸収する校正板を作り、適時これによって線源の較正を行った。

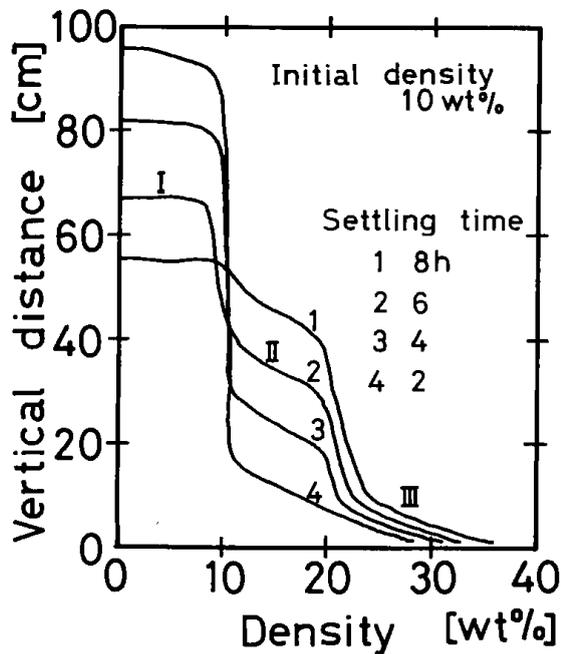
実験は所定の固体濃度に調整した粒子群を沈降容器内に流入して沈降させ、所定の沈降高さで時間の経過による濃度変化(沈降濃度)を γ 線密度計で測定し、記録する。この結果を検量線によって濃度(vol%)に換算した。

4・2・2 沈降管内の垂直濃度分布

乱流など、流体の流れに起因する乱れが無視し



第4・3図 高さ方向の濃度変化 (選炭廃水研)



第4・4図 高さ方向の濃度変化 (カオリン懸濁水)

得るような静止した流体内における粒子群の沈降を考えると^{c)}、沈降管内の高さ方向の濃度変化は一定時間後に第4・3図、第4・4図に示すような曲線となる。これらはそれぞれ選炭廃水研とカオリンを用いた場合(第4・3表)であり、いずれの場合も三段階を経て濃度が急に増加することが認められる。そしてその三つのステップは自由沈降、干渉沈降、そして圧密沈降のそれぞれの領域の存在と対応でき注目される。

また沈降層内の濃度分布は、粗粒とか非凝集性

c) 微視的には粒子の沈降によって液体の上昇流が生ずる。

第4・3表 供試料の粒度分布、平均比重、pH

a) Beads ρ_s 2.433, pH 10.40

粒度区分 μ	重量 %	積算重量%
+66.2	1.82	1.82
66.2~46.5	18.64	20.46
46.5~32.6	25.32	45.78
32.6~22.9	22.34	68.12
22.9~16.6	14.96	83.08
16.6~11.6	9.91	92.99
11.6~ 8.2	4.83	97.82
8.2~ 5.7	1.70	99.52
5.7~ 4.3	0.43	99.95
4.3~ 3.3	0.05	100.00
- 3.3	0.00	100.00

$$X_a = 33.1 \mu$$

b) SiC ρ_s 3.161, pH 7.73

粒度区分 μ	重量 %	積算重量%
+61.0	0.00	0.00
61.0~44.0	3.56	3.56
44.0~37.0	8.18	11.74
37.0~24.0	71.23	82.97
24.0~16.8	13.64	96.61
-16.8	3.39	100.00

$$X_a = 30.0 \mu$$

c) CaCO₃ (I) ρ_s 2.706, pH 8.30

粒度区分 μ	重量 %	積算重量%
+60.2	0.96	0.96
60.2~42.2	0.73	1.69
42.2~29.7	1.01	2.70
29.7~20.8	1.20	3.90
20.8~15.1	3.13	7.03
15.1~10.6	9.65	16.68
10.6~ 7.4	15.84	32.52
7.4~ 5.2	16.74	49.26
5.2~ 3.7	23.15	72.41
3.7~ 3.0	6.98	79.39
- 3.0	20.61	100.00

$$X_a = 7.6 \mu$$

d) CaCO₃(II) ρ_s 2.713, pH 8.32

粒度区分 μ	重量 %	積算重量%
+60.0	10.72	10.72
60.0~42.1	10.25	20.97
42.1~29.6	9.87	30.84
29.6~20.8	8.18	39.02
20.8~15.1	6.99	46.01
15.1~10.6	9.12	55.13
10.6~7.4	7.82	62.95
7.4~5.0	10.04	72.99
5.0~3.7	7.83	80.82
3.7~3.0	3.24	84.06
-3.0	15.94	100.00

$X_a = 22.8\mu$

e) Magnetite ρ_s 4.595, pH 8.03

粒度区分 μ	重量 %	積算重量%
+105.0	0.00	0.00
105.0~88.0	0.82	0.82
88.0~74.0	4.71	5.53
74.0~62.0	18.63	24.16
62.0~53.0	12.08	36.24
53.0~44.0	27.01	63.25
44.0~37.0	3.07	66.32
37.0~29.4	25.60	91.92
29.4~20.6	3.56	95.48
20.6~14.5	1.59	97.07
-14.5	2.93	100.00

$X_a = 48.4\mu$

f) Starch ρ_s 1.522, pH 7.38

粒度区分 μ	重量 %	積算重量%
105.0~61.0	2.37	2.37
61.0~44.0	13.49	15.86
44.0~33.0	10.32	26.18
33.0~27.4	12.70	38.88
27.4~24.1	11.90	50.78
24.1~20.5	20.65	71.43
20.5~16.4	13.49	84.92
16.4~12.1	13.10	98.02

12.1~7.3	1.98	100.00
-7.3	0.00	100.00

$X_a = 29.1\mu$

g) Limonite ρ_s 3.170, pH 3.87

粒度区分 μ	重量 %	積算重量%
+53.5	7.39	7.39
53.5~37.6	13.71	21.10
37.6~26.4	14.62	35.72
26.4~18.5	13.29	49.01
18.5~13.5	10.12	59.13
13.5~9.4	9.97	69.10
9.4~6.6	7.08	76.18
6.6~4.7	5.09	81.27
4.7~3.3	4.90	86.17
3.3~2.6	2.56	88.73
-2.6	11.27	100.00

$X_a = 22.7\mu$

h) Fly-ash ρ_s 2.115, pH 12.05

粒度区分 μ	重量 %	積算重量%
85.0~74.6	6.78	6.78
74.6~52.3	6.93	13.71
52.3~36.7	13.70	27.41
36.7~25.8	15.64	43.05
25.8~18.7	12.73	55.78
18.7~13.1	14.70	70.48
13.1~9.2	10.40	80.88
9.2~6.4	7.79	88.67
6.4~4.5	5.71	94.38
4.5~3.7	2.56	96.94
-3.7	3.06	100.00

$X_a = 28.2\mu$

i) Fine-coal(I) ρ_s 1.319, pH 7.84

粒度区分 μ	重量 %	積算重量%
+840	0.34	0.34
840~420	4.99	5.33
420~297	17.89	23.22
297~210	13.76	36.98

210~149	17.97	54.95
149~105	14.17	69.12
105~ 74	11.20	80.32
74~ 63	3.60	83.92
63~ 44	5.03	88.95
44~35.3	3.48	92.43
35.3~17.8	4.12	96.55
17.8~ 8.8	1.15	97.70
8.8~ 3.6	0.84	98.54
- 3.6	1.46	100.00

$X_a = 201.7 \mu$

j) Fine-coal(II) $\rho_s 1.272$, pH 7.68
Ash 6.13%

粒度区分 μ	重量 %	積算重量%
+ 149.0	7.37	7.37
149.0~105.0	9.82	17.19
105.0~ 74.0	11.75	28.94
74.0~ 63.0	5.06	34.00
63.0~ 44.0	16.62	50.62
44.0~ 30.0	26.13	76.75
30.0~ 20.0	10.18	86.93
20.0~ 10.0	8.31	95.24
- 10.0	4.76	100.00

$X_a = 62.1 \mu$

k) Olivine(I) $\rho_s 3.253$, pH 7.90

粒度区分 μ	重量 %	積算重量%
210 ~149.0	0.56	0.56
149.0~105.0	0.97	1.53
105.0~ 88.0	35.70	37.23
88.0~ 74.0	20.09	57.32
74.0~ 62.0	13.53	70.85
62.0~ 53.0	24.57	95.42
53.0~ 44.0	4.58	100.00
-44.0	0.00	100.00

$X_a = 78.5 \mu$

l) Olivine(II) $\rho_s 3.192$, pH 8.18

粒度区分 μ	重量 %	積算重量%
+53.2	5.99	5.99
53.2~37.6	20.87	26.86
37.6~23.4	40.69	67.55
23.4~16.6	14.53	82.08
16.6~11.6	5.95	88.03
11.6~ 9.4	2.29	90.32
9.4~ 6.6	2.82	93.14
6.6~ 4.6	1.24	94.38
4.6~ 3.8	1.04	95.42
- 3.8	4.58	100.00

$X_a = 25.3 \mu$

m) Kaoline $\rho_s 2.717$, pH 5.49

粒度区分 μ	重量 %	積算重量%
+60.1	1.13	1.13
60.1~42.2	0.41	1.54
42.2~29.6	0.44	1.98
29.6~20.8	0.83	2.81
20.8~15.0	0.94	3.75
15.0~10.6	5.28	9.03
10.6~ 7.4	10.98	20.01
7.4~ 5.2	12.84	32.85
5.2~ 3.7	13.39	46.24
3.7~ 3.0	6.73	52.97
- 3.0	47.03	100.00

$X_a = 5.5 \mu$

n) 選炭廃水研

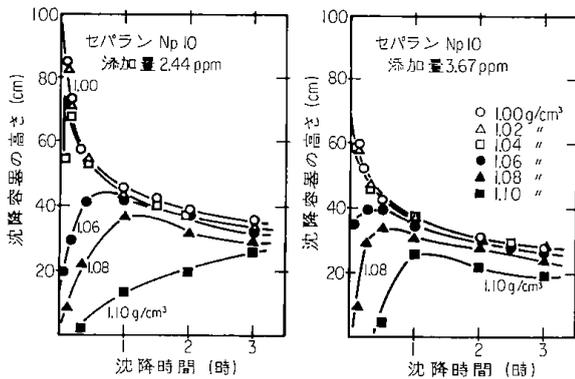
$\rho_s 2.485$, pH 8.67, Ash 84.16%

粒度区分 μ	重量 %	積算重量%
+149.0	0.28	0.28
149.0~105.0	0.60	0.88
105.0~ 74.0	1.23	2.11
74.0~ 63.0	0.66	2.77
63.0 ~ 44.0	4.99	7.76
44.0~ 30.0	12.01	19.77
30.0~ 20.0	8.51	28.28
20.0~ 10.0	19.08	47.36

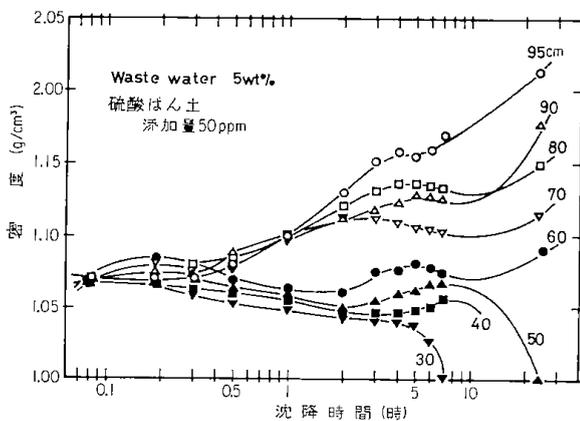
-10.0	52.64	100.00
-------	-------	--------

$X_a = 17.5\mu$

粒子あるいは凝集粒子でも密度の大きいフロックなどの場合、沈降時間零時における底面 ($h=0$) と圧縮点を結ぶ面(不連続面⁵⁾)以後にはほぼ沈降界面から下底に連続して濃度が高くなる(第4・5図)。図はカオリン懸濁液に高分子凝集剤セパラン NP 10 を添加したときの沈降濃度分布を示したが、圧縮点以後の沈積層内の濃度変化はKynch¹⁾などが述べているように典型的である。



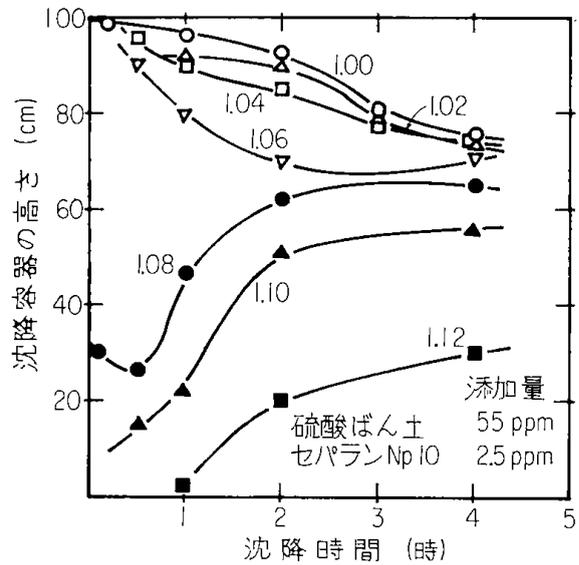
第4・5図 濃度分布曲線(白陶土 2.5% (1.04g/cm³)の場合)



第4・6図 垂直濃度変化(選炭廃水 5% (1.07g/cm³)の場合)

すなわち等速沈降域内では沈積層内の垂直濃度変化はほとんどなく、圧縮点以降の圧密沈降域内で規則的に連続した濃度勾配を有する。したがって沈積濃度は経時的に増大し、界面の沈降も増加する。しかし微細粒子とか、凝集性粒子群など一般に沈降の遅い懸濁液の沈降濃度分布は第4・6図、第4・7図に示したように、沈積層内で濃度の

逆転層が生じたり、その変化が複雑となって、理論的な取扱いができない場合が多い。第4・6図と第4・7図は選炭廃水研の場合であるが、それぞれ凝集剤として、硫酸アルミニウム単独と、それにセパラン NP 10 を併用した場合の濃度分布を示した。



第4・7図 濃度分布曲線(選炭廃水7.5% (1.11g/cm³)の場合)

これらは一般に沈降の遅い懸濁液の場合に多く見られる分布状態であって、等速沈降と圧密沈降との区別が明確でないことが多い。

以上述べてきたように沈降層内の濃度変化でシクナ内あるいは沈降管内でおきる様々な現象は今まで多くの研究者らによって述べられているような理論的な取扱いのできる場合と、そうでない場合とがあり、それらはいずれも沈降する粒子群と媒体である液側との相互作用の上になった沈降挙動を明らかにすることによりはじめて、解明されるものと考えられる。

このことから粒子群の挙動、すなわち濃度と沈降速度との関係について検討した。

4・3 静止流体中の粒子の沈降と濃縮

4・3・1 自由沈降領域における懸濁粒子の沈降挙動

流体の流れに起因する乱れが無視できるような静止した流体内において、粒子群の濃度が十分に希薄な場合、ここにおける個々の粒子は相互に影響し合うことなく自由に沈降すると考えられる。

この場合の粒子の沈降はストークスの等速沈降速度式に従うと考えられ、個々の粒子径に相当する速さで沈降する。

4・3・2 干渉沈降領域における懸濁粒子の沈降挙動

しかし沈降が進行すると液面から深くなるにつれ、粒子濃度が高くなるので、粒子相互間の距離は短くなり、互いに影響しあうようになって、粒子の沈降はいわゆる干渉沈降が主体となる。したがってこの領域ではストークス式を満足しなくなる。

干渉沈降領域での粒子挙動については多くの研究者によって述べられている^{3, 16~21)}。しかしこれらの報告の多くは取扱った濃度が極めて高いとか、粒度範囲が狭いとか、粗粒であり、また定量的な表現が困難な因子を用いて論じているなどのことが多い。さらに沈降現象が界面観察によるもので、沈降層内の状態から論じたものでない。など実際に取扱われている懸濁液の沈降槽の濃縮現象を説明するには未だ問題が残っている。

筆者は干渉沈降する粒子の沈降挙動を以下に述べる考え方で推測した^{11, 15)}。

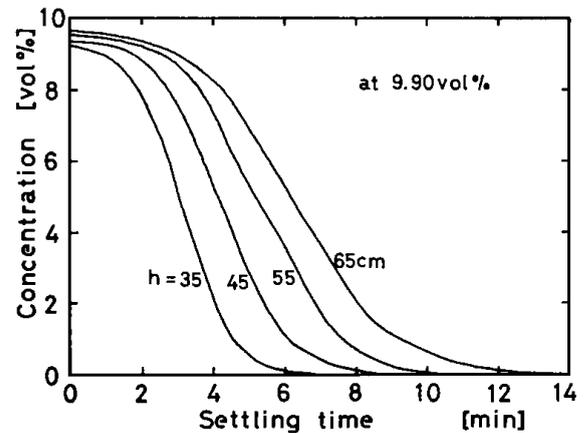
はじめに自由沈降領域における粒子挙動にもどって考えて見るに、あまり濃度が高くなく、かつ分布のある粒子群が液面近くで沈降するとき、粒子群は個々の粒子に対する正しいストークス沈降速度で沈降し、またそこでは正しいストークス粒径分布を示すと考えられる。

しかし液面からの深さが増すと、濃度が増加し、ここでの粒子の沈降速度は液面近くでの速度より遅くなる。言い換えるとストークス粒径分布が見掛けで小さい方へ推移することになる。

このように干渉沈降領域にある粒子群の沈降速度は固体濃度と見掛けの粒径分布の推移で定量的に表現することができる。

この求め方については前述の γ 線沈降濃度測定装置と実験方法によって沈降時間と沈降濃度との関係曲線を解析して得られる。

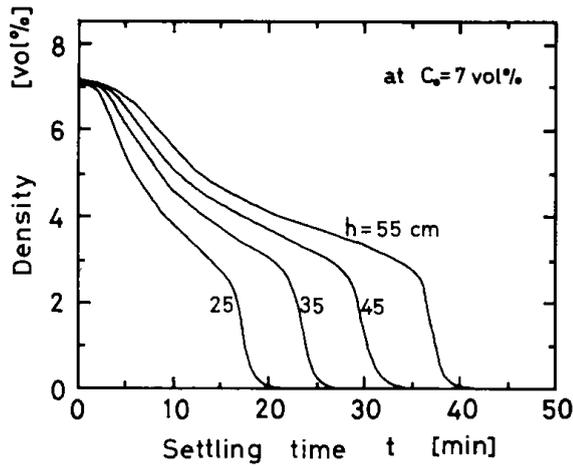
得られた測定結果の一例を第4・8図、第4・9図に示すが、第4・8図はオリビン砂(I)(第4・3表)^{d)}の場合で¹⁵⁾、沈降初濃度が9.90 vol%で、液面から35, 45, 55, 65 cmの位置における濃度変化を示した。また第4・9図はオリビン砂(II)(第4・3



第4・8図 沈降濃度曲線(1)

第4・4表 係数の値

試料名	K_1 [μ]	K_2 [-]	K_3 [-]	K_4 [μ /sec]	K_5 [-]
Beads	25.0	- 3.101	- 4.108	47.4	- 6.236
SiC	32.6	- 4.034	- 5.944	121.0	- 8.045
CaCO ₃ (I)	19.0	-15.076	-27.866	32.5	-30.495
CaCO ₃ (II)	31.7	-10.452	-18.902	91.1	-20.641
Magnetite	52.1	- 4.737	- 7.411	516.0	- 9.346
Starch	30.8	- 4.977	- 8.026	26.3	-10.288
Limonite	23.6	- 9.808	-18.222	63.9	-20.391
Fly-ash	44.0	- 9.242	-16.513	114.0	-18.644
Fine-coal (I)	152.0	- 8.115	-14.419	392.0	-16.299
Olivine (I)	76.5	- 3.841	- 5.783	697.0	- 7.779
Olivine (II)	29.4	- 9.210	-16.221	100.0	-18.385



第4・9図 沈降濃度曲線(2)

表)の場合で²²⁾,初濃度が7.0 vol%,沈降高さが25, 35, 45 cmにおける濃度変化である。

つぎに得られた沈降時間と濃度との関係曲線から見掛けの粒子径に対する粒度分布を求めることができる。すなわち液面から所定の深さ(沈降距離)において測定した曲線で,任意の沈降時間にちょうど測定位置を通過し終る粒子の見掛けのストークス粒径は次の式から求めることができる。

$$X = \left\{ \frac{18\eta}{(\rho_s - \rho_t)g} \right\}^{\frac{1}{2}} \cdot \{ h/t \}^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(1)$$

いま粒径に対する粒度分布密度関数を $f(x)$ とし, その累積分布関数を $\phi(x)$ とすると,

$$\phi(x) = \frac{C}{C_0} = \int_0^x f(x) dx \dots\dots\dots(2)$$

$$f(x) = - \frac{2t}{x} \cdot \frac{d\phi(x)}{dt} \dots\dots\dots(3)$$

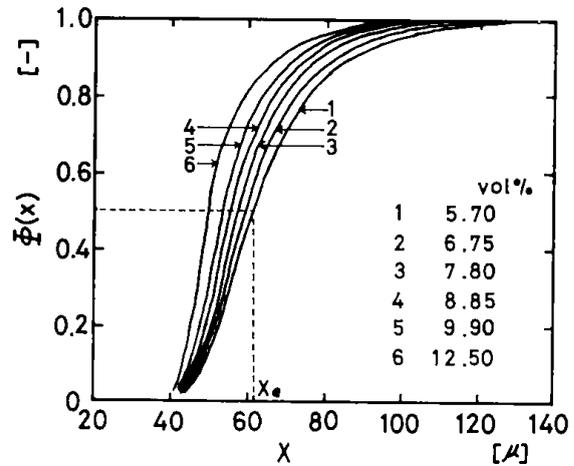
で表わすことができる^{14,15)}。

ここで求められた見掛けのストークス粒径は希薄液中を沈降した状態の粒子の相当球径であって, 粒子濃度の他, 粒子形状, 磁性そのほか界面動電位など, 沈降する粒子を液体間の物理的, 化学的諸性状などの全ての因子の影響を包含しており, その上で粒子が相互作用し, 干渉沈降した状態における見掛け上の粒径である。

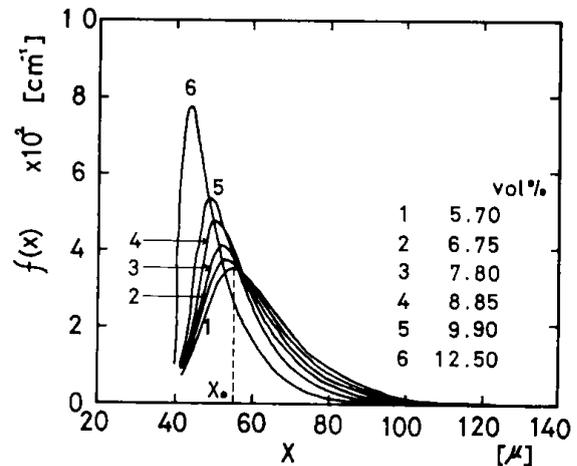
前図に示した場合の見掛けの累積分布ならびに分布密度曲線を, 粒子の容積初濃度に対して図示

d) 表中のpHは500mlビーカー内で16.7wt%の濃度の懸濁液を室温で, 30分間攪拌した後の測定値である。

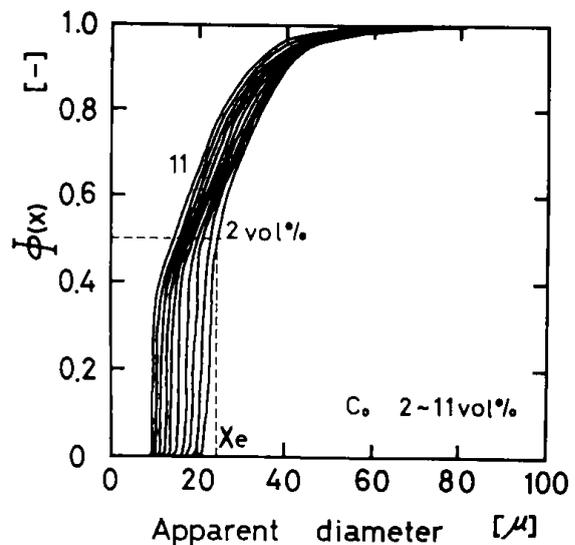
すると第4・10図から第4・13図に示したようになる。



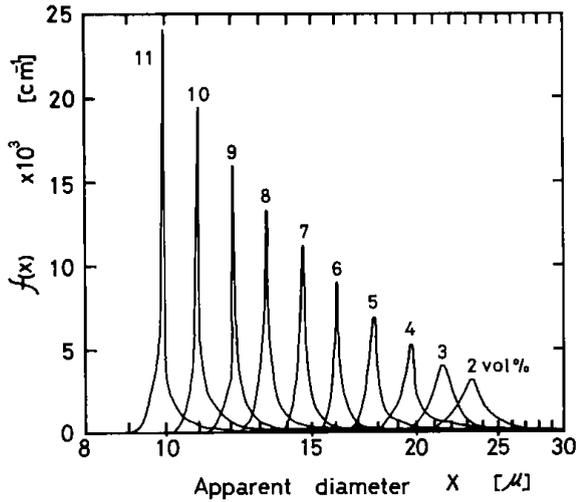
第4・10図 累積分布曲線 (Olivine(I))



第4・11図 粒度分布密度曲線 (Olivine(I))



第4・12図 累積粒度分布曲線 (Olivine(II))



第4・13図 粒度分布密度曲線 (Olivine(II))

これらの結果から粒子濃度が増加するにつれ見掛けの粒度構成は細くなり、分布の広がり狭くなることわかる。このことを沈降現象から考えると、濃度の増加によって粒子群の沈降は遅くなり、干渉沈降さらに集合沈降に近づきつつあることを示している。

見掛けストークス粒径分布を算術平均径(平均径) X_m 、中央値(メジアン径) X_e 、最頻径(モード径) X_o などの代表値で表わすとき、粒子濃度に対して減少関係にあった(第4・14図, 第4・15図)。このことは前述のように濃度の増加とともに見掛けで粒度構成は細かい方へと変わることから粒子相互間の干渉が強くなり、沈降が遅くなることを示している。また見掛け粒径分布はその形から次式のレイリ分布²³⁾でよく近似されることがわかった¹⁵⁾。

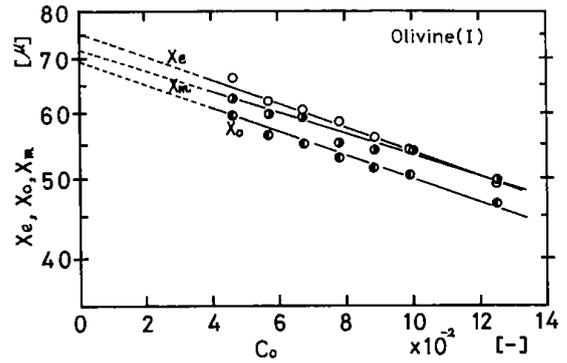
$$f(x) = \frac{2x_i}{a^2} \exp\left(-\frac{x_i^2}{a^2}\right) \dots\dots\dots(4)$$

因子 a は分布の代表値であるが、これに見掛け粒径分布のメジアン径か、あるいは平均径を入れる場合が実験値とよく一致した。またこの場合平均径は粒子濃度に対して次式の減少関係にあった⁶⁾。

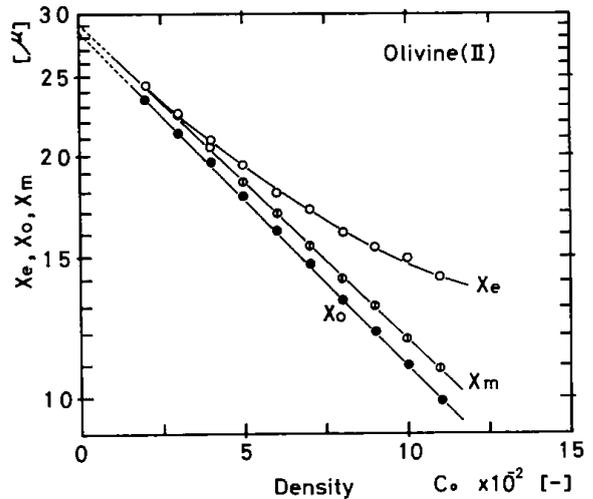
$$X_m = K_1 \exp(-K_2 C) \dots\dots\dots(5)$$

第4・16図, 第4・17図は前図に示した試料の他, 3種についての変化を示した²⁴⁾。いずれの場合も

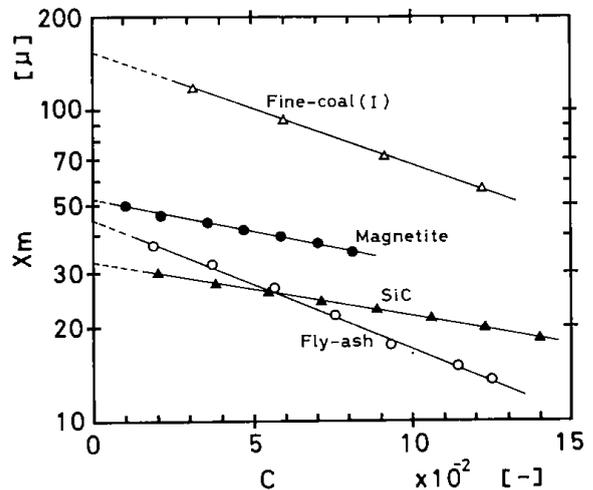
e) (4)式の関係と実験値の数値処理の観点から以下の取扱いに算術平均径を採用した。



第4・14図 分布特性値の懸濁濃度による影響



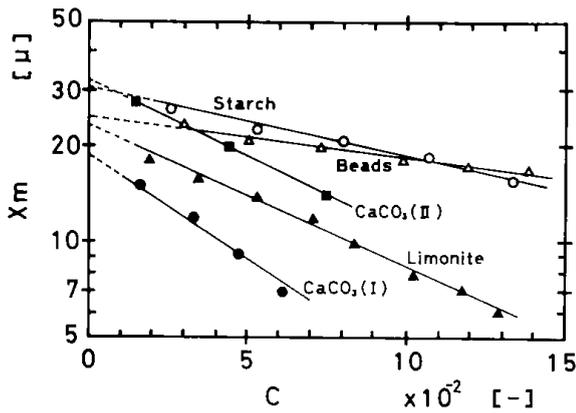
第4・15図 固体濃度に対する分布平均径の変化



第4・16図 見掛け粒度分布の平均径の変化(I)

粒子濃度に対して平均径は片対数で直線的に減少した。

一方粒子群の干渉沈降速度を求める理論的な解析についてはSteinour¹⁶⁾によって述べられているが、それは粒径の均一な球形粒子が沈降する場合についてであり、粒子群にかかる抵抗力と重力



第4・17図 見掛け粒度分布の平均径の変化(II)

とのつり合いに基づいている。

粒形が不規則で、細かく、粒度範囲の広い粒子群の干渉沈降についても同様の解析を試みることは現象の複雑さから一般には困難であった。しかし本研究では見掛けのストークス粒径分布という考え方を導入することによって、不規則粒子群の干渉沈降挙動を定量的に取扱うことができたことから、Steinourと同様の考察が可能となり、不規則粒子群の干渉沈降速度を求めることができる。

はじめに粒径の均一な球径粒子の干渉沈降について、Steinour¹⁶⁾や大山²⁵⁾らの考えを説明する。

粒子群が一樣に流体中に分散し、相互に干渉しながら層流状態で沈降しているとき、この懸濁液の単位体積中の粒子群全体に作用する抵抗力は粒子群の濃度による影響を考慮して、

$$Rf = K \cdot A \cdot \left(\frac{\rho_l V_r^2}{2g_c} \right) \cdot f_1(\epsilon) \dots \dots \dots (6)$$

と表わされ得るものと仮定した。

Kは抵抗係数とよばれるものでレイノルズ数の関数であり、 ϵ は空間率で、容積濃度Cとは $\epsilon = 1 - C$ なる関係にある。V_rは液体と粒子の平均相対速度で、粒子の沈降速度とは $(1 - \epsilon)V = \epsilon(V_r - V)$ の関係がある。f₁(ϵ)は粒子濃度の抵抗力におよぼす影響因子である。

また等速度で沈降しているとき、粒子群に作用する外力は、この場合重力であるが、次式で表わされた。

$$F = (1 - \epsilon)(\rho_s - \rho_m) g / g_c \dots \dots \dots (7)$$

この外力と抵抗力とは定常状態で等しいとおくことができる。

これらの関係から粒子群の干渉沈降速度を求めた。

$$v = \frac{(\rho_s - \rho_l)g}{18\eta} \cdot X_r^2 \cdot \epsilon^2 \cdot f(\epsilon) \dots \dots \dots (8)$$

この式の右辺でX_r²までの項はストークスの沈降速度式であって、速度V_sに相当する。そしてf(ϵ)を球形で均一粒子の場合、実験的に空間率を含む指数関数式で表示した。

しかし、粒径が不規則で、細かく、粒度範囲の広い粒子群の干渉沈降についても同様の解析を試みることは沈降現象の複雑さから困難で、上式にあてはまらず、Steinourは種々の式を提示している^{17, 18)}。

この場合、(8)式が適しないのは沈降に与える要因として、粒子濃度のほか、粒子形状、磁性、比表面積、さらに固-液界面から、界面動電位、pHなどによる凝集の程度と凝集体の性状など様々な要因が複雑に関係する結果と考えられる。

本報は、いま上式が導かれた考え方を不規則粒子群にも適用されると仮定したとき、これらの諸要因は式のf(ϵ)の項に包含されているものと考えた。言い換えるとf(ϵ)は干渉作用の程度(干渉強度因子)を示すもので、干渉沈降におよぼす諸要因すべてを含み、粒子と沈降条件によって定まるものであると考えた。

ここでf(ϵ)を前述の実験結果と対比したとき、見掛けのストークス粒径がf(ϵ)に相当したものである。そしてf(ϵ)を見掛けストークス粒径分布の平均径と次式の関係にあるとした。

$$f(\epsilon) = \{ X_m / [X_{m0}(1 - c)] \}^2 \dots \dots \dots (9)$$

また(8)式の粒径X_rはC = 0での代表粒径と考えるとき、C = 0での相加平均径X_{m0}とおきかえられ、X_{m0}は第4・16図などの濃度と平均径との関係曲線において、濃度を零に補外したときの平均径である。

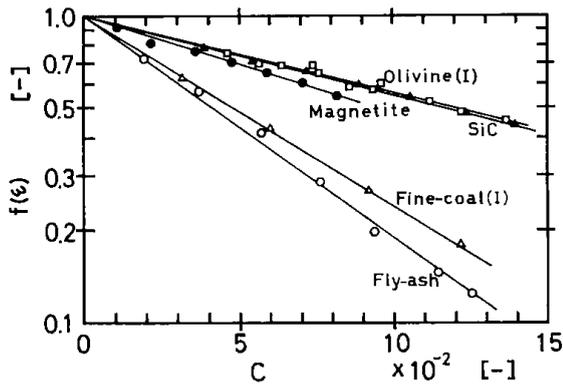
これらのことと(9)式を(8)式に代入することによって次の沈降速度式が求められる。

$$\bar{V} = \frac{(\rho_s - \rho_l)g}{18\eta} X_m^2 \dots \dots \dots (10)$$

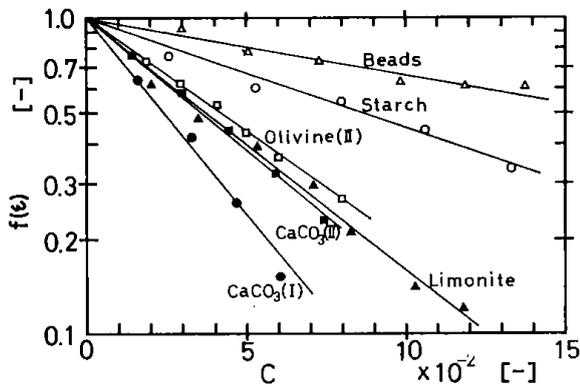
\bar{V} は粒径が見掛けストークス粒径分布の平均径で表わされるので、この場合、粒子群の平均干渉沈降速度と考えられる¹⁾。

第4・3表に示した試料について粒子濃度に対する干渉強度因子f(ϵ)および平均干渉沈降速度 \bar{V} を第4・18図から第4・21図に示す。

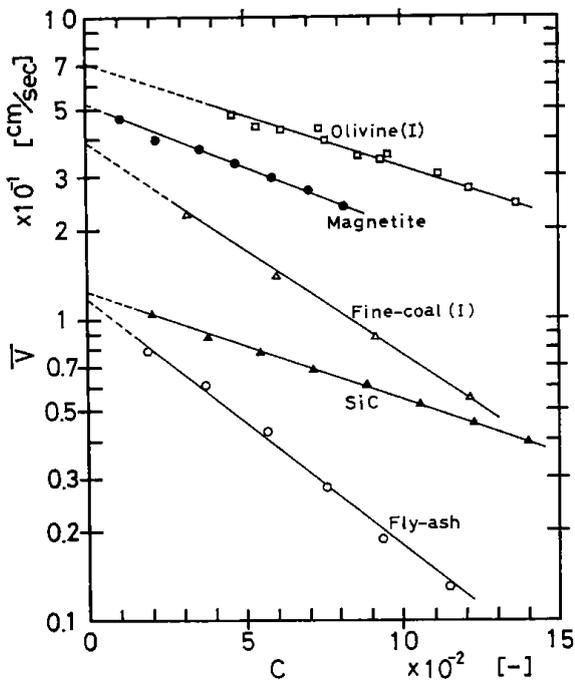
これらの結果から、f(ϵ)、 \bar{V} のいずれもが粒子



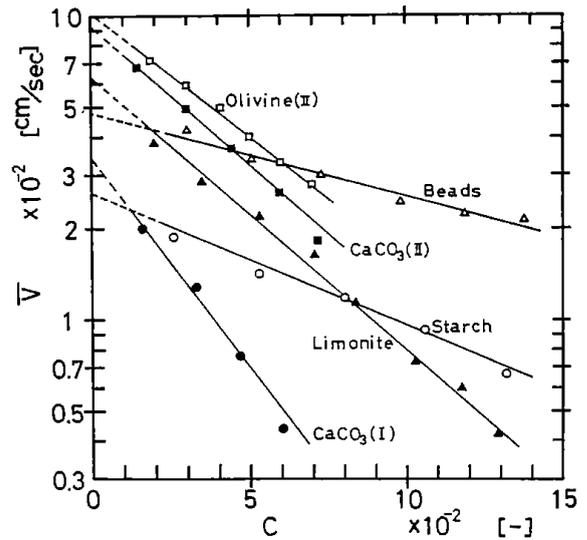
第4・18図 干渉強度因子の変化(I)



第4・19図 干渉強度因子の変化(II)



第4・20図 平均干渉沈降速度(I)



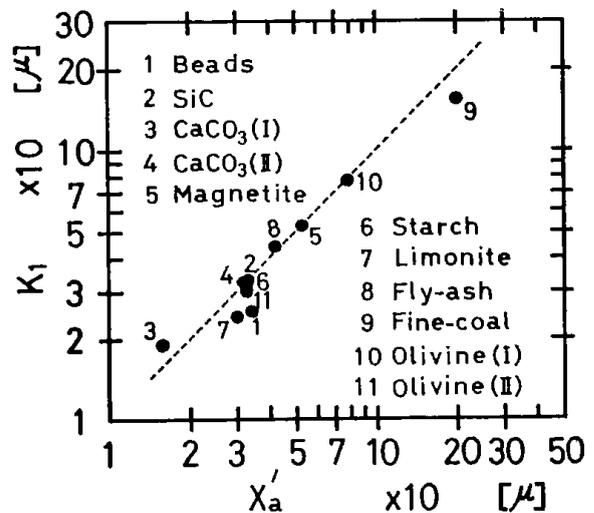
第4・21図 平均干渉沈降速度(II)

濃度の増加とともに指数関数的に減少することが分り、おのおの次式で表わすことができる。

$$f(\epsilon) = \exp(-K_3 C) \quad \dots\dots\dots(11)$$

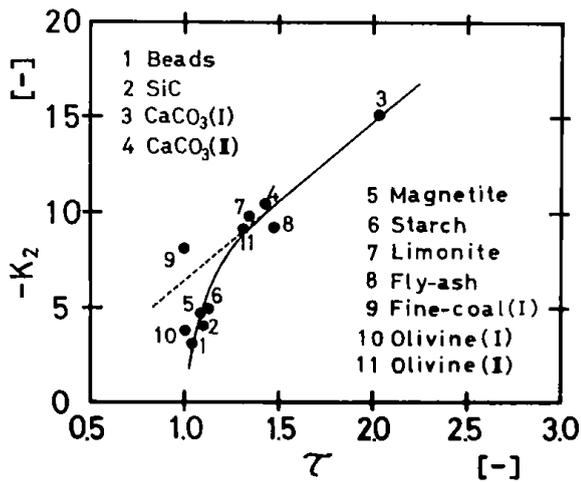
$$\bar{V} = K_4 \exp(-K_5 C) \quad \dots\dots\dots(12)$$

(5)式、(11)式および(12)式で示されている5個の係数の値を第4・4表に示した。そしてこれら係数の持つ意味を知ることは干渉沈降現象をよりよく理解する上で重要なことと考える。はじめに、(5)式の係数 K_1 は前述のように X_{mo} であり、希薄懸濁液中の平均粒径と考えられる。しかし試料の粒度分布から求められた平均径 X_a とは一致せず、むしろ試料の粒度測定で分散剤を入れないで測定し求めた分布の平均径 X'_a と相関性が強いことが知られた²⁴⁾(第4・22図)。



第4・22図 X'_a と K_1 との関係

f) 従って界面の沈降速度とは異なる。

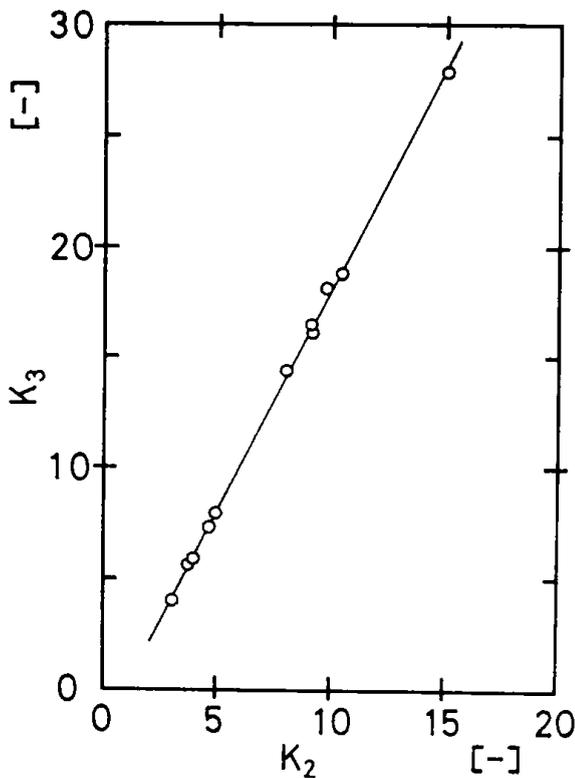


第4・23図 沈降有効粒径因子と K_2 の関係

このように K_1 は粒子形状, 粒度構成, 粒子に附着し挙動を共にする水 (Stagnant Liquid), 界面動電的性状など, 物理的, 化学的諸要因を包含している。また K_2 は粒子相互間の干渉作用の強さを表わしており, いま沈降有効粒径因子 τ を考え, それを $X'a/Xa$ と表わしたとき, τ と K_2 は第4・23図で表わされる関係となり, 次式となった。

$$K_2 = 2.0 - 8.4\tau + e^{-9.619\tau + 11.463} \dots\dots\dots(13)$$

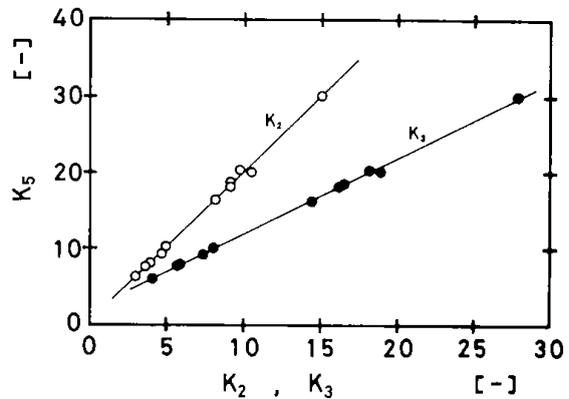
また干渉作用の強さを直接的に表現している干



第4・24図 K_2 と K_3 の関係

渉強度因子 $f(\epsilon)$ に関する係数 K_3 は K_2 とは第4・24図の関係にあり, 次式で表わされた。

$$K_3 = 2(K_2 - 1) \dots\dots\dots(14)$$



第4・25図 K_2, K_3 と K_5 の関係

つぎに平均干渉沈降速度式の係数 K_4 は K_1 , すなわち $C=0$ における平均径 X_{m0} を用いて求めたストークス沈降速度値である。また K_5 は沈降粒子の相互干渉の強さによって定まる係数であって K_2, K_3 とは第4・24図のような関係が得られ(第4・25図), それぞれ次式で表わされた。

$$K_5 = 2K_2 \dots\dots\dots(15)$$

$$K_5 = K_3 + 2 \dots\dots\dots(16)$$

以上の結果, (11)式と(12)式はそれぞれ(14)式と(15)式を用いて次式のような K_1 と K_2 とで整理される。

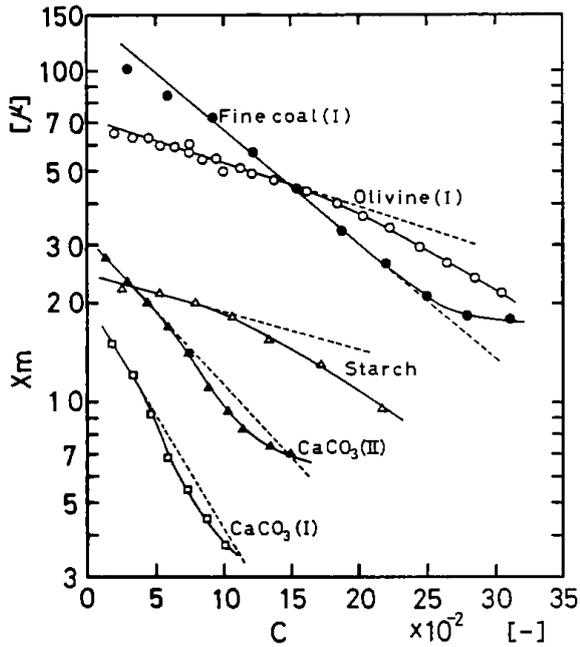
$$f(\epsilon) = \exp\{-2(K_2 - 1)C\} \dots\dots\dots(17)$$

$$\bar{V} = \frac{(\rho_s - \rho_l)g}{18\eta} K_1^2 \exp(-2K_2 C) \dots\dots\dots(18)$$

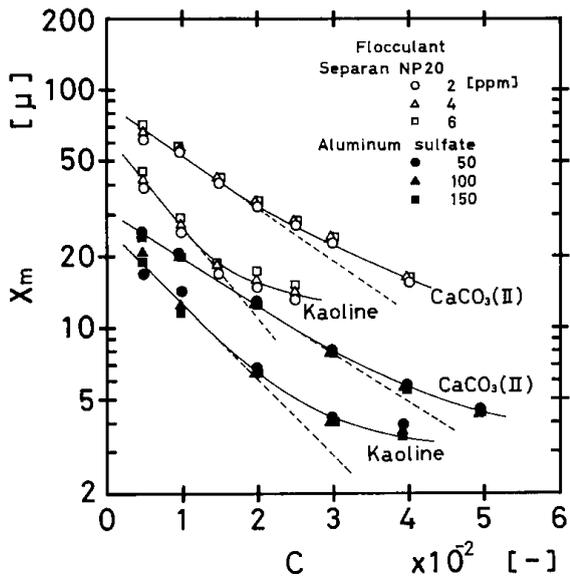
ここで試験した粒子濃度の範囲は 1~15 vol % 程度のところであり, この範囲において(18)式が適用される。しかし全ての試料についてこの濃度範囲で適合するというのではなく, 当然粒度構成が細かい試料ほど, より低濃度のところから(18)式があてはまらなくなる。また凝集剤添加の場合などは 1~2 vol % 以上で適用できなくなることがあった。

4・3・3 平均干渉沈降速度式の適用領域²⁶⁾

第4・26図は粒子濃度に対する見掛け粒径分布の平均径の変化を示したものであるが, 第4・16図や第4・17図で示した場合より, 高濃度の領域での変化である。また第4・27図は凝集剤を添加した場合の変化を示した。いずれの図も破線が(5)式を満足する値であるが, どの試料もある濃度以上で(5)



第4・26図 見掛け粒度分布の平均径の変化 (III)



第4・27図 見掛け粒度分布の平均径の変化 (IV)

式から逸れはじめることがわかる。このことは沈降現象で考えたとき、干渉沈降領域から圧密沈降あるいは層沈降領域へと変わりつつあることを示唆している。また曲線が破線より下方へ曲がるということは沈降速度の減少が急速に進むことを意味している。そして上方へ曲がるということは速度の減少が弱まることを示しており、これは沈降体の局部に水路(Channel)²⁷⁾が形成され、一時的に全体の沈降が速まるという現象に対応するものと推定される。しかしこの場合も、さらに濃度が増

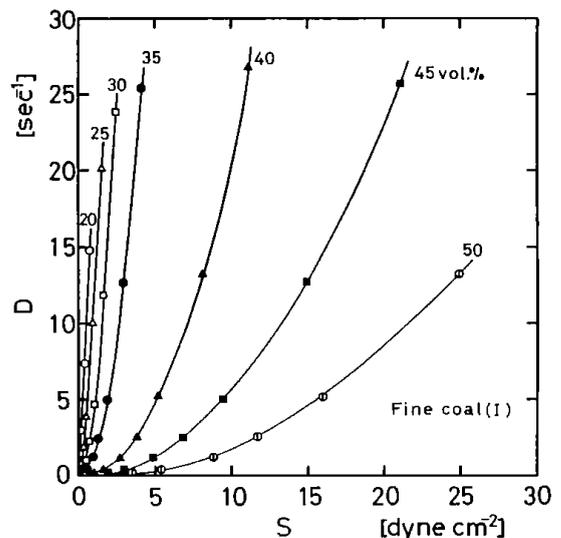
加すればいずれは圧密状態になると考えられることから、曲線は破線より下方へ曲がるようになるものとする。

しかしどちらにしてもある濃度以上の範囲では、前述の実験式の関係が成りたつた。この原因は懸濁液の性質が濃度とともに変わりつつあるからと考えた。すなわち懸濁液の流動特性が濃度の増加とともに変化し、見掛け粘度が増加する結果、粒子の沈降が一層遅くなると考えた。

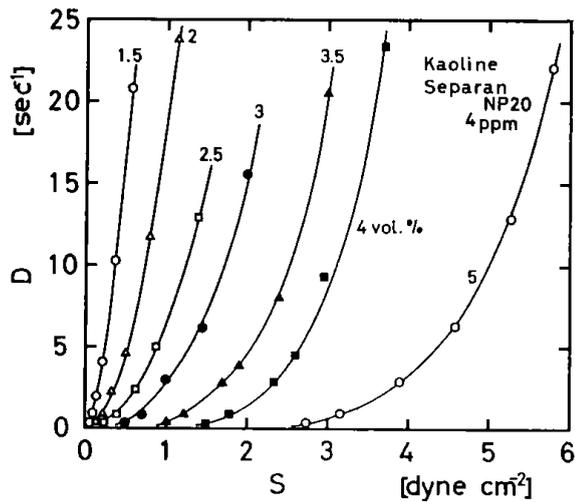
懸濁液の流動特性におよぼす濃度依存性は一般に低濃度で剪断速度Dと剪断応力Sとの関係が線形であるニュートン流体領域からはじまり、高濃度になるにつれ非線型となり、スードプラスチック、さらには塑性流体へといわれる特性を示すようになる²⁸⁻³⁸⁾。

試験した試料(第4・3表)については回転B型粘度計を用いて測定したが、それを解析して流動曲線を求めた。その一例を第4・28図と第4・29図に示した。第4・28図は微粉炭、第4・29図はカオリンに凝集剤を添加した懸濁液の流動曲線である。殿粉の場合を除いていずれも同様な曲線となったが、濃度が低くなるとD-S曲線は直線となり、ニュートン流体特性を示す。また高濃度になるにつれ曲線は大きく曲がり、塑性流体に近づくことを示した。殿粉は以上と異なり、流動特性としては特殊な場合で、ダイラタント流体と呼ばれている³⁷⁾。

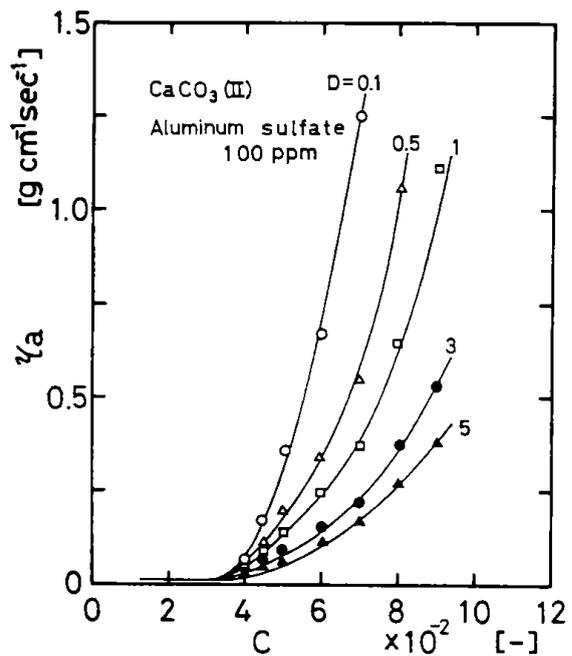
これらの流動曲線からさらに濃度に対する見掛け粘度が求められ、その一例を第4・30図と第4・31



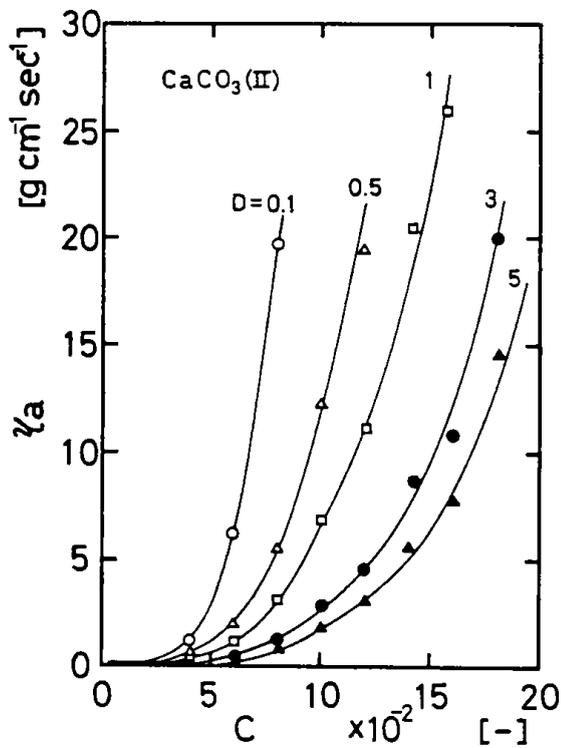
第4・28図 微粉炭の流動曲線



第4・29図 凝集性カオリンの流動曲線



第4・31図 凝集性炭酸カルシウムの見掛け粘度



第4・30図 炭酸カルシウムの見掛け粘度

図に示した。ある濃度以上で見掛け粘度は剪断速度の値で異なり、殿粉の場合を除くいずれの場合も、擬塑性流体ではDが小さくなるほど見掛け粘度は大きくなった。すなわち剪断速度の大きさによって高濃度での見掛け粘度値は異なるということであった。しかし沈降する粒子の剪断速度を求めることは実際上むずかしい。

ここでは第4・26図や第4・27図などから粒子濃度に対する分布の平均径が求められているので、この関係を(18)式に入れると平均沈降速度が求めら

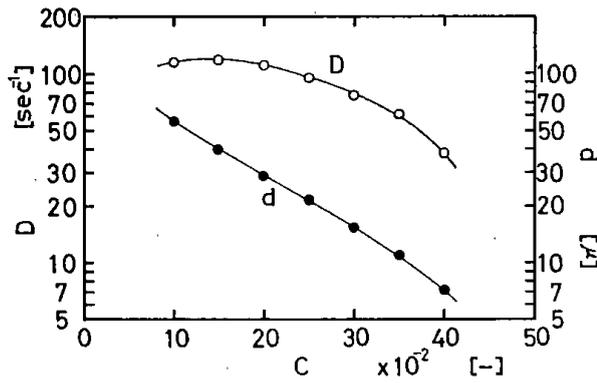
れる。そして以下の仮定を考えることによって、希望する濃度における平均の剪断速度が推定される。

すなわち個々の粒子が等速で沈降し、その周辺では層流であり、かつファンデルワールズ引力などの外力を無視して考えたとき、1個の粒子に作用する速度勾配は隣接する粒子との中央の距離で最大となると考えられる。この場合の粒子間距離は単位体積に占める粒子量で考えると、直径xの球形粒子1個が占める体積は $\frac{1}{6}\pi x^3$ であるから、容積濃度Cの単位体積中ではN個の粒子があるとすると、Nは $6C/\pi x^3$ で与えられる。さらにN個が均一に分散していると考えたとき、一軸方向には $N^{\frac{1}{2}}$ 個並んでいると考え、これが単位長さの上に等間隔で並べたときにできる空間が粒子間距離であるとして、それをdとする。dは $[(6C/\pi x^3)^{-\frac{1}{2}}x]$ [cm]となり、したがって剪断速度は次式で与えられる。

$$D = 2\bar{v}/d \dots \dots \dots (19)$$

dは粒子径と粒子濃度で定まるが、粒子径はこの場合X_{mo}と考えるのが妥当である。

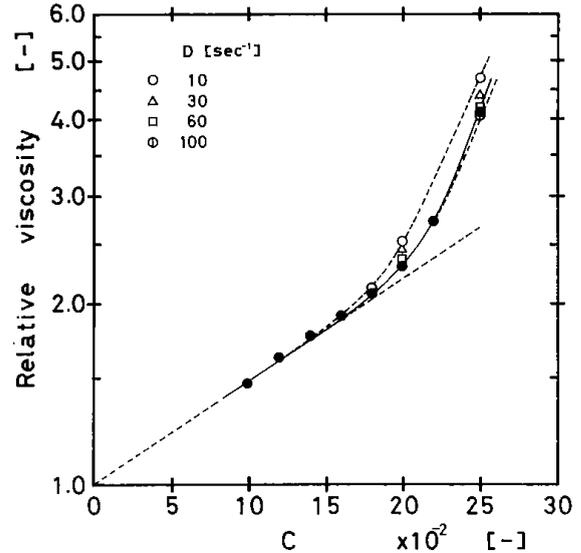
第4・32図はオリビン砂(I)の場合の推定する剪断速度と粒子間距離である。また粒子濃度に対する相対粘度の剪断速度による変化を第4・33図に示したが、図で実線で表わした曲線は(19)式で求められた剪断速度値で示した。



第4・32図 懸濁液の剪断速度と粒子間距離

図は粒子濃度が15~16vol%までは剪断速度値に無関係に相対粘度が直線上に乗り、ここまでの濃度ではニュートン流体であることを示している。しかしそれ以上の濃度では見掛け粘度は剪断速度に応じて急激に上昇する。ここで述べた偏曲し始める15~16vol%という濃度は第4・26図のオリビン砂(I)に示した見掛け分布の平均径 X_m が濃度に対し(5)式の関係から逸れはじめる濃度であることが注目される。

このように各試料について(5)式と見掛け粘度との相関を見ると、第4・26図と第4・27図から、見掛け分布の平均径の変化が濃度に対して(5)式



第4・33図 懸濁液の相対粘度の変化 (オリビン砂(I))

領域と相関性のあることを結論づけている。

4・3・4 圧密沈降領域における懸濁粒子の沈降挙動

一方、ニュートンの流動特性を示す限界濃度以上の領域では懸濁液の見掛け粘度が剪断速度値によって変わるので、仮に粒子挙動が粘性と相関するにしても、そのことを定量的に取扱うことはむ

第4・5表 C_{Xc} と $C_{\eta c}$ との関係

試料名	凝集剤名	C_{Xc} [vol %]	$C_{\eta c}$ [vol %]
Olivine (I)		16.0	15.0
CaCO ₃ (I)		4.0	3.5
CaCO ₃ (II)		6.5	5.0
Starch		9.5	8.5
Fine-coal (I)		23.5	23.0
Kaoline	セパラン N P 20	1.25	1.3
"	硫酸ばん土	1.5	1.6
CaCO ₃ (II)	セパラン N P 20	1.75	2.0
"	硫酸ばん土	2.7	3.0

係から逸れだすところの濃度 C_{Xc} と、第4・30図や第4・31図などに示したように流動曲線がニュートン流体から擬塑性流体に移り始めるところの濃度(ニュートン特性限界濃度) $C_{\eta c}$ とを比較すると第4・5表の結果となった。 C_{Xc} と $C_{\eta c}$ はよく一致しており、これらのことは(5)式とニュートン流体

ずかしい。加えて、凝集性懸濁液については大きな凝集体を形成し、それらが架橋作用を行うなどの現象によって、たとえ低濃度であっても流動特性は変わる。さらに沈降体中に水路(Channel)を形成し、それが一時的に沈降を速める働きをすることも有るなどは、粒子の沈降挙動を把握するう

えで一層困難にしている。

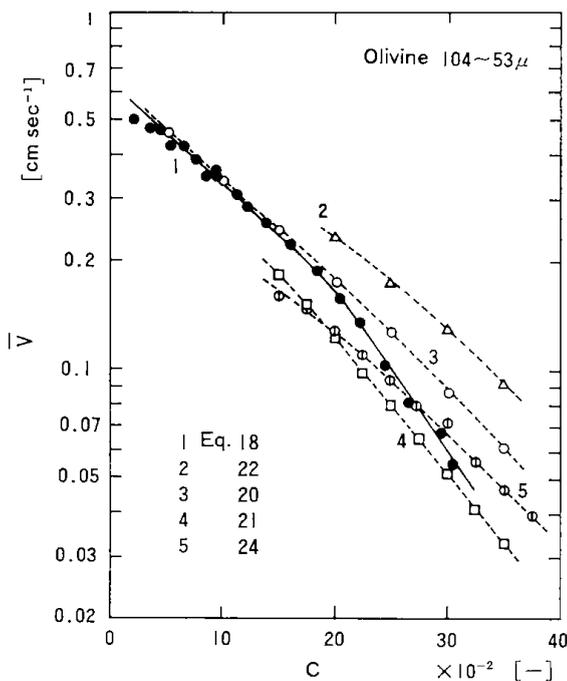
このように(5)式が適応できなくなる濃度領域の沈降についてはもはや干渉沈降というより、圧密過程での沈降と考えるべきであろう。前節までに述べてきた粒子群の干渉沈降挙動はそれらに作用する重力と抵抗力とのつり合いから考え出された関係式であって、この考えだけから圧密過程の現象を説明するには困難である。

しかし本報で述べている実験方法は粒子群の沈降による濃度減衰を実測し、それを見掛け粒子径の変化におきかえて沈降現象を把握している。このことからすれば圧密沈降についても沈降濃度に応じた見掛け粒径分布という定量的な形で表現することができ、その沈降状況を外界から間接的に表わしているといえる。

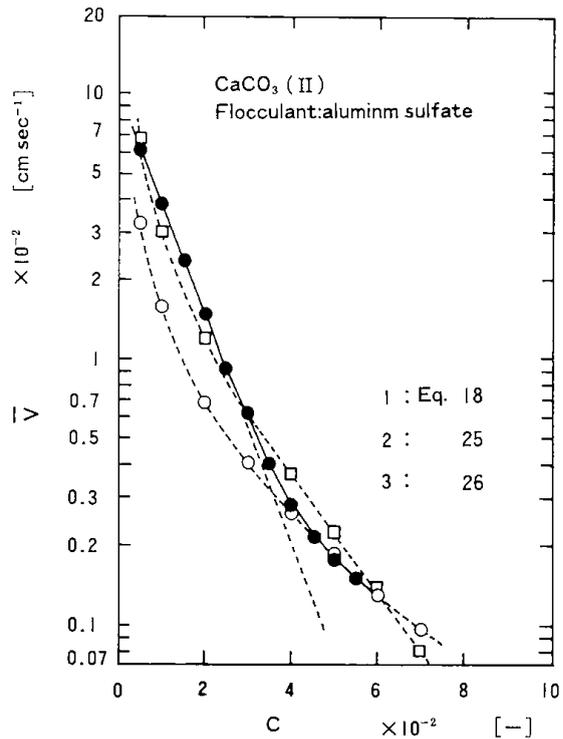
したがって第4・26図や第4・27図から得られる高濃度域の平均径の値を(18)式に入れることによって近似的に平均の圧密沈降速度を推定することができる。

4・3・5 文献式との比較

その結果の一例を第4・34図、第4・35図の実線で示した。図はおのおのオリビン砂(I)と炭酸カルシウムに凝集剤を添加した時の粒子濃度に対する平均の沈降速度であるが、これらの結果を文献で述べている沈降速度式と比較検討することは、



第4・34図 文献値との比較 (オリビン砂(I))



第4・35図 文献値との比較
(凝集性炭酸カルシウム)

本報で述べてきた実験式の妥当性を確かめるうえで興味あることである。

実験条件をできるだけ同じくするため、沈降粒子をオリビン砂(I)と炭酸カルシウム(II)について、また沈降に影響する因子も実験条件と似た値で算出して検討した。

具体的に沈降式を提案している文献は Steinour などいくつかあるが、ここではその内、以下に述べた文献と比較検討した。

Steinour は非凝集性均一球である tapioca 粒子とガラス球を用いて次式を得た¹⁶⁾。

$$V = V_s \cdot \epsilon^2 \cdot e^{-4.19(1-\epsilon)} \dots\dots\dots(20)$$

測定した濃度範囲は ϵ が 0.95~0.50 であった。また Steinour は粒子性状の異なるいくつかのエメリー粉を用いて不規則粒子群についての干渉沈降速度を検討した。

それは粒子と一体となって運動する流体を考え、それが空間率に与える因子として定数 w_i を考え、 ϵ が 0.60~0.85 の範囲で次式を得た。

$$V = V_s \cdot \left(\frac{\epsilon - w_i}{1 - w_i} \right)^2 \exp \left\{ -4.19 \left(\frac{1 - \epsilon}{1 - w_i} \right) \right\} \dots\dots(21)$$

w_i は粒子の大きさによらず形状によって定まるもので 0.17~0.35 の値を得ている。

Richardson と Zaki らは divinyl benzene, ガラス球, 鋼球などの整粒を用いて行ったが, 粒子の沈降を流動層の概念でとらえ, 流体の上昇速度と粒子群の沈降速度とが実験的に等しいことを確かめた。そして固体濃度が20~50vol%の範囲で次の沈降速度式を求めた¹⁹⁾。

$$V = V_s \cdot \epsilon^n \dots\dots\dots(22)$$

n は粒子径が沈降容器の径に比べ無視できるほどに小さいとき, レイノルズ数の関数とした。そして $Re < 0.2$ では $n = 4.65$ とし, $0.2 < Re < 1$ では次式とした。

$$n = 4.35 Re^{-0.03} \dots\dots\dots(23)$$

Shannon と Tory らはガラス球を用い, 粒子濃度が15~45vol%の範囲において次の実験式を示した³⁹⁾。

$$V = 0.3384 - 1.3767C + 1.6228C^2 + 0.1126C^3 - 0.9022C^4 \dots\dots\dots(24)$$

つぎに凝集性懸濁液など微細粒子群の沈降については Steinour が, 破碎ガラス, 球形ガラス, 頁岩, 石英などについて, w_i の他に比表面積 σ の因子を考え, 次式を提示した¹⁸⁾。

$$V = \frac{0.246}{\sigma^2(1-w_i)^2} \cdot \frac{g(\rho_s - \rho_l)}{\eta} \cdot \frac{(\epsilon - w_i)^3}{1 - \epsilon} \dots\dots\dots(25)$$

σ はこの実験で $2,600 \sim 8,300 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ であり, またこの式は ϵ が $0.75 \sim 0.40$ の範囲で求められた。

また Steinour の文献の中で Powers が提示した速度式を引用しているが¹⁶⁾, 次式で示されている。

$$V = \frac{g(\rho_s - \rho_l)}{5\eta\sigma^2} \cdot \frac{(\epsilon - w_i)^3}{(1 - \epsilon)} \dots\dots\dots(26)$$

この場合 w_i はポルトランドセメントを用いて 0.28 とした。

以上の文献式を用いて求めた結果を第4・34図と第4・35図の点線で示したが, 第4・34図の曲線2は Richardson らの(22)式で求めた結果で, 実験値と合わなかった。曲線3は Steinour の(20)式から求めた結果であり, 曲線4は同じく(21)式から求めたもので, $w_i = 0.17$ とした。曲線5は Shannon らの(24)式で求めた結果である。

このことから実験値は粒子濃度が20vol%程度までは Steinour の(20)式とよく一致しており, また濃度25%以上では Steinour の(21)式および Shannon らの式と比較的よく一致した。

つぎに第4・35図の場合は曲線2が Steinour の(25)式から求めたもので, $w_i = 0.85$, $\sigma = 4,000 \text{ cm}^{-1}$ とした。また曲線3は Powers の(26)式で求めた結果であり, $w_i = 0.74$ とし Steinour と同様の曲線を得ようとする σ は約 $1,760 \text{ cm}^{-1}$ であった。 σ について炭酸カルシウムのそれは空気透過法によって求めた結果, $1,802 \text{ cm}^{-1}$ であった。この値からすると Powers の式で求めた結果の方が実験値との一致性は良好であった。しかし粉体で測定した σ 値を凝集沈降現象にそのままあてはめることが妥当か否か問題である。またそれと w_i を含め, それらを粒子性状とか実験条件によって定量的に取扱うことは困難である。それからすれば見掛け粘度の因子で整理する方が理解し易いが, これも水路(Channel)などの現象を説明するには至らない。これらのことから圧密における粒子挙動を理論的に説明することは困難であり, 沈積物の構造とか重力による圧縮脱水など別の観点からの展開が必要と考えられる。しかし本報告で取り扱ったような見掛けの粒径分布の変化という形で表わす間接的な表現を用いれば, 干渉沈降は無論のこと, 圧密沈降においても粒子群の集合的な挙動がある程度推測できるものと考えられる。

4・4 結論

系統の閉回路化によって循環使用される水(用廃水)の生ずるところは一般的に処理系統の節目とか末端に位置し, 量的な関係から多くはシクナとか沈殿槽などの固-液分離装置である。したがってこれらの装置は循環水の量的, 質的性状を特徴づける重要な工程であり, そこで扱われる物質の挙動と装置特性を十分に知っておく必要がある。本章では物質の挙動, すなわち懸濁液中の微細粒子の沈降濃縮挙動について述べ, 装置特性については次章で述べた。

はじめに沈降槽(シクナ)内の粒子濃度分布について述べ, ついで微細で粒度範囲の広い不規則粒子群の沈降濃縮現象を説明し, 濃度分布を形成するに至る粒子挙動について説明した。

(1) 実際に操業中の選炭工場におけるシクナ高さ方向の濃度変化を測定した。この結果微細粒子よりなる選炭廃水研の槽内濃縮はほとんどなかった。しかし微粉炭の場合は濃縮が良好で, 希薄層(3%以下), 中間層(10~25%), 高濃度層(25%以上)の三層が形成された。

このように沈降中の濃度変化を知ることは沈降槽の働きを確認するばかりでなく、粒子の沈降特性を解明する上で極めて重要である。

(2) しかし従来は沈降系内の濃度を測定することは困難であった。筆者は γ 線密度計を装備した沈降濃度測定装置を試作し、これによって長時間、沈降体に無接触で測定することができた。粒子の沈降速さとか濃度に応じた時定数、線源を選ぶことによって、精度的に満足できる状態で測定することができた。

(3) この装置を用いて選炭廃水研、カオリンなどについて高さ方向の濃度変化を測定したところ、いずれの場合も前述の三段階の濃度層が確認された。そしてその三つの段階はそれぞれが自由沈降、干渉沈降、圧密沈降に対応するような濃度領域であると考えられた。また凝集剤を添加した懸濁液についても測定したが、様々な形の濃度変化が得られた。

これらの沈降現象は沈降する粒子群と媒体である液側との相互作用の上たった挙動であることから、粒子濃度と沈降速度との関係について検討し、解明した。

(4) 自由沈降領域すなわち粒子濃度の希薄な領域(第1段階)における粒子の沈降(液面附近)はストークスの等速沈降速度式に従うと考えられる。しかし液面から深くなるにつれ、一般には粒子濃度が高くなるので、粒子の沈降は遅くなり、いわゆる干渉沈降が主体となり、ストークス式は満足しなくなる(第2段階)。

この場合の粒子群の沈降速度は固体(粒子)濃度と見掛けのストークス粒径分布の推移で定量的に表現した。この結果、固体濃度が増加するにつれ見掛けの粒度構成は細くなり、分布の広がり狭くなる。すなわち沈降は遅くなり、干渉沈降さらには集合沈降に近づきつつあった。そして見掛け粒径分布の平均径は固体濃度に対して簡単な指数関数(5)式で表わされた。

(5) 一方、不規則で、粒径分布の広い粒子群の干渉沈降速度は上述の見掛けストークス粒径分布の考えを導入することによってSteinourと同様の考察により求められる。

この場合干渉強度因子(9)式という干渉沈降におよぼす諸要因すべてを含む因子を考えたとき、見掛け粒径分布の平均径で表わされた平均干渉沈降速度式((10)式)が求められた。またこれら関係

する式で示されている係数の持つ意味を検討し、それらの相互関係と、対象とする粒子の粒度特性値との相関について考察した。

(6) 濃縮の第2段階で干渉沈降速度式はある濃度以上になると適応しなくなり、沈降は一層遅くなる。いわゆる圧密沈降領域(第3段階)へと変わった。この原因は懸濁液の性質、流動特性が変化した結果であろうと考えた。

懸濁液の流動特性におよぼす濃度依存性は、低濃度ではニュートン流体であり、高濃度になるにつれ擬塑性さらに塑性流体へと変わる。同時に見掛け粘度が増加するが、ある濃度以上で粘度は剪断速度の値で異なった。

干渉沈降速度式が適用できる濃度と流動特性とを比較した結果、適用範囲はニュートン流体領域と強い相関のあることが確かめられた。

(7) ニュートン流動特性を示す限界濃度以上の領域では見掛け粘度が剪断速度の値によって変わるので、沈降粒子と粘度との相関を定量的に表現することはむずかしい。加えて凝集性懸濁液などは沈降体を形成する粒子間の構造を知ることが必要である。しかし本報で述べた実験方法は圧密沈降であつても沈降濃度に応じた見掛け粒径分布という定量的な形で表現でき、外界から間接的に表わし得る。この関係を沈降速度式によって近似的に平均圧密沈降速度を推定することができる。

(8) 以上のことから相当高濃度までの、また凝集剤を添加した懸濁液の沈降速度を求めた。そしてすでに文献で述べられている沈降速度式と比較検討した。この結果、文献で掲げられている種々の定数のとり方で実験値との一致性は異なるが、全般的にみて本報で述べた沈降式は広範な濃度域に対し適用できるものと考えられる。

おもな記号

- A : 粒子の断面に対する全投影面積 [cm²]
- a : レイリ分布式の因子 [cm]
- C : 粒子容積濃度 [-]
- C η_c : ニュートン特性限界濃度 [-]
- D : 剪断速度 [sec⁻¹]
- d : 粒子間距離 [cm]
- F : 重力による作用力 [g]
- f(x) : 分布密度関数 [cm⁻¹]
- f(ϵ) : 空間率の関数 [-]
- g : 重力加速度 [cm sec⁻²]

h : 沈降距離 [cm]
 K : 抵抗係数 [-]
 Re : レイノルズ数 [-]
 R_f : 粒子群に作用する抵抗力 [g]
 S : 剪断応力 [dyne cm^{-2}]
 t : 粒子の沈降時間 [sec]
 \bar{v} : 平均干渉沈降速度 [cm sec^{-1}]
 V_r : 液体と粒子の相対速度 [cm sec^{-1}]
 V_s : ストークスの沈降速度 [cm sec^{-1}]
 X : 見掛けストークス粒径 [cm]
 x : 真の粒子径 [cm]
 X_a : 粒径分布の平均径(分散剤添加) [cm]
 X'_a : 粒径分布の平均径(分散剤無添加) [cm]
 X_e : 分布のメジアン径 [cm]
 X_m : 分布の算術平均径 [cm]
 X_o : 分布のモード径 [cm]
 X_r : ストークス粒径 [cm]
 $\phi(x)$: 累積分布関数 [-]
 ρ_l : 液体の密度 [g cm^{-3}]
 ρ_m : 懸濁液の密度 [g cm^{-3}]
 ρ_s : 粒子の密度 [g cm^{-3}]
 ϵ : 空間率 [-]
 τ : 沈降有効粒径因子 [-]
 η : 液体の粘度 [g $cm^{-1} sec^{-1}$]
 σ : 比表面積 [cm $^{-1}$]
 w_i : Steinour の空間率に与える因子 [-]

参 考 文 献

- 1) Kynch, G. J. : Trans. Faraday Soc., 48, 161, (1952)
- 2) Roberts, E. J. : Min. Eng. Min. Trans., 1, 61, (1949)
- 3) Coe, H. S., Clevenger, G. H. : Trans. AIME, 55, 356, (1916)
- 4) 吉野善弥 : 化学工学, Vol.28, No.4, 51, (1964)
- 5) 今泉常正, 広岡耕三 : 選炭, Vol.10, No.46, 107, (1960)
- 6) 井出哲夫, 永松定祐, 角田省吾 : 工業用水, Vol.67, 66, 昭和39年4月
- 7) 岩佐正夫 : 用水と廃水, Vol.7, No.9, 638, (1965)
- 8) 乙竹直 : 化学工学, Vol.31, No.6, 605, (1967)
- 9) Scott, K. J. : Trans. Inst. Min. Met., Vol. C77, No.739, 85, (1968)
- 10) 関口逸馬, 植田芳信, 山口義明 : 北海道工業開発試験所報告, 第5号, 43~49, 昭和46年3月
- 11) 関口逸馬, 高森隆勝 : 選鉱・選炭用水のクローズドシステム, 日本鉱業会, 65~75, 昭和54年3月
- 12) 三輪博秀, 水越慎 : オートメーション, Vol.10, No.11, 13, (1965)
- 13) 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, Vol.16, No.82, 62, 昭和41年
- 14) 関口逸馬, 植田芳信, 山口義明 : 日本鉱業会誌, Vol.87, No.1002, ('71-8), 605~610
- 15) 関口逸馬, 山口義明, 井上外志雄 : 日本鉱業会誌, Vol.91, No.1053, ('75-11), 721~726
- 16) Steinour, H. H. : I & EC, 36[7], July, 618~624, (1944)
- 17) " : " : " 36[9], Sept, 840~847, (1944)
- 18) " : " : " 36[10], Oct, 901~907, (1944)
- 19) Richardson, J. F., Zaki, W. H. : Trans. Instn Chem. Engrs, 32, 35~53, (1954)
- 20) Gaudin, A. M., Fuersterau, M. C. : International Mineral Processing Congress. Group II, No.6, (1960)
- 21) Michaels, A. S., Bolger, J. C. : I & EC, Fund., 1[1], Feb., 24~33, (1962)
- 22) 関口逸馬, 山口義明, 井上外志雄 : 日本鉱業会誌, Vol.92, No.1062, ('76-8), 543~548
- 23) 近藤次郎 : 応用数学(上), 丸善, 昭和40年, 181~185
- 24) 関口逸馬, 山口義明, 井上外志雄, 高森隆勝 : 日本鉱業会誌, 投稿中
- 25) 大山義年, 伊藤四郎 : 分離および混合, 丸善, 昭和36年
- 26) 関口逸馬, 山口義明, 井上外志雄, 高森隆勝 : 日本鉱業会誌, 投稿中
- 27) Hassett, N. J. : Trans. Instn Min. Met., Vol. 74, July, 65, 627~656
- 28) 奥田 聰 : 化学技術者のためのレオロジー, 151~173
- 29) 岩波繁蔵 : 選炭, Vol.13, No.66, Sept., 317~323, (1963)
- 30) " : " , Vol.13, No.67, Nov., 391~395, (1963)
- 31) " : " , Vol.14, No.70, March, 107~110, (1964)
- 32) 岩波繁蔵 : 選炭, Vol.14, No.71, May, 160~165, (1964)
- 33) 梅屋 薫, 磯田武信 : 粉体および粉末冶金, Vol. 16, No.8, 4月, 329~337, (1970)
- 34) 梅屋 薫, 磯田武信 : 粉体および粉末冶金, Vol. 17, No.2, 7月, 50~58(1970)

- 35) 北浦嘉之, 長瀬洋一: 粉体工学, 1968年2月号, 36~41
- 36) 森 芳郎, 乙竹 直: 化学工学, Vol.20, No.9, 488~494, (1956)
- 37) B. Clarke: Trans. Instn Chem Engrs, Vol. 45, T251~T256, (1967)
- 38) Jinescu, V. V.: International Ghem. Engr., Vol.14, No.3, July, 397~420, (1974)
- 39) Shannon, P. T., Dehaas, R. D., Stroupe, E. P., Tory, E. M: I & EC, Vol. 3, No.3, Aug., 250~260, (1964)
- 40) 栗谷陽一, 藤崎一裕: 粉体工学, Vol.16, No.11, 637~646, (1979)
- 41) 矢木 栄, 山崎彌三郎: 化学工学, Vol.24, No.2, 81~92, (1960)
- 42) 砂田久一: 表面, Vol. 8, No.7, 429~437
- 43) 中垣正幸, 砂田久一: 薬学雑誌, Vol.88, No.6, 651~655, (1968)

第5章 プロセスの動特性

——特に沈降濃縮槽内の流れ特性について——

関口逸馬

カオリン鉱処理系統においては各単位プロセスが、連続した工程の中で運転されている。また用廃水を循環使用する閉回路系では繰り返される用水中に含む物質の状況が時と場所によって変化している。たとえば沈降槽などにおいては前章で述べたように粒子自体の沈降による槽内の動きと連続操業による流体の流れによって槽内に対流や混合を生じ、流体の乱れが生じている。

このように系内に物質の移動があれば種々の単位プロセスの性能は、いわゆる静特性¹⁾を示すことは考えられず、過渡期の特性、すなわち動特性の中で運転される場合が多い。そしてその中でも特にプロセスのもつ動特性が全体系に影響を及ぼすと考えられる装置はカオリン鉱処理系統の中にもいくつかあり、シックナ、沈降槽、浮選機などがそれである。

これら連続槽の流系操作に関する一般的な記述は宮内²⁾やLevenspiel³⁾らによって述べられているが、本報でも連続槽内の流れ挙動を知る一つの評価法としてこの手法を用いた。そして槽内の流体の動特性について調べ、装置の示す特性を操業との関係について知るとともに、水循環系のシミュレーションのための知見を得る目的で試験した。

前述の浮選機についてはすでになんらかの報告があるので本報告では述べないが、流れ特性を記述するモデルとしては完全混合槽直列モデル⁴⁾、逆混合モデル⁵⁾などがある。この他、完全混合槽モデル、ピストンフローモデル、拡散モデル²⁾なども考えられている。

本実験で用いられている浮選機2台はいずれもファーレンワールド(FW)型であるので完全混合槽直列モデルで記述されることが知られている⁴⁾。

一方沈降槽の流系操作に関する報告は系の複雑さから少ないように思われる。

沈降槽内では粒子の沈降による固-液分離がその主体をなすのであるが、これを妨げる外的要因は沈降場における流体(懸濁液)の乱流と混合であ

る。

これは流体が定常、非定常にかかわらず、装置内を流れるからには避けられないことであり、装置と操業条件によって流れの様子は変わる。

5・1 角型沈降槽内の動特性

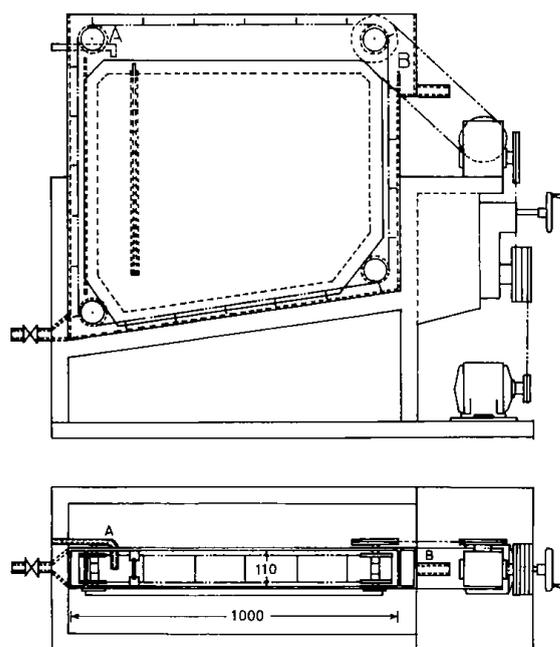
槽内の乱流、混合の様子、すなわち混合特性を知るには槽内の流れを定常状態におき、外部からトレーサを注入し、装置が示す応答から考察する方法がある。また装置内の流れを知るには染料などを用い、実際に目に見える方法が直接的である。

これらのことから槽内の流れについて供給量と懸濁濃度、そして仕切板(feed well)の効果について、デルタ応答曲線と写真観察から検討した。

5・1・1 装置、試料および実験方法

第5・1図は装置本体の略図を示す。

槽は幅が110mm、長さが1000mm、深さが給泥側で800mm、溢流水排出側で600mmで、容量は80ℓであ



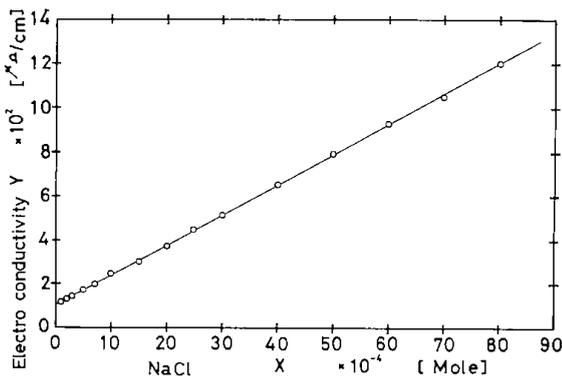
第5・1図 沈降濃縮装置本体略図

る。また側面は透明ポリアクリル樹脂でできており透視できるようになっており、さらに沈積物がかき板のついたチェーンによって排泥口へかき寄せられる構造となっている⁶⁾。

図の左側上方Aから給泥し、下方口から排泥を行い、右側上方Bから溢流水を排出するようになっている。また途中、仕切板が設けられており、この板は液面から30, 50, 58, 65cmの4種類を用いた。

槽内を一定流量で連続的に炭酸カルシウムの懸濁液を流しておき、給泥口Aにトレーサとして2Mの塩化ナトリウム水溶液を短時間で供給する。そして溢流水排出口Bで白金平行板電極によって塩化ナトリウムの濃度(電気伝導度)を連続的に測定し記録させる。第5・2図に塩化ナトリウム濃度Xと伝導度Yとの関係を示したが、次式で表わされた。

$$X = 7.273 \times 10^{-4} (Y \times 10^{-2} - 1) \text{ (Mole)} \quad \dots\dots\dots (1)$$



第5・2図 塩化ナトリウム検量線

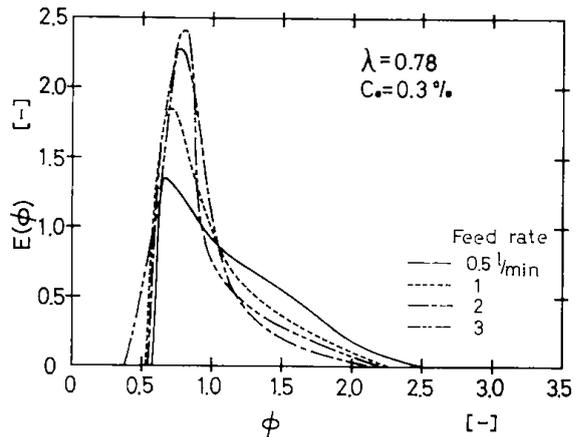
また槽内の流れの状態はポスターカラーをトレーサとともに注入し、一定時間ごとに写真撮影を行い、その結果から測定した。

実験に供した試料は第4・3表の(C)で示した沈降性炭酸カルシウム(I)である。

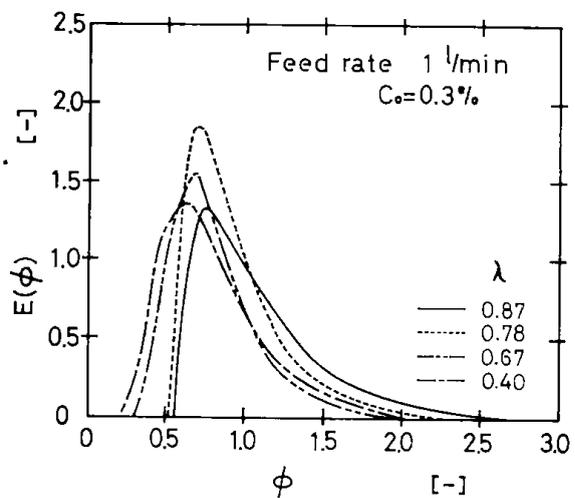
5・1・2 実験結果

得られた応答曲線はトレーサが近似的にデルタ関数の形の濃度パルスで注入したとすれば、デルタ応答と考えられ、滞留時間分布関数とも呼ばれるものである。

その結果の一例を第5・3図と第5・4図に示す。横軸 ϕ は実際の測定時間 t を平均滞留時間 t_h で割った無次元数である。また同様に縦軸の $E(\phi)$ はトレーサの全量に対する検出部における測定濃度量



第5・3図 滞留時間分布曲線



第5・4図 滞留時間分布曲線

の割合である。仕切板 λ はその位置での液面から槽底までの長さに対する仕切板の長さの割合で開口比を表わしており、 λ が1に近いほど開口部が小さいことを示している。また図は炭酸カルシウムの供給濃度が0.3wt%の場合である。第5・3図が供給量に対する変化を示し、第5・4図は仕切板の影響について行った場合の例である。

5・1・3 混合モデル

これらの応答曲線から流体の流れ特性を知るには種々の流れモデルによるシミュレーションを行い、その近似性から推測される。しかしこのような装置はモデル化が困難であるとされ、最近では井上が逆混合モデルによって説明している⁷⁾。

ここでは槽内の流れ方向の混合が物質の流れと混合拡散によって生ずるものと考えた。すなわち、矢木⁸⁾や森⁹⁾らによると、次の仮定と物質収支から拡散モデル式が導かれる。

- (1) 槽内の流れの方向に一定の速度 u をもつ。
- (2) 流れの方向には一定の見掛け拡散係数 E (平均混合係数) が仮定できる。
- (3) 槽内は連続相である。

これらの仮定で微量移動層部分の物質収支からトレーサ濃度の時間的変化は次式で表わされる。

$$\frac{\partial E(t)}{\partial t} + u \frac{\partial E(t)}{\partial x} - E \frac{\partial^2 E(t)}{\partial x^2} = 0 \dots\dots(2)$$

(2)式で第1項は微量部分におけるトレーサの時間的濃度変化で、第2項は速度 u のピストン流れで運ばれるトレーサ量であり、第3項ではピストン流れからの隔たりのトレーサ量で拡散と同型で表わされるものとした。

この式に次の境界条件を入れ、解くと、(3)式が求まる。

$$\begin{cases} x > 0 & t = 0 \text{ で} & E(t) = 0 \\ x = 0 & t \geq 0 \text{ で} & E(t) = 1 \\ x = \infty & t \geq 0 \text{ で} & E(t) = 0 \end{cases}$$

$$E(t) = \frac{x}{2\sqrt{\pi Et}} \cdot \exp\left\{-\frac{(x-ut)^2}{4Et}\right\} \dots\dots(3)$$

ここで $\phi = t/tr$, $x = L$ とすると、(3)式は Levenspiel の式³⁾とも等しくなる。これによると、閉じられた系での分散 σ^2 は滞留時間分布曲線から求められ、次式で表わされている。

$$\sigma^2 = \left[\frac{\sum \phi_i^2 E(\phi_i)}{\sum E(\phi_i)} \right] - \left[\frac{\sum \phi_i E(\phi_i)}{\sum E(\phi_i)} \right]^2 \dots\dots(4)$$

さらに分散は平均混合係数 E と次式の関係にある。

$$\sigma^2 = 2 \frac{E}{UL} - 2 \left(\frac{E}{UL} \right)^2 (1 - e^{-UL/E}) \dots\dots(5)$$

また平均混合係数 E は PeB (Bodenstein number) と次式の関係にある²⁾。

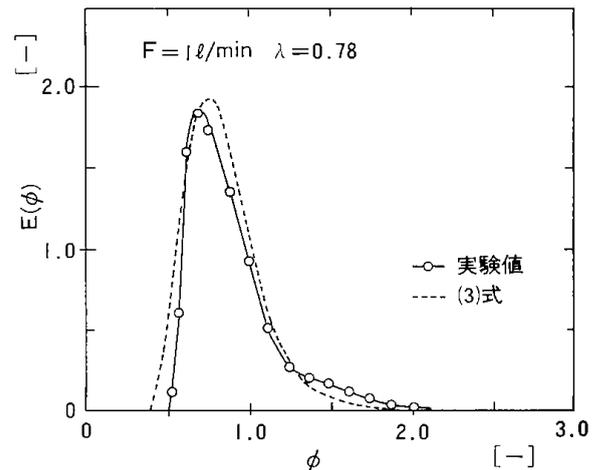
$$PeB = \frac{UL}{E} \dots\dots(6)$$

L : 装置の長さ [cm]

5・1・4 槽内流れのシミュレーション

上述した拡散モデル式を用いて実験結果をシミュレーションした結果を第5・1表に示したが、このうち特徴的な場合について第5・5図から第5・8図に示した¹⁰⁾。

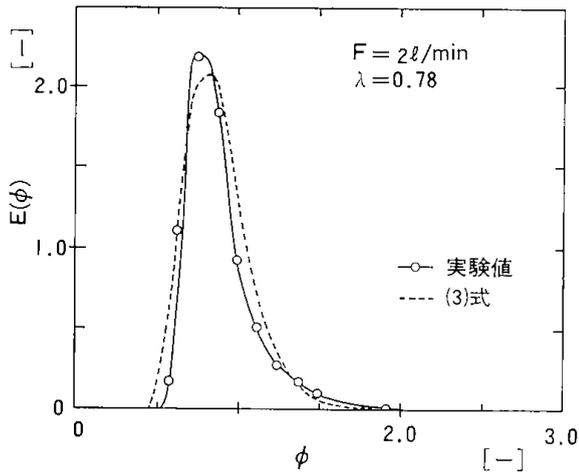
第5・5図と第5・6図の破線で代表されるように、供給量が多く、あるいはfeed wellの開口比が小さく(仕切板が短く)なるにつれ、拡散モデル式での近似性は良好となることがわかる。しかし第5・7図と第5・8図で示したように、開口比が大きく、流入量が少ない場合ほど拡散モデルによる近似は悪くなり(破線A)、このことから平均混合係数および PeB の逆数の値が他と比べ、大きくなる傾



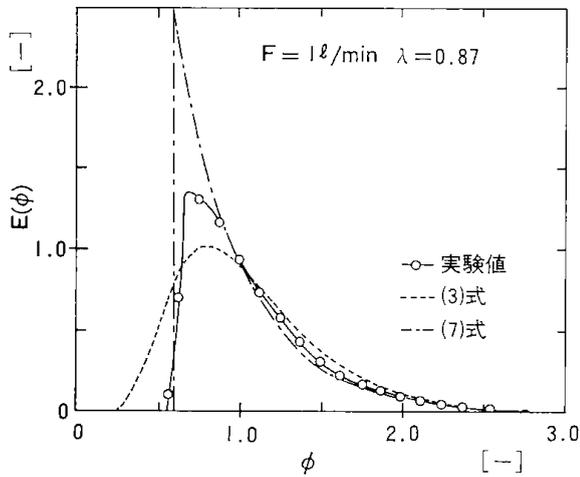
第5・5図 拡散モデル式による近似

第5・1表 拡散モデル式を用いた計算結果

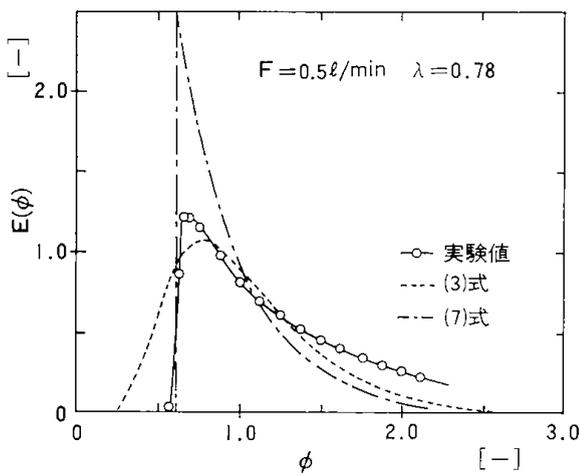
流量 F[l/min]	開口比 λ [-]	容積 V [ℓ]	平均滞留時間 Th[min]	装置の長さ L [cm]	流速 u [cm/sec]	σ^2 [-]	E/UL [-]	平均混合係数 E [cm ² /sec]	PeB [-]
0.5	0.78	80	160	139.8	0.0145	0.182	0.101	0.205 *	9.89
1	0.40	80	80	116.7	0.0243	0.114	0.062	0.176	16.11
1	0.67	80	80	133.2	0.0278	0.080	0.042	0.156	23.74
1	0.78	80	80	139.8	0.0291	0.072	0.037	0.151	26.94
1	0.87	80	80	145.5	0.0303	0.182	0.101	0.445 *	9.91
2	0.78	80	40	139.8	0.0582	0.053	0.027	0.220	36.98
3	0.78	80	26.7	139.8	0.0874	0.062	0.032	0.391	31.25



第5・6図 拡散モデル式による近似



第5・7図 拡散モデルとI-因子モデルによる近似



第5・8図 拡散モデルとI-因子モデルによる近似

向の値が求められる(第5・1表の※印)。

この場合I-因子モデル^{2,11)}でよく近似されることが分った(破線B)。第5・8図で、実測値が破線Bとも曲線の後半で一致性がよくないのは、流入量が少ないことにより槽内に死空間ができたことによると考えられる。

I-因子モデルは次式で表わされるが、Iの値で変化する。

$$E(t) = \frac{\exp\left(-\frac{\phi-I}{1-I}\right)}{1-I} \dots\dots\dots(7)$$

このモデルの流れは完全混合とピストン流の異種混合が直列に組合わされた特性を示すといわれており、本実験の場合、完全混合流はfeed well内の、ピストン流は沈降槽内の流れを示していると考えれば理解し易い。

沈降槽は乱流とか混合を小さくするよう設計し、操業されなければならないが、この観点から考えると、沈降槽中の流れはピストン流が理想であり、従って前述の二つのモデルからすれば、I-因子モデルで近似できる流れ特性を示すのが、拡散モデルで近似できる場合より理想に近い形といえる。

以上のことから沈降槽をよりよく操業するために流れの観点から考えるならば、流入量は少なくすることが当然としても、feed wellは長いほうが良いと考えられる。

また、沈積層の厚さ(高さ)の流れ特性におよぼす影響については、開口比のと同様の考え方ができる。すなわち沈積層がfeed wellの下端に近いほど槽内の乱流は少ないと考えられる。しかし、かといって、feed wellが短く、沈積層が厚く、かなり槽の上部までにも達すると、Kynchが理論的に説明¹²⁾しているように、溢流水が濁り出す原因ともなる。またfeed wellの下端より沈積層が上にある場合は供給が沈積層を乱し、濃縮が進まないということにもなる。これらのことからfeed wellと沈積層の厚さとの関係は流れの状況ばかりでなく、排泥と溢流の流量との兼ね合いによっても左右される問題である。

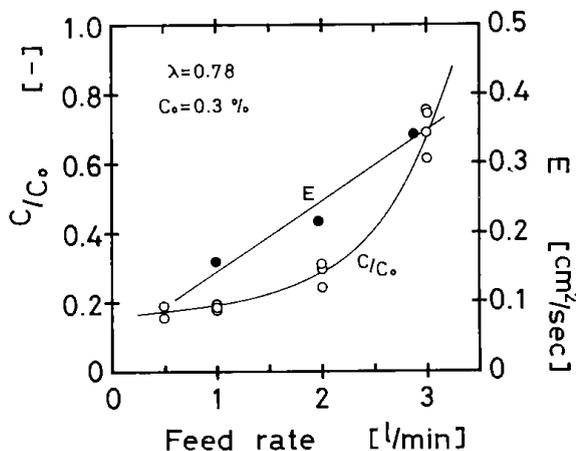
なお、また参考に粒子を入れないで、液体だけ槽内を流した場合の平均混合係数を第5・2表に示したが、第5・1表に比べ槽内の混合は少ないことがわかり、とくに流量が少ない場合にその傾向が顕著である。これは粒子の沈降による乱れがないためと考えられる。

第5・2表 液体のみの平均混合係数

流量[l/min]	1	2	3
開口比 λ [-]			
0.87	0.053	0.145	0.315
0.78	0.080	0.200	0.390
0.67	0.130	0.274	0.503
0.40	0.283	0.675	0.867

5・1・5 槽内の混合と分級性

炭酸カルシウム懸濁液を用いて沈降濃縮した場合の溢流水中の固体濃度を測定し、それと混合係数との相関について検討した。はじめに供給量の影響についてみると、開口比0.78および供給懸濁濃度が0.3wt%の場合について第5・9図に示した。図の左縦軸は供給濃度 C_0 に対する溢流水中の濃度 C の比で、清澄度を示した。比は小なるほど清澄が良いことを示している。また右縦軸は平均混合係数を示した。



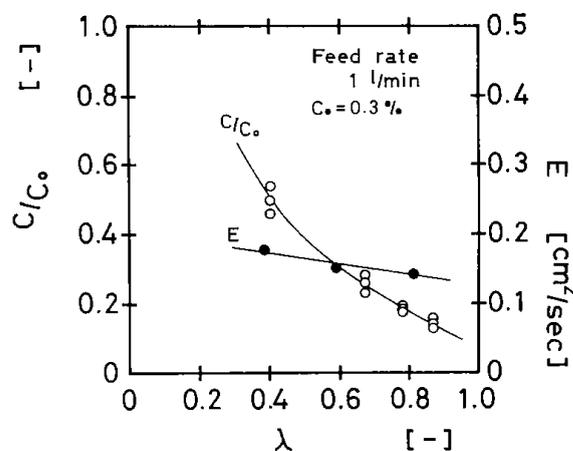
第5・9図 清澄度と混合係数

供給量に対し混合係数 E は直線的に増加するの
に比べ、清澄度は指数的に増加した。

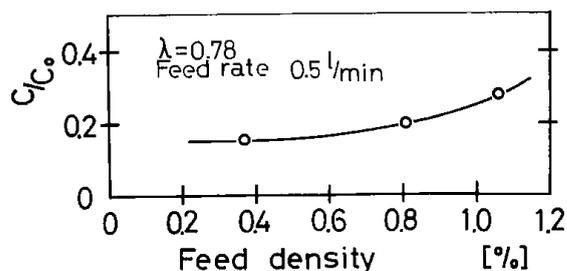
第5・10図は同じく開口比に対する影響を示したが、流量が1 l/minの場合である。開口比が小さくなる(仕切板が短くなる)と急激に清澄度が悪くなる
ことがわかる。しかし、混合係数の変化はあまり大きくない。

第5・11図は供給濃度の影響をみたものであり、流量が0.5 l/minの場合である。清澄度の変化はわずかである。また混合係数については、I-因子モデルのところで述べたように供給量からみて、拡散モデルを適用することは無理と考えられ、この場合は求めている。

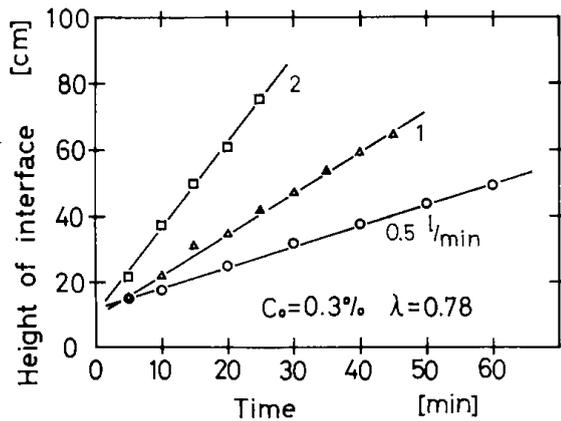
つぎに槽内流体の上昇速度を求めるため染料をトレーサと一諸に流入し、写真によって測定した。その結果を第5・12図に示す。縦軸の界面の高さと



第5・10図 清澄度と混合係数



第5・11図 供給濃度と清澄度



第5・12図 界面の上昇速度

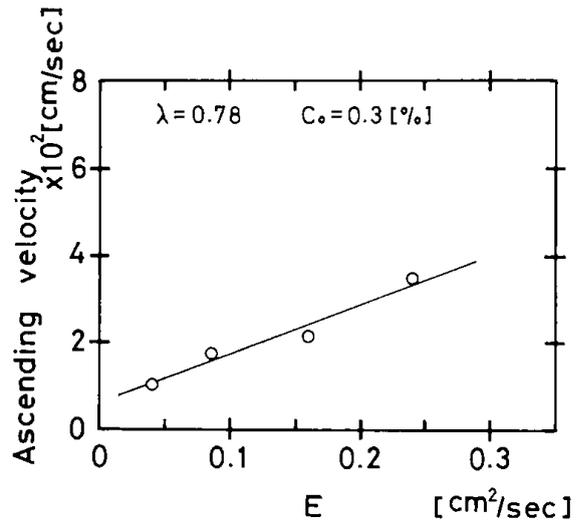
はポスターカラーの色が移動していく界面の高さである。この図から各流量の上昇速度を計算し、その結果と平均混合係数との関係を第5・13図に示した。

また上昇速度から炭酸カルシウムの分離し得る粒度が計算上求められる(Dcal.)。溢流水をサンプリングし、粒度測定を行い、その最大粒径(Dmax)と平均粒径(Dav.)を求めた。これらの結果を第5・3表に示した。

計算粒径は実測した平均粒径と比較して大きめであるが、最大径に対しては小さく、全体的に両者の一致性は良好である。

5・2 深槽円型沈降槽内の動特性

円型沈降槽(Thickener)は微細粒子の沈降濃縮に多く用いられている装置であるが、これの設計および解析はもっぱら粒子の沈降と濃縮から論じられているのが普通である。これに関する理論的な



第5・13図 界面上昇速度と混合係数

取扱いは前述のKynchの他、Work-Kohler¹³⁾、Roberts¹⁴⁾らの報告がある。また装置の設計に関してはCoe-Clevenger¹⁵⁾、Fich¹⁶⁾、吉岡¹⁷⁾らの他、多くの報告^{18~20)}で述べられている。

これらの中で沈降槽の所要深さについては一般に固体処理量から計算される所要容積に対する面積の比で求められている。しかし排泥濃度を高くしたいと考える場合、とくに微細粒子の高濃度の排泥を得ようとするときは、沈積層の滞留時間を十分にとる必要がある^{8,15,16)}ことから槽の深さを深くする必要がある。また前述した角型槽の試験でfeed wellは長いことが、槽内の混合を少なくするうえで良いという知見が得られた。

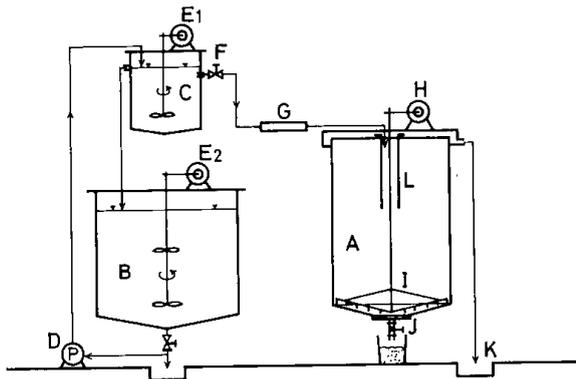
これら二つの点を考慮して、Kaolineの回収を目的としたシックナを試作した。そしてこの装置

第5・3表 実測粒子径と計算粒子径との比較

f [ℓ/min]	λ [-]	Dmax. [μ]	Dav. [μ]	Dcal. [μ]
0.5	0.78	9.5	7.2	11.0
1	0.87	14.0	10.5	12.1
1	0.78	10.0	8.4	14.2
1	0.67	16.0	12.6	15.4
1	0.40	15.6	13.8	16.9
2	0.78	20.0	14.5	15.7
3	0.78	25.5	20.2	22.3

の流れ特性について試験した。

第5・14図は試験装置本体ならびに附帯設備の概要を示した。装置は半径が21.0 cm, 槽の深さが中心で76.0 cm, 側壁で72.0 cm, feed wellの長さが44.5 cmであって, 容量は103 lである。またレーキの回転速度は零から最大1.25分/回である。なおこの場合, 流量計はフロート式をやめ, 電磁流量計を用いた。



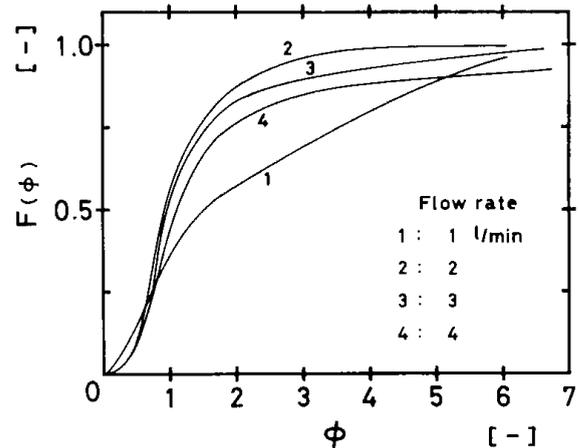
第5・14図 シックナ試験装置の略図

- | | |
|-------------|------------|
| A: 深槽円型シックナ | G: 流量計 |
| B: 試料調整槽 | H: レーキモータ |
| C: 定静水圧調整槽 | I: レーキ |
| D: スラリーポンプ | J: スピゴット |
| E: 攪拌機 | K: 溢流排出溝 |
| F: 流量調節バルブ | L: フィードウェル |

試験は角型槽で行ったときと同様であるが, トレーサの添加はパルス状でなく, 試験開始と同時に終了時まで連続して加える過渡応答の方法を用いた。すなわち, 炭酸カルシウム懸濁液(1.0wt%)を所定の流量(1, 2, 3, 4 l/min)で流し, 槽内を定常状態に保ったところへ, 供給とともに 10^{-2} Mの塩化ナトリウムを一定値が4~5 ppmになるように給泥量に見合ったトレーサ流量で添加した。そして溢流口で経時的にサンプリングし, 原子吸光分析を行い, ナトリウム含有量を求めた。この場合トレーサを加えないときの懸濁液中のナトリウム量は14.9 ppmであり, 実測値からこの値を差引いた値をトレーサの測定量とした。これらのことを各流量について3~4回繰り返し行った。

液温は室温で 21 ± 2 °Cであった。

求められた時間毎の測定結果を最終的に一定となるトレーサの値で割り{ $F(\phi)$ }, また時間も平均滞留時間で割り(ϕ), 無次元化した。各流量における平均の $F(\phi)$ 曲線を第5・15図に示した。また



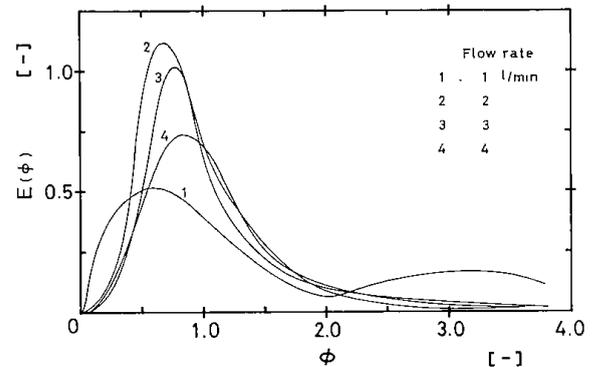
第5・15図 過渡応答曲線

この曲線で任意の ϕ における微係数を求めると, 前途の滞留時間分布曲線 $E(\phi)$ が求められるが, おのおのの流量における $E(\phi)$ を求め, 曲線で表わすと第5・16図に示した結果となる。

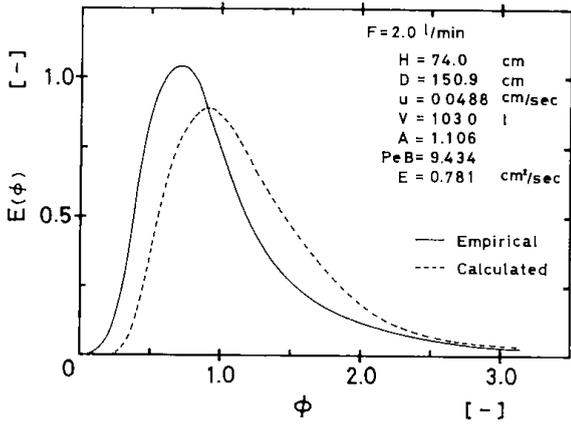
$F(\phi)$ と $E(\phi)$ 曲線で流量が1 l/minの場合が特に他と異なった挙動を示した。これは死空間が大きく, 注入したトレーサが槽内全体を正常に流れていないことを示している。本来は他の流量の場合より, ピストン流に近い曲線になると考えられる。

次に深槽円型沈降槽内の流れ特性に対するモデルは滞留時間分布曲線の形と前節の角型槽の結果から拡散モデルを考え, シミュレーションした。しかし深槽の場合, 死空間¹⁾, すなわち有効な装置容積がどの程度であるかわからないため, また槽内の流れがはっきりしないので, 実験値との一致性を比較検討することは困難であった。

第5・17図は流量が2 l/minで, 有効容積を槽全体と考え, 103.0 lの場合についてLevenspiel式で実験値を比較したが, 両者の一致は良くなかった。この場合, 全容積の20%が死空間であるとしたと



第5・16図 滞留時間分布曲線



第5・17図 拡散モデル式による近似
(有効容積103ℓの場合)

きは第5・18図のようになり、両者の一致性はかなり良くなった。この場合の諸条件は、有効深さ60.0 cm、流体の流れる装置長さ123.6 cm、流速0.0496 cm/sec、容積83.1ℓとし、PeBは5.71、平均混合係数は1.07 cm²/secであった。

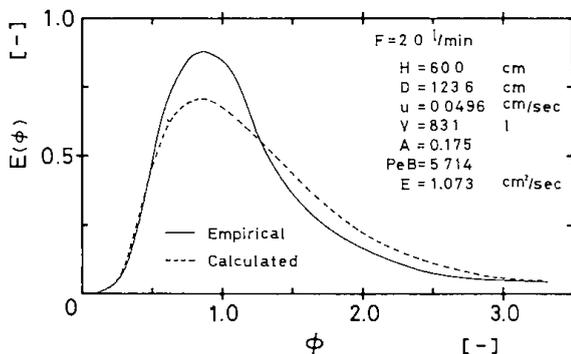
5・3 実操業における沈降濃縮槽の動特性

選炭・選鉱工場では原鉱(炭)、および精鉱(炭)の濃度調整に、あるいは廃水処理系における固-液分離にシックナを多く使用している。

これら実操業規模のシックナ内の流れ特性を知ることは定常状態を得ることの困難さから余り行われていないようであるが、前節の試験装置での結果との比較からシックナの動特性を知ることが興味あることである。

5・3・1 M選炭工場第2シックナの場合

第2シックナは選炭廃水処理用で、直径20m、



第5・18図 拡散モデル式による近似
(有効容積83.1ℓの場合)

- a) 沈積層の濃縮を十分に進行させるには死空間(dead space)が必要とされる。

中心部の深さ4.5m、溢流側で3.4mであり、容量は約1255m³である。またレーキの回転数は17分/回で、試験時における堆積層の厚さは中心部で1m以下(有効容積1100m³)であった。

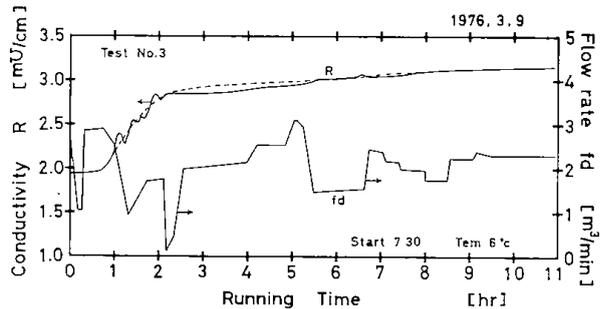
使用している凝集剤と量は液体バンド(Al₂O₃: 8.1%)0.91ℓ/min、高分子凝集剤(クリフロックP A-331:0.1%aq)8.10ℓ/minである。

水温は5～6℃である。

試験は凝集剤をトレーサとみなし、これの連続した一定の添加による電気伝導度の経時的な変化を検出した。シックナの流入量をできるだけ一定(平均2.08m³/min)になるように供給する。試験開始以前の伝導度は約1.95mS/cmと長時間一定値を示し、凝集剤の添加とともに伝導度は増加した。

測定結果の一例を第5・19図に示した。同図に流入量の経時的な変化も示した。

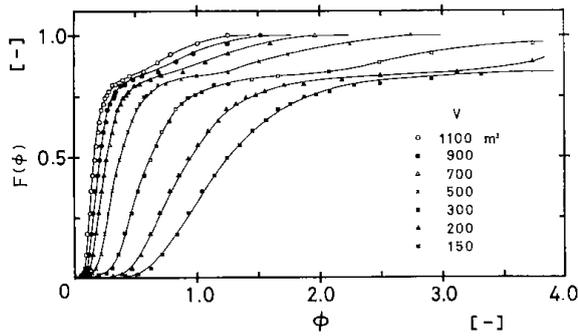
今、なめらかな変化を仮定し、図の破線に示したような変化として、伝導度が3.17mS/cmで一定となり、かつ測定範囲附近では電解質濃度と伝導度とが直線関係にあるとする。そして任意の時間



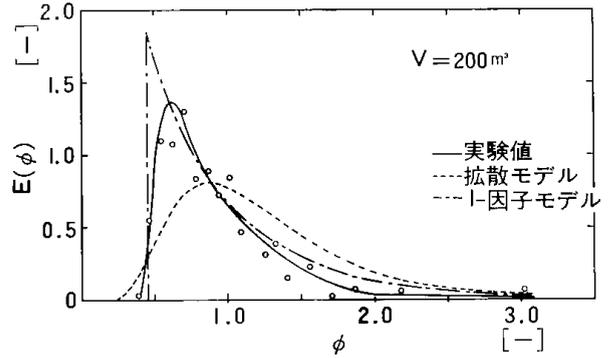
第5・19図 選炭廃水シックナの電気伝導度、供給流量測定結果

における伝導度値について運転開始時の伝導値(初期値)を差引いた値を最終値(3.17)で割った値を縦軸にし、また運転時間を平均滞留時間で割り無次元化して横軸に表わすと第5・20図のF(φ)曲線が得られる。この場合、シックナの有効容積の値、すなわち平均滞留時間の値によって大きく変化した。有効容積(V)が1100m³では○印の変化となるが、死空間を考え、これを900, 700, 500, 300, 200, 150m³と、それぞれ仮定するとF(φ)曲線は図に示したような変化となった。

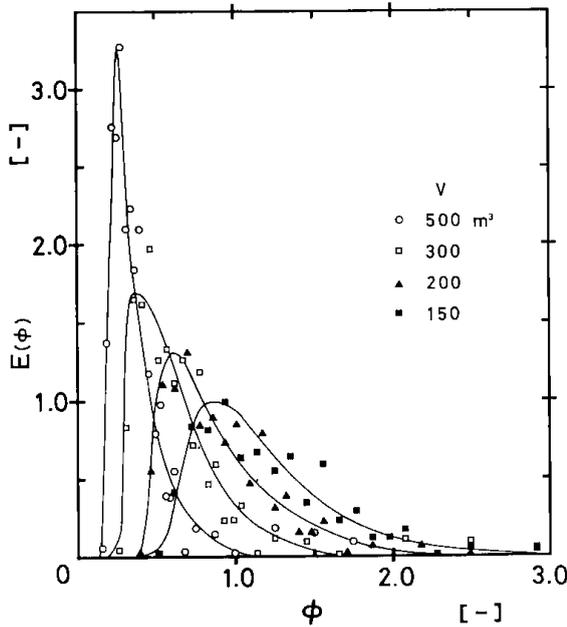
またそれぞれのF(φ)曲線について、E(φ)曲線が求められる。その結果の一例を第5・21図に示した。E(φ)曲線はシックナの有効容積が大きいほど5・1・4で述べたI-因子モデルに近似した



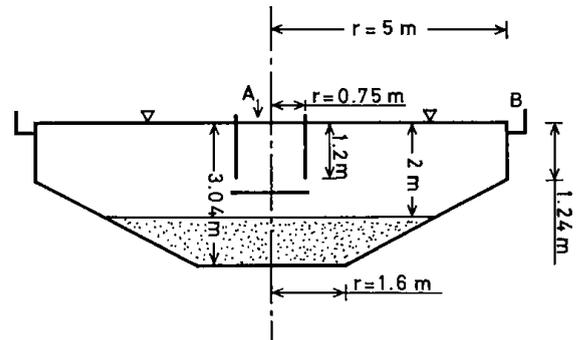
第5・20図 選炭廃水シクナの過渡応答曲線



第5・22図 I-因子, 拡散モデルによる近似



第5・21図 滞留時間分布曲線



第5・23図 A選炭工場のクラリファイヤー

第5・23図にクラリファイヤーの寸法を示したが、feed wellの長さは1.2mで、その下に邪魔板を設けてある。液表面からスラッジ層までの深さは約2mであり、従って有効容積は141m³である。

試験としては廃水の供給量をできるだけ一定に保ち、定常状態を見計らってからトレーサ(塩化カルシウム水溶液)を一定量パルス状に供給口Aから添加する。そして溢流排出口Bで電気伝導度を測定し、応答を検出した。

廃水の供給量は4.7から5.6m³/minの間で変えて行った。またトレーサ量は150ℓ当り30から50kgを溶解させたものを使用した。

なお試験中は外乱をできるだけ少なくするため凝集剤の添加変動の影響がないように配慮するとともにスピゴットの抜き出しを停止して行った。

得られた代表的な応答曲線を第5・24図に示したが、縦軸のRは記録紙の読値でトレーサの濃度に対応する^{b)}。さらに両軸を無次元化して整理すると第5・25図の実線で示した結果が得られた。

これらの結果についてのフローパターンを拡散

特性を示した。

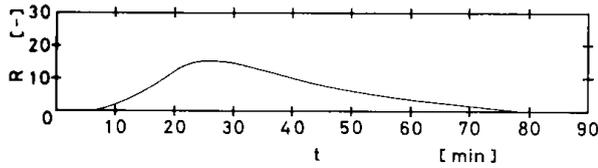
有効容積が200m³の場合について、Iが0.45の値としたときのI-因子モデルで近似した結果を第5・22図に示した。またこの場合の拡散モデル(PeB数:7.8, 平均拡散係数25.4cm²/sec)で近似した場合も図示したが有効容積が200m³とすれば前者の一致性が良かった。

いまこのシクナの操業条件を5・1で述べた角型槽の場合にあてはめ比較してみると、角型槽の約0.82ℓ/minの流入量の場合に相当する。この流入量ではI-因子モデルで近似されたことから、上述の結果が導びかれる。

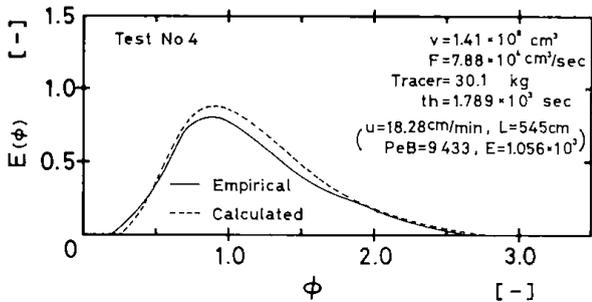
5・3・2 A選炭工場クラリファイヤーの場合

廃水処理システムで用いられているクラリファイヤー内の動特性について同様の試験を行った¹⁰⁾。

b) 濃度とは $2.265 \times 10^{-5} R$ (g/ml)の関係にある。



第5・24図 トレーサの応答曲線



第5・25図 クラリファイヤ応答曲線の
拡散モデルによる近似

モデルで近似したとき、同図の破線で示した結果となり、実測値との一致は良好であった。

なお前述と同様に実験室で行った角型沈降槽の場合に当てはめると流入量が2.1 l/minに相当しており、フローパターンは拡散モデルで記述されるどころとよく対比される。

5・4 結論

系内に物質移動のある種々の単位プロセスの性能は過渡期の特徴の中で運転される場合が多い。そしてこのことは操業との関連を知るとともに、水循環系のシミュレーションのための知見を与えてくれる。プロセスのもつ動特性が長時間に渡り、それが全体系に影響を及ぼすと与えられる装置はおもに物質移動(変化)の遅い装置であり、シクナ、沈降槽などがそれである。またこれらの装置での乱流と混合は前章との係わりにおいて固一液分離を妨げる外的要因となるものであり、流れの様子は分離性能に影響を与える。このことからカオリン鉱処理プラントで使用される角型沈降槽、円型沈降槽の槽内の流れを解析するとともに、これらと実際に工場で使用しているシクナ内の流れ特性とを比較検討した。

(1) 容量80 l, 寸法110×1000×600~800mmの角型沈降槽内の混合特性をトレーサ法による装置の示す応答から考察した。そして供給量、懸濁濃度、feed wellの効果について検討した。得られ

た応答曲線をいくつかの混合モデルと比較し槽内の流れの状態を推測した。この結果、供給量が多く、feed wellの開口比が小さく(仕切板が短く)なるにつれ、拡散モデル式との近似性が良好であった。しかし開口比が大きくなり、流入量が少ない場合ほど拡散モデル式による近似性は悪くなり、I-因子モデルでよく近似された。この場合の流れは完全混合(feed well内)とピストン流(沈降層内)とが組合わされた特性であると考えられている。

これらのことから沈降槽の流れの観点から考えてよりよく操業するには流入量は少なくすることが必要であり、またfeed wellは長い方がよいと考えられる。

(2) 槽内の混合と分級性能との相関は、供給量の増加に対して平均混合係数は直線的に増加するが、清澄度は指数的に増加し、分級が悪くなった。開口比に対してはそれが小さくなると急激に清澄度(分級)が悪くなり、混合係数の変化は大きくないが、増加した。

給鉱濃度の増加(0.2~1.2wt%)に対する清澄度の増加はわずかであった。また界面の上昇速度と混合係数との相関は比例関係であった。

(3) 次に103 l容量の深槽円型沈降槽(シクナ)の流れ特性について流入量(1~4 l/min)の影響を試験した。この場合、深槽(通常より10倍以上深い)であるため、死空間があり、流れのモデル式との近似性を求めるのが困難であった。しかし死空間割合を適量差引いて求めることによって、拡散モデルとの近似性が良くなった。

(4) これらの結果が実操業で使用しているシクナ内の流れと比較することはそれら試作装置の運転に際し、有意義なことである。選炭工場の廃水処理系シクナとクラリファイヤを使い、前述と同様の応答曲線を求め、解析したが、定常状態が得られ難く、試験は困難であった。M選炭工場のシクナは容量に対し流入量が少なく、したがって死空間が大きいと考えられた。この死空間の容量のとり方で流れ特性は異なったが、シクナの有効容積が大きいほどI-因子モデルに近似した。またA選炭工場のクラリファイヤは流入量が比較的多く、この流れ特性は拡散モデルでよく近似された。

これらの結果から流入量に対する考えからし

て、試作した実験装置内の流れ特性は実操業におけるシクナなどで示す特性と同様であることが確かめられた。

参 考 文 献

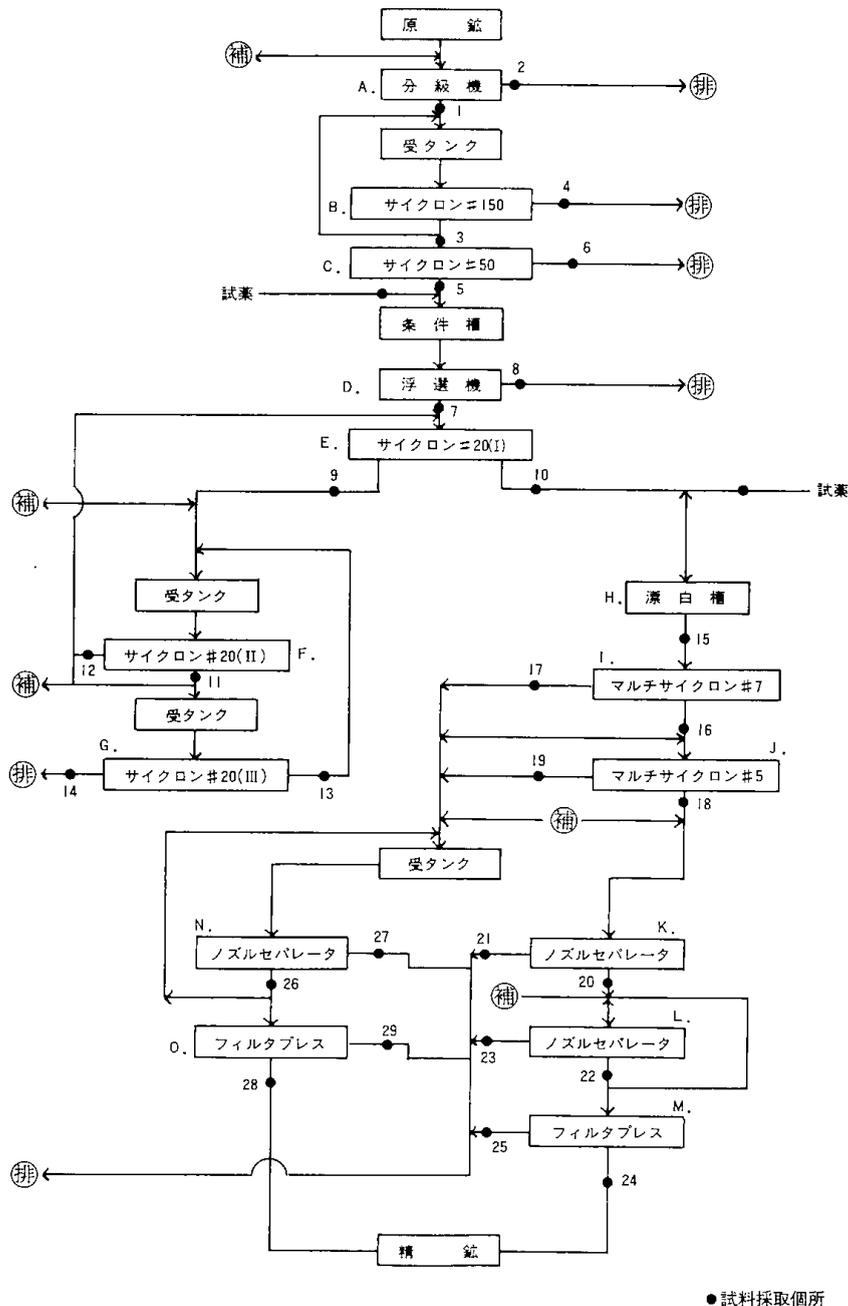
- 1) 堀田和之：プロセス動特性，培風館，1975
- 2) 宮内照勝：続新化学工学講座，14，日刊工業新聞社，1960
- 3) Levenspiel, O.: Chemical Reaction Engineering, John Wiley and Sons, Inc., 242~308
- 4) 日本鉱業会選鉱専門委員会：日本鉱業会誌，Vol.73, No.827, 307~323, 1957
- 5) 柳沢之彦，井上外志雄，今泉常正，：日本鉱業会誌，Vol.93, No.1077, 879~884, 1977
- 6) Cross, H.E., :Joun.South African Inst.Min.& Met., Feb., 1963, 271~298
- 7) 井上外志雄，柳沢之彦：日本鉱業会秋季大会分科研究会資料，P 5, 1977, 17~20
- 8) 矢木 栄，国井大蔵，長原勝美，内藤 宏：化学工学，Vol.25, No.6, 469~476, 1961
- 9) 森 芳郎，神保元二，山崎昌男：化学工学，Vol, 28, No.3, 204~213, 1964
- 10) 関口逸馬，高森隆勝：選鉱・選炭用水のクローズドシステム，日本鉱業会，昭和54年3月，65~75
- 11) 宮内照勝：化学工業，Vol.24, No.6, 434~443, 1960
- 12) Kynch, G.J.: Trans. Faraday Soc., 48, 1952, 166~176
- 13) Work, L.T., Kohler, A.S.: Ind. Eng. Chem., 32, 1940, 1329~
- 14) Robert, E.J.: Min. Eng. Min. Trans., 1, 1949, 61~
- 15) Coe, H. S., Clevenger, G. H.: Trans. AIME, 55, 1916, 356~
- 16) Fich, B.: I & EC, Vol.58. No.10, Oct., 1966, 18~28
- 17) 吉岡直哉，堀田 豊，田中 晋，内藤 悟，津上 信一：化学工学，Vol.21, No.2, 66~74, 1957
- 18) 井出哲夫，永松定祐，角田省吾：工業用水，第67号，昭和39年4月，66~72
- 19) 今泉常正，広岡耕三：選炭，Vol.10, No.46, 107~115, 1960
- 20) 油川 博：粉体工学，1970年4月号，33~40

第6章 現場 操 業 調 査

関口逸馬・藤垣省吾

南白老バライト鉱山カオリン選鉱工場は約2400 t/月のカオリン鉱石を処理し、約280 t/月の塗布材料と、約350 t/月の充填材用のカオリンを生産している。

現場における操業状況を把握することはカオリン選鉱実験プラントを作製する際に、また、プラント試験結果と比較するうえで有益な資料となると考え、操業調査を行った。



第6・1図 カオリン鉱選鉱系統図

調査年月日は昭和52年9月27日である。現場では用排水の流量、溶存物質の濃度等を計測する計器がほとんど使用されておらず、各工程での流量は全て容器とストップウォッチで実測した。また用排水のサンプリングを行い、現場にてpHを測定した後、硝酸酸性にして研究室へ持ち帰り、そこで濃度・比重・粒度・鉱物分析、廃水分析等を行い、それらのデータを整理した。

しかし、流量が多いとか、懸濁液の性状が非正常であるため、測定精度が悪く、バランスをとるのが困難であった。

第6・1図に鉱山におけるカオリン選鉱の主たる系統を示す。この系統図は、露天採掘された原鉱石がトラックで選鉱工場のホッパ(約300t)に入り、トーザショベルでアトリッションあるいはチューブミルで解砕され、ドラッグ分級機(A)で粗粒分(1次)が除かれる。残りの細粒分は150 μ m(B)と50mm ϕ (C)のサイクロンにかかり、さらに粗粒分(2次)が除かれ、細粒分は条件槽に供給される。条件槽で起泡剤(MIBC、パイン油)、捕収剤(エチルザンセート)を添加し、約4分の滞留時間を条件付与して、FW型浮選機(8区)(D)でPyriteをフロースとして廃出する。尾鉱は20mm ϕ サイクロン(E)で分級し、粗粒分(3次)中の細粒を回収する再選

サイクロン(F、G)を経た後、粗粒分(4次)は除かれる。細粒分は浮選工程で除去できなかった少量のPyriteを除去するため酸性雰囲気の中、次亜塩素酸ナトリウムで漂白(H)される。さらに少量のハイドロサルファイトナトリウム(還元剤)を添加した後15mm ϕ サイクロンの入ったマルチクロン(I)にかかり、微細粒分はさらに10 μ m ϕ サイクロンの入ったマルチクロン(J)で回収され、塗布材用カオリンとなる。また両マルチクロンの粗粒分(5次)は充填材用カオリンとして回収される。両カオリンはノズルセパレータ(K、L、N)で洗浄され、濃縮固形物はフィルタプレス(M、O)で回収し、精鉱となる。また滲液は廃水となるが、このカオリン選鉱廃水と併設のバライト選鉱工場から出る廃水とが合流し、一括して中和および沈殿処理される。そして定められた排水基準値以下の水質として河川に放流している。製紙工場へはフィルタプレスケーキを分散剤で再溶解し、タンクローリで輸送される。

以上の処理系統で、調査のため測定した個所は図に示したように分級機からフィルタプレスのケーキまでである。また廃水は未処理の状態で採取した。

第6・1表 各工程での流量、pH、平均比重、固体流量、濃度、水流量および鉱物組成

Path No.	流 量 ℓ/min	pH	平均比重	固体流量 kg/min	固体濃度 wt%	水 流 量 ℓ/min	鉱 物 組 成 %		
							Pyrite	Kaoline	Quartz
1	176.5		2.96	52.6	24.9	156.7	29.55	57.98	12.46
2	6.6		3.10	5.0	50.3	4.4	29.73	47.00	23.25
3	187.5		2.87	40.9	19.1	172.1	24.92	65.99	9.04
4	13.6	4.8	3.35	18.6	69.9	4.2	52.34	27.87	19.77
5	240.0		2.87	45.4	16.8	223.2	20.09	71.53	8.37
6	5.5	5.0	3.61	5.3	57.1	3.5	61.27	25.56	13.16
7	176.5		2.57	31.1	15.9	163.4	0.59	90.34	9.05
8	25.4		3.78	7.4	24.0	23.3	69.53	25.37	5.10
9	57.7		2.62	20.0	28.5	48.8	0.89	83.98	15.12
10	214.3	4.8	2.62	31.3	13.4	201.7	0.52	91.26	8.20
11	38.5		2.63	10.0	22.5	34.3	0.91	84.64	14.43
12	70.6		2.64	9.4	12.3	66.9	0.64	89.27	10.08
13	44.1		2.64	10.1	20.0	39.9	0.65	87.84	11.50
14	4.6	4.8	2.62	2.4	39.1	3.5	1.24	78.95	19.79
15		2.2	2.65		11.0		0.41	91.13	8.45
16	166.7		2.59	18.3	10.3	159.4	0.44	92.64	6.91
17	58.1	2.3	2.61	8.2	13.0	54.8	0.44	91.21	8.33

18	130.4		2.63	12.0	8.7	125.7	0.54	91.91	7.54
19	6.0	2.3	2.66	2.3	31.2	5.0	0.27	89.00	10.72
20	98.4		2.57	14.0	13.1	92.7	0.29	92.41	7.29
21	200.0	2.4	2.61	0.6	0.3	199.8			
22	120.0		2.61	19.8	15.0	112.0	0.15	94.40	5.44
23	240.0	2.8	2.61	0.2	0.1	240.0			
24			2.61		51.5		0.17	93.65	6.16
25		2.6	2.61		0.1				
26	113.2		2.62	18.8	15.1	105.5	0.13	91.76	8.09
27	76.9	2.5	2.61	0.2	0.3	76.8			
28			2.62		52.3		0.21	90.76	9.02
29		2.6	2.61		0.4				

6・1 物質バランス

第6・1表に測定点での流量(l/min), pH, 平均比重, 固形物量(kg/min), 固体濃度 (wt%), 水分量(l/min), 鉱物組成を示した。

以上のデータをもとにして物質バランスを計算し, 第6・2図に鉱石を含む用水全体の流量バランスを示した。またその結果の主たる物質収支を第6・2表に示す。系内に入る多くは補給水であるが, この中には鉱石とともに入る付着水が加わっている。したがって図・表で示した鉱石量は純然たる固体部分の容積量である。系外に出る廃石量のうち液部分は廃水となるのであるが, ここではそれらを廃水と区別し, マルチクロン以降より排出されるものを廃水とした。

補給水量の36.5%が選別に使用されるのみで, 他の多くは洗滌に使用されている。洗滌水の多くは廃水となるが, これのpHは2.8~2.2である。溶存鉄はこのpHで沈殿を作り得るところであるが, 2倍から3倍の洗滌水によって洗い, 微細な鉄の沈殿物を除去している。

第6・3図に固体量を差し引いた水の流量バランスを示し, また第6・3表に水の収支を示した。これによると所要水量は約706.5 l/min であり, その99.1%が補給水であり, また91.2%が直接廃水となり, 廃石とともに出る量を加えると98.1%が廃水で, 1.9%のみが精鉱とともに排出される。なお補給水は河川水であるが, このpHは6.4であった。また試薬量2.1 l/min のうち浮選系に0.3, 漂白系に1.8 l/min であった。

第6・4図は全体量から水量を差し引いた固体量バランスであり, 括弧内は kg/min の単位にかえて示した。また固体量の占める各鉱物量バランスを第

6・5図に示した。

漂白系以降も鉄分はPyriteとして表わしたが, 実際にはこれを蒸発乾燥してから測定したので溶存鉄が酸化鉄の形になっている部分も多いと思われる。また固体量の収支を第6・4表に示した。これらから精鉱への回収率は給鉱量の27.1%程度である。またその内, カオリンの回収率は全体で48.9%であり, コート用で22.6%, 残りがフィルター用である。しかしカオリンの粒度を 2μ 以下の量に限って回収率を計算しなおしてみると, さらに高い率で回収されているものと考えられる。

また品位は給鉱でPyriteが36.4%, Kaolineが51.1%, Quartzが12.5%であり, コート用精鉱はそれぞれPyrite 0.3%, Kaoline 93.6%, Quartz 6.1%であり, またフィルター用はそれぞれ0.3, 91.3, 8.4%であった。

試薬の添加量はエチルゼンセート, MIBCなどを合わせ精鉱t当り211gであり, また漂白剤(次亜塩素酸ナトリウム:12%aq.)の添加量は50.85 kg/t であった。

得られた精鉱の粒度構成は第6・5表に示した。 -2μ 量はコート用で約78%であり, 英国規格という二級ないし三級である。またフィルター用では約30.5%であった。

6・2 単位プロセスの性能

調査工場における分級と脱鉄の主たる選別工程はサイクロン系, 浮選系および漂白系工程である。このうちサイクロン系と浮選系工程について選別の状況を調べた。

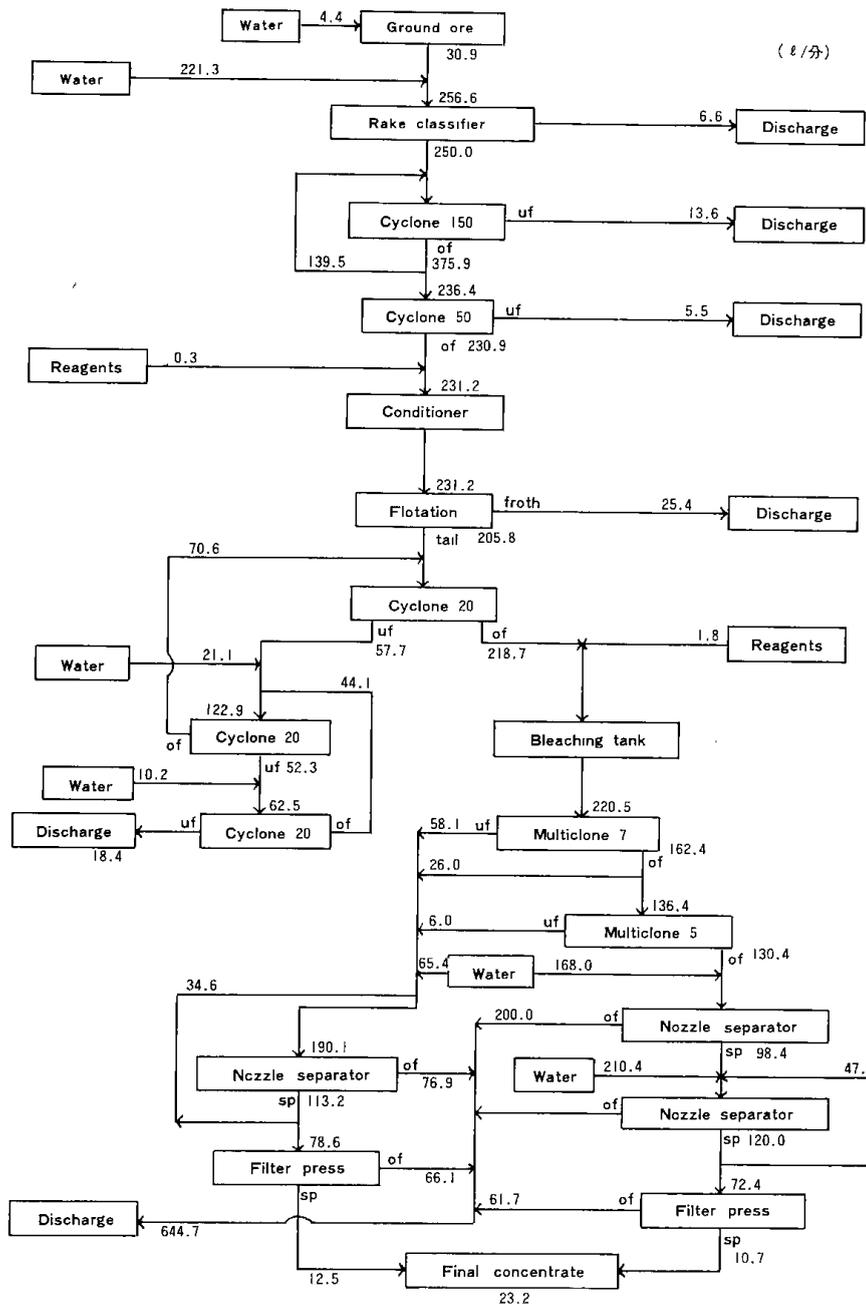
はじめに, サイクロン分級工程では, サイクロンが第6・6表に示したように各種用いられてい

る。なおサイクロン#20の(I)は主選(E)で、(II)は再選の一次(F)であり、(III)は再選の三次(G)である。これらにかかる流量、濃度、鉱物の分離状況については第6・1表ならびに流量バランスは第6・5図に示した通りである。またこれらから採取した試料の粒度分布測定結果をローゼンラムラー線図に図示し、またトロンプ配分率曲線を作製して、分級性能を求めた。

その結果を第6・6表に示す。表は各サイクロンに供給する給鉱の粒度特性値 d' と分布指数 n を、さらに配分率 K_{25} , K_{50} , K_{75} の粒径、分級性能指

数 d_T , E_T , I を示した(第3章3・5節参照)。

サイクロン径の大きいほど困難度(I)は小さい。サイクロン#20(II)の再選一次はかなりきびしい運転をしていることが分級指数からわかる。またマルチクロンも直径に対する難易はサイクロンの場合と同様であるが、サイクロンに比べ分離および困難度は小さく、良いことがわかった。また第6・6表に直接サイクロンから廃石される固体量のうちのカオリンの量と、給鉱中のカオリン量に対する損失割合を示す。これによるとこの損失割合はサイクロン全体で40%であるが、#20(III)から

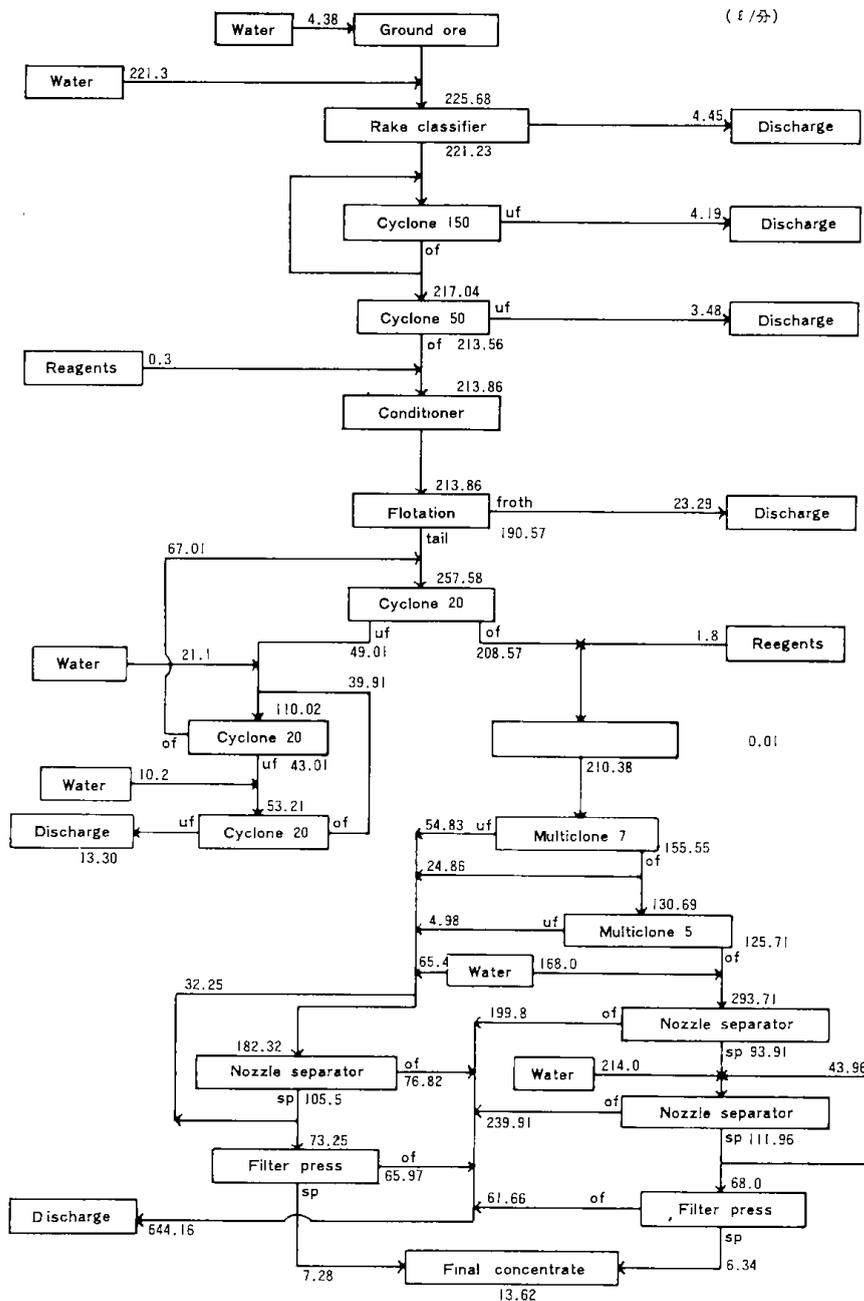


第6・2図 全体流量バランス

の損失が最も多く、ついでサイクロン #150からの排出であった。

次に浮選系は第6・6図に示した8区一系統でPyriteを回収している。すなわち給鉱は1区と2区に入れ、フロスは廃石、尾鉱は3区の給鉱とする。そして3区と4区フロスは廃石し、尾鉱は順次、隣りの区へ給鉱する。5区以降のフロスはもどして3区の尾鉱とともに4区の給鉱とし、フロス中のKaolineの回収を強化している。カオリンは8区目の尾鉱として回収する。この場合各区のフロス(F 8シリーズ)および尾鉱(T 7シリーズ)

の流量、平均比重、濃度、鉱物組成を第6・7表に示す。表の結果から鉱物の収支を計算し、整理して浮選性を調べた。その結果を第6・8表に示す。表は各区および全体におけるフロス中のPyrite回収率とKaoline, Quartzのまよい込み率を、また尾鉱中のカオリン回収率を示した。さらにPyrite回収性を選鉱度Dで示した。この結果尾鉱でのカオリン回収は良好であることがわかる。またPyriteは各区で60~70%の回収率であるが、多段で処理しているため、総合的には96%となり、良好である。



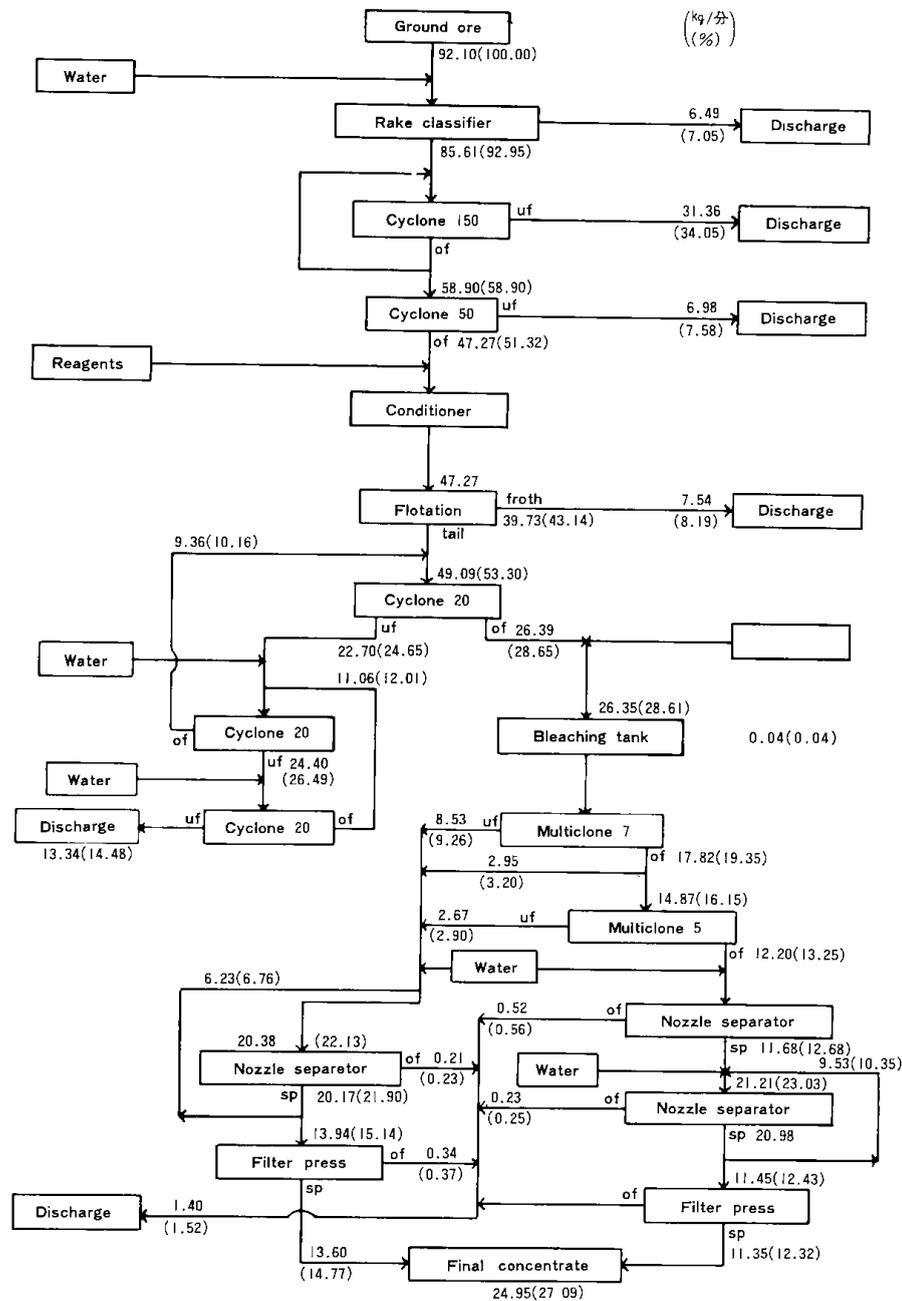
第6・3図 水流量バランス

第6・2表 全体流量バランス

所要水量	737.4 l/min	100.0 %
補給水量	704.4	95.5
鉍石量	30.9	4.2
試薬量	2.1	0.3
廃石量	69.5	9.4
廃水量	644.7	87.4
精鉍量	23.2	3.2

補給水量 704.4 l/min

流入量	鉍石附着水量	4.4 l/min	0.6 %
	補給水量	700.0	99.4
流出量	選別	257.0 l/min	36.5 %
	（アトリクション系）	225.7	32.0
	（サイクロン系）	31.3	4.5
	洗滌	447.3	63.5



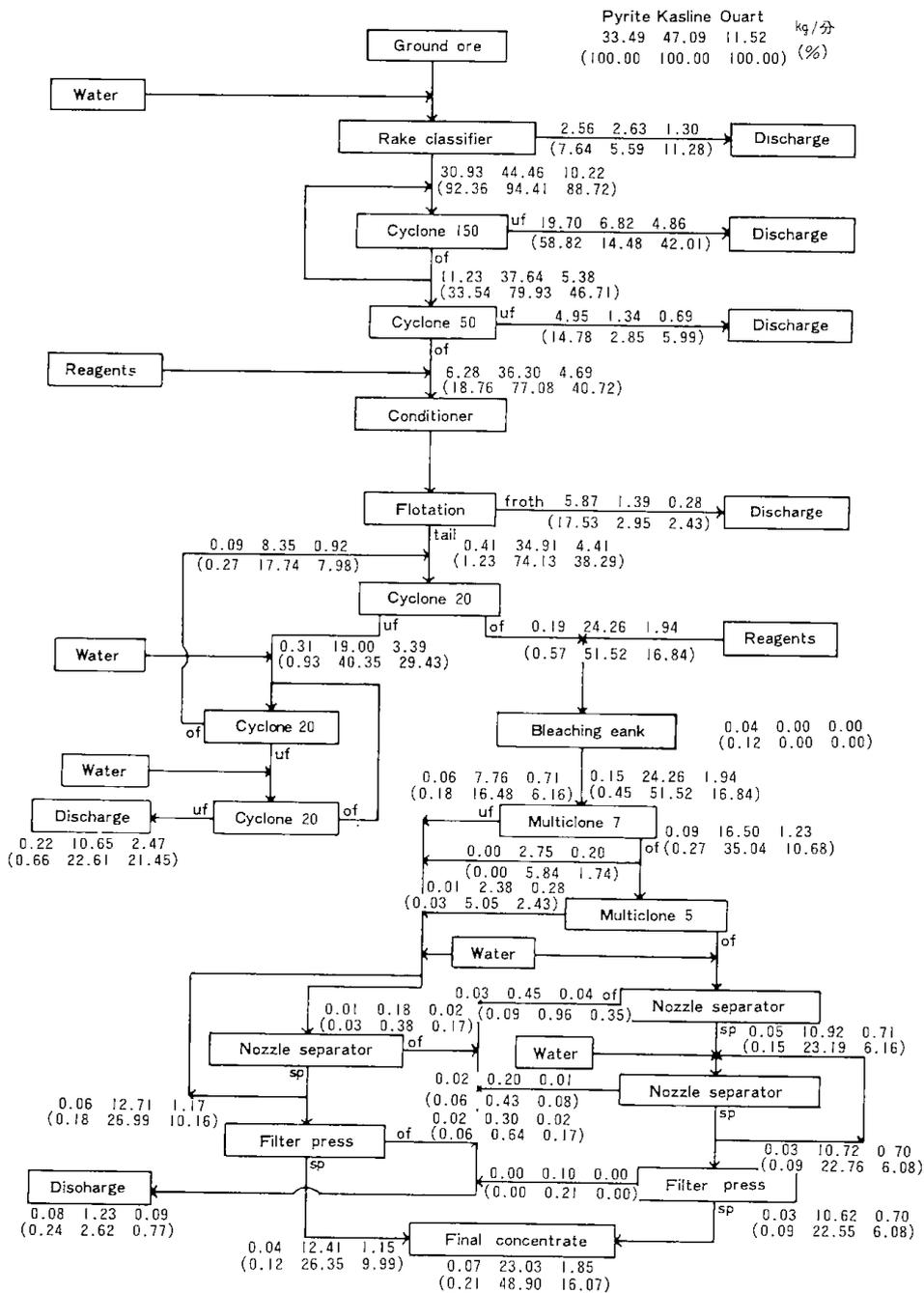
第6・4図 鉍石流量バランスと濃度

廃石量

全 体 量	69.5 ℓ/min	100.0 %
分 級 機	6.6	9.5
サイクロン	37.5	54.0
浮 選	25.4	36.5

第6・3表 水量バランス

所要水量	706.49 ℓ/min	100.0 %
鉱石附着水量	4.38	0.6
補給水量	700.00	99.1
試薬量	2.10	0.3
漂白による生成量	0.01	0.0
廃石量	48.71	6.9
廃水量	644.16	91.2
精鉱量	13.62	1.9



第6・5図 鉱物流量バランス

第6・4 固体量バランス

鉱石量	30.92 l/min	100.0 %	92.10 kg/min	100.0 %
廃石量	20.80	67.3	65.75	71.4
廃水量	0.54	1.0	1.40	1.5
精鉱量	9.58	31.0	24.95	27.1

流出量	30.92 l/min	100.0 %	92.10 kg/min	100.0 %
分級機	2.15	7.0	6.49	7.0
サイクロン	16.53	53.4	51.68	56.1
浮選	2.11	6.8	7.54	8.2
漂白	0.01	0.1	0.04	0.0
精鉱	9.58	31.0	24.95	27.1
廃水	0.54	1.7	1.40	1.6

第6・5表 精鉱の粒度分布

粒度区分	コート用精鉱		フィルター用精鉱	
	重量	積算重量	重量	積算重量
+ 37 μ	0.00 %	0.00 %	0.00 %	0.00 %
37 ~ 30	0.93	0.93	0.44	0.44
30 ~ 20	0.30	1.23	1.32	1.76
20 ~ 15	1.55	2.78	1.18	2.94
15 ~ 10	0.77	3.55	1.62	4.56
10 ~ 7	2.01	5.56	8.82	13.38
7 ~ 5	3.08	8.64	13.83	27.21
5 ~ 3	10.03	18.67	15.44	42.65
- 3	81.33	100.00	57.35	100.00

6・3 カオリン選鉱工程における溶存物質の挙動^{1,2)}

選鉱用水のクローズド化を進めるには現状の生産工程の分析を行い、用廃水中の溶存物質がどの工程でどの程度含まれているかを把握する必要がある。こういった資料を得る目的で調査選鉱工場における各工程から排出される懸濁液の水質分析を行い、その結果から溶存物質の挙動を調査した。

6・3・1 調査方法

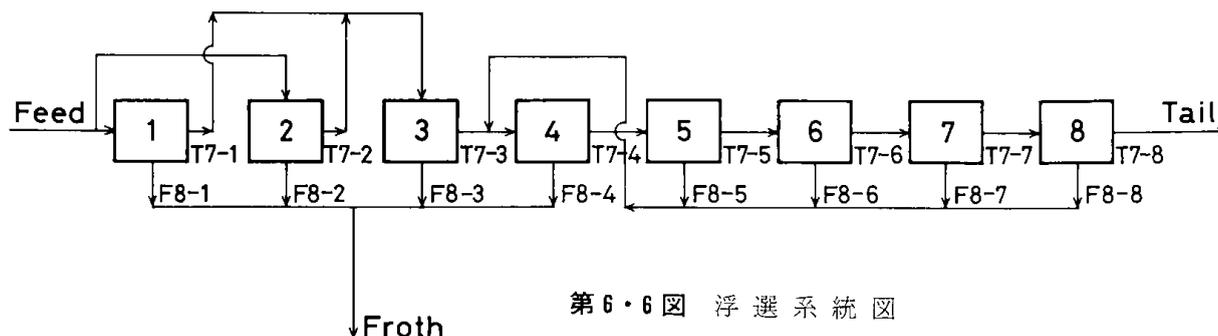
カオリン選鉱工場各系統別懸濁液の分析を行ったが、採水場所を第6・7図のフローシートに示した。試水は、用水および廃水の13ヶ所とし、採水した試料の保存のため硝酸酸性(pH 2.0)とした。

第6・6表 サイクロン・マルチクロン分級性能

名称	給 鉱		K ₂₅ [μ]	K ₅₀ [μ]	K ₇₅ [μ]	d _T [μ]	E _T [μ]	I [-]	回 収 率	
	n	d' [μ]							Kaoline	
			kg/min	%						
サイクロン#150	0.34	7.6	31.0	39	44	37.5	6.5	0.173	6.82	14.5
サイクロン#50	0.55	5.1	19.5	27	38	28.8	9.3	0.323	1.34	2.8
サイクロン#20(I)	0.86	4.0	4.5	8	21	12.8	8.3	0.647	—	—
サイクロン#20(II)	0.94	6.0	1.0	4	13	7.0	6.0	0.857	—	—
サイクロン#20(III)	1.08	7.0	6.0	12	23	14.5	8.5	0.586	10.67	22.7
マルチクロン#7	0.71	3.3	4.5	6	8.5	6.5	2.0	0.308	—	—
マルチクロン#5	0.67	2.0	3.5	4	9	6.2	2.8	0.440	—	—

選鉱度はPyriteと同様に総合的には90%以上で、浮選効率が良いし、またフロス中へのKaoline、Quartzの迷い込み率も低い。

採取量は水質分析項目および沈殿物を考慮して10 lとした。現場では試料の水温およびpHの測定を行った。



第6・6図 浮選系統図

第6・7表 各区における浮選フロス，尾鉱の流量，平均比重，濃度，鉱物組成

	流 量 ℓ/min	平均比重	濃 度 wt%	鉱 物 組 成 %		
				Pyrite	Kaoline	Quartz
F 8 - 1	6.80	4.16	27.8	82.89	13.33	3.76
F 8 - 2	7.00	3.87	26.4	74.61	21.27	4.10
F 8 - 3	9.42	3.51	20.6	61.96	32.19	5.83
F 8 - 4	2.16	3.58	20.5	74.20	21.54	4.25
F 8 - 5	0.44	3.35	24.0	13.99	91.30	14.70
F 8 - 6	1.86	2.82	12.6	21.36	71.00	7.63
F 8 - 7	1.87	2.76	12.0	12.26	78.71	9.01
F 8 - 8	0.88	2.74	9.8	11.07	81.35	7.57
T 7 - 1	104.1	2.73	16.3	10.31	80.95	8.72
T 7 - 2	104.2	2.71	16.3	10.41	80.52	9.06
T 7 - 3	208.0	2.64	15.7	2.15	84.97	12.88
T 7 - 4	210.9	2.60	15.9	0.46	87.46	12.08
T 7 - 5	210.5	2.58	16.1	1.02	90.38	8.58
T 7 - 6	208.6	2.66	16.1	0.82	89.36	9.81
T 7 - 7	206.7	2.59	17.4	0.66	88.99	10.34
T 7 - 8	205.8	2.57	15.9	0.56	90.34	9.05

第6・8表 各区の浮選成績

セル 番号	Froth			Tail	選鉱 度 D%
	回収率	迷い込み率		回収率	
		Pyrite%	Kaoline%		
1	69.0	1.9	5.1	98.1	64.7
2	65.5	2.9	5.1	97.1	60.2
3	77.7	0.5	3.0	99.5	69.7
4	48.8	0.4	0.5	99.6	48.6
5	23.3	0.5	0.3	99.5	22.7
6	18.2	0.3	0.6	99.7	18.3
7	11.1	0.3	0.6	99.7	11.8
8	4.2	0.2	0.3	99.8	3.3
全体	96.3	3.3	8.4	96.7	92.5

6・3・2 実験方法

1) 分析項目

分析項目は，原鉱石の蛍光X線分析の結果および工程中に添加される試薬を考慮して，Si, As, S, K, Na, Sr, Ca, Fe, Pb, Mn, Al, Cr, Ti, Moおよび有機物量の指標であるTOCの15成分とした。

2) 分析方法

用廃水の分析には，工業用水試験法(JIS K 0101)⁴⁾および工場廃水試験法(JIS K 0102)⁵⁾による比色法，炎光法，原子吸光法を用いた。分析装置は日立101型分光光度計，バリアンテクトロンAA-100型原子吸光・炎光分析装置，東芝ベックマン915型全有機炭素分析装置である。供試水

は連続滴下式遠心分離機（最大回転数12,000rpm）により固形物等を除去し、得られた透明水を検水とした。

6・3・3 分析結果

工程別懸濁水の水質分析結果を第6・9表に示した。各項については以下の通りである。

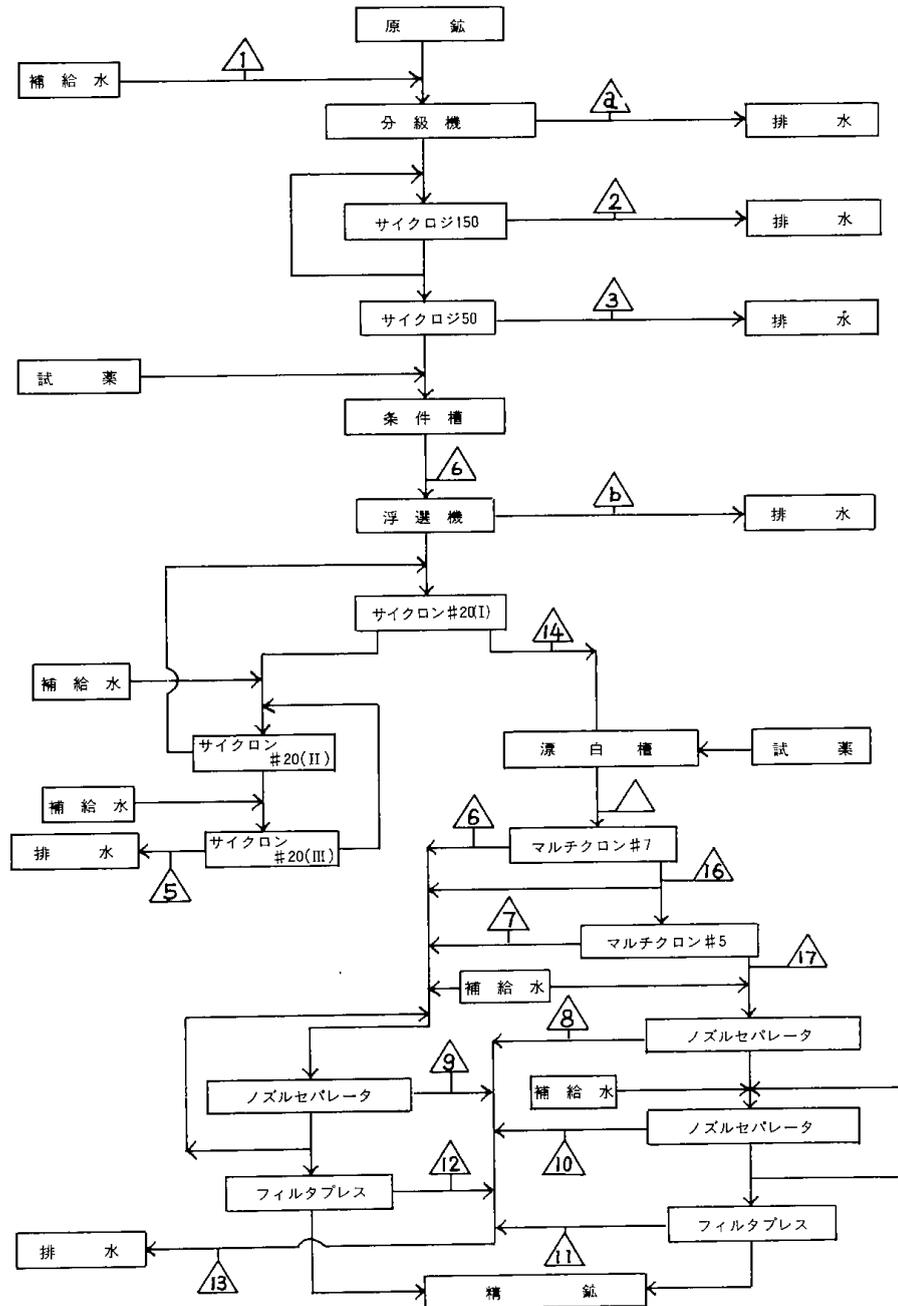
1) pH

用水源は、白老川上流の支流から揚水されたものを使用しており、そのpHは6.4を示した。選鉱工程では分級から浮選までpH 4.8~5.0、漂白から脱水までpH 2.3~2.8の範囲を示した。また、

カオリン選鉱総合廃水は、pH 2.9であった。原鉱石からカオリン精鉱を得るに至る各工程でpHの特徴が認められる。

2) T O C

浮遊選鉱工程中に添加される起泡剤(M I B C)および捕集剤(エチルゼンセート)は有機試薬であり、これらの懸濁水中への残存量を知るための一方法としてT O C(有機体炭素)測定を行ったが、用水および工程中ないし、廃水のいずれにも極微量しか認められなかった。浮選剤の大部分は鉱物(硫化鉄など)を浮遊させるために消費されており、



第6・7図 水質分析の試料採水場所

有機物として水中に溶解している量はごくわずかである。

3) Si

選鉱工程において分級から浮選までは22mg/lの範囲、水洗以降および用水は20mg/l、漂白工程では測定不能(モリブデン黄法により白濁)を示した。これは鉄イオンの影響によるものと考えられる。

4) S(SO₄²⁻)

選鉱工程においてサイクロン分級(#150, #50)から浮選およびサイクロン#20(I)~(III)までは50~80mg/lの範囲であった。また漂白から水洗工程までは250~380mg/lの範囲で認められた。漂白工程以降に値が増加している原因はPyriteの分解の他、試薬(硫酸、次亜硫酸ナトリウム)の影響であると考えられる。

5) As

用水中では極めて少なく、選鉱工程の初期に2.09~4.60mg/lと多く見られる。漂白から水洗工程まで1.07~1.28mg/l、水洗工程以降0.03~0.27mg/lと急激な低下を示した。原鉱石からの溶出が考えられる。

6) K

初期の分級工程から漂白後の水洗工程までは4.1~6.8mg/lの範囲でやや多く、その後2.7~3.7mg/lの範囲で幾分低い値を示した。

7) Na

漂白工程までは用水とほぼ同じ8~12mg/lの範囲であり、漂白工程以降は急激に増加して150~760mg/lの範囲を示した。これは漂白工程における添加試薬(次亜塩素酸ナトリウム、次亜硫酸ナトリウム)の影響が顕著に現われたためと思われる。

8) Fe

分級工程では56~98mg/lと多く、漂白から水洗工程までは120~130mg/lと際立って多い値を示した。前者は選鉱工程の初期における原鉱石からの溶出また後者は漂白工程における化学処理効果による溶出と考えられる。

9) Ca, Pb, Mn, Al

Alを除き、いずれも選鉱工程の初期に高い値を示した。Alについては、選鉱の初期の他、漂白から水洗工程までが特に高い値を示している。これらは初期における原鉱石の溶出および漂白工程における酸性中の処理効果により溶出したものと考えられる。

10) Cr, Ti, Mo

CrおよびTiについては検出されなかった。Moについては、選鉱工程の初期と漂白から水洗工程までにおいて極微量の検出が見られた。

11) 用水(試水番号1)

このカオリン選鉱工場で使用されている用水は

第6・9表 カオリン選鉱工程の水質試験結果

Path No	pH	TOC (mg/l)	Si (mg/l)	S (mg/l)	As (mg/l)	K (mg/l)	Na (mg/l)	Sr (mg/l)	Ca (mg/l)	Fe (mg/l)	Pb (mg/l)	Mn (mg/l)	Al (mg/l)	Cr (mg/l)	Ti (mg/l)	Mo (mg/l)
1	6.4	<1	21	12	0.0004	2.0	6	none	5	<0.3	none	0.6	1	none	none	none
2	4.8	<1	32	78	2.09	6.8	8	<0.5	20	56	12	2.3	13	none	none	<0.5
3	5.0	<1	—	80	4.60	6.0	9	<0.5	16	98	20	3.3	15	none	none	<0.5
4	4.8	<1	22	67	0.78	4.1	12	<0.5	12	19	6	0.9	5	none	none	none
5	4.8	<1	28	50	1.28	4.4	11	<0.5	9	26	12	1.2	13	none	none	none
6	2.3	<1	—	380	1.24	5.1	760	<0.5	7	120	5	1.6	25	none	none	<0.5
7	2.3	<1	—	380	1.07	5.1	760	<0.5	7	130	5	1.6	24	none	none	<0.5
8	2.4	<1	20	250	0.27	3.6	380	none	3	52	2	1.0	10	none	none	none
9	2.5	<1	20	230	0.26	3.6	370	none	5	53	2	1.0	10	none	none	none
10	2.8	<1	20	83	0.07	2.7	150	none	4	20	1	0.8	6	none	none	none
11	2.6	<1	22	75	0.03	2.9	170	none	3	20	2	0.8	9	none	none	none
12	2.6	<1	20	190	0.18	3.7	370	<0.5	4	55	3	1.1	12	none	none	none
13	2.9	<1	27	100	0.79	3.5	220	<0.5	7	33	4	1.0	—	none	none	none

成分元素の含有量および pH 等から考え、選鉱用水としては良質のものと思われる。

6・3・4 考察

懸濁水中に溶存する物質の値は工程の途中で補給水により希釈されるので、物質の濃度の測定値から直ちに溶出量の多少を論じられない。したがって流量バランスの結果を用いて計算により各工程別懸濁水中の溶存物質量を求めた。この結果を第6・10表に示した。

1) サイクロン#150, #50(Path 2~3)における廃水中に溶存する物質の特徴は、Fe, S成分が特に多く、他の成分もやや多く含まれていることである。このことは鉱物量バランス(第6・5図)でもPyriteの排出量が多いことと相関している。これらは原鉱石からの各種物質の溶出が顕著であることを示している。

2) 浮選工程(Path 4)後の水質の特徴は、その前の工程に比べAs, Fe, Pb, Mn, Al等が極端に減少していることである。しかし、K, Na, Ca, Sの変化は顕著でない。この理由はよくわからないが、硝酸酸性にして長時間放置しておいたためけん濁物質の一部溶解による(Path 4は硫化物が少ない)ことも考えられる。

3) サイクロン#20(II), (III)工程(Path 5)では、補給水の補正をすると浮選工程よりもAs, K, Fe, Pb, Mn, Al等の成分は高い値を示した。そしてPath 2, 3に近い値が得られた。

4) 漂白後の分級(Path 6~7)における水質の特徴は、漂白剤の注入によって試薬成分および処

理効果等から特にS, Na等の成分が増加するとともにそれに伴うFe, Alも増加することである。これらは、急激なpHの低下(4.8~2.3), および原鉱石の漂白による溶出となって添加成分とともに顕著な値を示したものと考えられる。その他の元素はPath 4と同じかやや低い濃度を示している。

5) 水洗工程以降(Path 8~12)では、工程の進行とともに各成分は減少の傾向を示し、洗滌効果が認められる。たとえば溶存鉄について第6・3図を参考にして考えると、Path 17を100とすると、洗滌によってフィルタプレスの精鉱(コート材用)で6.7%の残留値に減少し、また充填材用で29.7%に減少した。

6) 漂白工程におけるS, Na, Feの挙動

漂白工程における処理効果は精鉱の製品に影響をおよぼすので、この工程の前後における主要元素S, Na, Fe成分の挙動を知るために、4ヶ所(Path 14~17)について分析した。その結果を第6・11表に示した。漂白槽の出口(Path 15)では、Na, S, Feは試薬の添加と漂白効果により急激な増加を示している。マルチクロン#7, #5では(Path 15とPath 16, およびPath 16とPath 17)における顕著な変化は見られない。また、u・fとo・f(Path 16とPath 6, Path 17とPath 7)については、o・fが各成分とも10~20%増となっている。

7) 総合廃水にかかる溶存物質の工程別分布

水洗工程以降の(Path 8, 9)の廃水量は、全廃水量の91.2%を占めているため総合廃水(Path 13)については、水洗工程以降の廃水の性状が総合廃

第6・10表 各工程別廃水中の溶存物質

Path No.	S	As	K	Na	Ca	Fe	Pb	Mn	Al
1	12	—	2.0	6	5	—	—	0.6	1
2	78	2.09	6.8	8	20	56	12	2.3	13
3	80	4.60	6.0	9	16	98	20	3.3	15
4	67	0.78	4.1	12	12	19	6	0.9	5
5	82	2.10	7.2	18	15	43	20	2.0	21
6	380	1.24	5.1	760	7	120	5	1.6	25
7	380	1.07	5.1	760	7	130	5	1.6	24
8	584	0.63	8.4	888	7	122	5	2.3	23
9	408	0.46	6.4	656	9	94	4	1.8	19
10	272	0.20	8.9	492	13	66	3	2.6	20
11	246	0.10	9.5	557	10	66	7	2.6	30
12	337	0.30	6.6	656	7	98	5	1.9	21

第6・11表 漂白工程におけるS, Na, Feの挙動
ppm

Path	No.	S	Na	Fe
14		85	12	0.2
15		450	850	160
6		380	760	120
16		470	830	150
7		380	760	130
17		440	860	140
平	均	424	812	140

水のそれに大きな影響をおよぼすものと考えられる。第6・7で採取しなかった廃水 Path a, Path bの分析値をそれぞれ Path 2, Path 4と同一と仮定して、流量バランスと各廃水の分析値から計算により総合廃水中における溶存物質の各工程別分布を求めた^{a)}。この結果を第6・12表に示した。総合廃水の実測値と総合廃水を構成する各排水の流量と分析値から求めた計算値は、ほぼ似たような値を示したが、S, Na, Fe, Alの成分を除く各成分は若干であるが少ない。これは Path aおよびbの値が少なめに予想したからであって、実際には他の工程の状況から判断して予想より多いと考えられる。またS等の成分についてはその多くは漂白処理にともなって生じたものであり、Path aおよびbでの段階での溶出は微少と考えられ、値の大勢には影響しない程度と考える。

第6・12表 廃水中における溶存物質の工程別分布
ppm

Path No.	Si	S	As	K	Na	Ca	Fe	Pb	Mn	Al
a + 2	0.59	1.44	0.039	0.13	0.15	0.37	1.03	0.22	0.04	0.24
3	α	0.46	0.026	0.03	0.05	0.09	0.56	0.11	0.02	0.09
b(=4)	1.01	3.09	0.036	0.19	0.55	0.55	8.88	0.28	0.04	0.23
5	0.15	0.26	0.007	0.02	0.06	0.05	0.14	0.06	0.01	0.07
8	5.67	70.87	0.077	1.03	107.71	0.85	14.74	0.57	0.28	2.83
9	2.18	25.10	0.028	0.39	40.39	0.55	5.78	0.22	0.11	1.09
10	6.81	28.25	0.023	0.92	5.06	1.36	6.86	0.34	0.27	2.04
11	1.92	6.55	0.003	0.25	14.85	0.26	1.75	0.17	0.07	0.79
12	2.08	19.78	0.019	0.39	38.53	0.42	5.73	0.31	0.11	1.25
合計値	19.7+ α	156	0.26	3.3	253	4.5	37.0	2.3	0.95	8.6
実測値	27	100	0.79	3.5	220	7.0	33	4.0	1.0	4.0

a) Path a~Path 5までの排水も最終的に Path 13の総合廃水に合流する。

参考までに最終沈殿池での放流水の分析値を17元素について示した(第6・13表)。これらの値から排水基準値以下にした処理水が放流されていることがわかる。

6・4 結論

カオリン選鉱実験プラントの操業試験のための参考と結果の比較に有益な試料を得る目的で鉱山における実操業調査を行った。

系統の流れは実験プラントのそれと似るが、基本的には漂白系以前にできるだけ脱鉄と粗粒を除去し、漂白系への負担を軽減するよう配慮されている。また精鉱の水洗を十分に行うとともにカオリンの濃縮はノズルセパレータとフィルタプレスで行っている。

はじめに系統内の物質バランスを作製するため測定点における流量、pH、平均比重、固形物量、濃度、鉱物組成等の分析を行った。

ついで浮選系とサイクロン系の選別の状況を調べ、浮選系はフロスおよび尾鉱の性状と回収率から、サイクロン系は粒度構成の観点から考察した。

最後にクロード化を進めるための重要な要素となる溶存物質についてはとくに詳細に調査した。分析した成分はFe, S, TOC, Naなど15種である。

(1) 流量バランスでは補給水量の36.5%が選別で使用されるのみで、他の多くは洗滌工程で使用されている。また所要水量(706.5 l/min)の99.1%

第6・13表 最終沈殿池放流水の分析値

溶 存 物 質	ppm
Si	13
S	63
As	0.035
K	2.0
Na	110
Ca	53
Fe	1.3
Pb	0.14
Mn	0.17
Al	0.50
Cr	0.004
Cd	0.002
Cu	0.12
Mo	0.06
Sr	0.25
Zn	0.13
Ti	—

が補給水量で占められ、また98.1%が廃水として排出される。固体量については精鉱への回収率は給鉱量の27.1%であり、このうちカオリンの回収率は全体で48.9%であった。これの内訳はコート用カオリンが22.6%、その品位は鉄成分(FeS₂として)0.3%、Kaoline 93.6%、Quartz 6.1%であり、またフィルター用カオリンは22.6%で、それぞれ0.3, 91.3, 8.4%の品位であった。また精鉱の粒度構成は-2 μ 量にして、コート用が78であり、フィルター用が30.5%であった。

(2) プロセスの分離性能をサイクロン系と浮選系について調査した。サイクロン工程では処理粒度に応じて各種の寸法のサイクロンが用いられている。これらサイクロンの操業状況を物質収支と分級性能から求めた。

サイクロン系から廃石する固体量のうち、カオリンが排出される割合は給鉱中のカオリン量に対して40%である。

これは再選工程からの損失が最も多く、ついで単体分離の不十分な段階と考えられるところから

のもの(サイクロン#150)であった。分級性能ではサイクロン径の太いほど分離が良く、また再選での分離が悪いことが知られた。

(3) 浮選系は8区一系統とし、Pyriteをフロスとして回収除去している。Pyriteの回収率は96%であり、フロス中へのKaolineとQuartzの迷い込み率は低い。そしてこの系での選鉱度は90%以上であり、浮選効率は良好であった。この場合の浮選試薬の添加量はエチルザンセート、MIBCを合わせ精鉱1t当り211gであった。

(4) 工程別懸濁水の水質分析結果からpHは、分級から浮選工程で4.8~5.0、漂白から脱水工程で2.3~2.8、廃水で2.9であった。その他各成分の特徴的な点をまとめると、漂白工程以前ではSとFeが際立って多く、ついでSi、Naであった。前者の成分は鉱石の組成から考えPyriteからの溶出と考えられる。漂白工程以降ではNa、Fe、Sが特に多く、これらは漂白処理と試薬の影響と考えられる。水洗工程以降では各成分が減少し、洗滌効果が認められる。

(5) 総合廃水(Path 13)での分析値を、そこに合流する各排水(Path a~Path 12)での流量と分析値から計算し合成した分析値と比較すると、両者の一致は良かった。この結果から、総合廃水中の各成分のおもに溶出する工程が推定できた。

(6) 最終沈殿池放流水の水質は廃水基準値を満たすものであったが、S、Na、Ca成分量の多いことが知れた。

参 考 文 献

- 1) 藤垣省吾、関口逸馬：“カオリン選鉱工程水における溶存物質の挙動について”，水処理技術，Vol.19, No. 9, p.19, (1978)
- 2) 藤垣省吾、関口逸馬：“カオリン選鉱系統に関する考察(第2報)，溶存物質の挙動について”，日本鉱業会道支部，53年度春季講演会，
- 3) JIS K 4001：選鉱および選炭の操業系統の表示方法(1955)
- 4) JIS K 0101：工業用水試験法(1966)
- 5) JIS K 0102：工業廃水試験法(1971)

それぞれシックナ(No.1 : Q, No.2 : R)で濃縮して塗布材用(コート)および充填材用(フィラー)として回収する。粗粒分は廃石するが, QuartzはKaolineに比べ粗粒に多く分布しているため, 廃石として除去される割合が比較的多い。シックナ溢流水は中和処理され, 溶存鉄等は沈殿物として汙過回収(T)される。また汙液は放流ないし循環水と

して再使用される。

第7・1図は実験で行った代表的な系統を示したもので, 浮選系・サイクロン系・補給水の添加場所, 廃水の回収などは, その都度多少異なった系統で行った。

この系統で用いられたおもな装置の仕様を第7・1表に示すが, これら装置の特徴などを補足する

第7・1表 おもな装置の仕様

	名 称	型 式・寸 法 な ど
A	電磁フィーダ	SHINKO 3C-3, max 25 kg/hr, 200V, 15W, ホッパ max 30ℓ
	スクリーフィーダ	スクリー回転数: 20~60 rpm スクリー径: 30 mmφ, ホッパ max 30ℓ
B C	アトリッション (No.1 No.2)	タンク容量: 31~36ℓ, パドル回転数: 60~600 rpm 傾斜パドル: 外径120 mmφ, 傾斜角 45° 4枚×3段 モータ: 200V, 750W, 120~1200 rpm 可変 材 質: SUS 304
D	固 定 篩	網 巾: 150mm, 長さ: 50mm(半径)×60° 網 目: 100, 150, 200, 250, 325 mesh 網材質: SUS 304
E	分 級 機	スパイラル径: 70mmφ, 0~15 rpm
F	沈 殿 槽	容量: 80ℓ, 角型, レーキ速度: 20~2 cm/min フィードウェルの長さ: 30, 55, 60 cm 材質: SUS 304
H	条 件 槽	容量: 41ℓ, インペラ回転数: 0~300 rpm
I	浮 選 機 主 選	型式: ファーレンワールド, 空気吸込型 容量: 15ℓ, 4セル, ポリ樹脂製 インペラ回転数: 0~1000 rpm レーキ回転数: 0~50 rpm
J	浮 選 機 清 掃 選	型式: ファーレンワールド, 空気吹込型 容量: 5ℓ, 4セル, ポリ樹脂製 インペラ回転数: 0~1000 rpm レーキ回転数: 15, 30, 45 rpm

	名 称	型 式・寸 法 な ど
L	漂 白 槽	容量：20, 10ℓ, 攪拌機：0～1300 rpm
N	サイクロン 粗 選	本 体：フィード口径3.0mmφ オーバーフロー口径7.0mmφ アンダーフロー口径5.0mmφ ポンプ：モノフレックス, 1インチ径, 0～4 atm 材 質：SUS 304
O	サイクロン 精 選	本 体：フィード口径2×2mm オーバーフロー口径3.0mmφ アンダーフロー口径2.0mmφ ポンプ：モノフレックス, 3/4インチ径, 0～3 atm 材 質：SUS 304
P	サイクロン 清 掃 選	本 体：フィード口径2×2mm オーバーフロー口径3.0mmφ アンダーフロー口径2.5mmφ ポンプ：モノフレックス, 3/4インチ径, 0～3 atm 材 質：SUS 304
Q	シ ッ ク ナ	容量：100ℓ, 深槽円型
R		レーキ回転数：5分/回, 材質：SUS 304
T	汙 過 塔	容量：80ℓ, 汙材：砂利, 砂 30ℓ 有効径：0.47～0.70μm 均等係数：1.7以下 材質：塩化ビニール
	そ の 他	
	薬注ポンプ	日機装, ゴーマンラップ社製など 6台
	送水ポンプ	モノフレックスポンプなど 10台
	貯 留 槽	容量：100ℓ, 200ℓ各種 15台

と、原鉱石ははじめ電磁フィーダで供給した。しかし定量性が悪かったため、その後スクリーフィーダに替え、使用した。アトリクション¹⁾は十分な単体分離を行わしめるため二段にした。タンク内部に4本の邪摩板が溶接され、槽内での解砕を強化する構造になっている。篩は弧状の固定篩で、網面にカーテン状に供給されるように供給ホッパを設けた。浮選機はいずれもFW型であるが、インペラとレーキの回転数、空気量などは変えら

れる構造にした。シックナは2台とも深槽円型であり、汙過塔は円筒立型である。

これらの装置のうち分級機、沈殿槽、条件槽、そしてサイクロンとシックナのうちのそれぞれ一台は既にあるものを利用した。

7・2 単位プロセスの性能試験

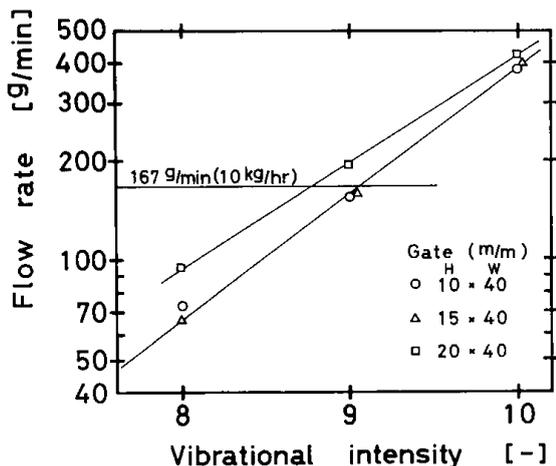
ついで試作した装置のうちのおもなものについて操業条件を目出すため、性能試験を行ったが、

沈殿槽，シクナおよびサイクロンの詳細な試験結果は既に述べているので，ここでは省略するか，または操業試験に関連したデータのみを記述した。

7・2・1 供給機

原鉱石の供給は，はじめ電磁フィーダを使用した
が，試料の湿分とか粒度の偏析によって，ゲート
口での閉塞が著しく，安定供給が困難であったた
め，スクリーフィーダに替えて行った。

両供給機の流量特性は次に述べる通りであるが，
原鉱石の湿分，粒度構成，ホッパ内の充填量等によ
って変化した。実験ではこれらの要因による影響
をできるだけ一定になるよう配慮した。すなわち
原鉱石を40~50℃で3日間以上乾燥した後，ロー
ルクラッシャで粉碎して，3.5 mesh 以下を試料と
し，ホッパ内は最大5ℓ程度にして試験した。
それらの結果を第7・2図に示した。



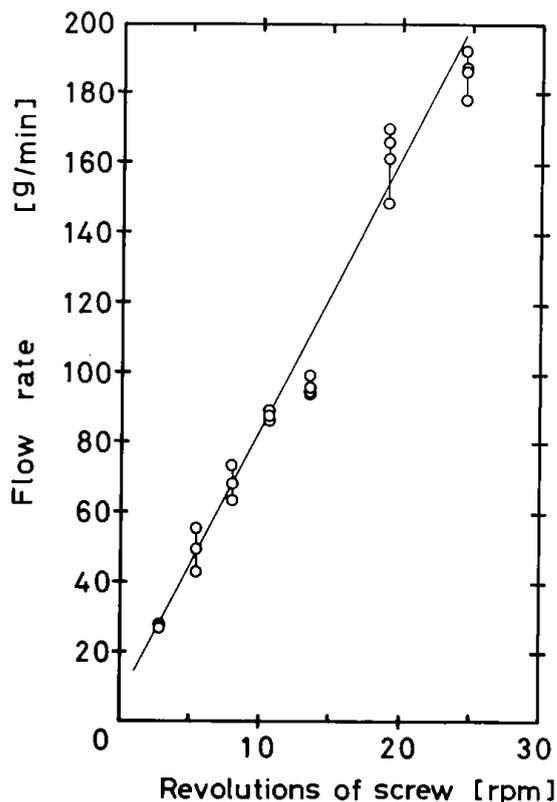
第7・2図 電磁フィーダの流量特性

つぎにスクリーフィーダについて行った。これ
の流量におよぼす要因はスクリー軸の回転数
であるが，供給口の内径は55mmφであり，スクリ
ュー羽根の径は40mmφ，また羽根の先端と軸ま
での深さは5mmである。羽根と羽根との長さは20%
である。第7・3図に供給量とスクリー回転数と
の関係を図示した。

これらの結果，電磁フィーダはスクリーフィー
ダに比べ，必要とする流量のところでは流量が
振動強度に対して鋭敏であり変動が大きいことが
わかった。

7・2・2 アトリッション系統

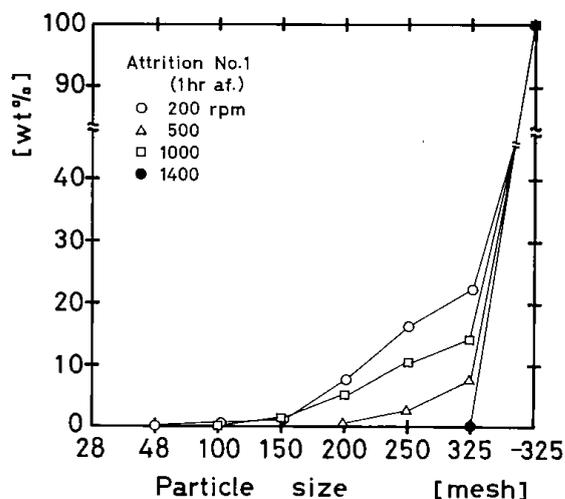
アトリッションにおける操作条件としては供給
試料の量，粒度構成，濃度，インペラ回転数など



第7・3図 スクリューフィーダの流量特性

が考えられるが，このうち，粒度構成(第1・1表)，
濃度および供給量についてはある程度試料とプラ
ントの計画処理量によって決まってしまうので，
独自に選ぶことのできる要件としてはインペラ回
転数である。

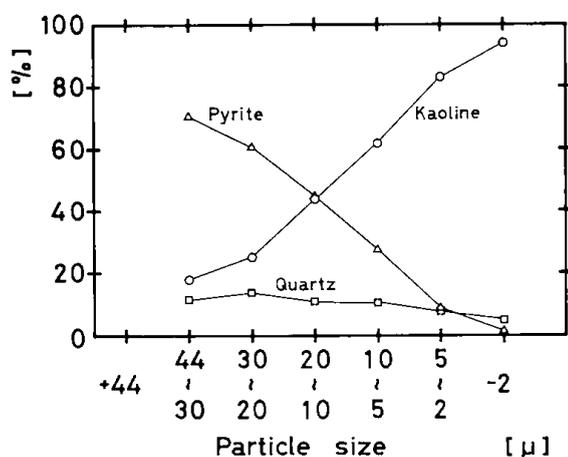
第7・4図に試験の一例を示したが，図は供給量
として鉱石が7.5kg/hr，水を含む全流量が1ℓ/min
の場合であり，アトリッション処理時間が1時間



第7・4図 アトリッション機の試験結果

で、このときのインペラ回転数が200から1400rpmまで変えた時の積算粒度分布の変化を示した。これらの結果はいずれも同じ傾向であったが、カオリンの粒径を考え、できるだけ細かくする必要がある。

次にアトリッション機2台を直列にして使用し、前段のインペラ回転数を1000rpm、後段を800rpmにして、前述のと同じ流量で定常状態に到るまで運転した。その後サンプリングし、粒度分布ならびにそれら粒度区分毎の占める鉱物の変化を求め、それぞれ第7・2表と第7・5図の結果が得られた。第7・5図で+44 μ は試料量が少ないため、分析ができず、記載していない。また同図の示す各鉱物の占める傾向は第1・7図などと同様であった。



第7・5図 粒度別鉱物組成

第7・2表 アトリッション処理後の粒度分布

粒度区分	重量%	積算重量%
200~250mesh	0.00	0.00
250~325	0.18	0.18
44~30 μ	10.29	10.47
30~20	4.47	14.94
20~10	14.67	29.61
10~5	28.08	57.69
5~2	27.73	85.42
-2	14.58	100.00

7・2・3 弧状固定篩

鉱石の供給量および用水の流量はそれぞれ7.5 kg/hr, 1 ℓ /minとし、アトリッション系はインペラ回転数が前段で1000rpm、後段で600rpmとして試験した。このとき供給量が多い場合、網上面を走る現象が網目の細かいふるいにとくに起きることがあり、2 ℓ /min以下の流量がよかった。

第7・3表 ふるい分け試料の粒度分布

粒度区分	重量%	積算重量%
+100 mesh	0.11	0.11
100~150	1.21	1.32
150~200	4.13	5.45
200~325	9.93	15.38
-325	84.62	100.00

第7・4表 流量, 濃度測定結果

ふるい名	網	流 量		濃 度	
		ℓ /min	%	feed	wt %
100 #	⊕	0.23	22.8	23.2	23.3
	⊖	0.78	77.2		23.2
150 #	⊕	0.19	14.6	25.6	20.8
	⊖	1.11	85.4		30.4
200 #	⊕	0.31	34.8	22.0	21.6
	⊖	0.58	65.2		22.2
250 #	⊕	0.40	31.5	31.3	36.4
	⊖	0.87	68.5		26.2
325 #	⊕	0.34	29.1	30.2	36.3
	⊖	0.83	70.9		24.1

第7・5表 分級性能試験結果

ふるい名	ふるい目開 (μ)	d_{50} μ	d_T μ	E_T μ	I (-)
100 #	149	139.0	133.0	11.0	0.08
150 #	104	130.0	128.0	7.0	0.05
200 #	74	68.0	71.0	15.0	0.21
250 #	61	45.0	46.0	21.0	0.46
325 #	44	40.0	42.0	17.0	0.40

第7・6表 鉱物分析結果

(%)

ふるい名 [mesh]		100	150	200	250	325
網 上	100~200 mesh					
	Pyrite	23.29	24.47	17.36	15.32	29.16
	Kaoline	27.09	31.02	32.57	16.17	23.02
	Quartz	49.60	44.49	50.06	68.50	47.81
	200~325 mesh					
	Pyrite	45.86	37.76	37.99	44.15	47.94
	Kaoline	21.63	28.59	23.42	23.00	21.82
	Quartz	32.50	33.64	38.58	32.84	30.22
	-325 mesh					
	Pyrite	28.16	25.86	25.10	26.56	26.72
	Kaoline	60.51	64.67	64.57	64.60	63.76
	Quartz	11.32	9.45	10.31	8.83	9.51
網 下	100~200 mesh					
	Pyrite	34.70	26.08	25.66	—	—
	Kaoline	22.37	27.44	18.38	—	—
	Quartz	42.92	46.47	55.94	—	—
	200~325 mesh					
	Pyrite	48.29	45.71	52.65	55.29	50.95
	Kaoline	20.14	19.13	22.00	17.19	20.50
	Quartz	31.56	35.14	25.34	27.50	28.53
	-325 mesh					
	Pyrite	28.42	28.34	28.12	28.24	28.89
	Kaoline	61.07	62.16	61.67	61.73	60.59
	Quartz	10.49	9.48	10.19	10.02	10.50

試験したふるいは100, 150, 200, 250, 325meshの5種である。

試験はフィード、網上、網下試料を採取し、流量、濃度およびそれぞれの産物をふるい分けした。そしてトロンブ配分率曲線を作製し、ふるい分け効率(d_{50} , E_T , d_r , I)を求め、ふるい効果を評価した。ふるいに供給する試料の平均粒度構成を第7・3表に示す。

試験の結果を第7・4表に示すが、平均の供給濃度は約25wt%であり、平均の流量は1.13 l/minであった。また網上と網下の流量配分はふるい目が細くなるほど網上側に配分される割合が高くなる傾向が見られ、網上を流れる割合が多くなる傾向にある。また第7・5表に分級性能試験結果を示した。表から、ふるい分けは良好と思われるが目開きが細くなるにつれ効率は悪くなる。

また第7・6表にそれぞれの産物について鉱物分析を行った結果を示した。200meshまでの粒分では200~325mesh粒分の場合に比べ鉱物組成が逆の傾向にあることから、硫化鉄、Kaolineの単体分離は不十分であることが予想される。しかしQuartzが約50%を占めている。200以下300mesh粒分では硫化鉄とKaolineの単体分離が進んでいることがわかる。またQuartzも多い。さらに325mesh以下で

はKaolineが多く、全般に粗粒の場合と逆の傾向である。

鉱物組成では網上と網下の顕著な相違は認められない。このことから網上産物中の-325meshではKaolineが多く、回収する必要があることがわかる。

つぎにふるい網目の影響について長時間試験した結果を第7・7表と第7・8表に示した。これらの結果は約80時間連続運転した場合の平均値である。ふるい分けの効果は満足すべき結果であった。また流量の影響については第7・8表に1.5と1.0 l/minの場合が良かった。

なお第7・7表で流量が多く、硫化鉄含有量が高いのは実験の都合上、網下の一部を繰り返して使用したためである。

7・2・4 スパイラル分級機

弧状固定篩の試験結果から、網上産物の流量は多く、またそれらの325mesh以下の占める割合は80%以上である。そしてそのうちKaolineの占める割合は65%以上と、多いことがわかった。従って網上産物中の微粒分を回収する必要がある、これにスパイラル分級機を用いた。

分級機の試験結果の一例を第7・9表に示したが、表から分級機溢流の粒度構成は固定篩網下のそれ

第7・7表 弧状固定篩の連続試験結果(I)

ふるい目	200 mesh			250 mesh		
	給 鉱	網 上	網 下	給 鉱	網 上	網 下
流 量 ml/min	3460	660	2800	3050	160	2890
固体物量 g/min	431.4	76.2	355.2	534.1	20.1	514.0
濃 度 wt%	11.54	10.74	11.72	15.73	12.45	15.95
Pyrite %	46.38	35.85	48.64	35.52	28.46	35.80
Kaoline %	39.27	49.73	37.02	57.72	57.53	57.72
Quartz %	14.35	14.42	14.34	6.76	13.99	6.46
+65 mesh	—%	—%	—%	—%	—%	—%
65~100	0.0	0.3	—	0.0	0.2	—
100~150	0.3	1.6	—	0.0	1.4	—
150~200	1.2	2.8	0.9	0.2	5.0	—
200~250	4.7	1.7	5.3	0.1	2.0	0.0
250~325	16.7	5.0	19.2	0.9	5.9	0.7
-325	77.1	88.6	74.6	98.8	85.5	99.3

第7・8表 弧状固定篩の連続試験結果 (II)

篩目	325 mesh			325 mesh		
	給 鉱	網 上	網 下	給 鉱	網 上	網 下
流 量 ml/min	1514	177	1337	962	203	759
固形物量 g/min	125	18	107	74	17	57
濃 度 wt%	9.33	9.35	9.33	8.66	8.04	8.64
Pyrite %	26.83	24.55	27.31	28.02	26.47	29.67
Kaoline %	65.35	65.45	64.98	63.90	64.96	63.44
Quartz %	7.80	9.98	7.70	8.07	8.57	6.86
+ 65 mesh	— %	— %	— %	— %	— %	— %
65 ~ 100	—	—	—	—	—	—
100 ~ 150	—	—	—	—	—	—
150 ~ 200	0.14	1.74	—	—	0.24	—
200 ~ 250	0.58	3.62	0.0	0.10	1.38	0.0
250 ~ 325	2.04	8.16	0.56	1.60	4.80	0.30
44.0~26.0 μ	6.40	3.70	5.33	5.69	2.90	6.82
26.0~18.3	3.77	1.59	3.56	3.78	2.02	3.19
18.3~10.5	8.58	6.41	7.21	9.92	6.29	9.79
10.5~ 7.4	6.57	5.18	8.26	6.11	6.63	6.22
7.4~ 5.2	8.50	8.57	9.64	7.80	5.97	8.17
5.2~ 3.6	12.64	12.50	13.98	12.92	14.91	13.10
3.6~ 2.8	10.34	10.74	11.55	10.45	11.87	10.19
-2.8	40.44	37.79	39.91	41.63	42.99	42.22
d ₅₀ [μ]	50.2			44.4		
E _T [μ]	5.2			4.1		
d _T [μ]	48.9			44.2		
I [-]	0.106			0.093		

第7・9表 スパイラル分級機試験結果

Test No.	1			2			3			4		
	フィード	-	+									
流 量 ml/min	176.6	170.0	6.6	203.4	199	4.4	161.0	146.5	14.5	168.6	168.4	0.23
固形物量 g/min	16.9	13.0	3.9	19.9	17.3	2.6	26.4	14.2	12.2	19.0	18.6	0.4
濃 度 wt%	9.0	7.50	59.41	9.2	6.95	48.24	14.8	10.31	59.07	10.5	10.30	80.25
Pyrite %	24.73	23.99	27.30	24.62	24.93	21.49	31.06	28.64	33.66	33.68	33.52	56.66
Kaoline %	62.66	69.65	39.46	64.32	68.21	39.23	53.03	64.14	40.44	58.42	59.03	26.74
Quartz %	12.61	6.34	33.23	11.06	6.69	39.26	15.91	7.18	25.89	7.90	7.44	16.59
+ 65 mesh	%	%	0.04%	%	%	%	0.0%	%	0.2%	%	%	0.0%
65~100			0.24				0.4		0.9			2.6
100~150			0.60	0.0		0.12	3.4		7.6			9.4
150~200	0.0		13.94	0.5		2.64	10.6		22.9			8.5
200~250	0.1		22.90	1.5		10.44	6.4	0.2	14.0	0.0		3.4
250~325	7.7	0.48	32.04	5.5	0.30	37.06	9.5	1.3	20.9	0.5	0.2	12.8
-325	92.2	99.52	30.18	92.5	99.70	49.74	69.7	98.5	33.5	99.5	99.8	63.3

とほぼ同じであり、また鉱物組成からみて、溢流では Kaoline の品位が高くなり、硫化鉄および Quartz の品位が減少して排泥側に濃縮されるという満足すべき結果が得られた。

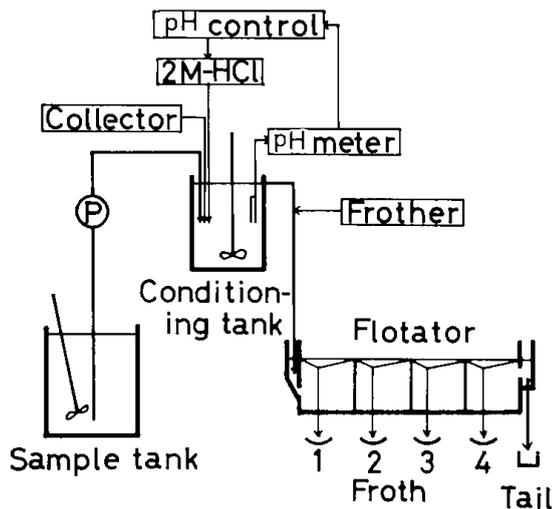
7・2・5 浮選系統

浮選系では主選用と清掃選用の2台を使用した。それぞれ1セル3.8ℓが4セルと1セル1.3ℓが4セルから成る連続式浮選機である。第3章で述べたMS式浮選の基礎試験結果を参考にしてそれら浮選機の性能試験を行ったが、試験項目と試料調

整の関係から小さいほうの清掃選用浮選機で詳細に試験した。ついでこれらの結果から適当と考えられる浮選条件で主選用浮選機の性能を試験し、終りに主選用および清掃選用浮選機をつないで連続試験を行った。

7・2・5・1 清掃用浮選機

第7・6図に連続装置の概要を示す。試料タンク(100ℓ)には大型攪拌機が取付けられている。ポンプPにはスラリー用定量ポンプを用いた。条件槽(7.5ℓ)には攪拌機が付属しており、ここで捕収剤、フィード量ならびにpH調節を行った。pH調節はON-OFF制御によって自動調節したが、この場合の精度はpHで±0.1である。なお実験では自然pHより酸性側に制御する必要があったので、それには2Mの塩酸を用いた。また捕収剤および起泡剤の添加は定量ポンプで行った。



第7・6図 連続浮遊選鉱試験装置の略図

第7・10表 浮選試料の性状

粒度区分	重量%	積算重量%
-10~65mesh	1.2	1.2
65~100	4.3	5.5
100~150	7.6	13.1
150~200	7.7	20.8
200~250	3.2	24.0
250~325	7.7	31.7
325~400	1.9	33.6
-400	66.4	100.0

化学組成

FeS ₂	25.2%
Al ₂ O ₃	23.2
SiO ₂	37.4
合計	85.8

鉱物組成

Pyrite	25.2%
Kaoline	58.6
Quartz	10.0
合計	93.9

試料は第1章で述べた試料をサイクロンで粗粒分を除いたものを用いた。その粒度構成ならびに化学組成、鉱物組成を第7・10表に示した。

実験ははじめに試料を定量ポンプによって所定流量と濃度で条件槽へ供給する。ここで捕収剤を所定量加え、さらにpH調節を行う。条件槽から浮選機へ供給される途中で起泡剤が所定量加えられる。浮選機では空気量、インペラ回転数、レーキ回転数を調整し、試験が開始される。定常状態になったところで一定時間フィード、フロスおよび尾鉱を採取し、乾燥、秤量し、さらにそれらを蛍光X線分析用試料とした。

浮選分離性能におよぼす要因は、供給量と濃度、pH、試薬の種類と量および添加方法、試料の粒度構成と前処理、温度などの他、前述の機械装置上の運転条件が加わるので、非常に多い。本実験では与えられた試料を用い、かつこれらの要因のうちで大きな影響をおよぼすものうち懸濁液のpH、供給量、捕収剤の種類と量、そして懸濁濃度について考察した。それらの条件を第7・11表に示す。

第7・11表 浮選試験条件

Test No	pH	濃度 wt%	流量 ml/min	捕収剤名	捕収剤量 g/t	起泡剤量 g/t
1	3.7	3.54	210	E・X	2688	5376
2	3.0	3.69	210	E・X	2577	5155
3	2.0	3.48	205	E・X	2801	5602
4	1.0	3.35	215	E・X	2771	5543
5	2.5	2.85	90	E・X	1948	7792
6	2.5	3.24	190	E・X	1622	3243
7	2.5	3.76	290	E・X	1374	1832
8	2.5	3.62	400	E・X	1379	1379
9	2.5	3.17	310	E・X	813	2033
10	2.5	3.22	310	E・X	400	2000
11	2.5	3.16	310	E・X	204	2041
12	2.5	3.18	310	E・X	101	2025
13	2.5	3.04	285	P・X	923	2308
14	2.5	2.97	285	P・X	472	2362
15	2.5	2.91	285	P・X	241	2410
16	2.5	10.65	205	E・X	229	916
17	2.5	7.06	205	E・X	311	1382
18	2.5	5.81	205	E・X	335	1677
19	2.5	4.70	205	E・X	363	2073

機械的条件としては空気吹込量が300Nℓ/hr、インペラ回転数が400rpm、レーキ回転数が24rpmであった。

また起泡剤としてはパイン油を用い、これをエチルアルコールで薄め1%溶液として用い、添加

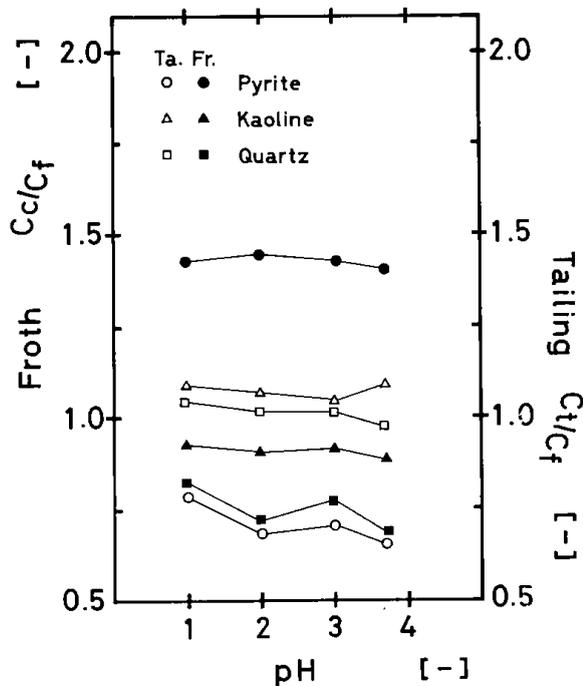
量はすべての試験で2 ml/minにして行った。捕収剤は0.2~1%水溶液として用いた。

なお表中で試薬量を g/t で示したが、これは原鉱1トン当たり添加した試薬のグラム数である。また、種類でE・Xはエチルゼンセート、P・Xはプロピルゼンセートのことである。

この実験ではとくに行わなかったが、連続試験で調整がむずかしく、かといって無視できない操業条件として尾鉱抜き出しゲートの高さがあげられる。これのわずかな調整で水位が変わるので、フロスの品位と量に大きな影響をおよぼし、成績が大きく変わることがわかった。

1) pHの影響

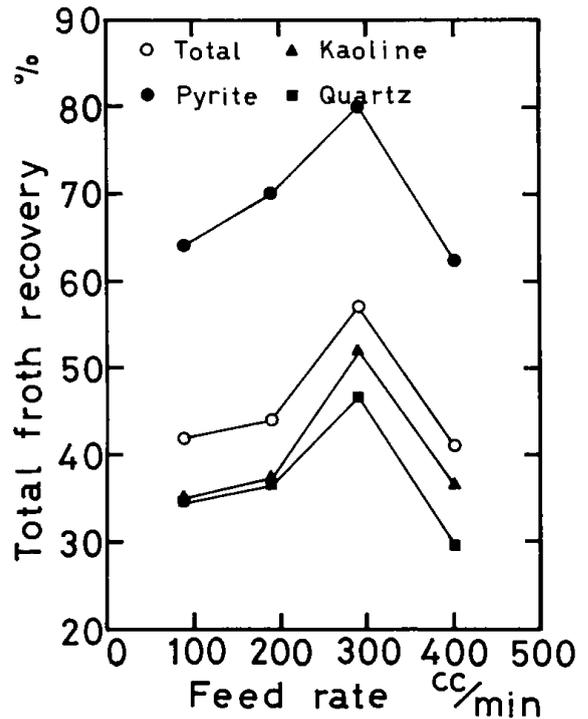
懸濁液のpHを1.0から自然pHである3.7まで変えて試験した。第7・7図の縦軸はフロス(c, ○



第7・7図 浮選試験 (pHの影響)

印)および尾鉱(t, ●印)中の鉱物品位をフィード(f)のそれで除した値を示しており、品位から分離性を見たものである。また第7・8図はフロスの回収率から検討したもので、図中の全体(Total)は供給量に対する全フロス回収量の割合を表わし、鉱物については給鉱とフロス中に含有する鉱物量を品位から計算して、同様に表わした。Pyriteの回収率は60%前後で、pHは2~3のあたりが良いようである。

次に pHの影響による浮選性能を評価する指数



第7・8図 フロスの回収率

として、選鉱比Rおよび選鉱度Vがあるが、それらは次式で表わされる²⁾。

$$R = (c-t)/(f-c) \dots \dots \dots (1)$$

$$V = r(c-f)(f-t)/f(c-t)(r-f) \times 100(\%) \dots \dots \dots (2)$$

f, c, t はそれぞれフィード、フロス、尾鉱中の硫化鉄の品位である。(2)式の r は有用鉱物中の有用成分の含有率であるが、この場合有用成分を硫化鉄(FeS₂)としたので r は100%と置き換えられる。

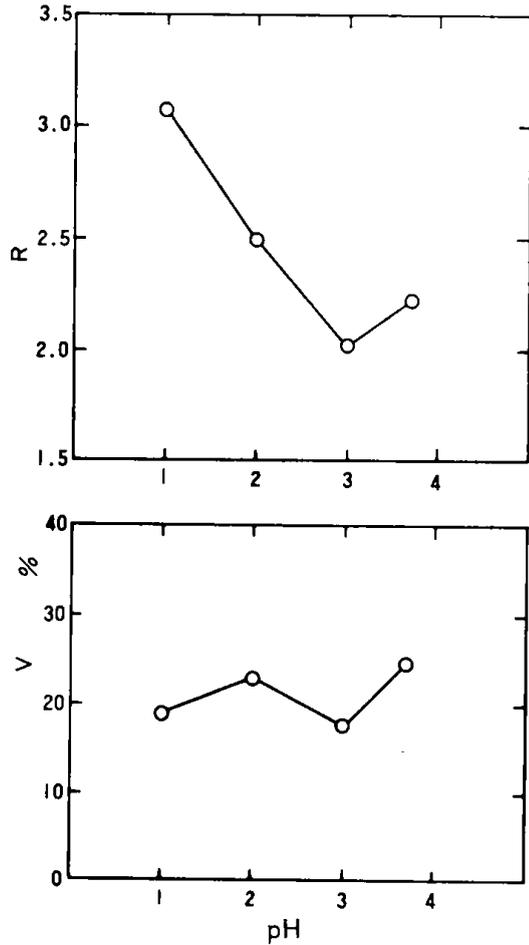
第7・9図に pHを変えた場合の選鉱比、選鉱度を示した。選鉱度は20%程度と悪いが、これはフロス中に Kaoline, Quartz の迷い込み量が多いことによる。

pH に対してはフロス中の鉱物の回収率、濃縮率、選鉱比などの変化からみて顕著な傾向は認められなかった。これは試薬量が多過ぎたことによると考えられる。しかし一応の傾向としては pH が酸性の強いほど浮選性は良いようである。

基礎試験の結果(第3章2の2節)も参考にし、以降の実験では pH を2.5として行った。

2) 捕収剤の種類と量の影響

次に捕収剤について検討したが、はじめにエチルゼンセートを捕収剤として用いた場合の効果について行った。試薬量は100から800 g/tの間で試

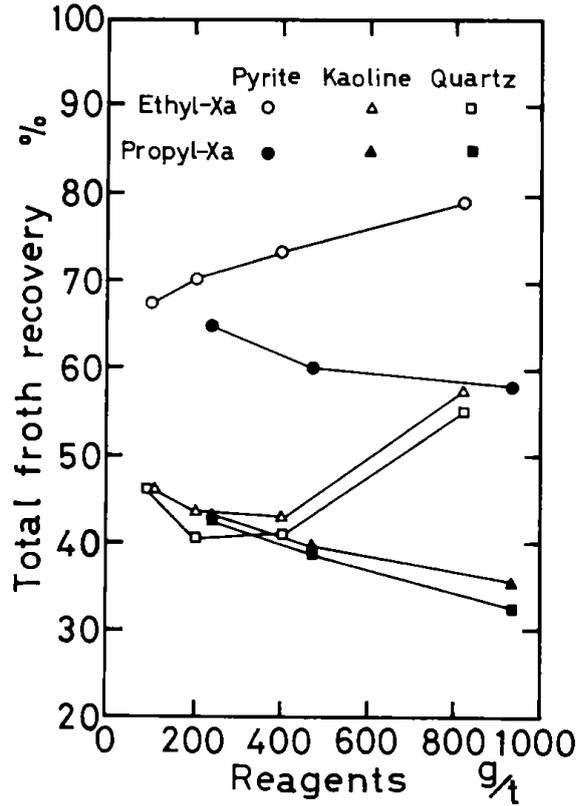


第7・9図 選鉱比・選鉱度からみた浮選性

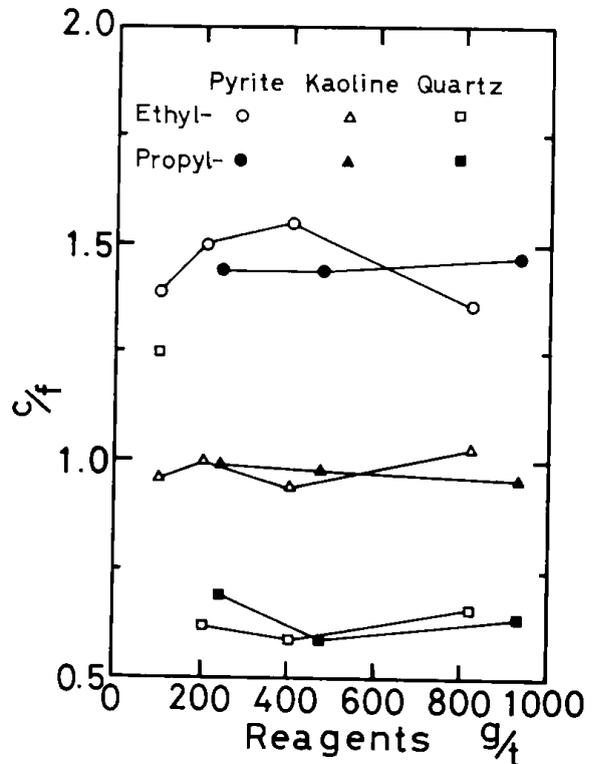
験した。この時の供給量と濃度はほぼ310ml/minと3.0wt%であり、その他の条件は前述と同じである。

第7・10図にフロス回収率を示した(白ぬき印)が、試薬の増加とともに Pyrite 回収率は増加し、またフロス中への Kaoline, Quartz の迷い込みも添加量400g/t以上で増加する傾向にある。第7・11図はフロス中の各鉱物の濃縮の程度を図示した。Pyrite の濃縮は試薬添加量400g/t 前後の時が良い。また選鉱度および選鉱比からみると試薬量は200~400g/tが良い結果であった(第7・12図)。

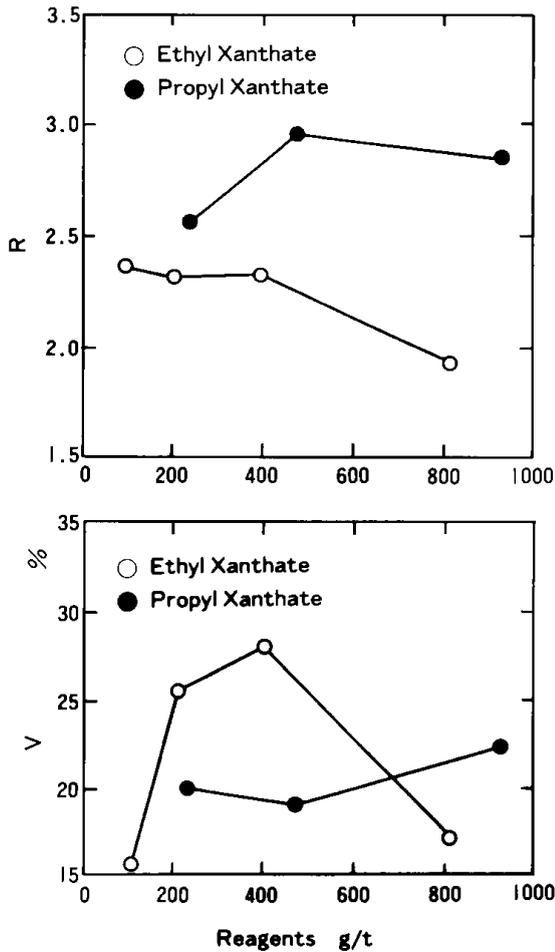
次にプロピルザンセートを用いた場合の結果をエチルザンセートの場合と比較するため、同じ図に黒丸で示した(第7・10図~第7・12図)。両者を比較して、試薬量の増加につれプロピルザンセートのほうがフロス中への Pyrite の回収率は悪くなる(第7・10図)。一方、選鉱度は良くなる(第7・12図)傾向にあるが、pHの関連などさらに詳細な検討が必要である。



第7・10図 フロスの回収率



第7・11図 フロス中の鉱物の濃縮性



第7・12図 選鉱度・選鉱比におよぼす捕収剤量の影響

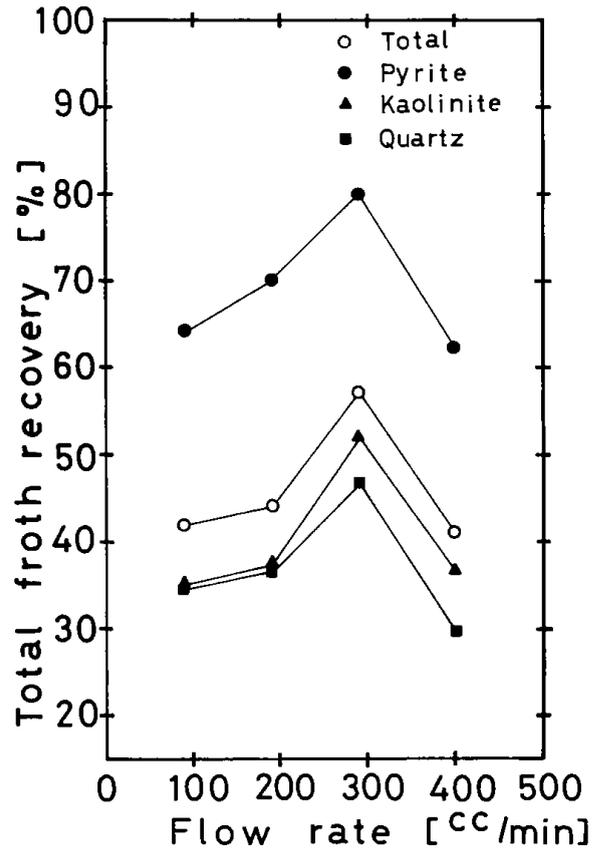
3) 供給流量の影響

pHを2.5, 懸濁濃度を2.85~3.76wt%, 捕収剤にエチルザンセートを1374~1948g/tの条件で, 供給流量を90~400ml/minの範囲で変えて試験した。その結果を第7・13図と第7・14図に示す。

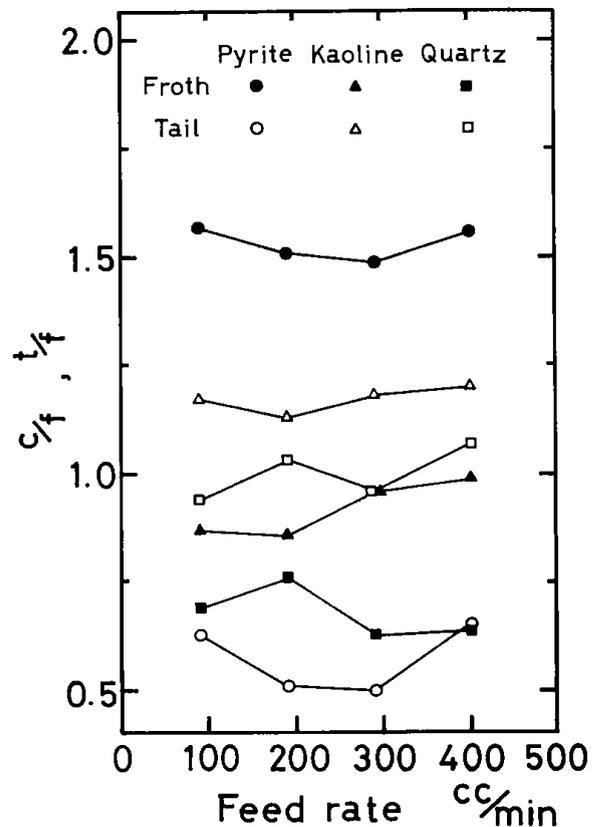
フロス中の Pyrite 回収率は300 ml/minの流入量が良いが, Kaoline, Quartz も多いので回収率からだけでははっきりしない(第7・13図)。また品位からみた濃縮率でも顕著な傾向は認められない(第7・14図)。これらは捕収剤, 起泡剤の添加量が多過ぎるためであり, このことは次の試験からも理解できる。

4) 懸濁濃度の影響

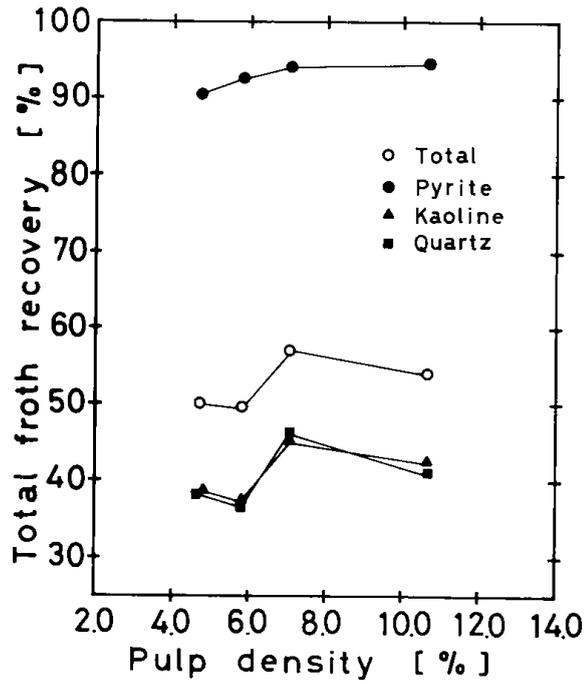
フィード流量205ml/min, エチルザンセート 229~362g/t, pH 2.5の条件で, 懸濁濃度を4.7~10.65wt%の範囲で変えて試験した。その結果を第7・15図から第7・17図に示す。フロス中の Pyrite 回収率は90%を起え, 濃度が増加するにつれ, 回



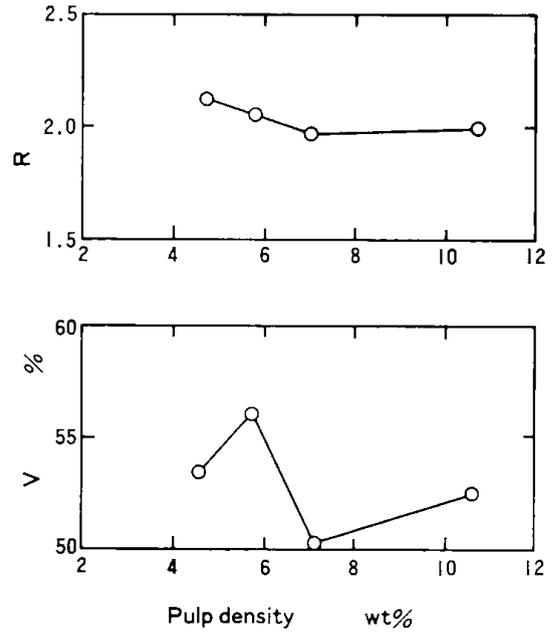
第7・13図 フロスの回収率



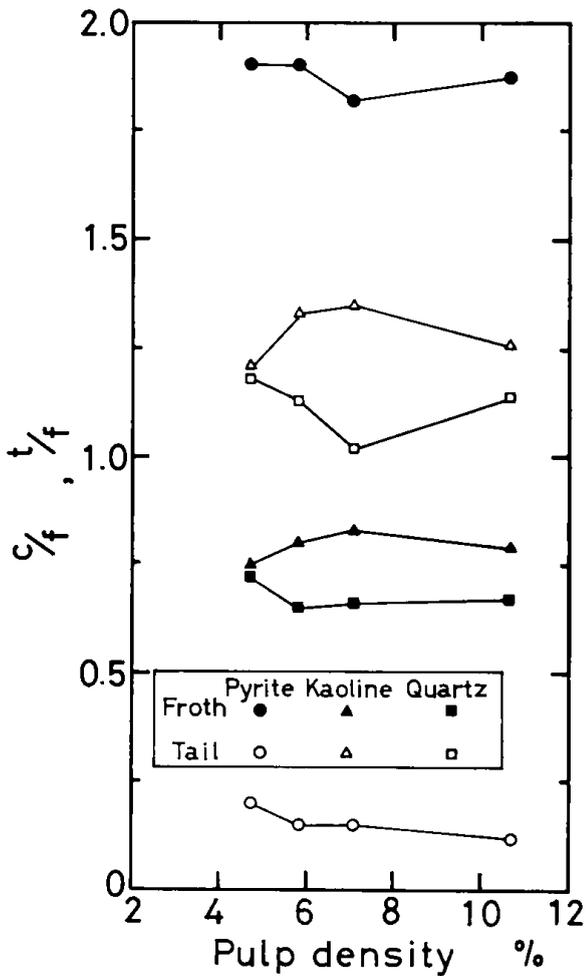
第7・14図 フロス・尾鉱中の濃縮率



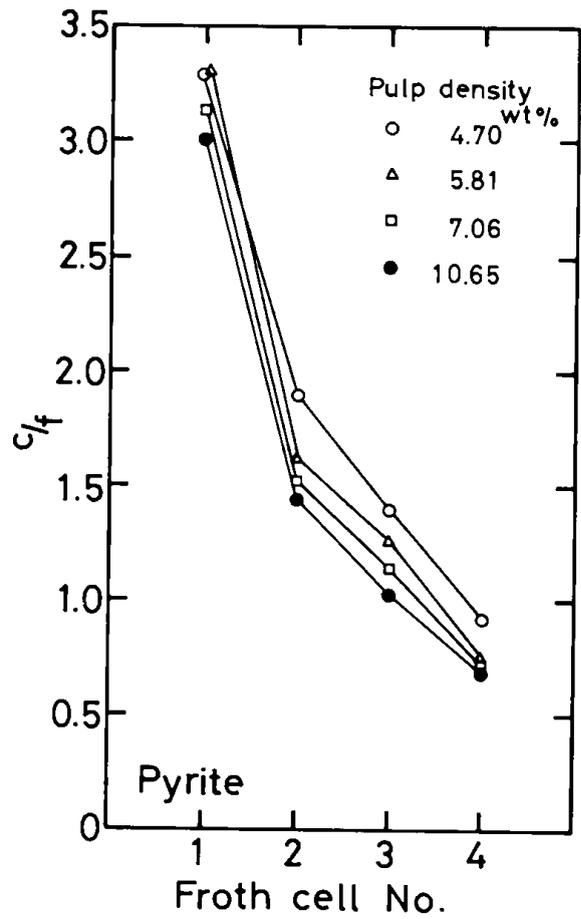
第7・15図 全フロス量と各鉱物の回収率



第7・17図 選鉱度・選鉱比におよぼす供給濃度の影響



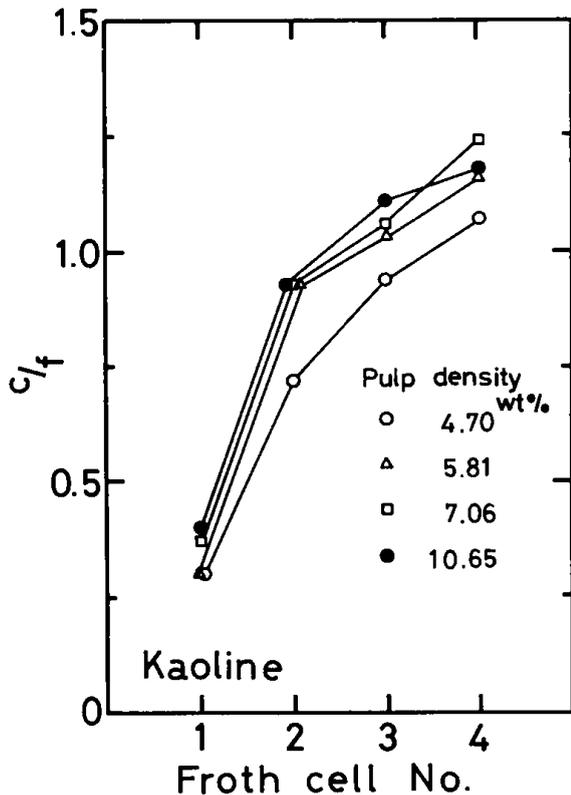
第7・16図 濃縮率におよぼす供給濃度の影響



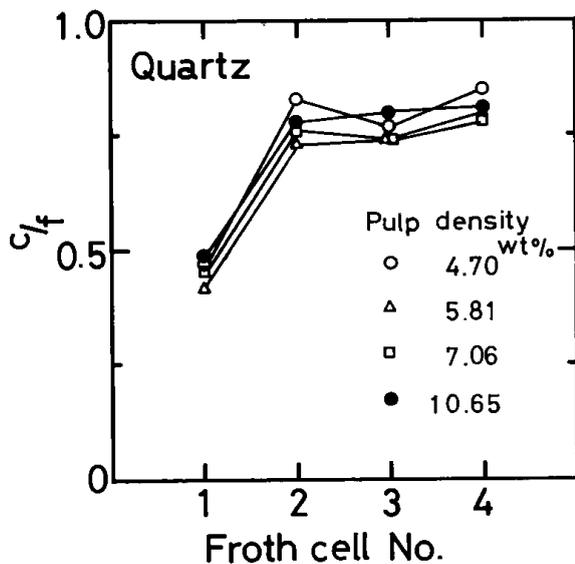
第7・18図 各セルにおける Pyrite の回収

収率が増加した。Kaoline, Quartz については、pH, 流量などの試験と大差ない。また懸濁濃度が増加してもそれらの迷い込み率はあまり上がらない(第7・15図)。

この他、濃縮率(第7・16図)、選鉱度(第7・17図)などからみても、他の要因で試験した結果に比べ、極めて成績の良いことがわかる。これは懸濁濃度



第7・19図 各セルにおける Kaoline の迷い込み



第7・20図 各セルにおける Quartz の迷い込み

の要因もさることながら、試薬量など他の条件についても、最も良い条件になるように絞って条件付与したことによって、相乗効果が出たものと考えられる。

一方、浮選機の各セル毎に回収されるフロス中の各鉱物の浮遊性については第7・18図から第7・20図に示したが、第7・18図は Pyrite で、1セル目が最も濃縮が高く、以下順次減少する。また懸濁濃度が低いほど濃縮が高く、効果が良いことを示している。また第7・19, 20図はそれぞれ Kaoline と Quartz について示しているが、セル毎の濃縮は Pyrite のそれと逆の傾向にあり、また懸濁濃度については低い方が浮選は良くなる傾向が認められた。

5) 清掃用浮選機の総合試験

以上の結果から試験した要因について、良いと思われる条件で総合試験を行った。用いた試料は第7・12表に示した粒度分布と鉱物組成を有する二種である。Sample I はアトリッションの後、サイクロン処理し、粗粒を除いたものである。II は同じく 325mesh 網下である。

実験条件および結果は第7・13表に示したが、フロスの欄の1から4の数はセル番号でフィードに近い順に1から4の番号をつけた。またその他の条件は前述と同じである。実験の結果、フロスの鉱物品位を第7・14表に示し、同じく第7・15表に尾鉱の品位、フロスの Pyrite 回収率および Kaoline と Quartz の迷い込み率、選鉱比と選鉱度を示した。なお第7・14, 15表下欄に Sample I と II のそ

第7・12 浮選試験に供した試料の性状

	Sample I	Sample II	
Pyrite	14.45%	28.72%	
Kaoline	80.24	64.09	
Quartz	5.29	7.18	
37~30 μ	2.85%	61.0~44.0 μ	0.30%
30~20	0.65	44.0~26.0	6.82
20~15	2.58	26.0~18.3	3.19
15~10	1.29	18.3~10.5	9.79
10~7	3.22	10.5~7.4	6.22
7~5	5.81	7.4~5.2	8.17
5~3	10.32	5.6~3.6	13.10
-3	73.55	3.6~2.8	10.19
		-2.8	42.20

第7・13表 実験条件と結果

試験番号	試料	浮選機	捕収剤量 g/t	起泡剤量 g/t	フィード			Froth g/min					Tail	
					ml/min	g/min	wt%	1	2	3	4	合計	ml/min	g/min
1	I	5ℓ	365	367	159	22.5	13.0	3.72	1.42	1.47	0.68	7.28	128.0	19.4
2			211	217	274	38.0	12.7	5.72	2.08	1.63	0.72	10.14	193.0	27.5
3			188	200	140	21.3	13.8	2.80	1.88	0.85	0.60	6.13	112.0	15.6
4			297	316	149	13.5	8.6	2.83	2.62	1.61	1.05	8.10	32.5	3.5
5			167	178	133	12.0	8.5	1.68	0.87	0.66	0.46	3.67	75.0	7.2
6			145	154	152	13.8	8.6	0.67	1.38	0.74	0.36	3.14	128.0	12.1
7			145	154	151	13.9	8.7	2.45	2.70	1.45	1.10	7.70	123.3	13.4
8			333	177	133	12.0	8.5	2.32	1.63	0.95	0.63	5.53	71.8	7.3
9			141	150	150	14.2	8.9	1.19	1.62	0.96	0.69	4.45	97.5	10.4
10			142	301	152	14.1	8.8	0.61	2.27	1.49	0.99	5.35	81.3	8.7
11	II		243	243	128	45.3	28.8	21.90	3.93	0.68	0.51	27.07	35.0	12.8
12			201	214	148	39.8	22.9	11.55	1.32	0.87	0.54	14.27	68.3	18.0
13			177	179	140	27.2	17.3	3.97	0.76	0.53	0.40	5.66	91.3	12.9

第7・14表 フロス（各セル）の鉱物組成

セル No.	Pyrite %					Kaoline %					Quartz %				
	1	2	3	4	av.	1	2	3	4	av.	1	2	3	4	av.
1	57.31	36.36	25.83	28.20	44.17	39.27	59.22	69.18	67.09	51.85	3.41	4.41	4.98	4.70	3.98
2	63.80	35.75	33.57	37.89	51.33	32.30	59.39	60.79	57.00	44.24	3.89	4.84	5.63	5.10	4.43
3	53.60	21.02	16.90	17.70	35.13	42.89	74.10	77.94	77.44	60.62	3.50	4.86	5.14	4.84	4.25
4	33.96	9.60	9.37	7.54	17.76	61.77	84.99	84.62	87.88	77.19	4.26	5.40	6.00	4.57	5.06
5	48.09	19.52	22.31	19.68	33.24	46.75	74.84	73.47	76.32	61.85	5.15	5.62	4.20	3.99	5.16
6	62.61	40.96	34.24	36.13	43.49	33.59	51.69	61.39	58.42	50.79	3.78	7.34	4.36	5.44	5.71
7	37.13	15.67	15.99	24.08	23.67	58.07	78.29	79.00	70.67	71.00	4.79	6.03	4.99	5.24	5.33
8	47.75	17.93	10.88	18.21	29.27	47.49	77.51	82.61	76.87	65.82	4.75	4.55	6.49	4.91	4.91
9	46.81	21.35	24.69	23.05	29.37	48.98	73.05	68.89	71.40	65.25	4.21	5.59	6.41	5.53	5.38
10	60.78	19.88	18.80	19.10	24.11	36.02	74.30	77.00	75.70	71.08	3.18	5.80	4.19	5.18	4.85
11	42.64	32.62	12.50	10.90	39.86	52.02	61.71	81.59	82.74	54.74	5.32	5.66	5.89	6.35	5.40
12	59.73	48.82	26.63	20.15	55.22	35.36	46.44	66.95	74.08	39.73	4.90	4.74	6.42	5.77	5.05
13	80.78	47.67	27.90	23.27	67.43	16.23	47.44	66.08	70.64	28.85	2.98	4.83	6.01	6.08	3.72
1~10平均	51.18	23.80	21.26	23.16	33.15	44.71	70.74	73.49	71.88	61.97	4.09	5.44	5.24	4.95	4.91
11~13平均	61.05	43.04	22.34	18.11	54.17	34.54	51.86	71.54	75.82	41.11	4.40	5.08	6.11	6.07	4.72

それぞれの平均を記した。

実際の閉回路系試験では Test No.12 に近い条件で行ったが、浮選成績には他の条件で行った結果と大差は認められない。しかし傾向としては、1) Sample I より II の方が尾鉱の Kaoline 品位は低い、Pyrite の回収率は高く、選鉱性も良い。2) 流量と懸濁濃度は高いほどフロスの回収量が多いが、品位は低下する。3) 捕収剤量が多い方が回収量が多いが、品位は低下する。起泡剤量の影響は顕著でないなどの結果が得られた。

7・2・5・2 主選用浮選機

容量15ℓの浮選機の性能については清掃選選と

構造が同じであるので、その実験結果を参考にした。しかしスケールアップ効果について検討するため、三の実験を行った。それは第7・16表に示す条件と結果であったが、用いた試料は第7・12表の Sample II である。またその他の条件は、インペラ回転数は1、2セルが450rpm、3、4セルが500rpmであり、レーキ回転数は15rpmであった。これの実験結果を第7・17表および第7・18表に示した。

これらの結果を第7・9表から第7・11表までの Sample II の結果と比較すると、試験回数が少ないのははっきりしないが、Pyrite の回収率は同じ

第7・15表 フロス・尾鉱の回収性と浮選成績

	Tail %			Pyriteの 回収率 %	迷い込み率 %		V %
	Pyrite	Kaoline	Quartz		Kaoline	Quartz	
1	0.54	94.53	5.00	96.99	17.09	23.02	79.45
2	1.44	92.74	5.81	92.87	14.97	21.95	77.52
3	1.64	93.93	4.42	89.21	20.21	27.37	68.79
4	1.95	90.75	7.28	95.36	66.31	62.12	29.47
5	0.65	93.67	5.66	96.06	25.19	31.67	70.80
6	1.54	93.41	5.03	87.82	12.06	57.34	75.02
7	1.06	92.32	6.61	92.86	30.62	31.54	62.05
8	2.06	92.34	5.58	91.48	34.94	39.71	56.13
9	3.76	90.54	5.68	77.06	23.60	28.92	53.07
10	4.73	90.20	5.05	75.88	32.68	37.14	42.93
11	2.01	89.09	8.88	97.64	56.47	56.15	41.22
12	2.16	89.39	8.44	95.28	26.06	32.14	68.67
13	2.16	88.77	9.06	93.15	12.46	15.22	80.45
1~10平均	1.94	92.44	5.61	85.56	27.77	36.08	61.52
11~13平均	2.11	89.08	8.79	95.36	31.66	34.50	63.45

第7・16表 主選用浮選機性能試験の実験条件と結果

試験番号	試料	容量	捕収剤量 g/t	起泡剤量 g/t	フィード			Froth %					Tail	
					mℓ/min	g/min	wt%	1	2	3	4	合計	mℓ/min	g/min
14	H	15ℓ	140	140	575	157.2	23.2	43.18	29.23	10.60	16.68	99.68	210.0	59.2
15			209	209	490	75.3	14.0	24.27	12.87	14.07	16.13	67.34	62.5	16.2
16			209	209	520	80.0	14.0	22.40	12.00	7.25	6.65	48.30	127.5	28.3
17			190	189	335	51.3	13.9	12.52	7.92	1.49	3.75	25.67	111.3	22.7

第7・17表 各セルのフロスの鉱物組成

試験番号	Pyrite %					Kaoline %					Quartz %				
	1	2	3	4	平均	1	2	3	4	平均	1	2	3	4	平均
14	63.10	29.26	34.85	10.69	41.40	32.65	64.36	59.41	81.99	53.06	4.24	6.38	5.73	7.32	5.54
15	62.44	29.99	11.13	4.37	31.61	33.34	64.37	82.34	88.04	62.63	4.20	5.63	6.52	7.58	5.76
16	60.01	31.30	17.95	7.69	39.36	35.35	62.48	75.76	85.10	55.01	4.63	6.21	6.27	7.19	5.63
17	69.84	23.04	47.40	5.76	44.73	26.01	71.41	46.96	86.90	50.14	4.14	5.55	5.63	7.34	5.14
14~17平均	63.85	28.40	27.83	7.13	39.28	31.84	65.66	66.12	85.51	55.21	4.30	5.94	5.94	7.36	5.52

第7・18表 尾鉱・フロスの回収性と浮選性能

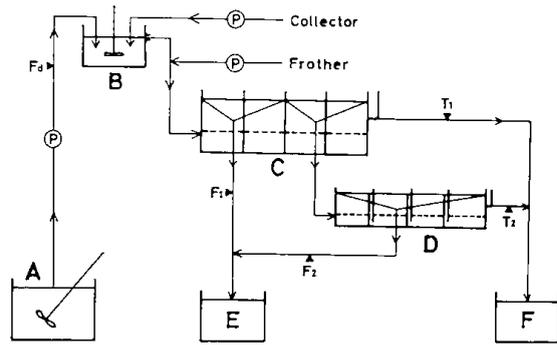
	Tail %			Pyriteの 回収率%	迷い込み率		V %
	Pyrite	Kaoline	Quartz		Kaoline	Quartz	
14	2.74	88.39	8.86	96.22	50.27	51.25	45.85
15	1.60	87.78	10.60	98.79	74.78	69.29	24.50
16	1.77	88.15	10.06	97.44	51.57	48.83	46.12
17	1.67	88.04	10.28	96.80	39.18	36.16	57.94
14~17平均	1.95	88.09	9.95	97.31	53.95	51.38	43.60

か、むしろ少し良くなった。しかしKaoline, Quartzのフロスへの迷い込み率が高くなり、従って全体の浮選性はむしろ悪い。これはとくに3, 4セル目のフロス中のKaolineの迷い込みが多いことによると考えられる。また3, 4セルのフロス量が多いが、しかしそのフロスを尾鉱として回収する

には Pyrite 品位が高いので、これを再選するのが良いと考えられる。

7・2・5・3 浮選系総合試験

このことから、第7・21図に示すように両浮選機を組合せた系統として行うのが良いと考え、図の系統の連続試験を行った。図でA、E、Fはそれぞれ給鉱、精鉱、尾鉱用貯留槽であり、Bが条件槽、Cが主選機、Dが清掃選機である。また F_d 、 F_{1-2} 、 T_{1-2} はそれぞれ給鉱、浮鉱、尾鉱を表わす。主選の3、4セルフロス清掃選機に供給する系とした。試薬の添加方法は前述と同様である。



第7・21図 浮選系総合試験系統図

第7・19表 浮選系総合試験に供した試料の性状

試料番号	1		2		3		4	
	粒度区分	重量%	粒度区分	重量%	粒度区分	重量%	粒度区分	重量%
	61~44 μ	0.30	250~44 μ	0.13	250~44 μ	1.06	250~44 μ	1.45
	44~26.0	6.82	44~28.7	4.02	44~26.8	5.06	44~26.8	4.02
	26.0~18.3	3.19	28.7~19.1	4.36	26.8~17.8	7.43	26.8~17.9	5.67
	18.3~10.5	9.79	19.1~9.5	12.08	17.8~8.9	10.38	17.9~8.9	10.04
	10.5~7.4	6.22	9.5~4.7	16.02	8.9~4.4	16.93	8.9~4.4	16.19
	7.4~5.2	8.17	4.7~1.5	42.72	4.4~1.4	37.60	4.4~1.5	34.15
	5.2~3.6	13.10	-1.5	20.67	-1.4	21.54	-1.5	28.48
	3.6~2.8	10.19						
	-2.8	42.20						
Pyrite %	28.72		26.36		30.35		25.09	
Kaoline %	64.09		65.39		62.22		65.43	
Quartz %	7.18		8.25		7.41		9.47	

第7・20表 浮選実験条件と結果

試験番号	捕収剂量 g/t	起泡剂量 g/t	フィード			F_1 g/min	T_1 g/min	F_2 g/min	T_2 g/min
			ml/min	g/min	wt%				
1	235	210	253	53.9	18.6	21.2	14.1	5.3	13.3
2	196	119	220	63.2	24.2	27.0	21.1	0.4	14.7
3	171	104	266	72.4	23.2	27.4	17.1	0.9	27.0
4	144	144	210	69.7	27.3	10.2	22.8	8.9	27.8
5	107	143	235	77.0	27.0	21.8	34.3	10.2	10.7
6	136	182	240	60.3	21.6	18.4	21.7	10.7	9.5
7	105	141	220	78.3	28.9	31.1	27.7	10.4	9.1
8	126	170	245	64.9	22.6	26.0	20.3	9.9	8.7
9	120	162	255	68.1	22.8	33.3	13.1	10.7	11.0
10	119	160	265	68.7	22.2	30.2	21.5	7.7	9.3
平均	146	154	241	67.7	23.8	24.6	21.4	7.6	14.1

第7・21表 フロスの回収性と選鉱度

試験番号	Pyrite の回収率 %			迷い込み率 %						選 鉱 度 %		
	全 体	主 選	清掃選	Kaoline			Quartz			全 体	主 選	清掃選
				全 体	主 選	清掃選	全 体	主 選	清掃選			
1	93.24	96.38	86.93	36.62	67.77	17.60	35.91	64.16	17.18	56.65	28.88	69.40
2	92.92	96.32	42.16	32.68	61.18	0.76	31.95	52.21	1.75	60.34	36.14	41.31
3	91.46	98.02	46.21	28.22	72.04	0.79	32.29	72.30	1.31	62.79	25.93	45.36
4	85.16	93.97	78.67	20.75	64.39	19.54	22.91	63.39	20.06	64.21	29.65	59.08
5	91.29	92.82	94.65	28.15	45.94	34.64	26.81	40.04	42.47	63.28	47.54	59.22
6	94.12	95.92	94.33	32.57	53.35	40.16	35.19	53.28	39.88	61.20	42.56	54.20
7	92.82	94.03	94.74	40.94	56.11	41.42	39.34	51.50	45.95	52.05	38.43	52.85
8	93.52	94.75	95.55	40.92	59.35	37.43	45.50	58.77	47.97	52.04	35.46	57.00
9	97.03	98.42	93.36	54.20	75.13	41.51	57.50	76.62	38.61	42.44	23.10	52.13
10	93.92	96.31	89.11	41.60	59.31	32.26	46.81	60.83	37.35	51.66	36.80	56.30
平均	92.55	95.69	81.57	35.67	61.46	26.61	37.42	59.31	29.25	56.67	34.45	54.69

第7・22表 尾鉱の回収性と品位

試験番号	Kaoline の回収率 %			鉱 物 組 成 %		
	全 体	主 選	清掃選	Pyrite	Kaoline	Quartz
1	63.19	69.97	82.07	2.74	88.36	8.90
2	67.25	67.46	99.24	2.23	86.62	11.14
3	71.80	72.17	99.16	2.34	87.76	9.91
4	79.16	89.84	80.32	2.06	89.41	8.54
5	71.91	81.27	65.52	3.18	85.44	11.38
6	67.43	81.42	59.85	2.85	84.87	12.28
7	59.06	69.81	58.39	3.59	85.08	11.33
8	59.19	70.17	62.60	3.86	85.48	10.66
9	45.87	60.65	58.54	1.95	87.62	10.42
10	58.41	66.81	67.80	3.38	85.55	11.07
平均	64.33	72.96	73.35	2.82	86.62	10.56

実験条件は以下の表に示すが、その他の機械的な条件は主選機で、インペラ回転数が1, 2セル目を450rpm, 3, 4セル目を500rpmとし、レーキ回転数が15rpmである。また清掃選機は空気吹込量が300Nℓ/hr, インペラ回転数が500rpm, レーキ回転数が24rpmとして行った。

供した試料の粒度構成および鉱物組成はいずれも大差ないが、第7・19表に示した。また実験条件と得られたフロスおよび尾鉱量を第7・20表に示した。なお最後下欄に実験結果の平均を示した。第7・21表は解析結果を示したが、フロス中のPyriteの回収率とKaoline, Quartzの迷い込み率を、そして選鉱度をそれぞれ浮選系全体、主選、清掃選の三区分について記載した。いずれの場合も、全体の成績の方が主選とそれより良く、清掃選の意義が認められる。第7・22表は同じく尾鉱中のKaolineの回収率とその鉱物組成を示す。尾鉱中に2.8%強

第7・23表 浮選工程別鉱物組成 (%)

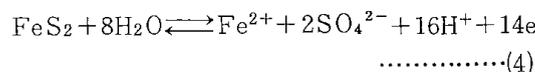
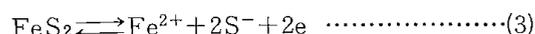
	主 選		清 掃 選		全フロス F ₁ +F ₂	全尾鉱 T ₁ +T ₂
	フロス	尾 鉱	フロス	尾 鉱		
Pyrite	41.99	2.79	46.13	2.71	42.85	2.82
Kaoline	51.05	85.91	47.81	88.15	50.31	86.76
Quartz	6.94	11.28	6.04	9.13	6.83	10.42

のPyriteが残っていることがわかる。

また第7・23表に得られたフロスおよび尾鉱の平均品位を示した。

7・2・6 漂白系統

次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)によるPyrite(FeS₂)の反応機構は不明のところが多く、あまり研究されていないが、硫化第一鉄の酸化還元反応機構については真嶋³⁻⁶⁾らが行っている。Pyriteは安定な鉱物であるが、酸性水溶液の中では解離し、次式の反応³⁾が起こると考えられる。



一方実験で漂白工程以前の系における溶存鉄の電位は



であり、この場合の標準酸化電位E₀は+0.771Vである⁷⁾。一般に酸化還元系における酸化電位EはNernstの式

$$[\text{Red.}] \rightleftharpoons [\text{Ox.}] + \text{ne} \dots\dots\dots(6)$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox.}]}{[\text{Red.}]} \dots\dots\dots(7)$$

で与えられる。

(7)式はRが気体常数, Tが絶対温度, nが酸化還元にあずかる電子の数, Fがファラデー定数であり, この式を常用対数におきかえ, かつ25°Cにおける定数値を入れると次式となる。

$$E = E_0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{Ox.}]}{[\text{Red.}]} \dots\dots\dots(8)$$

漂白工程以前における系の電位はほぼ +0.45 Vであったので, (5)式の関係を求めると, $n = 1$ において

$$0.45 \approx 0.77 + 0.06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \dots\dots(9)$$

$$\therefore [\text{Fe}^{3+}] \approx 4.68 \times 10^{-6} [\text{Fe}^{2+}] \dots\dots\dots(10)$$

となって, $\text{Fe}^{2+} \gg \text{Fe}^{3+}$ ということから, 漂白以前の鉄はほとんどが Fe^{2+} の状態で存在すると考えられる。

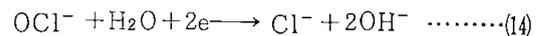
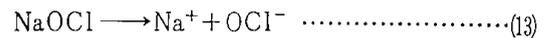
また漂白工程においては後述の試験で述べる通り, 漂白設定電位を +1100mV ~ +1200mV にしている。このことから同様に(8)式に数値を入れ, 計算すると,

$$0.77 + 0.06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \approx 1.1 \dots\dots\dots(11)$$

$$\therefore \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \approx 3.16 \times 10^5 \dots\dots\dots(12)$$

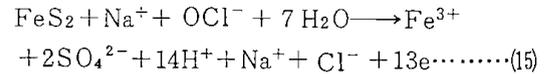
したがって $\text{Fe}^{3+} \gg \text{Fe}^{2+}$ となり, 漂白工程では(5)式において右に反応が進んでおり, 溶存鉄のほとんどが第二鉄で存在すると考えられる。このことから(3)および(4)式の Fe^{2+} もそのほとんどが Fe^{3+} になっていると考えられる。

ところで漂白剤として添加している次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)は次式の解離が考えられる。



$$E_0 = +0.89$$

以上のことから比較的溶存濃度の低い場合の漂白工程においては(4)式, (5)式の反応が右へ進むこと, および(13), (14)式から総合して反応系を考えると, 次式が考えられる。



この結果, Pyrite は酸性水溶液中で解離し, Fe^{2+} と SO_4^{2-} が溶出するが, NaOCl と反応して鉄イオンは Fe^{3+} に酸化される。ゆえに(3), (4)の反応が促進される。同時に水素イオン濃度は上昇し, かつ電位は低下する。このため溶液のpHは酸性を維持し, 電位は酸化の進行とともに低くなる。

しかし, この考えは存在する溶存イオンが比較的低い場合であって, 閉回路系によって溶存物質は蓄積するので, 上述の系は極めて複雑となると考えられる。

このように漂白の反応系は複雑であり, わからないところも多いが, しかし, いずれにしても次亜塩素酸ナトリウムの添加によって硫化鉄量は減少し, 溶液中の鉄成分は増加する。そしてこれらの結果固形物の白度が増加した。

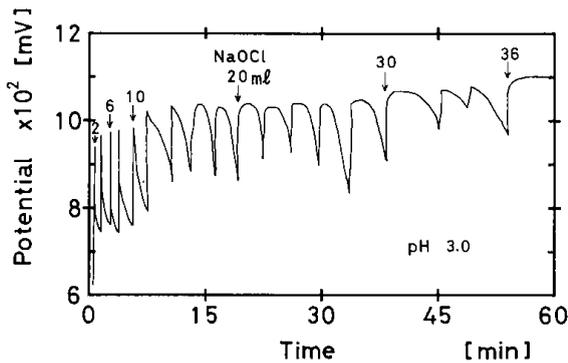
このことから原鉱の浮選尾鉱とそれをサイクロン分級処理したいくつかの試料を用いて, 試薬の添加量, pH, 試薬の添加方法とその自動管理について試験した。

第7・24表 漂白試験試料の性状

試料名	浮選尾鉱	サイクロン	サイクロン	サイクロン	サイクロン	サイクロン
		主選 ⊖	主選 ⊕	精選 ⊖	再選 ⊖	再選 ⊕
ハンター白度	53.5	55.4	52.5	56.3	55.1	50.6
濃度 wt%	19.2	21.3	14.2	28.8	22.2	31.1
Pyrite %	8.79	5.71	8.39	2.85	3.09	8.53
Kaoline %	82.53	88.04	80.43	89.85	90.34	79.69
Quartz %	8.68	6.24	11.17	7.29	6.55	11.76
+15 μ	12.0 %	5.5 %	41.0 %	3.5 %	5.3 %	38.5 %
15~10	8.0	5.0	15.1	2.5	1.6	15.0
10~5	22.0	12.8	21.8	3.6	5.9	22.5
5~2	22.0	21.0	14.0	7.0	8.8	15.1
-2	36.0	55.7	8.1	83.4	78.4	8.9

用いた試料の鉱物組成と粒度分布、試料濃度などを第7・24表に示した。

実験は懸濁試料200mlをビーカーに採り、0.1Nの塩酸で所定のpHに調整し、次亜塩素酸ナトリウム(塩素:5%)の所定量を少量ずつ添加する。この間懸濁液はスターラでよく攪拌するとともに、所定のpHを維持した。漂白の終了後、上澄みは捨て、2、3回水洗いした後、ハンター白度を測定した。なお、試薬の添加は第7・22図に示したよう



第7・22図 漂白試薬の添加方法と電位

どの方法によるのがよいが、セルに合う成型器がない、表面の清浄な試料が得にくい、一定量以上の試料が必要である、などの問題から、粉末試料ないしは高濃度にしたスラリー状で測定した。この場合、粉末の充填状態を一定にするとか、気泡の混入をできるだけ少なくするよう配慮するとともに較正板と比較し、補正係数を求めて測定した。これらの試料調整の中でスラリー状で測定する場合が最も白度は低く指示されたが、粉末状で測定した値に比較し、約28%低かった。

このことから白度を絶対値として表示するには不安があるが、相対的な評価としてスラリー状にして測定した値を図・表に示すことにした。

7・2・6・1 漂白剤の添加量と白度

第7・25表にサイクロン主選⊖、精選⊖、および再選⊖を用い、次亜塩素酸ナトリウムの添加量を1ml/minの割合で添加したときの経時的な鉱物品位の変化を示した。いずれも時間(添加量)とともにPyriteの品位が減少し、漂白の進んでいることが

第7・25表 漂白試験結果

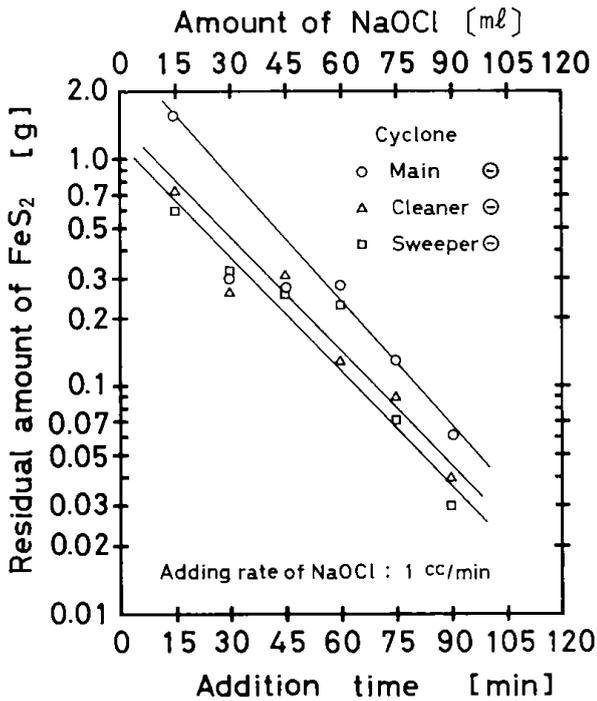
	試料量 g	濃度 wt%	15分	30分	45分	60分	75分	90分
サイクロン主選⊖	49.7	21.5	%	%	%	%	%	%
Pyrite			2.38	1.78	1.24	0.69	0.43	0.42
Kaoline			89.80	89.39	89.50	90.41	91.91	91.81
Quartz			7.82	8.82	9.26	8.90	7.66	7.76
サイクロン主選⊖	71.2	29.1						
Pyrite			1.82	1.46	1.02	0.67	0.72	0.68
Kaoline			93.07	91.52	93.41	94.50	93.23	92.45
Quartz			5.11	7.02	5.58	4.83	6.06	6.87
サイクロン主選⊖	52.4	22.5						
Pyrite			2.14	1.53	1.02	0.58	0.58	0.55
Kaoline			91.40	91.49	91.24	91.24	90.66	91.89
Quartz			6.46	6.98	8.18	8.18	8.76	7.57

に、酸化還元電位を測定し、電位が低下し始めた時に1ないし2ml加えるような添加方法で行った。

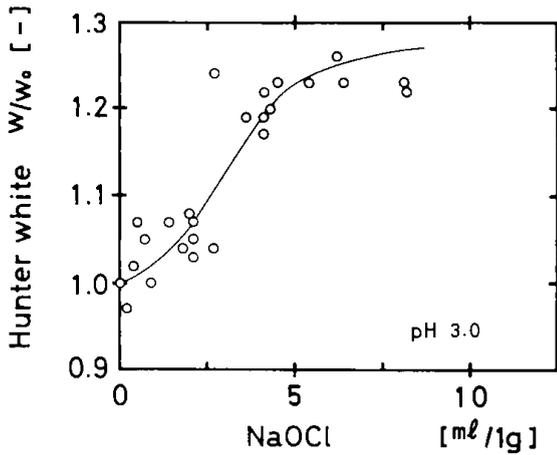
ハンター白度の測定は日本電色測定機製の白色計を用いたが、粒度の影響が大きく、粗粒分が多いと白度は低く指示した。また試料の調整については白色較正板を用いるため、本来は加圧成型な

わかるが、無漂白時に比べ、90分でサイクロン主選⊖は約1/14に、精選⊖で1/4に、再選⊖で1/6に減少した。

また表の結果と第7・24表の試料の鉱物組成、および試料量から、試薬中に占めるPyrite量、および各時間における残存Pyrite量が求められ、そ



第7・23図 硫化鉄の溶解速度曲線



第7・24図 次亜塩素酸ナトリウム添加量と白度

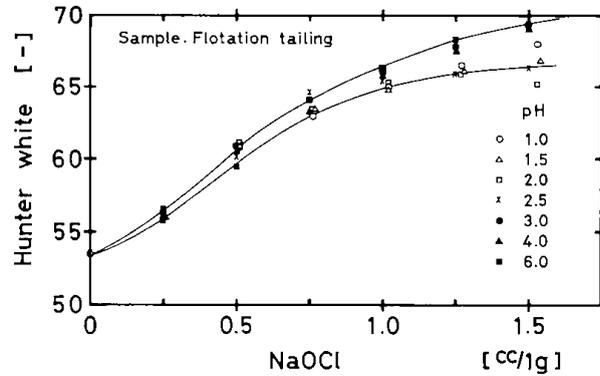
それぞれの時間に減少したPyrite量をみると第7・23図に示した結果となった。図は測点のバラツキが大きい、漂白時間の初期での反応量が大きいが、反応量は時間の経過、すなわち添加量との比例関係になく、しだいに反応が遅くなった。

第7・24図に漂白剤の添加量とハンター白度との関係を示したが、横軸は試料に含まれるPyrite 1g 当たり換算した次亜塩素酸ナトリウム(100%)の消費量である。縦軸の白度は未処理時の白度(54.7)W₀に対する処理後の白度Wの比で表わした。浮選尾鉱試料のハンター白度が、漂白未処理時に比べPyrite 1g 当たりNaOCl 7mlの添加量で白

度が約26%に上昇した。

7・2・6・2 pHの影響と白度

次亜塩素酸ナトリウムの分解がpHと関係すると考えられるので、反応時のpHの影響について試験した。その結果を第7・25図に示した。



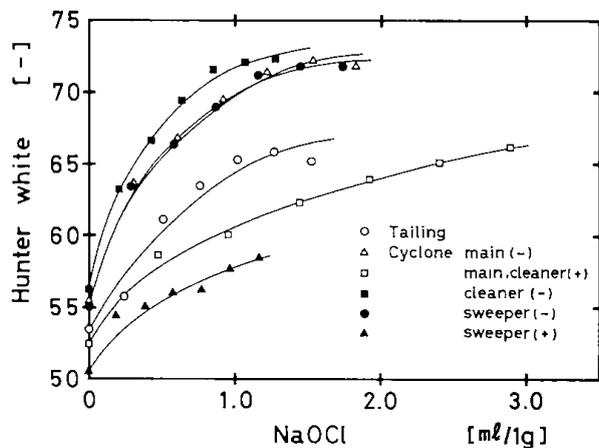
第7・25図 漂白のpHによる影響

NaOCl 添加量の少ないところではpHの違いによる白度の差は小さいが、添加量が多くなるにつれ差が顕著となる。それは反応時のpHが大なる(中性)ほど白度が高くなる傾向がある。

しかしこの場合pH 2.5以上では、水酸化鉄による着色と考えられるが、褐色となった。そのままでは白くならないので、反応終了後、懸濁液のpHを1.5まで低くし、褐色を消した後、水洗いをして白度を測定した。

7・2・6・3 試料と白度

処理される試料によってNaOClの添加量に対する白度は異なるが、試料に含まれるPyrite量による他、その粒度にも影響されると考えられる。

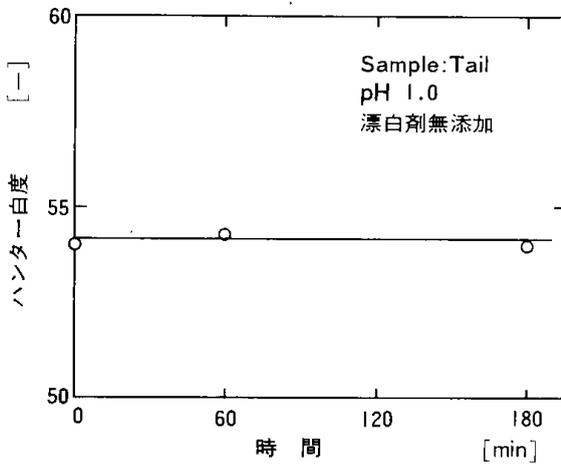


第7・26図 試料性状による漂白の相違

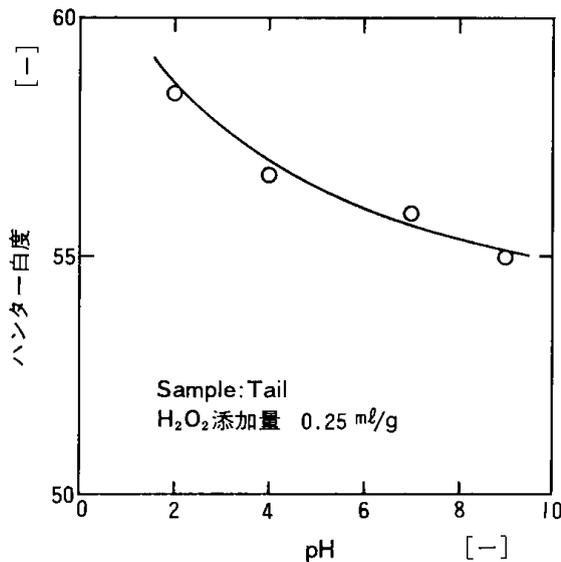
第7・26図に浮選尾鉱の他、それをサイクロンで分級した各粒分を試料として漂白した結果を示した。横軸は前の図と同じく含有する Pyrite 1g に対する NaOCl (100%として)の消費量で表わした。粒度の粗い試料ほど白度は悪いことが知られる。

7・2・6・4 その他の漂白剤と白度

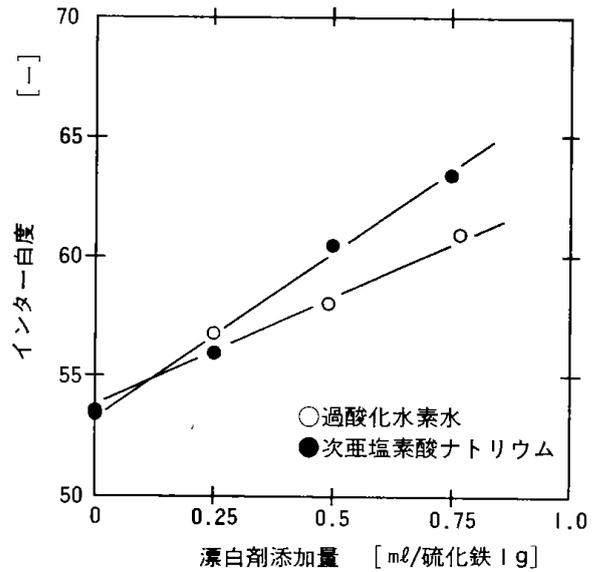
一方塩酸酸性水溶液中で FeS_2 の解離が目に見えるほど変化があるとすれば、白度は変わるはずである。第7・27図はそのことを確かめたものである。図は浮選尾鉱を用いて pH を1.0に調整し、漂白剤を入れないで1時間と3時間スターラで攪拌した後の白度を示したが、白度の変化は認められなかった。



第7・27図 酸性水中の FeS_2 の溶解と白度



第7・28図 過酸化水素水による漂白

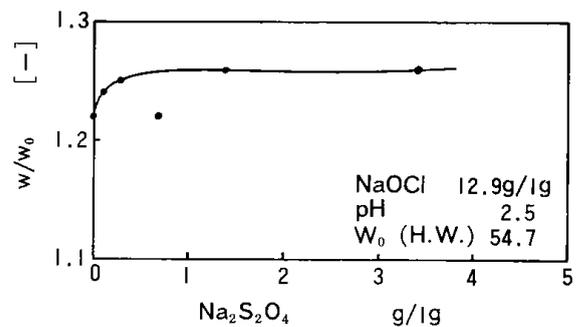


第7・29図 過酸化水素水による漂白

次に漂白剤に過酸化水素水を用いた場合について検討した。同じく浮選尾鉱について過酸化水素水の添加量を試料 1g 当たり 0.25 ml 入れ、pH を変えて漂白した。その他の実験方法は前述のと同様である。その結果を第7・28図に示した。酸性が強くなるほど白度は増加し漂白が進む。また pH を4.0にして過酸化水素水の添加量を増加すると白度も増加した(第7・29図)。参考のため図に次亜塩素酸ナトリウムの場合も同図に示した。過酸化水素水の方が効果が劣る傾向にあるが、pH をさらに低いところで比較すれば過酸化水素水でもかなりの効果が期待できると考えられる。

7・2・6・5 ハイドロサルファイトと白度

鉱山の実操業においては白度を上げるためにハイドロサルファイトナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を少量添加している。これは二価の鉄の酸化を防止することによって水酸化鉄の沈殿を形成しにくくしようとのねらいで用いられていると考えられるが、このことを確かめるための試験を行った。



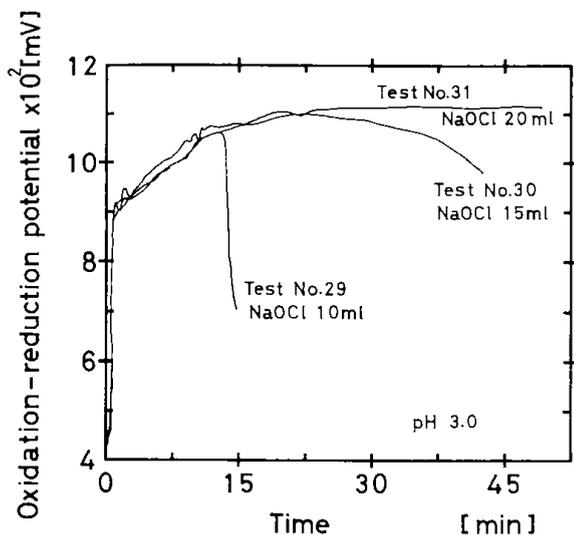
第7・30図 ハイドロサルファイトの漂白効果

実験方法は前述と同様であるが、ハイドロサルファイトナトリウムは、次亜塩素酸ナトリウムによる漂白の終了後に所定量添加し、10分間攪拌した後、ハンター白度を測定する手順で行った。

結果の一例を第7・30図に示した。Pyrite 1g 当たり0.5gの添加量で白度が約3%上昇した。しかし測定バラツキも考えられるのでさらに詳細な試験が必要である。

7・2・6・6 試薬の連続添加と酸化還元電位

第7・22図は漂白剤を少量ずつ添加した場合の電位の推移を示したものであるが、このような添加方法では、試料が連続的に供給され、それが質的に変動するような系での試薬の添加には向かない。連続操作においては供給に見合った連続添加方法を考える必要がある。



第7・31図 試薬の連続添加と電位

第7・31図は浮選尾鉱を用い、濃度4.5wt%の試料200mlについてNaOCl(5%aq)の添加量を0.7ml/minの流量^{c)}で、全添加量が10, 15, 20^{d)}mlになるよう連続添加したときの酸化還元電位を記録したものである。なおこの場合使用した電極は白金電極と比較電極である。

- c) 流量があまり多いとpHが上昇した。
- d) Pyrite 1g 当たりになるとそれぞれ4.3, 6.4, 8.5 mlに相当する。
- e) 浮選尾鉱中には粗粒のPyriteがあり、これの溶解は困難であり、またこのため電位も長時間後は低下した。
- f) 英国規格によれば2 μ 以下の占める割合によって等級が区分されており、割合が多いほど塗布原料として価値が高い。

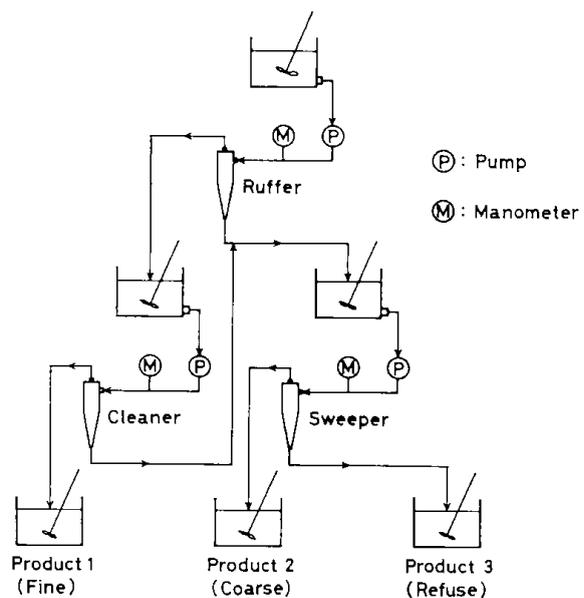
図は添加量が10と15mlの場合、それぞれの添加終了時間から再び電位が低下し、未反応なPyriteのあることがわかる。20mlの添加量で電位はほぼ1120mVのところまで一定^{e)}となり、反応の終了したことがわかる。実験ではこの一定となる電位は1110~1170mVの間であった。

以上の結果から漂白剤の添加を連続的にを行い、添加時間を短縮することができた。また酸化還元電位を1100~1150mVの間で設定し、制御することによって漂白剤の添加を自動管理できる見通しを得た。

7・2・7 サイクロン系統

サイクロン系では2 μ 以下のカオリンの回収^{f)}と石英の除去を目的とするため、流入速度は高めにする必要がある。また微粒、細粒、粗粒の三産物として得るにはサイクロンを多段にして使用する必要がある。この場合、第3章3節で述べたように、流入速度(流入圧)あるいはサイクロンの口径の違いによって流量が大きく異なる。このことからサイクロン間の流量バランスあるいは他の系統との連続したバランスがとれないことが多く、断続運転か一部循環方式とならざるを得ない。

本実験では断続運転で行ったが、第3章3節で使用したサイクロンと新たに仕様の異なるサイクロンを用いて、第7・32図に示す系統にして試験した。試料は第7・26表に示したが、漂白系統を経たものを主選用に、主選の溢流を精選用にし、主選と精選のアンダーフローを混ぜ再選用料とした。第



第7・32図 サイクロン系統図

7・27表にサイクロンの仕様を示した。

実験方法は第3章で述べたのと同様であり、試験の解析結果を第7・28表から第7・30表に示した。

第7・28表は主選の結果であるが、サイクロンはNo.7を用い、Test 1と2での流入圧は1.5 atmの場合で、また懸濁濃度は1～2%である。他はそれぞれ2.0 atmと6～10%であった。

この結果、処理量はTest 1, 2で約11.2 l/min, 他の場合で約12.4 l/minであった。またアンダーフローノズル径のフィード径に対する比が0.36であって、アンダフローへ流れる割合は流量比 Q_{uf}/Q_{of} が平均0.082と小さい。フィード濃度に対するオーバーフロー中に含まれる固体の濃度との割合(希釈比)は平均0.84であり、アンダフロー中の固体濃度との割合(濃縮比)は同じく3.36であった。ま

第7・26表 試料の粒度構成と鉱物組成

	サイクロン 主選	サイクロン 精選	サイクロン 再選
+250 mesh	0.00 %	0.00 %	0.00 %
250～325	0.46	0.00	1.26
44.0～28.7 μ	2.97	1.98	4.42
28.7～19.1	5.16	1.80	7.83
19.1～9.5	10.84	4.02	14.43
9.5～4.7	15.02	12.21	20.23
4.7～1.5	31.84	36.81	30.19
-1.5	33.71	43.18	21.64
Pyrite %	2.80	2.47	2.46
Kaoline %	84.54	88.30	82.49
Quartz %	12.66	9.23	15.05

第7・27表 サイクロンの仕様

系 統		主 選	精 選		再 選
サイクロン番号		No. 7	No. 3	No. 4	No. 5
内筒部内径	mm ϕ	20.0	10.0	10.0	15.0
円錐部頂角	度	10	10	10	8
円筒部高さ	mm	20.0	18.0	18.0	0
内 容 積	ml	15.5	3.07	3.07	5.13
フィード口面積	(mm) ²	19.6 [○]	4.0 [□]	4.0 [□]	4.0 [□]
アンダーフロー内径	mm ϕ	3.0	2.0	2.5	2.0
オーバーフロー内径	mm ϕ	7.0	3.0	3.0	3.0
オーバーフロー挿入深さ	mm	10.0	3.7	3.7	3.5
フィード流入線の勾配		0°	0°	0°	0°
材 質		SUS	セラミックス	セラミックス	SUS

たこれら希釈比、濃縮比、固体分布率はいずれもフィード濃度との相関が認められる。次に分離した産物中の鉱物組成の品位(G_{of} , G_{uf})のフィードのそれ(G_{fd})に対する比(G_{of}/G_{fd} , G_{uf}/G_{fd})についてはPyriteが粗粒部に濃縮するが、Test 1, 2では細粒部に濃縮している。これはTest 3以降と比べ、フィード濃度、流入速度の違いによると思われるがはっきりしない^{g)}。Kaolineは細粒部に

g) 給鉱中の鉄分が黄鉄鉱として残っていれば粗粒部に濃縮すると思われるが、pHの関係で溶存鉄が微細な水酸化鉄の沈殿物の形をとっていれば細粒部に濃縮も考えられる。

濃縮されるが、品位が高いので細粒部と粗粒部での割合としてはあまり大きな差とならない。Quartzは粗粒部に濃縮される。

分級性能はTest 1, 2の場合が良いが、これは供給濃度が低いことによると考えられる。

第7・29表は精選サイクロンの結果で、Test 1, 2で使用したサイクロンとしてはNo.4を用い、流入圧はTest 1が2 atm, Test 2が3.5 atmであり、他はサイクロン本体としてNo.3を用い、流入圧が3 atmで行った結果である。

試験の結果は第3章で述べたと同様の結果が得られたが、いずれの実験の場合もPyriteは細粒

第7・28表 サイクロン（主選）試験結果

試験番号		1	2	3	4	5	6	
フィード	流量 Qfd [cm ³ /sec]	183.0	189.4	208.1	211.0	206.2	203.7	
	濃度 Cfd [g/cm ³]	0.014	0.020	0.106	0.065	0.062	0.071	
	固体量 [kg/hr]	9.22	13.64	79.41	49.37	46.02	52.07	
	流入速度 [cm/sec]	915	947	1041	1055	1031	1019	
オーバーフロー	流量 Qof [cm ³ /sec]	169.0	173.6	193.5	195.2	192.0	189.1	
	濃度 Cof [g/cm ³]	0.010	0.010	0.100	0.054	0.051	0.061	
	鉱物組成比 Gof/Gfd [-]	Pyrite	1.18	1.11	0.97	0.86	0.96	0.89
		Kaoline	1.02	1.01	1.00	1.03	1.04	1.03
Quartz		0.81	0.91	0.97	0.79	0.75	0.82	
アンダーフロー	流量 Quf [cm ³ /sec]	14.0	15.8	14.6	15.8	14.2	14.6	
	濃度 Cuf [g/cm ³]	0.059	0.138	0.199	0.205	0.211	0.206	
	固体分布率 [%]	28.3	24.5	13.2	23.6	23.4	20.8	
	水分分布率 [%]	7.3	8.0	6.3	6.4	5.8	6.1	
	濃縮比 Cuf/Cfd [-]	5.88	2.94	1.88	3.15	3.40	2.90	
	鉱物組成比 Guf/Gfd [-]	Pyrite	0.64	0.66	1.50	1.38	1.12	1.33
Kaoline		0.97	0.97	0.92	0.91	0.87	0.91	
Quartz		1.37	1.27	1.47	1.58	1.78	1.52	
遠心係数 [-]	854	915	1105	1136	1085	1059		
パルプ滞留時間 [sec]	0.085	0.082	0.074	0.073	0.075	0.076		
流量比 Quf/Qof [-]	0.083	0.091	0.075	0.081	0.074	0.077		
希釈比 Cof/Cfd [-]	0.72	0.84	0.94	0.83	0.83	0.86		
d ₅₀ [μ]	9.0			12.8				
E _T [μ]	6.2			12.85				
D _T [μ]	11.3			17.65				
I [-]	0.55			0.728				

第7・29表 サイクロン（精選）試験結果

試験番号		1	2	3	4	5	6	
フィード	流量 Qfd [cm ³ /sec]	60.7	44.3	55.1	57.0	55.4	54.2	
	濃度 Cfd [g/cm ³]	0.010	0.013	0.040	0.057	0.046	0.051	
	固体量 [kg/hr]	2.19	2.07	7.93	11.70	9.17	9.95	
	流入速度 [cm/sec]	1518	1108	1378	1425	1385	1355	
オーバーフロー	流量 Qof [cm ³ /sec]	35.5	24.7	39.8	41.1	40.6	39.1	
	濃度 Cof [g/cm ³]	0.005	0.008	0.036	0.039	0.031	0.036	
	鉱物組成比 Gof/Gfd [-]	Pyrite	1.54	1.24	1.23	1.40	1.13	1.43
		Kaoline	1.02	1.02	1.01	1.02	1.02	1.02
Quartz		0.54	0.71	0.89	0.73	0.72	0.77	

アンダーフロー	流量 Quf	[cm ³ /sec]	25.2	19.6	15.3	15.9	14.8	15.1
	濃度 Cuf	[g/cm ³]	0.017	0.020	0.050	0.104	0.088	0.092
	固体分布率	[%]	72.2	69.1	34.4	51.1	51.0	50.0
	水分分布率	[%]	41.2	43.9	27.5	26.5	25.5	26.7
	濃縮比 Cuf/Cfd	[-]	1.74	1.56	1.24	1.83	1.91	1.79
鉱物組成比 Guf/Gfd [-]	Pyrite		0.78	0.89	0.53	0.64	0.86	0.59
	Kaoline		0.99	0.99	0.99	0.98	0.98	0.99
	Quartz		1.19	1.14	1.22	1.24	1.23	1.21
遠心係数	[-]	4700	2503	3872	4144	3915	3747	
パルプ滞留時間	[sec]	0.051	0.069	0.056	0.054	0.055	0.057	
流量比 Quf/Qof	[-]	0.710	0.794	0.384	0.387	0.365	0.386	
希釈比 Cof/Cfd	[-]	0.52	0.60	0.91	0.68	0.67	0.70	
d ₅₀	[μ]	0.5		1.5				
E _T	[μ]	1.65		1.55				
D _T	[μ]	1.85		2.25				
I	[-]	0.89		0.689				

第7・30表 サイクロン（再選）試験結果

試験番号		1	2	3	4	5	6		
フィード	流量 Qfd	[cm ³ /sec]	55.6	46.2	54.1	53.1	52.5	53.9	
	濃度 Cfd	[g/cm ³]	0.024	0.031	0.125	0.116	0.109	0.097	
	固体量	[kg/hr]	4.80	5.16	24.35	22.17	20.60	18.82	
	流入速度	[cm/sec]	1390	1155	1353	1328	1313	1348	
オーバーフロー	流量 Qof	[cm ³ /sec]	39.4	32.0	39.2	38.1	37.3	39.0	
	濃度 Cof	[g/cm ³]	0.008	0.019	0.062	0.058	0.051	0.048	
	鉱物組成比 Gof/Gfd [-]	Pyrite		1.49	1.35	0.91	1.47	1.29	1.43
		Kaoline		1.06	1.03	1.07	1.07	1.06	1.06
Quartz			0.47	0.78	0.62	0.54	0.55	0.66	
アンダーフロー	流量 Quf	[cm ³ /sec]	16.2	14.2	14.9	15.0	15.2	14.9	
	濃度 Cuf	[g/cm ³]	0.062	0.060	0.291	0.264	0.250	0.226	
	固体分布率	[%]	75.6	59.5	64.1	64.2	66.3	64.4	
	水分分布率	[%]	28.0	29.8	22.3	23.5	24.4	23.7	
	濃縮比 Cuf/Cfd	[-]	2.60	1.94	2.33	2.27	2.29	2.33	
	鉱物組成比 Guf/Gfd [-]	Pyrite		0.84	0.75	1.04	0.78	0.95	0.78
Kaoline			0.98	0.98	0.96	0.97	0.95	0.97	
Quartz			1.17	1.15	1.19	1.22	1.29	1.17	
遠心係数	[-]	2629	1815	2480	2398	2344	2470		
パルプ滞留時間	[sec]	0.092	0.111	0.095	0.097	0.098	0.095		

流量比 Q_{uf}/Q_{of}	[-]	0.411	0.444	0.380	0.394	0.408	0.382
希釈比 C_{of}/C_{fd}	[-]	0.34	0.61	0.50	0.50	0.47	0.49
d_{50}	[μ]	2.3	4.2	1.7			
E_T	[μ]	1.65	6.9	1.05			
D_T	[μ]	2.65	8.1	2.25			
I	[-]	0.623	0.852	0.467			

分に濃縮した。また分級性能には大差なかった。

第7・30表は再選サイクロンの結果を示したが、Test 2での流入圧は2.0 atmであり、他は3~3.5 atmで行った。結果の傾向は精選の場合と同じであった。

以上の試験で行ったような条件で操業試験で行

の中で最も長い滞留時間を要する装置であり、粒子挙動が他と異なるところである。系統の中でこれらを用いたところは浮選に必要な濃度に高める段階と、精鉱の濃縮、および廃水処理した中和沈殿物の濃縮回収に用いた沈降槽である。それらのうち溢流水の濃度、排泥の濃度の許容性と装置仕

第7・31表 試料の粒度分布、鉱物組成および粒度特性値

		沈 殿 槽			シックナ (I)		シックナ (II)	
		蒸留水	上澄液		蒸留水	上澄液	蒸留水	上澄液
粒 度 構 成	44.0~26.9 μ	1.81 %	4.14 %	44.0~29.0 μ	0.54 %	3.82 %	1.02 %	7.63 %
	26.9~17.9	5.42	5.64	29.0~19.3	0.54	7.64	1.02	4.07
	17.9~ 8.9	9.14	6.27	19.3~ 9.6	2.15	2.14	2.03	12.22
	8.9~ 4.4	15.62	42.50	9.6~ 4.8	2.70	56.81	6.11	66.16
	4.4~ 1.5	34.32	23.60	4.8~ 1.6	43.67	27.20	44.02	7.38
	-1.5	33.69	17.85	-1.6	50.40	2.39	45.80	2.54
鉱 物 組 成	Pyrite %	29.34			3.70		4.56	
	Kaoline %	62.35			87.99		86.75	
	Quartz %	8.31			8.29		8.67	
平均比重		2.92			2.65		2.65	
粒 度 特 性 値	X_n μ	5.38			2.89		3.36	
	X_{50} μ		7.23			8.54		10.57
	τ [-]		1.34		2.96		3.15	
	K_2 [-]		-9.016		-22.864		-24.460	

うとすれば、流量比から考えてサイクロン主選の給鉱を100としたとき57%がサイクロン精選の溢流(コート用)として、サイクロン再選の溢流(フィルター用)として26%、残りが廃石量(17%)となり、コートへの流量の多いことが予想される。

7・2・8 沈降濃縮系統

実験プラントで用いられた沈降濃縮槽は第5章で述べた角型沈殿槽、深槽円型沈降槽などである。これらの沈降濃縮槽は本実験で計画したプロセス

様^{h)}上の観点から考え、浮選の濃度調整用に角型沈降槽(沈殿槽)を用い、精鉱の濃縮用に深槽円型沈降槽(シックナ)2台を用いることにした。そして実際の試料を用いて沈降濃縮試験をした。

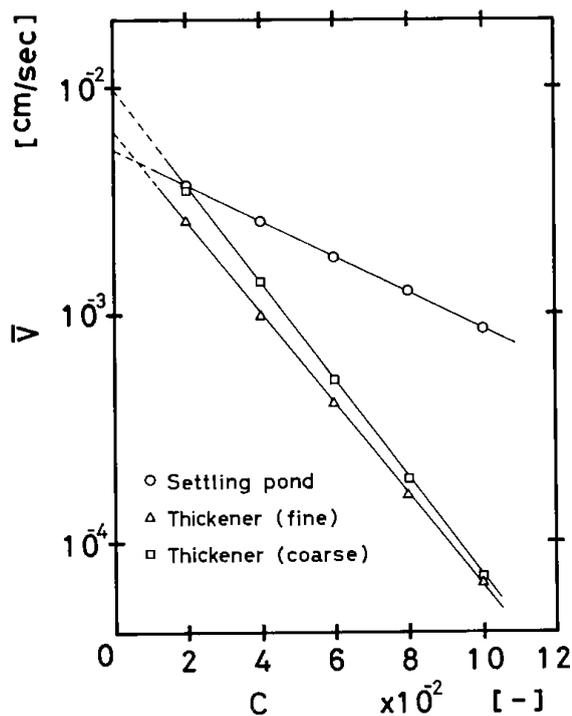
第7・31表にそれぞれの装置に供給した試料の平均の粒度分布、鉱物組成、平均比重、そして粒度特性値を示した。

粒度特性としては媒体液として蒸留水を用い、ピロリン酸ナトリウムの分散剤を加え求めた結果と、沈殿槽やシックナから採取した懸濁試料を清澄させ、その上澄液を使って求めた結果の二つを示した。またシックナ(I)は精鉱(I)(微粒)を回

h) 沈殿槽は高濃度の濃縮はできないが、排泥の連続的な抜き出しを行い易い構造になっている。

収したシックナであり、(II)は精鉱(II)(細粒)を回収したシックナをさす。

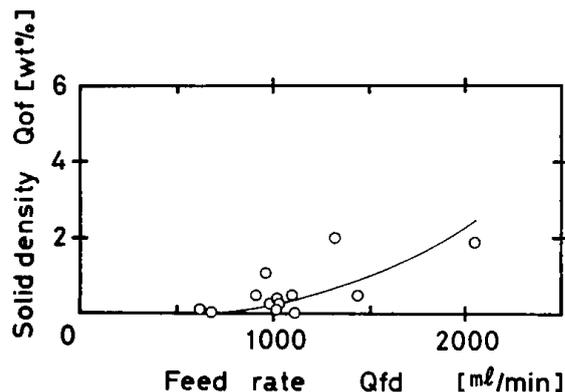
またこれらの粒度分布から第4章3節で述べた平均粒径(X_a , X_b), 沈降有効粒子径因子 τ および定数 K_2 の値を示した。そして第4章(18)式にこれらの値を入れ、平均干渉沈降速度を求めると第7・33図に示した関係が得られた。しかし同じく第4章で示した第4・34, 35図などのように高濃度で



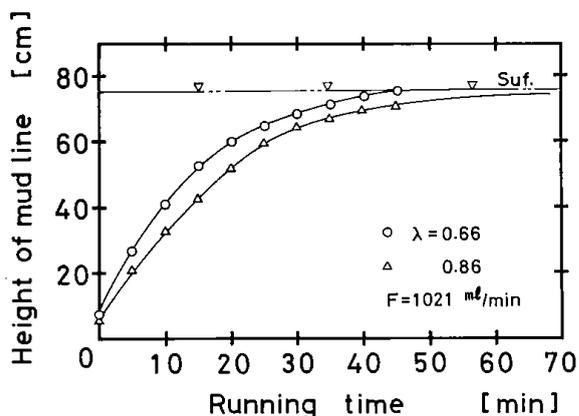
第7・33図 平均干渉沈降速度

は(18)式の関係から逸れることが考えられ、第4・26図などと比較しこれを参考にすると、第7・33図においても5~6 vol%で図の直線から逸れはじめることが予想される。そしてこの場合直線から上に逸れるか下に逸れるかについては、槽内がレーキおよびそれを支持するシャフト等によって緩やかにではあるが沈積層を攪拌しているの、沈積層内に水路(Channel)を形成するのは困難であると考えられることから、直線より下方に曲がる、すなわちより沈降速度が遅くなると考えられる。

一方、沈殿槽のフィード流量に対する溢流水の浮遊固形物濃度の変化は第7・34図に示したように毎分1000mlを超えるあたりから上昇し、濁り出すことがわかる。またその場合の沈積層界面の経時的な上昇位置を第7・35図に示した。これによると feed well の開口比 λ の大きさによって界面の液表



第7・34図 沈殿槽の流入量と溢流濃度



第7・35図 沈積界面の上昇位置

面まで到達するのに要する時間は異なる¹⁾が、feed well の長さ65cm($\lambda=0.86$)の場合で約100分であった。

界面が上昇することについては次の理由によると思われる。すなわちこの試験の場合、排泥の抜き出し速度は平均約250ml/minで、濃度は約23wt%である。この流量に相当する排泥面を通過する粒子の沈降速度(抜き出し速度)は面積が1100cm²(巾11cm×長さ100cm)であるから計算で約 3.8×10^{-3} cm/secとなる。一方23wt%の濃度の排泥は固体容積にすると、平均比重が2.93であるから7.86vol%と計算され、これを第7・33図から干渉沈降速度を求めると約 1.3×10^{-3} cm/secとなる。しかし7.86 vol%は圧密沈降領域に入る濃度領域と考えられるので、沈降速度は 1.3×10^{-3} cm/secより遅くなると予想されるが、槽内に流体の混合拡散による乱れがあるので、実際にはこのくらいの抜き出し速度では界面を一定に維持することは困難であると考えられる。このことから界面の上昇が起り得

i) 第5章1, 2節を参照。

第7・32表 深槽円型沈降濃縮槽試験結果

試験番号	流 量 ml/min			濃 度 wt%		
	供給 Qfd	溢流 Qof	排泥 Quf	供給 Cfd	溢流 Cof	排泥 Cuf
1	611.7	584.2	27.5	0.59	0.02	27.67
2	543.0	503.3	39.7	0.66	0.02	18.44
3	167.8	147.5	20.3	19.83	tr.	43.45
4	652.1	546.2	105.9	1.04	0.02	45.85
5	838.5	791.0	47.5	1.27	0.02	35.75
6	280.0	243.0	37.0	3.49	tr.	47.64
平均	515.5	469.2	46.3	4.48	0.02	36.50

るが、第7・35図に示したようにその上昇はしだいに遅くなり界面の位置が一定になりつつあることがわかる。しかし本装置の場合、槽の深さが一定となる界面の高さに比べ短かいため、一定となり得ず、結局溢流水が濁ることになる。

次にシクナI、IIについては第7・32表に示した結果となり、上澄水中の浮遊固形物量はほとんど零に近く、その多くは蒸発残渣である。また粒子の沈降と抜き出し速度との関係は、シクナの断面積が1385cm²であるから46.3 ml/minで抜き出すと、その速さは5.57×10⁻⁴ cm/secとなる。一方粒子群の沈降は排泥固形物の平均比重を2.65とするとその濃度36.5wt%は13.8vol%と計算され、これの粒子を第7・33図で求めると、補外して10⁻⁵ cm/sec程度の速さと予想される。このことから粒子群の沈降速度より抜き出し速度のほうが大きいので、以下に述べる槽内の混合を考慮に入れても、深槽であることを考慮に入れると、界面の上昇は起こらないと考える。

槽内の混合については第5章の結果から考え、沈降槽では拡散モデルが、シクナではI-因子モデルが適用できる範囲の流量で試験していると考えられる。

一方沈降槽は中和沈殿物回収用として使用した。この場合の流入量は0.5~2.0 l/minで行ったが、沈殿物は大きな凝集体を形成するため沈降が速く、清澄、濃縮は極めて良好であった。ただ排泥の濃度は3~5 wt%程度であり、沈降容積が多い(50~60 l/hr)。沈殿物の脱水濃縮は適時、沈降槽から

抜きとり、フィルタプレスで行った。この場合の滲過は極めて安易であり、滲布の目詰りとか、滲液が濁ることはなかった。またケーキの湿分は15~25%で低いが、これは一度の試験で処理する固形物量に未だ余裕があり、十分なケーキとなっていないためである。

7・3 自動制御と計測

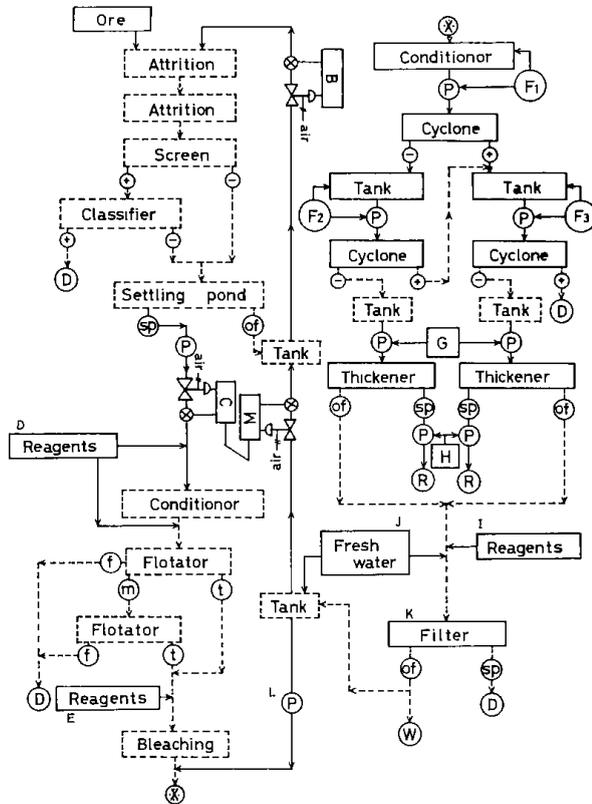
閉回路系選鉱試験の解析を行うには定常状態を維持できる安定操業が不可欠である。このためにまず考えなければならないことは、1)一定量の供給と排出を行う、2)処理に適した試薬の添加を行う、3)処理装置の性能低下を防ぐ十分な管理が必要である。

しかしこれらのことを行うには取扱われる対象物の性状が、1)固-液懸濁液である、2)濃度・粒度範囲が広い、3)pHが強酸域である、4)精鉱は白色であり、かつ粒度が微細であること、5)処理量が少量であり、それに適する計測機器が少ない、6)処理装置は全て試作であり、処理データが少ない、など処理条件がきびしく、上記の条件を満足させるのは至難である。またマンパワーの不足から長時間の運転が不可能であり、このことが安定操業を阻害する原因でもあった。

しかし、このような問題に対し、少しでも定常状態を維持することに努めるべく、以下に述べる計測と自動制御によって省力化と定常化を図った。この他に各種の定量ポンプを使用したり、腐食による流量変化破損等を防ぐため、ステンレス製や

塩化ビニール製を随所に用いた。さらに弁にしても使用目的に応じてゲート型、ニードル型など、懸濁液の性状とか程度などを考慮し、使い分けた。

第7・36図に各種自動制御と計測ならびに定量供給と抜き出しを行ったところ(A~M)を示した。



第7・36図 自動制御と計測

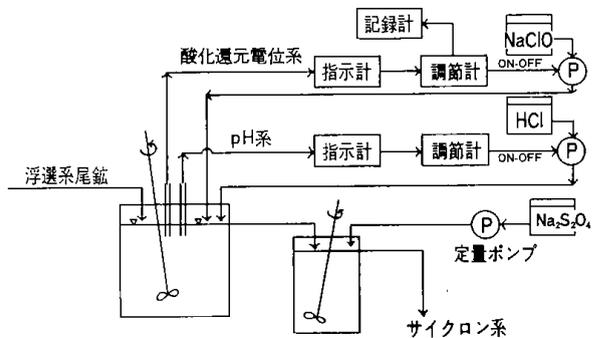
- [A]: 原鉱石量の一定供給を行った。当初電磁式を用いたが満足な結果が得られず、後にスクリーン式に変更した(前述の7・2・1を参照)。
- [B]: 用水量の定量供給は電磁流量計(内径: 6φ)およびコントロールバルブを自動制御して行った。流量範囲は60~80 l/minで使用したが、供給量の安定性は極めて良好であった。(第7・39図B参照)。
- [C]: 沈殿槽排泥を連続的に、かつ一定量の抜き出しを行った。この場合沈殿槽の溢流水は再び用水として繰り返される循環系となっているが、ここまでのところでは排泥として抜き出された量に見合う分だけ、他の系から補う必要がある。その水源は補給水、あるいはフィルタの溢流水である。すなわち補う量(M)

j) 分級機排出量は沈殿槽排泥に比べ無視できるほど少量である。

と抜き出す量(C)はほぼ等しい)ことになり、どちらかに多少の差が生ずればバランスが崩れることになるので、両者を流量制御する必要がある。いずれも電磁流量計とコントロールバルブ等を用い、両者をカスケード制御した。両者の制御において沈殿槽の排泥は高濃度スラリーであり、片や固体粒子のほとんど含まない用水であるが、前者の制御が困難であり、流量が安定になるまでに時間を要した。しかし満足すべき結果を得ることができた(第7・39図のCとMを参照)。

[D]: 浮遊剤(エチルゼンセート, パイン油)の添加は定量ポンプによる。前述の浮選系への供給量に見合う一定量を添加した。

[E]: 漂白系におけるpHと次亜塩素酸ナトリウム、ヒドロサルファイドの添加量を調節したが、そのブロックダイアグラムを第7・37図に示す。pHは希塩酸で行い、設定値1.5~2.5の範囲をON-OFF制御で行った。次亜塩素酸ナトリウム(5%aq)は本章2・6・4節で述べたように酸化還元電位を測定し、1150~1250mVの間をON-OFF制御で添加した。またヒドロサルファイド(1%aq)は定量ポンプで少量供給した。



第7・37図 漂白系試薬添加のブロックダイアグラム

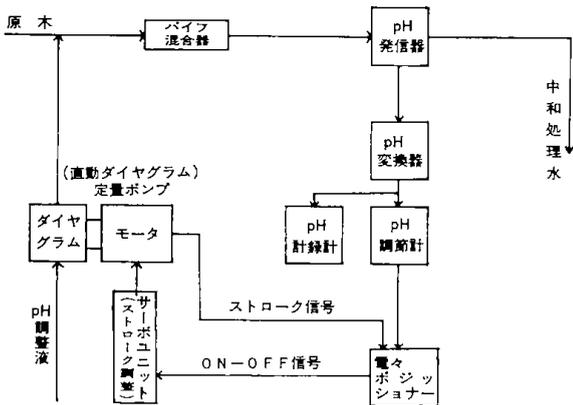
[F1~3]: サイクロン系の運転は本章2・7節で述べたように個々のサイクロンで処理量が異なるので、それらを直接連らねても全体としてバランスがとれず、連続にすることはできない。このため個々の前段に貯留槽を設け、ある程度貯留してから運転するバッチ運転とした。この場合、貯留槽の水位を検知し、サイクロンのポンプを連動させ、ON-OFFによる自動運転を行った(第7・32図参照)。

[G]: シックナへの供給は定量ポンプを使用した。

[H]: 精鉱の抜き出しは定量ポンプで排出した。

排出量が少なく、かつ濃度が高いので管内での閉塞が起きた。このため流量を多くし、タイマーによって断続的に抜き出しを行う方法をとった。

[I]: 廃水処理工程では水酸化ナトリウム水溶液で中和沈殿処理されるが、この場合の試薬添加はpH制御で行われた。これら廃水系の制御管理のブロックダイアグラムを第7・38図に示す。



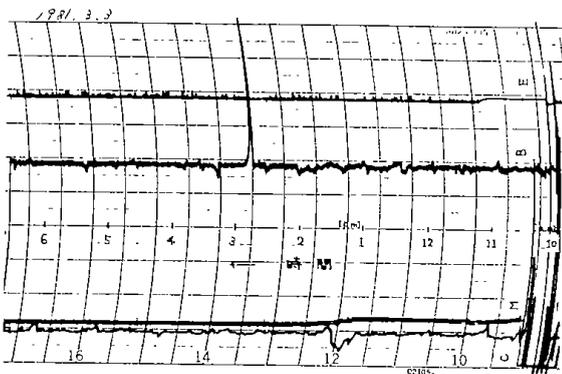
第7・38図 廃水処理系のpH計測制御ブロックダイアグラム

[J]: 補給水の供給は定量ポンプを使用した。

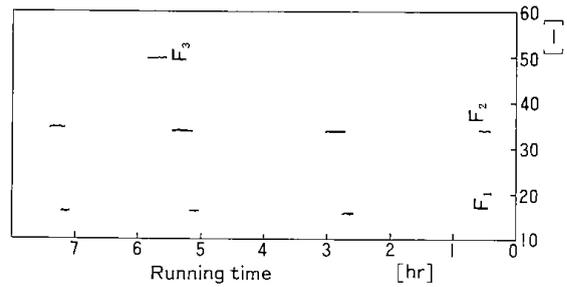
[K]: 沈殿物の回収は沓過塔で行ったが、この沓過能力の低下する状況の管理を差圧計で行った。

[L]: 漂白後の懸濁濃度は約20wt%で、サイクロン系への給鉱濃度としては高い。このため定量ポンプによって一定量の補給水または循環水で希釈した。

[M]: [C]とのかスケード制御で述べたように、沈殿槽スピゴット抜き出し量に見合う量の補



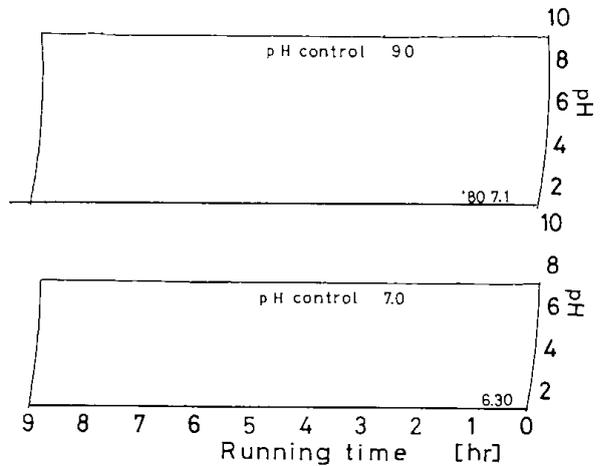
第7・39図 計測記録例



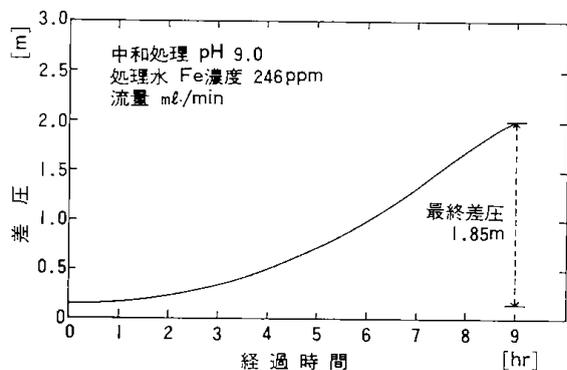
第7・40図 サイクロン系ポンプ運転時間の記録

給(補給水またはフィルター溢流水)を行うようにした。

これらの制御と計測したもののうち、記録した部分の測定例を示すと、第7・39図に用水[B], 沈殿槽排泥抜き出し量[C]とそれに見合う補給水量[M], さらに漂白系の次亜塩素酸ナトリウム添加[E]の制御状態を示した。ここで[C]と[M]との記録値がずれているのは、識別できるように片方のレベルをずらして記録させたことによる。第7・40図はサイクロン系ポンプ[F1-3]の運転記録例を示した。最も低レベルの記録が主選サイクロン[F1]



第7・41図 廃水処理系, pH制御例



第7・42図 沓過塔差圧減少記録例

であり、中レベルの記録が精選サイクロン[F₂]の、高レベルの記録が再選サイクロン[F₃]ポンプの運転している時間を示している。第7・41図は廃水の中和処理における処理水のpH、および第7・42図に滷過塔差圧減少の記録例を示した。

7・4 結論

カオリン選鉱系統を閉回路化し、そのことによって起こる経過と問題を明らかにするため、実験規模の処理プラントを作製した。そして試作した種々の装置の性能と操作条件を見出すための試験を行った。またこれら装置の定常的な操業が得られるようにするための計測と自動制御を行った。

(1)種々の条件下で試作した各種装置はほとんどの場合、性能が知られていない、かつ多くは連続装置であるなどのことからできるだけ多くの基礎資料を得る必要があった。系統の基本的な流れは給鉱→解砕→浮選→漂白→分級→濃縮→循環水処理であった。

(2)おもな装置の操業条件を見出すための性能試験を行った。供給機は電磁式に比べスクリー式が定量性、質的な点から良かった。しかし、いずれの場合も粉粒体の長時間に渡る定量供給は困難であった。

アトリッションの性能は再現性の点から定常の処理産物が得がたく、傾向を把握する程度であったが、2台を直列にして使用することにより、-325mesh量にして95%以上を得た。また2 μ までを粒度区分し、それぞれについての鉱物組成を調べた結果、粒度が細くなるほどカオリン含有率は増加し、-2 μ で90%以上を占め、また石英、硫化鉄は細くなるほど減少するが、しかしかなりの率が存在するなど、第1章の試料性状で述べたと同様の結果が得られた。

(3)実操工場においては普通効率とか目詰まりの問題から200mesh以下のふるいを使用する例は少ない。本プラントにおいてはこの点を考慮し、網面を弧状にして使用した。

このことによって十分にふるい効果を損うことなく使用できることが知られた。分級性能は一般に述べられている傾向の通りであったが、目開きが細くなるほど、網上表面流が増加するとともに効率が悪くなった。鉱物組成からの特徴は粗粒分の石英の占める割合が50%程度と、試料中の割合の5~6倍高く、ふるいばかりでなく、分離機

としても働いていることがわかった。また網上産物中の-325 meshはKaolineが多く、回収する必要があるなどのことがわかった。

(4)このことから網上産物中の微細粒分を回収するためスパイラル分級機を使用した。これによる溢流産物の粒度構成、ならびに鉱物組成は網下産物のそれとほぼ同一であり、満足すべき結果が得られた。

(5)浮選系は主選と清掃選用の2台について試験したが、清掃選用浮選機で詳細に試験した。この場合の懸濁液のpH、供給量と濃度、試薬の種類と量について検討したが、全般的に試薬量、とくに起泡剤量を多く使い過ぎたため、十分な資料が得られなかった。最適pHは2~3が比較的良かった。捕収剤量についてはその増加とともに硫化鉄の回収率も増大する結果を得た。しかし、カオリンなどの迷い込みも多くなり、浮選成績は低下した。この結果、添加量は200~400g/tが比較的良かった。

供給流量についてもはっきりした相違がなかった。これらの結果に対して供給懸濁濃度の影響は極めて顕著であった。すなわち濃度の増加とともにPyrite回収率は90%以上を維持した。また迷い込み率はさほど増大せず、したがって浮選成績は良好であった。これらのことは濃度の要因のせいもあるが、試薬量など他の条件についても最適条件を選んで行ったことによる相乗効果の現われと考えられる。一方、各セル毎の回収性を検討すると供給側に近いセルほどPyriteの回収が高く、かつその他の迷い込みが低い。尾鉱側になるセルほど逆の傾向であり、清掃が必要であった。

以上の結果から最も良いと考えられるあたりの条件を設定して総合試験を行った。その結果、流量、濃度、捕収剤添加量は高いほどPyrite回収量も増加する。しかしフロスの品位は低下した。また全般を通じ浮選は良好であったが、Pyriteの回収率が90%以上であり、尾鉱中のKaoline品位が90%程度であった。

つぎに主選用浮選機について同様の試験を行ったが、全般的には上述の結果と同様である。ただフロスへのKaolineの迷い込み率が高く(平均55%)、処理量も多いので再選が必要である。またその他フロスのPyrite回収率は97%と高いが、尾鉱のKaoline品位は88%、選鉱度は40%強と低くめであった。

最後に両浮選機を組合わせた系統(第7・21図)で総合試験を行った結果、全体系平均でフロスについては Pyrite 回収率が92.5%, Kaoline の迷い込み率35.7%, 選鉱度56.7%であり、尾鉱はKaoline の回収率が64.3%, Kaoline の品位は 86.6%, Pyrite が2.8%であった。これらの結果、全体系での成績が主選のそれより良く、清掃選の効果が明らかであった。

(6)漂白系における反応機構を考えたが、系は複雑である。酸性水溶液中で次亜塩素酸ナトリウムの存在下ではまず硫化鉱は(3), (4), (5)式の解離が進むと考えられる。ついで(5)式の反応は NaOCl で酸化され、二価鉄は三価となるので、その結果、(3), (4)の反応も右へ進行すると考えられた。この考えによって Pyrite 量と漂白剤添加量との間には簡単な関係が認められた(第7・23図)が、漂白の初期で反応量が大きく、その後しだいに反応量は小さくなった。試料の種類(Pyrite の含有量など)によって白度が異なり、サイクロン処理した試料(サイクロン主選, 精選, 再選の⊖)が良かった。

漂白剤に過酸化水素水を用いても効果が確認された。

つぎに試料の連続供給に対する試薬の連続添加方法を酸化還元電位によって行った。この結果、電位は1100~1700 mV の間で一定となり、反応が終了した。したがってこの間の電位を設定値として制御することにより、添加量の自動管理ができることが知られた。

(7)漂白処理したカオリン精鉱の分級にサイクロン処理を考えたが、一次分級(主選), 二次分級(精選)を考え、さらにカオリン回収強化のため再選を行う系統とした。この系統においては処理量の点から各工程が非連続の状態では運転せざるを得ないが、粒度構成、濃度、鉱物組成などについて相互関係を図って試験した。この結果、それぞれの段階で求める粒度区分が得られたが、 d_{50} の粒度で見ると、主選で9~13 μ , 精選で0.5~1.5 μ , 再選で1.7~4.2 μ であった。また第7・32図の系統で流入圧をそれぞれ2, 3.5, 3.0 atm.とした場合の流量バランスは主選の給鉱を100としたとき、57%が精選溢流に、26%が再選溢流、残りが廃石となることがわかった。

(8)固体粒子の濃縮は沈降濃縮によったが、浮選濃度調整用に沈殿槽を、精鉱回収用にシックナ(2台)を、中和沈殿物回収用に沈降槽を用いた。これ

ら装置での沈降特性を第4章の基礎試験結果から考察したが、沈殿槽、シックナ内の干渉沈降速度は第7・33図に示した結果が得られ、排泥の抜き出し速度との関連で、溢流水の濁り状態を考えた。シックナは問題がないが、沈殿槽は流入量が1 l/min を超えるといずれ濁り出すことがわかった。

(9)省力化と系の定常状態を維持できるように、計測と自動制御を行った(第7・36図)。しかし、スラリーであるのに加え流量が少なく、強酸懸濁液であるため十分な能力を維持することが困難であった。

参 考 文 献

- 1) 富田堅二：非金属鉱物の選鉱法，1967，窯業協会
- 2) 高桑 健：選鉱工学，27~29，1979，NREリサーチ社
- 3) 真嶋 宏：浮選，No.32，('67-夏)，31~36
- 4) 新井甲一，真嶋 宏：日本鉱業会誌，92，1055，('76-1)，39~44
- 5) 新井甲一，真嶋 宏：日本鉱業会誌，94，1086，('78-8)，549~554
- 6) 新井甲一，真嶋 宏：日本鉱業会誌，94，1086，('78-8)，549~554
- 7) 最新の分析化学22集“環境汚染計測とその対策”化学同人(1971)
- 8) 用廃水管理叢書“汚過(I)清澄汚過”工学図書(1968)
- 9) 白戸綾平，井出哲夫：“固液分離技術—実験からスケールアップまで—”技報堂(1979)
- 10) 岩井重久，加藤健司，左合正雄，野中八郎：“廃水・廃棄物処理(廃水編)”講談社(1980)
- 11) 日本分析化学会北海道支部編“水の分析”化学同人(1966)
- 12) J I S K 0101 工業用水試験法(1966)
- 13) J I S K 0102 工業廃水試験法(1971)
- 14) J I S M 4001 選鉱および選炭の操業系統の表示方法(1955)
- 15) 関口逸馬，藤垣省吾，山口義明：南白老産カオリン鉱の開回路選鉱法に関する研究(第2報)，日本鉱業会北海道支部，55-11
- 16) 関口逸馬，藤垣省吾，山口義明，高森隆勝：南白老産カオリン鉱の閉回路選鉱法に関する研究(第2報)，日本鉱業会，56年春季，56-4
- 17) 藤田賢二：急速ろ過における最適逆洗速度について，工業用水，No.132(2)(1965)
- 18) 総理府令，排水基準，(1974改正)
- 19) 関口逸馬，藤垣省吾，山口義明，高森隆勝：日本鉱業会誌投稿中

第8章 閉回路系連続操業試験¹²⁾

関口逸馬 藤垣省吾

前章で述べた単位プロセスの性能を有する装置を組合せ、第7・1図に示したカオリン選鉱系統を製作した。

このシステムを用いて用廃水を循環使用し、選鉱プロセスのクローズド化を行い、それによって生ずる問題を検討した。そしてカオリン選鉱閉回路系選鉱法の可能性について検討した。

選鉱系統全体を閉回路化するに先だち、まず給鉱、アトリクション、分級そして沈殿槽までのプロセスを閉回路化した。

鉱石の供給から浮選工程の間で、現地鉱山で行われているプロセスでは、粗粒を除去する目的で途中にサイクロンを設けているが(第6・1図)、当初本実験プロセスにおいても、沈殿槽の前段にサイクロン工程を設けた。この場合、流量バランスから、溢流の一部は繰り返し使用した。しかしこのようにして試験したとき、サイクロン系の中でPyriteが濃縮する結果となるので、適当でなく、後にサイクロン工程を除いた系の閉回路化を行い試験(実験I)した。次いで浮選・漂白・分級・廃水処理系統を含めた系での試験(実験IIおよびIII)をし、再使用する廃水の循環率を変えて閉回路試験を行った。供した試料は第1章(第1・6表)で述べた鉱石である。

8・1 実験(I)

8・1・1 閉回路系試験

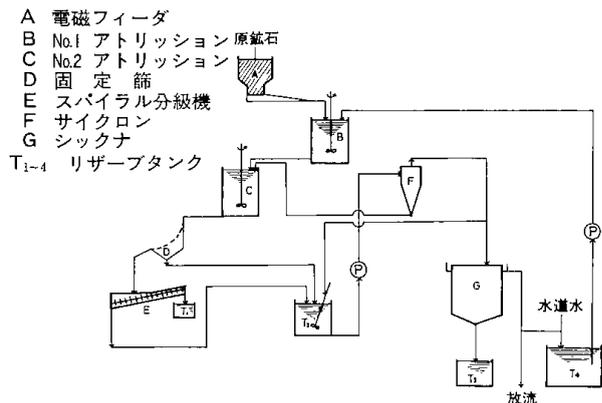
8・1・1・1 流量バランス

給鉱・粉碎・分級・濃縮系までの工程(第7・1図の給鉱～沈殿槽)について検討したが、これの系統を第8・1図に示した。装置の仕様は前章第7・1表で述べた通りである。

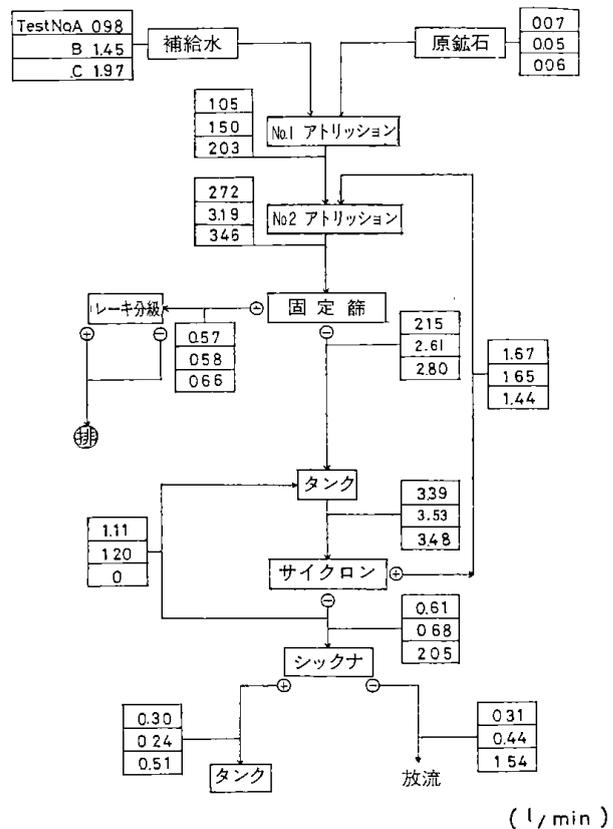
実験は鉱石量(A)が4～10kg/hrの範囲で、用水量(補給水(水道水)量)が約1, 1.5, 2 l/minの条件下で行った。またアトリクションB, Cのインペラ回転数はおのおの500と300rpmとし、ふるい目は200あるいは250meshを用いた。さらにサイクロンの本体は第7・27表で示したNo.3を使用

し、その時の流入圧は2～4 atmの範囲で試験した。シックナには深槽円型のものを用いた。

試験を開始して定常状態(4～5時間)にした後、



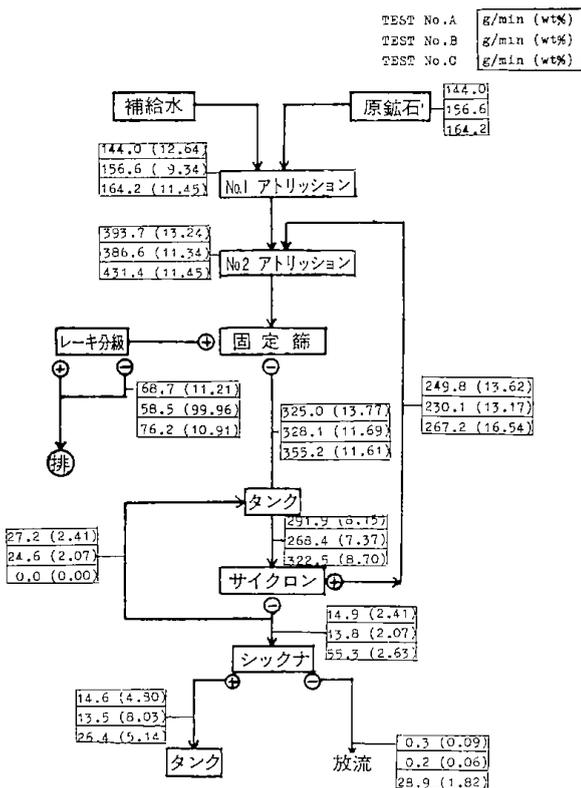
第8・1図 カオリン粉碎、分級、濃縮系選鉱系統



第8・2図 流量バランス (Test A～C)

第8・1表 実験結果の一例 (Test No. B-4)

行程番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
濃度	vol%			2.34	3.79	3.64	6.14		2.72	0.73		4.69	2.63	0.02	0.73
	wt%			6.37	10.06	9.69	15.67		7.36	2.03		12.26	7.13	0.06	2.03
流量	全体量 ℓ/min	1.45		1.46	2.47	0.59	6.82			0.73		1.67	0.30	0.29	1.11
	固体量 g/min		171.5	96.7	260.3	61.3	1189.1			13.7		222.0	22.4	0.20	2.29
鉱物組成	Pyrite %			31.3	37.5	36.3	47.3		34.1	12.7		37.4	12.1	15.8	
	Kaoline %			56.5	48.0	49.1	38.7		52.9	80.2		47.0	81.0	76.7	
	Quartz %			12.8	14.5	14.6	14.0		13.0	7.1		15.6	6.9	7.5	
粒度区分	+65mesh					0.2									
	65~100					0.2									
	100~150					0.4									
	150~200				0.2	0.4	0.2		0.5						
	200~250			1.2	0.9	0.8	1.3		0.8			0.5			
	250~325			3.0	3.5	3.3	11.9		3.0	1.9		1.7	0.3		1.9
	-325			95.8	95.4	94.7	86.6		95.7	98.1		97.8	99.7	100.0	98.1



第8・3図 固形物量バランス (Test A~C)

図に示した個所(1~14)の流量測定と試料採取を30分間隔で4回行った。採取した試料の一部は容積を測定した後、乾燥、秤量し鉱物分析した。また残りは粒度測定を行った。

第8・1表に測定結果の一例を示す。表は鉱石量

が10kg/hrで流量が1.5ℓ/min(Test B)の場合である。

これらのバランス結果は平均すると第8・2図と第8・3図に示すとおりである。これらはいずれも鉱石量が10kg/hrの場合であり、流量が1.0(Test A), 1.5(Test B), 2.0(Test C)について示した。第8・2図に全体の流量バランスを示した。図で分級機工程は給鉱が全て排出になり、溢流水も排出した。固定篩網下量とサイクロン給鉱量が釣り合わないのは、サイクロン(4 atm)の処理量が多過ぎるため、正しくバランスをとるためにはサイクロン流入量(ほぼ3.5 ℓ/min)に見合うよう溢流水を繰り返すなどの処置が必要である。また Test C の場合、シクナの給鉱量が多いが、これはサイクロン溢流全量をシクナに給鉱したため、他の場合は一部繰り返してシクナ流入量を少なくした。このことは次の図の固体量についての結果からもわかるように、Test C の場合溢流はその中の固形物量が多く、濁っている。第8・3図には同じく固形物流量バランスを示したが、上から Test A, B, C の順であり、括弧内は濃度(wt%)を表わした。サイクロン工程における流量がその前後の工程での流量と合わないが、これも前述と同様である。シクナ溢流水中の固形物量が多いことは流入量が多いためであり、第7章7・2・8節で述べたと同様のことが考えられる。ま

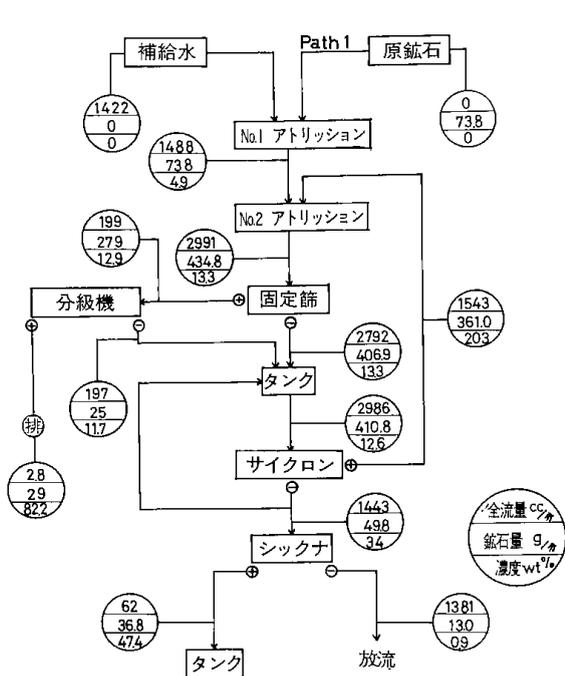
た、シックナ排出濃度は5～8 wt%であって、浮選給鉱濃度としては低く、抜き出し量をもっと少なくする必要がある。

以上の結果をふまえ用水量を約1.5 l/min、給鉱量を4.4kg/hrと少なくし、分級機の溢流を固定篩の網下にもどした。さらにそれらとサイクロン流入量とを釣り合わせるため、サイクロン流入圧を2 atmと低くした。このことによって全体のバランスがかなり改善された。シックナ流入量は約1.5 l/minとしたが、排泥量は前の実験に比べ1/5程度に

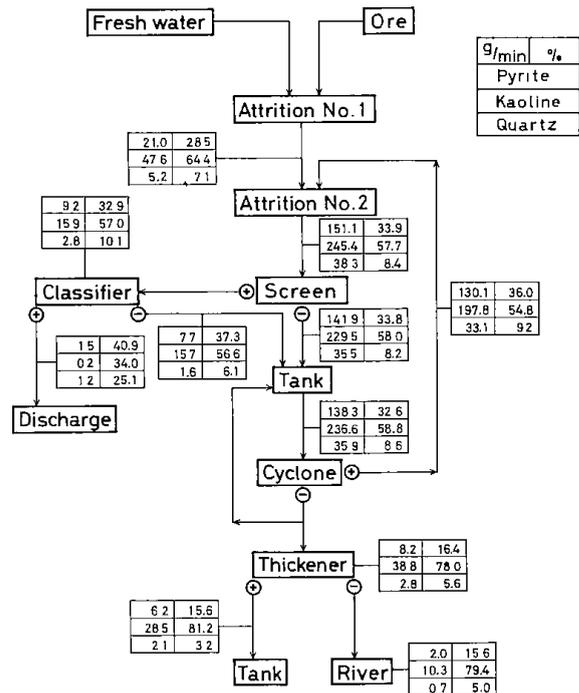
おさえた。またふるい目は250meshを用いた。この結果(Test F)の流量バランスを第8・4図に示した。

図でシックナの溢流量は1.38 l/minで濁りの濃度は0.9wt%であった。また排泥濃度は47wt%になり、浮選給鉱濃度としては高過ぎた。

この試験における各工程の粒度構成ならびに鉱物組成を第8・2表に示した。表から分級機からの廃石中に占める Quartz, Pyrite の量は他の工程のそれらより多い。またシックナ排泥中のKaoline



第8・4図 流量バランス (Test F の場合)



第8・5図 鉱物量バランス (Test F の場合)

第8・2表 各行程での粒度構成と鉱物組成

Test F	アトリッション		固 定 篩		スパイラル分級機		タンク	サイクロン		シックナ	
	No. 1	No. 2	+	-	+	-		of	uf	of	sp
粒度区分 %											
65～100					2.6						
100～150			0.3		9.4						
150～200	0.1		0.3		8.5						
200～250	0.6	0.1	0.3	0.1	3.4				0.2		
250～325	3.2	2.3	1.1	2.7	12.8	0.2	1.6		2.9		0.1
-325	96.1	97.6	98.0	97.2	63.3	99.8	98.4	100.0	96.9	100.0	99.9
鉱物組成 %											
Pyrite	28.43	33.34	32.68	33.14	42.08	34.02	32.63	16.44	35.13	15.74	15.36
Kaoline	64.55	58.25	58.67	58.83	33.10	59.64	58.90	78.51	55.66	79.04	80.29
Quartz	7.01	8.41	8.65	8.01	24.81	6.33	8.46	5.04	9.19	5.21	4.34

含有率は80%以上であった。

第8・4図と第8・2表の鉱物組成から各工程における各鉱物量バランスが求められ、その結果を第8・5図に示した。

8・1・1・2 工程別溶存成分量

次いで用廃水の循環使用により系内に蓄積する溶存物質のうち Fe, S 成分を選定し、その挙動を調べた。試料の採水個所は10個所とした(第8・1図)。

試料水の分析法としては、原子吸光法(Fe成分)⁴⁾と吸光法(S成分: JIS K 0102 SO₄²⁻の定量法)⁵⁾を用いた。

採取試料の水質分析結果を第8・3表に示した。これらは各選鉱工程における pH と、Fe および S の濃度を表示したものである。

ところで蓄積する Fe および S 成分の溶出源は Pyrite と考えられるが、このことを確かめるための簡単な予備試験を行った。

標準 Pyrite 試料として白老バライト鉱山より入手した単結晶を用い、その試料 1 g をイオン交換水 50ml に入れ、塩酸で pH を 3.0 にし溶出を開始した。浸漬時間は 60 時間とし、途中時おり振盪した。終了後得られた懸濁液を濾過し、濾液を分析した。この結果溶出した鉄量は 775ppm であり、S は 548 ppm となった。またこのときの pH は 2.1 であった。

ところで第7章の(16)式で1モルの FeS₂ から1モルの Fe³⁺ と 2モルの SO₄²⁻ が生成される。本実験の場合 SO₄²⁻ は S の3倍であるから、SO₄²⁻ としては 1644ppm となり、鉄が1に対して SO₄²⁻ が約2倍となって(16)式の関係が満足される。

第8・3表は補給水の流量が多くなるにつれ pH が中性に近くなることを示した。また行程の始めほど酸性が強い傾向を示した。Fe, S 濃度は流量が少ないほど高い。これらの各行程における溶存濃度と流量から溶存量が計算される。第8・4表は各選鉱工程における Fe および S の溶出量(g/hr) を表示したものである。溶存物質量の工程別変移を第8・5表に示した。これは工程別の溶存物質の流入量の経時変化を減少率で表示したものである。これらを総合して検討した結果、以下のことが得られた。

① 補給水流量を 120 l/hr から 60 l/hr まで逐次低下させると、溶存物質の流入量は 120 l/hr を基準とすれば Fe の場合 90 l/hr で 40%, 60 l/hr で 80%, S の場合それぞれ 34%, 81% と増加した。

② リザーブタンクからシックナ排泥までの溶存物質の工程別変化は Fe の場合、操業条件 120 l/hr で 100% から 28% まで、90 l/hr で 126% から 9% まで、60 l/hr で 113% から 9% まで低下した。また S の場合、同様に 120 l/hr で 79% から 25% まで、90 l/hr で 116% から 8% まで、60 l/hr で 109% から 10% まで低下した。

ここでリザーブタンクの溶存量が流入量①より多いのは、前述した流量バランスがとれていないことによる。すなわちサイクロンの流量が固定篩網下量より多いためである。

③ これらの実験結果から操業条件(循環水の設定流量)として、溶存物質量(Fe および S)の挙動から考慮すれば、本実験プラントで連続操業する場合、設定流量 90 l/hr ないし 60 l/hr が良好であるという指針が得られた。

第8・3表 各行程別、Fe, S 溶存量

Path No	採水ヶ所	流 量 項 目	Test A 1.0 l/min			Test B 1.5 l/min			Test C 2.0 l/min		
			pH	Fe	S	pH	Fe	S	pH	Fe	S
3	No.1 アトリクション		2.30	720ppm	690ppm	2.90	400ppm	390ppm	2.90	270ppm	280ppm
4	No.2 アトリクション		3.80	600	570	4.05	460	390	4.00	290	240
5	固定篩 uf		3.90	590	660	4.05	420	390	4.00	300	280
6	固定篩 of		3.90	620	630	4.05	410	420	4.05	300	220
8	リザーブタンク内		4.00	560	540	4.10	460	410	4.20	260	210
9	サイクロン of		4.00	540	610	4.10	410	440	4.20	240	260
11	サイクロン uf		4.00	550	570	4.10	420	400	4.20	260	250
13	シックナ of		4.10	430	500	4.15	430	440	4.20	360	340
12	シックナ sp		4.10	500	540	4.15	460	430	4.15	510	460

第8・4表 各行程におけるFe, Sの溶出量

No	採水ヶ所	120 ℓ/hr					90 ℓ/hr					60 ℓ/hr				
		流量 ℓ/hr	Fe		S		流量 ℓ/hr	Fe		S		流量 ℓ/hr	Fe		S	
			濃度 ppm	溶出量 g/hr	濃度 ppm	溶出量 g/hr		濃度 ppm	溶出量 g/hr	濃度 ppm	溶出量 g/hr		濃度 ppm	溶出量 g/hr	濃度 ppm	溶出量 g/hr
3	No 1 アトリクション	121.8	270	32.9	280	34.1	90.0	400	36.0	390	35.1	63.0	720	45.1	690	43.5
11	サイクロン uf	86.4	260	22.5	250	21.6	99.0	420	41.6	400	39.6	100.2	550	55.1	570	57.1
流入量 ①		—	55.4	—	55.7	—	77.6	—	74.7	—	100.5	—	100.6			
4	No 2 アトリクション	208.2	290	60.4	240	50.0	189.0	460	86.9	390	73.7	163.2	600	97.9	570	93.0
5	排 泥	39.6	300	11.0	280	11.1	34.8	420	14.6	390	13.6	34.2	590	20.2	660	22.6
流入量 ②		—	49.4	—	38.9	—	72.3	—	60.1	—	77.7	—	70.5			
6	固 定 篩 of	168	300	50.4	220	37.0	154.2	410	63.2	420	64.8	129.0	620	80.0	630	81.3
8	リザーブタンク	209.4	260	55.4	210	44.0	211.8	460	97.4	410	86.8	203.4	560	113.9	540	109.8
11	サイクロン uf	86.4	260	22.5	250	21.6	99.0	420	41.6	400	39.6	100.2	550	55.1	570	57.1
9	サイクロン of	0	0	0	0	0	72.0	410	29.5	440	31.7	66.6	540	36.0	610	40.6
流入量 ③		—	33.0	—	22.4	—	26.3	—	15.6	—	22.8	—	12.1			
13	シックナー of	92.4	360	33.3	340	31.4	26.4	430	11.4	440	11.6	18.6	430	8.0	500	9.3
12	シックナー sp	30.6	510	15.6	460	14.1	14.4	460	6.6	430	6.2	18.0	500	9.0	540	9.7

第8・5表 循環水（物理処理系）における溶存物質量の工程別変移

項 目	条 件	120 ℓ/hr		90 ℓ/hr		60 ℓ/hr	
		Fe	S	Fe	S	Fe	S
流入量 ①	[g/hr]	55.4 (100%)	55.7 (100%)	77.6 (140%)	74.7 (134%)	100.5 (180%)	100.6 (181%)
流入量 ②	[g/hr]	49.4	38.9	72.3	60.1	77.7	70.5
リザーブタンク	[g/hr]	55.4	44.0	97.4	86.8	113.9	109.8
リザーブタンク 流入量 ①	[%]	100	79	126	116	113	109
流入量 ③	[g/hr]	33.0	22.4	26.3	15.6	22.8	12.1
流入量 ③ 流入量 ①	[%]	60	40	34	21	23	12
シックナー uf	[g/hr]	15.6	14.1	6.6	6.2	9.0	9.7
シックナー uf 流入量 ③	[%]	47	63	25	40	39	80
シックナー uf 流入量 ①	[%]	28	25	9	8	9	10

8・1・2 閉回路系試験

以上の閉回路系試験の後、用水を循環させた閉回路系としての試験を開始したが、安定な操業と水量バランスを考慮してサイクロンの使用を止めて行った。用水の流量は前の試験結果から1.0と1.5

ℓ/minとした。実験は前と同様の方法で行ったが、連続操業時間は流量が1.5ℓ/minの場合で約31時間、1.0ℓ/minのとき約51時間であり、その間おのおのサンプリングを11回と15回行った。それら測定結果の平均値を第8・6表と第8・7表に示した。ま

た各工程での平均の流量バランスを第8・6図と第8・7図に示した。

第8・6図は1.5ℓ/minの場合であるが、補給水量は13.0ℓ/hr、給鉱量は4.0kg/hrである。分級機からの排出量は0.24kg/hr、精鉱は14.0ℓ/hr、3.8

kg/hrで、濃度が23wt%であった。

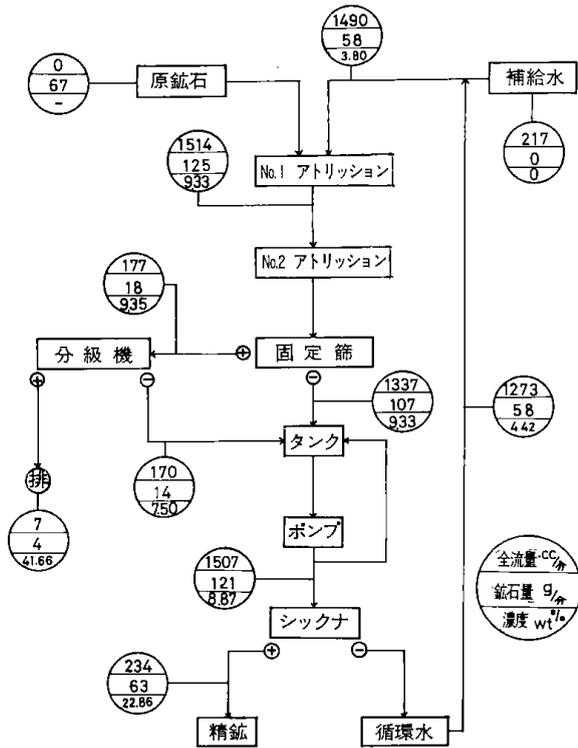
この結果を第8・4図の開回路系試験結果(Test F)と比較すると、給鉱量はほぼ同じであるのに対し、補給水量は約85%減、放流量(シックナ溢流)は全量循環水量となった。しかし循環水中の固形

第8・6表 閉回路試験結果(実験I:1.5ℓ/min)

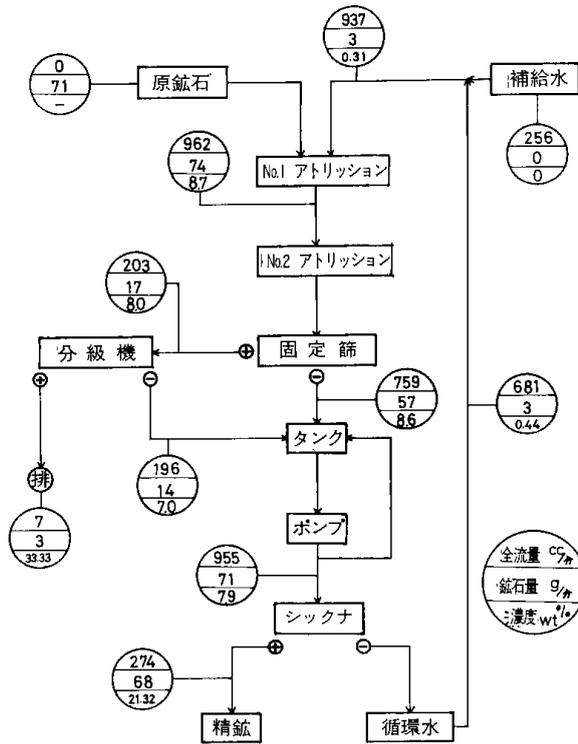
Path No.	流 量 ml/min	固形物量 g/min	濃 度 wt%	鉱 物 組 成 %		
				Pyrite	Kaoline	Quartz
1	1490	54.2	3.66	23.67	70.27	6.09
2		89.6		28.30	63.45	8.25
3	1557	143.8	9.17	26.02	66.39	7.58
4	1402	121.7	9.48	26.83	65.35	7.80
5	169	15.9	9.35	24.55	65.48	9.98
6	1412	131.4	9.33	27.31	64.98	7.70
7	170	13.0	7.50	23.99	69.65	6.34
8			8.50	26.34	66.53	7.13
9	1471	123.7	8.87	26.65	66.61	6.72
10	6.6	3.9	59.41	27.30	39.46	33.23
11						
12	202	58.7	27.99	29.15	63.03	7.80
13	1192	56.7	4.72	22.00	72.23	5.75
14						

第8・7図 閉回路試験結果(実験I:1.0ℓ/min)

Path No.	流 量 ml/min	固形物量 g/min	濃 度 wt%	鉱 物 組 成 %		
				Pyrite	Kaoline	Quartz
1	937	2.2	0.36	29.56	64.19	6.24
2		77.7		28.30	63.45	8.25
3	907	73.2	9.00	28.51	63.04	8.44
4	936	77.7	8.66	28.02	63.90	8.07
5	203	18.0	8.04	26.47	64.96	8.57
6	753	69.3	8.64	29.67	63.44	6.86
7	199	15.1	6.95	24.93	68.21	6.69
8			7.67	28.15	64.01	7.82
9	907	73.1	7.92	28.80	63.60	7.58
10	4.42	1.09	48.24	21.49	39.23	39.26
11						
12	253	68.8	26.24	29.53	63.15	7.30
13	670	0.87	0.45	24.75	68.94	6.29
14						



第 8・6 図 流量バランス (実験 I : 1.5 l/min)



第 8・7 図 流量バランス (実験 I : 1.0 l/min)

物濃度は増加し、4.4wt%であった。

第 8・7 図は 1.0 l/min の場合で、補給水量は 15.3 l/hr、給鉱量が 4.3kg/hr である。分級機からの排出量は 0.18kg/hr、精鉱は 16.4 l/hr、4.1kg/hr で、

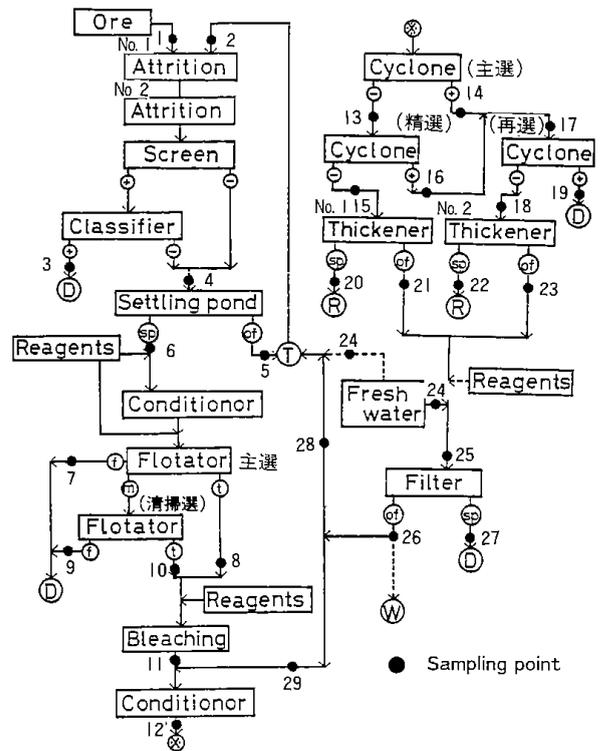
濃度は 21.3wt% と、浮選濃度にするのに適当な濃度である。精鉱の鉱物組成は Pyrite が 29.5, Kaolinite が 63.2, Quartz が 7.3% であった。

この結果を第 8・2, 3 図の開回路系試験結果 (Test A) と比較すると補給水量は約 74% 減となること分かる。また放流水は全量が循環水となり、その濃度は 0.44wt% でわずかに濁った。

8・2 実験 (II)

実験 I の結果から用水量を 1.0 l/min (60 l/hr) に、給鉱量を 4 ~ 5 kg/hr として、浮選・漂白・分級・濃縮系を加えたカオリン精鉱が回収される一連の系統 (第 8・8 図) を閉回路化した系統で試験した。

この実験は用廃水の循環率を約 50% にして行った場合であり、給鉱量を約 70 g/min (4.2kg/hr) とし、これの供給にスクリーフィーダを使用した。またアトリッション No. 1 (1000rpm) と No. 2 (500 rpm) で単体を分離し、325mesh の固定ふるいで網上のものを分級機 (15rpm) にかけて、粗粒を回収し、廃石した。網下分と分級機溢流分を沈殿槽 (レーキ速度 6.0cm/min) で濃縮し、排泥を約 230ml/min の流量で条件槽 (200rpm) に供給した。ここで捕収剤エチルゼンセート (0.2%aq) を約 2.0ml/min 添加し、約 30



第 8・8 図 カオリン閉回路選鉱系統と測定箇所

第8・8表 実験II—開回系試験結果(その1)—

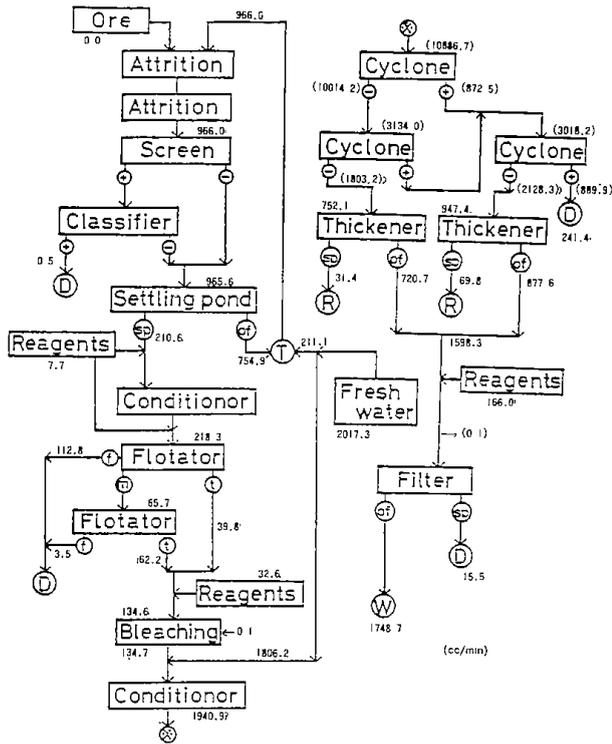
		流量	固形物量	比重	濃度	Pyrite		Kaoline		Quartz	
		ml/min	g/min	(-)	wt%	%	g/min	%	g/min	%	g/min
給 鉱			68.3	2.95		27.94	19.1	60.86	41.6	11.19	7.6
循環水(用水)		954.7	11.7	2.80	0.30	24.65	2.9	68.01	8.0	7.33	0.9
アトリッションNo.1	of	991.3	95.6			36.05	34.5	55.23	52.8	8.71	8.3
分 級 機	⊕	0.8	0.4	2.97	46.23	25.00	0.1	50.00	0.2	25.00	0.1
沈 殿 槽	fd	1040.8	65.5	2.92	6.83	25.90	17.0	65.92	43.2	8.17	5.4
	of	755.9	2.9	2.80	0.38	48.67	1.4	41.90	1.2	9.42	0.3
	uf	213.1	49.5	2.93	24.36	26.25	13.0	65.45	32.4	8.28	4.1
浮 選(主選)	froth	123.2	27.2	3.04	19.39	60.66	16.5	33.82	9.2	5.51	1.50
	tail	46.5	19.1	2.68	32.66	1.57	0.3	86.39	16.5	12.04	2.3
浮 選 (清掃選)	froth	3.7	0.6	2.91	16.79	71.43	0.4	28.57	0.2	0.00	0.00
	tail	69.5	20.9	2.67	25.31	2.87	6.0	88.52	13.1	8.61	1.8
漂 白 槽	fd	209.7	56.9	2.67	22.89	1.51	0.9	88.16	50.2	10.33	5.9
サイクロン (主選)	⊖	10276	139.1	2.65	1.37	2.43	3.4	88.47	123.1	9.09	12.7
	⊕	893.0	54.8	2.69	5.91	1.37	0.8	84.76	46.4	13.86	7.6
サイクロン (精選)	⊖	1807.6	11.4	2.65	0.65	4.17	0.5	89.54	10.2	6.29	0.7
	⊕	1342.5	25.4	2.65	2.27	1.84	0.5	89.25	22.7	8.91	2.3
サイクロン (再選)	⊖	2142.0	27.0	2.68	1.69	2.41	0.7	89.81	25.0	8.08	2.3
	⊕	911.6	58.3	2.68	6.16	1.36	0.8	84.11	48.8	14.53	8.4
シックナ No.1 (微粒)	fd	577.4	3.6	2.66		4.08	0.2	88.79	3.2	7.12	0.3
	uf	33.6	8.7	2.66	15.83	3.80	0.3	91.07	8.0	5.12	0.5
	of	496.4	0.1	2.67	0.01						
シックナ No.2 (細粒)	fd	745.3	8.6	2.67							
	uf	76.7	39.7	2.67	20.86	2.44	1.0	89.83	35.6	7.72	3.1
	of	603.6	0.1	2.66	0.01						
汙 過 塔		694.4	1.0	2.66	0.02						
廃 水		729.3	0.6		tr						
補 給 水		2017.3	0.00								

この系で行った廃水処理試験には、中和処理に水酸化ナトリウムを用い、これの自動添加におけるpH設定値を7.0と9.0にして行った。またこの試験は補給水量が60 l/hrの場合であり、Fe, S成分について分析した。

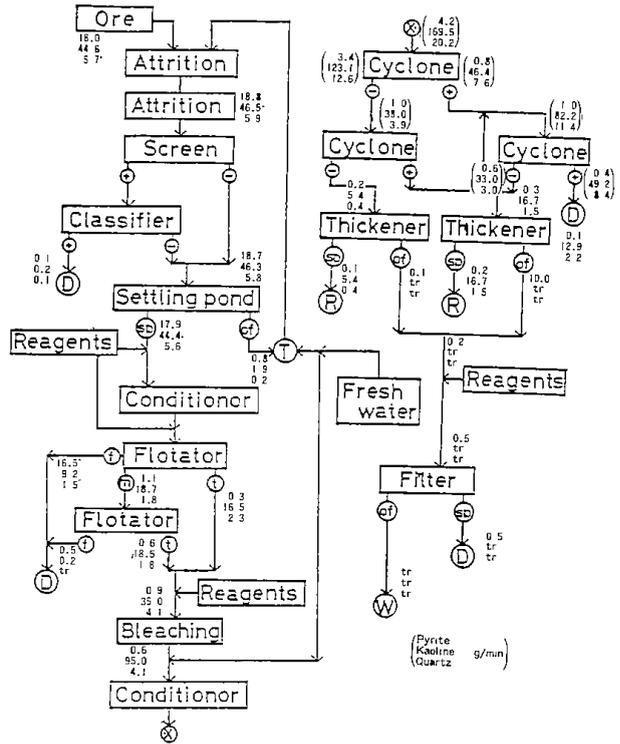
実験の初めには第8・13図に示した沈降槽を用いないで直接、処理水を汙過塔に供給した。しかし沈殿物が多く、汙過による目づまりが速く、汙過能力が急速に低下したので、次に沈降槽を用い、ここで沈殿物を回収し、上澄液を汙過塔に供給した。この結果汙過能力が大幅に改善され汙過塔の

逆洗作業が大幅に減少した。また洗降槽の沈殿物を回収し、ついでフィルタプレスで固形物を回収し、汙液は沈降槽にもどす系とした。フィルタプレスは必要に応じて運転したが、脱水性ならびにケーキの状態は良好であった³⁾。試験結果を第8・9表に示した。

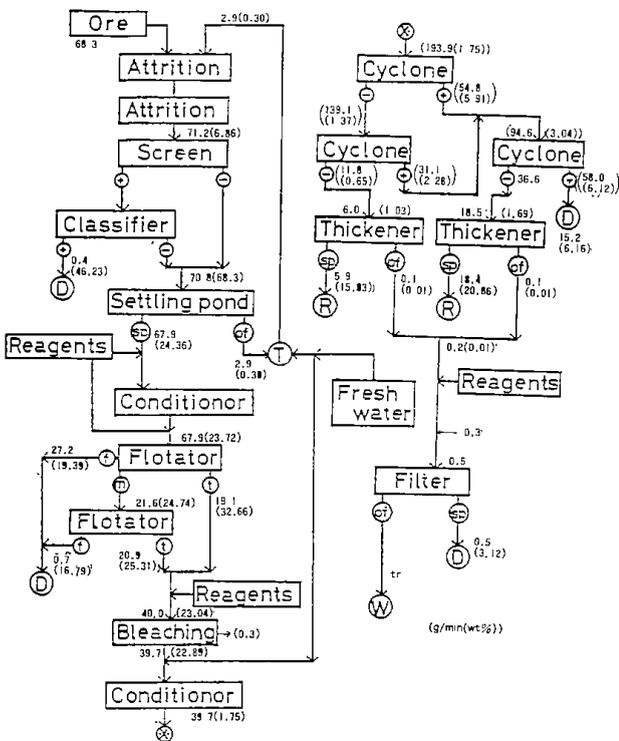
分析した個所はシックナ溢流水、沈降槽溢流水と汙過塔溢流水(処理水)で、濃度(ppm)と流量から計算で求められる溶存量(g/hr)を示した。実験番号1から3まではpHを7.0、4と5はpHを9.0に設定したが、このうち3の試験値は4、5に移行



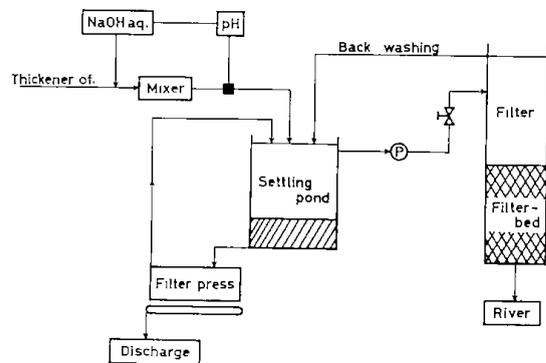
第 8・10図 実験 II
一開回路系試験 (その 1) —
—水量バランス—



第 8・12図 実験 II 一開回路系試験 (その 1) —
—鉱物量バランス—



第 8・11図 実験 II
一開回路系試験 (その 1) —
—固形物量バランス—



第 8・13図 廃水処理系の概念図

する過程での値を示した。また 1 と 2 は沈降槽を用いる以前の値である。

表中で Fe(S) の除去率とはシックナ溢流水中の Fe(S) 濃度 (ppm) に対する沈降槽あるいは滷過塔の溢流水中の Fe(S) 濃度 (ppm) の比 (%) をいい、また Na 消費量とはシックナ溢流水中の溶存量 (g/hr) に対する中和処理に用いた Na 量 (g/hr) の比である。

e) プレスの処理量が大きく、本試験で生じた沈殿物試料では不足であった。このため性能データをとることができなかった。

第8・9表 廃水処理試験結果

実験番号			1	2	3	4	5
シックナ溢流水	濃度 [ppm]	Fe	560	520	240	216	246
		S	450	418	165	170	202
	溶存量 [g/hr]	Fe	37.0	34.3	15.8	14.3	16.2
		S	29.7	27.6	10.7	11.2	13.3
pH			—	2.9	3.4	3.1	2.7
処理設定 pH			7.0	7.0	7.0	9.0	9.0
沈降槽溢流水	濃度 [ppm]	Fe	—	—	80.0	28.0	20.0
		S	—	—	144	144	186
	溶存量 [g/hr]	Fe	—	—	5.3	1.8	1.3
		S	—	—	9.5	9.5	12.3
Fe 除去率 [%]			—	—	66.7	87.0	91.9
戸過塔溢流水	濃度 [ppm]	Fe	190	135	—	35.0	1.0
		S	310	354	—	143	177
	溶存量 [g/hr]	Fe	12.5	8.9	—	2.3	0.1
		S	20.5	23.4	—	9.4	11.7
Fe 除去率 [%]			66.1	74.0	—	-3.2	7.7
全 Fe 除去率 [%]			66.1	74.0	66.7	83.8	99.6
全 S 除去率 [%]			31.1	15.3	12.7	15.9	12.4
処理水の pH			—	5.0	6.6	6.7	6.7
Na 所要量 [g/hr]			—	65.0	53.0	66.0	66.0
Na 消費量 [g/g]			—	1.9	3.4	4.6	4.1
戸過塔損差圧 [m]			2.0	1.2	—	0.3	1.2

第8・10表 廃水処理前と処理後の水質分析結果

[ppm]

	Si	S	K	Na	Sr	Ca	Fe	Pb	Mn	Al	Cr	Ti Mo	Cu	As
シックナ溢流水	26.0	170	2.38	574	0.20	15.0	216	0.96	1.00	22.8	2.40	N. D	13.5	0.02
放流水	8.75	143	17.8	630	0.33	20.0	35.0	N. D	0.70	0.05	N. D	N. D	0.25	N. D

この結果から Fe の除去率および放流水(戸過塔溢流水)中の Fe 濃度から評価して pH 設定を 9.0 にした場合がよいことが知られる。しかしこの場合の Na 消費量は設定を 7.0 にした時に比べ約 2 倍となる。また沈降槽を設置し、これで大部分の沈殿物を回収することによって全体の Fe 除去率を良くするとともに、戸過塔の能力低下抑制にも寄与したと考えられる。

なお S 成分については中和処理による除去効果

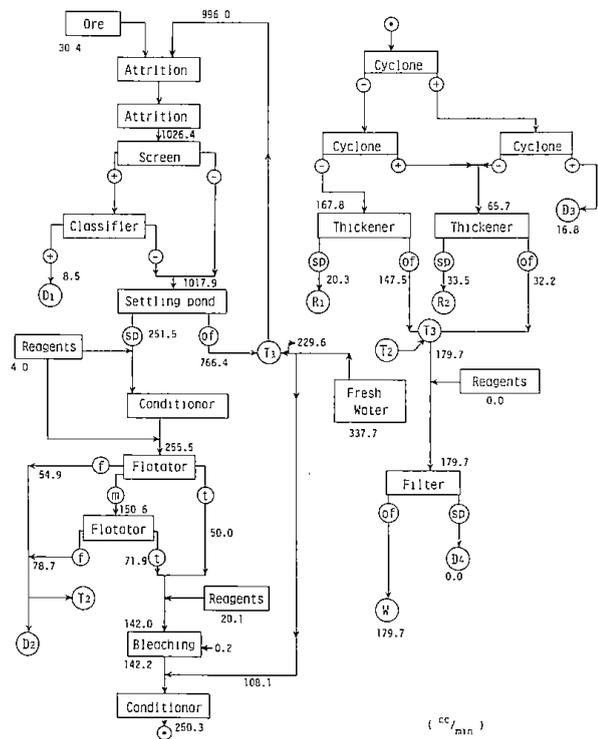
は期待できず、平均して 17.5% 程度の除去率であった。

第 8・10 表は実験番号 4 における中和処理前(シックナ溢流水)と処理後(放流水)の水質分析結果を示した。表で S は SO_4^{2-} として分析したものを S として算出した。処理後、K, Na, Sr, Ca は処理前に比べむしろ増加しているが、他の成分、とくに重金属元素は大きく減少した。

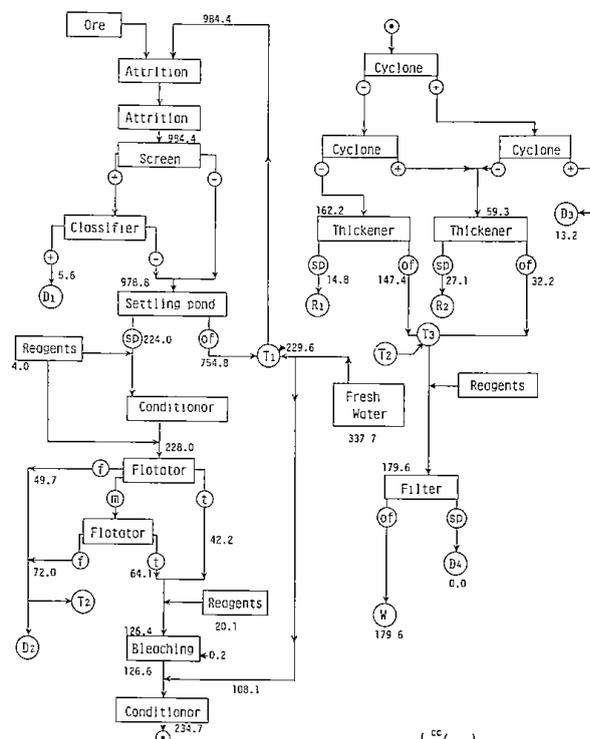
8・2・1・2 試験—その2—

ついで閉回路系統の試験を行うのに先だち、開

回路系にして系内を定常状態にし、その場合の物質バランスを調べた。なお補給水量は試験(そ



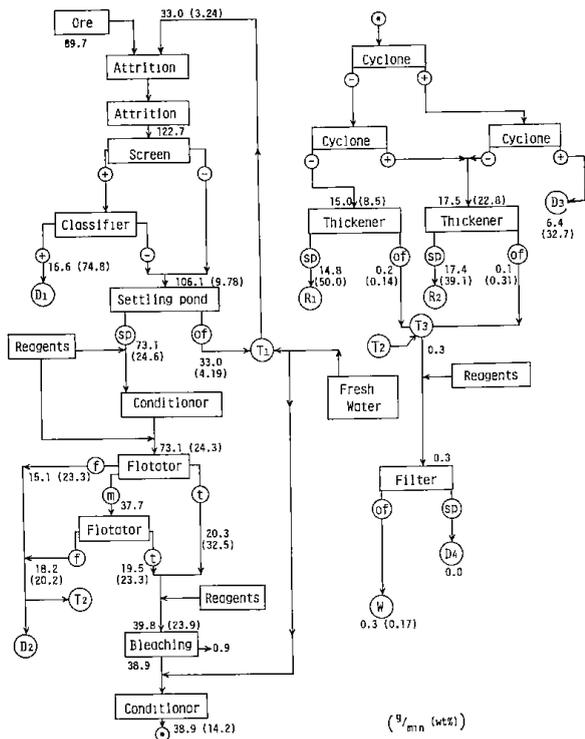
第8・14図 実験II
—開回路系試験(その2)—
—全流量バランス—



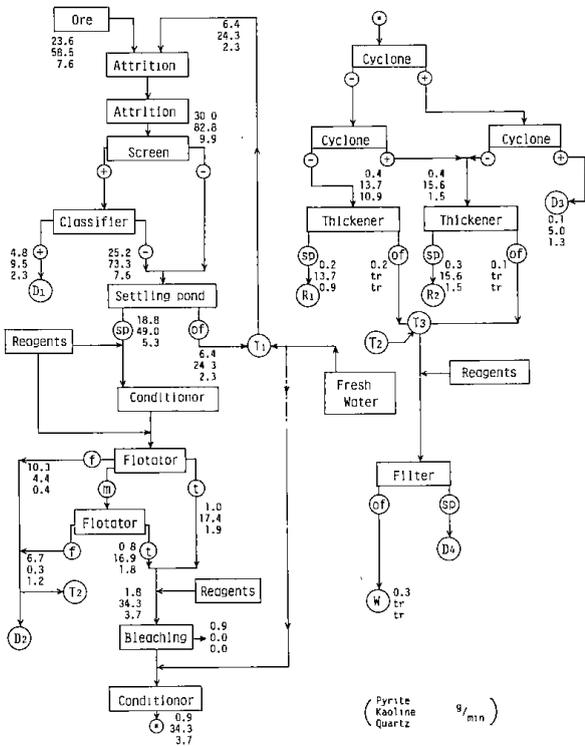
第8・15図 実験II
—開回路系試験(その2)—
—水量バランス—

第8・11表 実験II—開回路系試験結果(その2)—

	流量 ml/min	固形物量 g/min	pH	濃度 wt%	Pyrite		Kaoline		Quartz		
					%	g/min	%	g/min	%	g/min	
給 鉱		89.8									
循環水(用水)	977.8	33.0	2.1	3.31	20.55	6.78	73.48	24.25	5.96	1.97	
分級機 ⊕	8.5	8.7	2.1	62.33	33.34	2.90	37.35	3.25	29.30	2.55	
沈 殿 槽	fd	1107.4	143.4	2.1	11.76	25.07	35.95	68.55	98.30	6.36	9.15
	of	635.0	40.5	2.0	6.36	19.37	7.84	73.72	29.86	6.89	2.80
	uf	251.5	79.8	2.1	26.17	30.35	24.22	62.22	49.65	7.41	5.93
浮選(主選)	froth	53.9	14.5	2.2	22.46	36.14	5.24	56.83	8.24	7.01	1.02
	tail	50.0	21.6	2.2	33.92	1.85	0.40	89.13	19.25	9.00	1.95
浮選(清掃選)	froth	73.8	16.7	2.2	18.87	25.59	4.27	68.00	11.36	6.40	1.07
	tail	71.9	29.0	2.2	32.19	2.22	0.64	89.60	25.98	8.16	2.38
漂 白 槽		118.9	50.6	1.2	32.90	1.58	0.80	87.70	44.38	10.71	5.42
シックナNo.1 (微粒)	fd	221.9	11.6	1.9	5.04	4.02	0.47	90.74	10.53	5.23	0.60
	uf	122.5	60.8	2.3	45.33	5.79	3.52	87.65	53.29	6.55	3.99
	of	203.4	0.05	2.0	tr						
シックナNo.2 (細粒)	fd										
	uf										
	of										
補給水(用水へ)	177.5	0.0									
補給水(サイクロン系へ)	82.5	0.0									



第 8・16図 実験 II
 一開回路系試験 (その 2) 一
 一固形物量バランス一



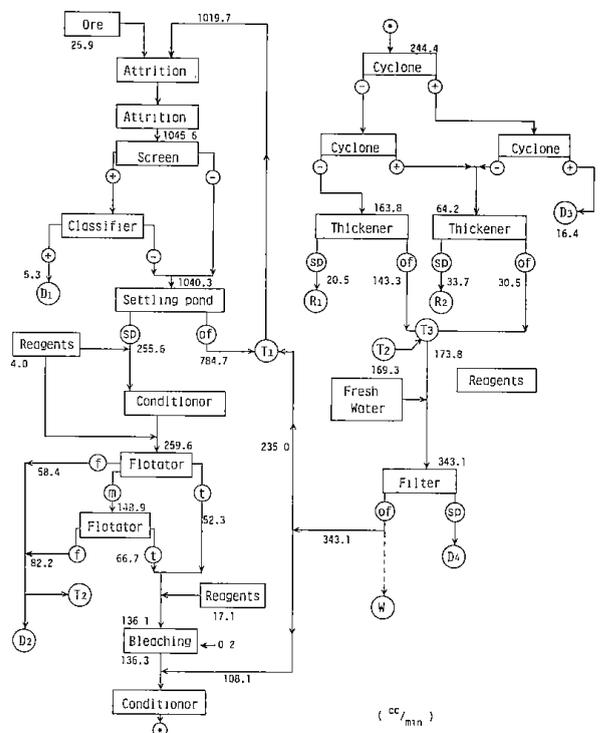
第 8・17図 実験 II—開回路系試験 (その 2) 一
 一鉛物量バランス一

の 1) では多かったため、漂白系以降の pH を上げ鉄沈殿物を作り、白度を低下させたので、本試験ではほぼ $\frac{1}{6}$ 程度に少なくした。このように溶存する物質の沈殿物生成領域を考えれば、安定操作のうえからもかなり高い酸性領域で行う方が良かった。第 8・11 表に測定個所における平均の流量、固形物量、pH、濃度そして鉛物組成を示す。第 8・14 図に全体の流量を、第 8・15 図に水の流量を、第 8・16 図に固形物量と濃度を、第 8・17 図に各鉛物の流量バランスを示した。

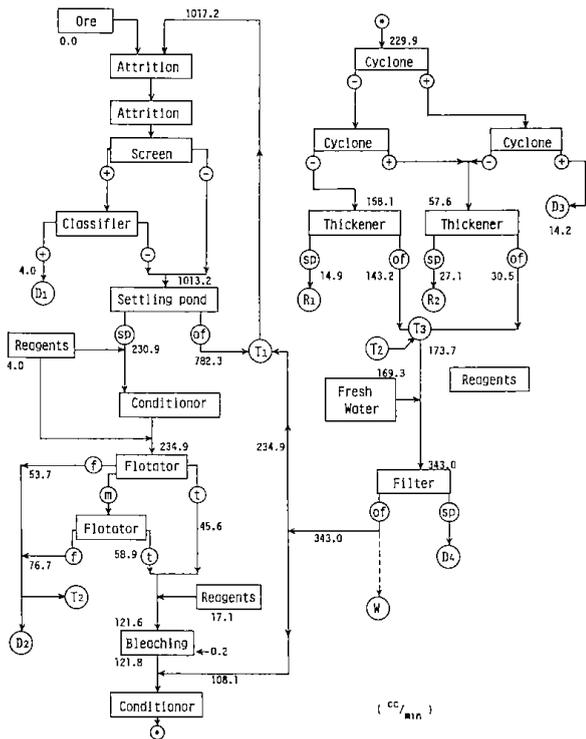
8・2・2 閉回路系試験

引き続きて浮過塔浮液を用水およびサイクロン条件槽の希釈水として再使用する閉回路系として、操業試験を行った。この場合、補給水は浮過塔に供給する前の沈降槽に添加した。これは、① pH の高い(中性近くの)水を直接サイクロン系の希釈水として加えた場合、鉄沈殿物を形成させる恐れがあるので、サイクロンへは pH の低い水で希釈することが必要であること、② シックナ溢流水を中和処理しないかわりに、補給水によって沈殿を作り溶存鉄濃度を低くし、自らは pH を低くするという理由からである。

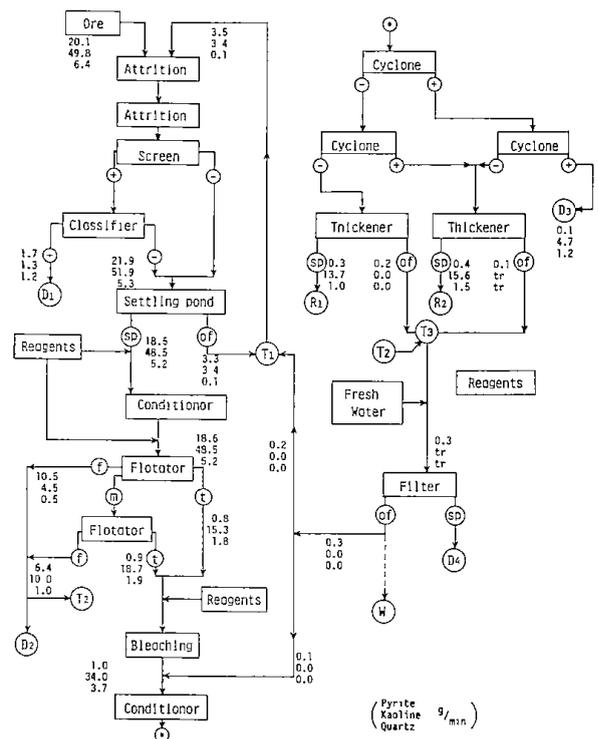
約 95 時間の閉回路系試験で実測した平均値を第



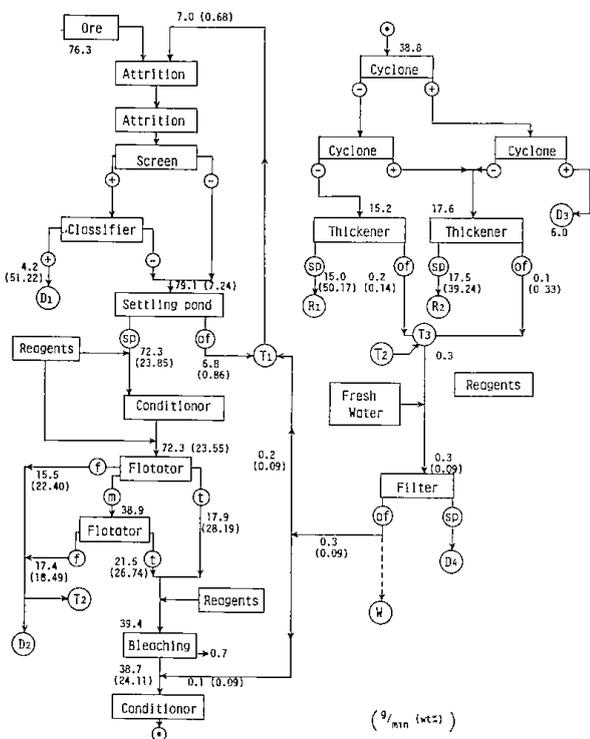
第 8・18図 実験 II—閉回路系試験—
 一全流量バランス一



第 8・19図 実験Ⅱ一閉回路系試験一
—水量バランス—



第 8・21図 実験Ⅱ一閉回路系試験一
—鉛物量バランス—



第 8・20図 実験Ⅱ一閉回路系試験一
—固形物量バランス—

8・12表に示した。これらの結果から物質バランスを作製すると、第 8・18図から第 8・21図に示した結果となった。また採取試料の粒度構成を求めたが、分析の結果は10回の平均値でこれを第 8・13表に示した。

粒度構成から見てシクナNo.1(精鉱:微粒)の -2μ の占める割合は80%以上であり、規格から塗布材料としては二級品に属するものであり、シクナNo.2(精鉱:細粒)のそれは約40%とフィルター材に入る品質である。

つぎに循環水の水質分析を行ったが、試験終了時のシクナ溢流水を分析した。その結果を第 8・14表に示した。表に見るようにとくにS, Na, Feの溶存濃度が高いが、これは漂白段階での試薬の添加とPyriteの溶出による影響と考えられる。この外の成分としてはAl, Si, Cuなどの成分が目につく。また開回路系の結果(第 8・10表)と比較して、Sで5.6倍、Naで6.2倍、Feで4.4倍、その他の元素でも平均して5倍程度の濃度にまで濃縮された。

炉過塔層の逆洗は操業試験開始66時間後に一度行った。逆洗水量は400ℓであり、処理水量が、

第8・12表 実験II—閉回路系試験結果—

	流 量 ml/min	固形物量 g/min	pH	濃 度 wt%	Pyrite		Kaoline		Quartz		
					%	g/min	%	g/min	%	g/min	
給 鉱		76.30			27.94	21.32	60.86	46.46	11.19	8.54	
循環水 (用水)	1011.6	12.42	2.31	1.08	44.70	5.54	51.05	6.33	4.24	0.53	
分級機 ⊕	5.7	4.08	2.75	57.27	38.84	1.59	32.88	1.35	28.27	1.16	
沈 殿 槽	fd	1018.2	69.41	2.24	6.09	28.11	19.51	64.57	44.82	7.31	5.07
	of	788.1	10.55	2.24	1.02	47.68	5.05	47.25	5.01	5.07	0.54
	uf	240.2	62.50	2.24	22.58	25.72	16.08	66.48	41.55	7.79	4.87
浮選 (主選)	froth	64.7	16.03	2.70	21.04	46.42	7.43	47.92	7.67	5.65	0.90
	tail	49.8	17.88	2.58	28.31	3.91	0.70	86.18	15.43	9.90	1.77
浮選 (清掃選)	froth	94.0	19.56	2.76	18.64	21.06	4.13	72.11	14.14	6.81	1.33
	tail	66.0	21.51	2.83	26.40	4.05	0.87	86.94	18.69	9.00	1.94
漂 白 槽	fd	75.5	22.04	1.31	23.41	2.23	0.49	86.91	19.12	10.84	2.39
シックナNo.1 (微粒)	fd	181.7	16.79	1.97	8.28	4.90	0.82	88.31	14.84	6.78	1.14
	uf	69.0	31.07	2.16	42.31	3.94	1.22	88.49	27.44	7.55	2.34
	of	139.3	0.40	2.34	0.26	100.00	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00
シックナNo.2 (細粒)	fd	5.1	1.65	2.00	23.40	3.15	0.05	87.18	1.44	9.66	0.16
	uf	33.5	17.62	2.54	38.58	7.60	1.34	80.04	14.08	12.36	2.18
	of	4.7	0.10	3.20	0.33	100.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
循環水 (用水へ)	235.0	0.57	2.86	0.09							
循環水 (サイクロン系へ)	108.1	0.09	2.83	0.09							
補給水	264.7	0.00	6.50								

第8・13表 実験II—閉回路系試験(その1)—

粒度区分	循環水		分級機 ⊕		沈殿槽フィード		沈殿槽オーバー	
	%	Σ%	%	Σ%	%	Σ%	%	Σ%
+48 mesh			0.02	0.02				
48~65			0.44	0.46				
65~100			1.99	2.45				
100~150			4.44	6.89				
150~200			11.63	18.52				
200~250			15.43	33.95				
250~325			31.30	65.25				
-325	100.00	100.00	34.75	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
44~20 μ	2.7	2.7	22.75	88.0	6.5	6.5	2.8	2.8
20~10	7.1	9.8	1.5	89.5	9.6	16.1	4.0	6.8
10~5	14.5	24.3	2.2	91.7	14.2	30.3	6.5	13.3
5~2	23.0	47.3	1.8	93.5	20.4	50.7	10.4	23.7
-2	52.7	100.0	6.5	100.0	49.3	100.0	76.3	100.0

第8・13表 実験II—閉回路系試験（その2）—

粒度区分	沈殿槽アンダー		浮選機(主)フロス		浮選機(主)テイル		浮選機(清)フロス	
	%	Σ%	%	Σ%	%	Σ%	%	Σ%
+325 mesh	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
44~20 μ	5.9	5.9	5.7	5.7	6.1	6.1	2.3	2.3
20~10	9.9	15.8	10.6	16.3	11.1	17.2	6.6	8.9
10~5	15.6	31.4	16.1	32.4	17.3	34.5	11.4	20.3
5~2	21.7	53.1	22.9	55.3	22.7	57.2	19.8	40.1
-2	46.9	100.0	44.7	100.0	42.8	100.0	59.9	100.0

粒度区分	浮選機(清)テイル		漂 白 槽		シクナ(微)アンダー		シクナ(微)オーバー	
	%	Σ%	%	Σ%	%	Σ%	%	Σ%
+325 mesh	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
44~20 μ	3.4	3.4	6.3	6.3	1.8	1.8		
20~10	8.5	11.9	10.6	16.9	3.0	4.8	0.0	0.0
10~5	13.8	25.7	16.4	33.3	5.0	9.8	1.0	1.0
5~2	21.8	47.5	22.3	55.6	8.0	17.8	1.0	2.0
-2	52.5	100.0	44.4	100.0	82.2	100.0	98.0	100.0

粒度区分	シクナ(細)アンダー		シクナ(細)オーバー		循 環 水	
	%	Σ%	%	Σ%	%	Σ%
+325 mesh	0.0	0.0				
44~20 μ	3.8	3.8				
20~10	13.3	17.1			0.0	0.0
10~5	18.2	35.3	0.0	0.0	0.5	0.5
5~2	22.4	57.7	1.0	1.0	1.5	2.0
-2	42.3	100.0	99.0	100.0	98.0	100.0

1386ℓであるので、洗浄水量比は28.9%になる。逆洗に至る汚層の変化は上部より逐次淡黄褐色に変った。しかし差圧は常時一定値(0.3m)を示していた。これは最大許容の10%である。

8・2・3 試験結果の考察

トータルバランスから流量収支をまとめると第8・15表に示す結果となる。流入側ではいずれの実験でも補給水量の占める割合が最も多い。また閉回路系試験では循環水量に占める、補給水量の割合が49.3%であり、したがって廃水の循環率は50.7%となる。

開回路系試験(その1)で試薬量が他に比べ多いのは廃水処理に要する試薬量が加わったためである。排出側では開回路系の場合、廃水量が最も多いが、次いでサイクロンあるいは浮選機からのものである。閉回路系では浮選機からの排出量が最も多い。なお前述したように表で漂白系から系内に入る量とスラッジとして系外に出る量とが見合っているが、これは前者が漂白によって固体が溶液に変わり、後者は溶液から固体(沈殿物)に変わるためである。

第8・16表は液体の収支を示したが、全体の流量

第8・14表 循環水の水質試験結果（実験II）
（ppm）

成分	汙過塔供給	汙過塔溢流
Si	33.6	33.0
S	1180	946
K	3.40	3.80
Na	4560	3580
Sr	0.93	0.88
Ca	9.50	10.5
Fe	1230	950
Pb	5.10	3.50
Mn	6.14	4.96
Al	245	185
Cr	45.0	35.7
Ti	0.20	0.10
Mo	0.49	0.10
Cu	157	103
As	1.76	1.02

バランスと同様のことが述べられる。

第8・17表は固体の収支を示したもので、浮選機、サイクロンおよびシックナ（精鉱）から排出される

割合がいずれの場合も多い。

第8・18表は各工程における固形物を構成する主要鉱物量と給鉱中の鉱物組成に対する割合を示した。前述したように、表でサイクロン以降の鉄成分は全部がPyriteではなく、データ処理上、Pyriteとして計算したものである。

また開回路系試験（その1）では他の開回路系試験（その2）と閉回路系試験結果に比べ、浮選系で主選フロス量が多く、逆に清掃選フロス量が少ない。またサイクロン処理量が多い。このことは前者の場合、試験（その1）では2セル目のフロスを主選フロスとして廃石するか、清掃選のフィードとして再選するかの相違であり、後者はサイクロン精選の⊕（細粒分）を再選でもう一度分級するか、または直接精鉱として回収するかの違いである。試験（その1）は再選を行った結果であり、精鉱（細粒）の回収量は少ない。

また表からPyriteは浮選系で除去され、分級機からの排出を含めると、この段階で92%以上が除かれる。漂白系での除去率は2.5ないし3.5%程度であった。Kaolineの二産物を合わせ精鉱への回収率は開回路系試験（その1）で49.6%、試験（その2）で50.2%、そして閉回路系の場合で58.9%と少しずつ良くなっている。この場合回収したKaolineは給鉱中に含まれるKaolineの中でも細かい粒度

第8・15表 実験II（Total balance）

	Open (1)		Open (2)		Closed	
	流量 ml/min	%	流量 ml/min	%	流量 ml/min	%
Total input	2,247.1	100.0	392.4	100.0	216.5	100.0
Reagents	206.3	9.2	24.1	6.1	21.1	9.7
Fresh water	2,017.3	89.8	337.7	86.0	169.3	78.2
Ground ore	23.5	1.0	30.4	7.7	25.9	12.0
Bleaching	(0.1)	(tr)	0.2	0.2	0.2	0.1
Total output	2,247.1	100.0	392.4	100.0	216.5	100.0
Classifier	0.6	tr	8.5	2.2	5.3	2.4
Flotator	125.7	5.6	133.6	34.0	140.6	65.0
Thickener	110.3	4.9	53.8	13.7	54.2	25.0
Cyclone	246.2	11.0	16.8	4.3	16.4	7.6
Filter	15.7	0.7	tr	tr	tr	tr
Waste water	1,748.6	77.8	179.7	45.8	0.0	0.0
Sludge	(0.1)	tr	—	—	—	—

第 8・16表 実験II (Water balance)

	Open (1)		Open (2)		Closed	
	流量 ml/min	%	流量 ml/min	%	流量 ml/min	%
Total input	2,223.7	100.0	362.0	100.0	190.6	100.0
Reagents	206.3	9.3	24.1	6.7	21.9	11.1
Fresh water	2,017.3	90.7	337.7	93.3	169.3	88.8
Bleaching	0.1	tr	0.2	tr	0.2	0.1
Total output	2,223.7	100.0	362.0	100.0	190.6	100.0
Classifier	0.5	tr	5.6	1.5	4.0	2.1
Flotator	116.3	5.2	121.1	33.6	130.4	68.4
Thickener	101.2	4.6	41.9	11.6	42.0	22.0
Cyclone	241.4	10.9	13.2	3.6	14.2	7.5
Filter	15.5	0.7	tr	tr	tr	tr
Waste water	2,748.7	78.6	179.6	49.7	0.0	0.0
Sludge	0.1	tr	—	—	—	—

第 8・17表 実験II (Solid balance)

	Open (1)		Open (2)		Closed	
	流量 g/min	%	流量 g/min	%	流量 g/min	%
Total input	68.6	100.0	89.7	100.0	76.3	100.0
Ground ore	68.3	99.6	89.7	100.0	76.3	100.0
Sludge	0.3	0.4				
Total output	68.6	100.0	89.7	100.0	76.3	100.0
Classifier	0.4	0.6	16.6	18.5	4.2	5.5
Flotator	27.9	40.7	33.3	37.1	32.9	43.1
Thickener	24.3	35.4	32.2	35.9	32.5	42.6
Cyclone	15.2	22.2	6.4	7.1	6.0	7.9
Filter	0.5	0.7	tr	tr	tr	tr
Bleaching	0.3	0.4	0.9	1.0	0.7	0.9
Waste water (Recycle water)	tr	tr	0.3	0.4	—	—

のものであり、この量に比べると回収率はいずれの場合もさらに高い値となると考えられる。いま給鉱中の -2μ 量は2.53 wt% (第1・6表)であり、この内 Kaoline の占める割合は88% (第1・7図)であるから、給鉱量の -2μ 量に占める Kaoline 量は1.5~2.0 g である。これは第8・20表の精鉱量から考え、少な過ぎる(1/10程度)ことから、給鉱と比較するのは適当でないことがわかる。これは、給鉱の粒度構成は各鉱物が十分に単体分離していない状態での粒度構成であったからで、この点から考

えればアトリッション処理後の粒度構成と比較するのが最も良いと考えられる。このことから、同様に考えてアトリッション処理後の -2μ の占める割合は14.58% (第7・2表)であり、その Kaoline の占める割合は94% (第7・5図)である。したがってアトリッション後の鉱石量(71~90 g/min)の -2μ 量中に占める Kaoline 量は第8・15表と第8・20表から求めると10.5~12.3 g/min となり、ほぼ100%回収されていることになる。しかし、選別中に起る摩砕などを考えたとき、対象となる -2μ の

第 8・18表 実験Ⅱ (Minerals balance)

	Open (1)						Open (2)						Closed					
	流量 g/min			%			流量 g/min			%			流量 g/min			%		
	Pyrite	Kaoline	Quartz	Pyrite	Kaoline	Quartz	Pyrite	Kaoline	Quartz	Pyrite	Kaoline	Quartz	Pyrite	Kaoline	Quartz	Pyrite	Kaoline	Quartz
Ore	18.0	44.6	5.7	100.0	100.0	100.0	23.6	58.5	7.6	100.0	100.0	100.0	20.1	49.8	6.4	100.0	100.0	100.0
Classifier	0.1	0.2	0.1	0.6	0.4	1.8	4.8	9.5	2.3	20.3	16.2	30.3	1.7	1.3	1.2	8.5	2.6	18.8
Flotator																		
Main	16.5	9.2	1.5	91.7	20.6	26.3	10.3	4.4	0.4	43.6	7.5	5.3	10.5	4.5	0.5	52.2	9.0	7.8
Scav.	0.5	0.2	tr	2.8	0.4	tr	6.7	10.3	1.2	28.4	17.6	15.8	6.4	10.0	1.0	31.8	20.1	15.6
Cyclone	0.1	12.9	2.2	0.6	29.0	38.6	0.1	5.0	1.3	0.4	8.5	17.1	0.1	4.7	1.2	0.5	9.4	18.8
Thickener																		
Fine	0.1	5.4	0.4	0.6	12.1	7.0	0.2	13.7	0.9	0.8	23.4	11.8	0.3	13.7	1.0	1.5	27.6	15.6
Coarse	0.2	16.7	1.5	1.1	37.5	26.3	0.3	15.6	1.5	1.3	26.8	19.7	0.4	16.5	1.5	2.0	31.3	23.4
Bleaching	—	—	—	—	—	—	0.9	0.0	0.0	3.8	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0	3.5	0.0	0.0
Filter	0.5	0.0	0.0	2.6	0.0	0.0	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Waste water	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.3	0.0	0.0	1.4	0.0	0.0	—	—	—	—	—	—

全体の生成量はアトリクションによって生成した Kaoline 量より高いことが十分考えられる。現に計算に入っていないサイクロン廃石中の -2μ Kaoline量(Kaoline品位:約85%, -2μ :12.5wt%)は0.64~1.62 g/minと計算される。

このような点を考慮に入れて、アトリクション以降に摩砕され増加する量を20%増としても、精鉱として回収される -2μ Kaoline量は70~80%以上と予想される。

8・3 実験 (Ⅲ)

つぎに用廃水の循環率をさらに高めて操業試験を行った。実験条件は実験(Ⅱ)とほとんど同じであるが、循環率を高くするため、廃水回収を強化した他、次の点を変えて行った。すなわち、①浮選フロスを貯留し、上澄水を回収して精鉱シクナ溢流水に混合して戸過塔供給水とした。②サイクロン(再選)の粗粒分を貯溜し、上澄水を回収し、繰り返し再使用した。③サイクロン(精選)の粗粒分は直接精鉱とせず、主選の粗粒とともに再選用給鉱とした。④開回路系試験ではシクナ溢流水を戸過塔に供給せず、そのまま放流した。⑤浮選剤の添加量はエチルザンセート、パイン油、おのおの開回路系試験で120と161g/t、閉回路系で85.3と190.7 g/tであった。

試験は約162時間の連続試験を行い、このうち定

常状態を得るため 約63.5時間の開回路系試験を行い、つづいて閉回路系に切りかえ、約98.5時間の連続試験を行った。

閉回路系時において、循環水および廃水は中和処理を行わず、戸過処理をして放流ないしは循環使用した。

試料採取と測定は定常状態で行った。測定回数は開回路系で6回、閉回路系で35回である。なお測定結果の解析ではサンプリング量を補正して求めた

8・3・1 開回路系試験

第8・19表に開回路系試験結果の平均値を示した。表の示す結果は第8・11表とほぼ同様であるが、pHは全般的に低かった。

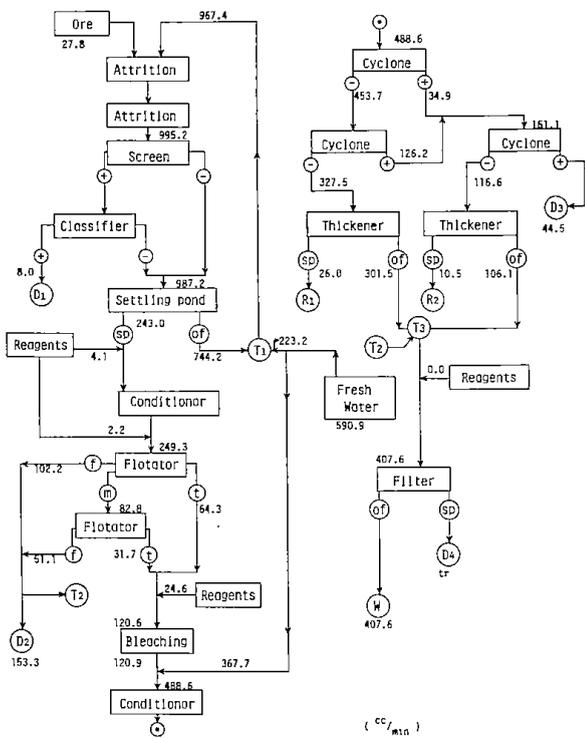
この結果を用いて定常状態における流量バランスを求めた。第8・22図に全体の流量を、第8・23図に水量を第8・24図に固形物量と濃度を、第8・25図に鉱物量のバランスを示した。

なお得られた精鉱のハンター白度はコート用(微粒)で79.3であり、フィルター用(細粒)で78.5であった。またシクナ溢流水中の溶存するTOC^d、Fe、Na成分はそれぞれ平均して476、1777、3657ppmであった。

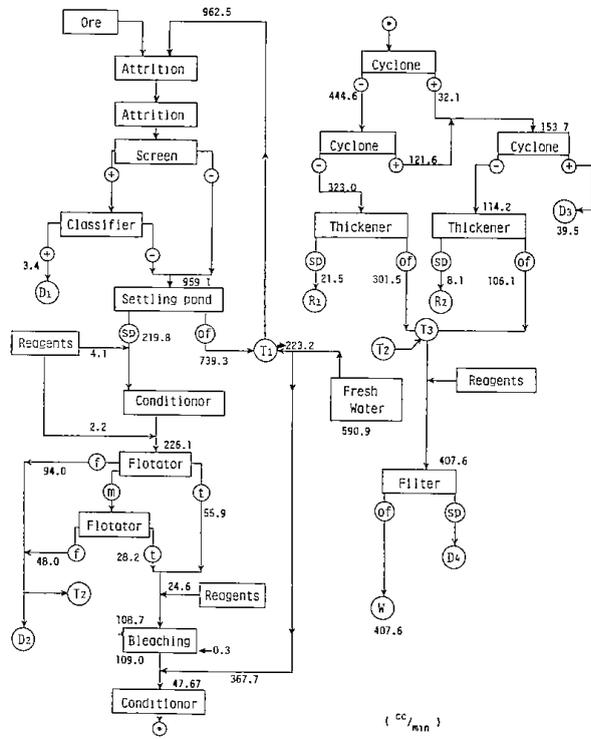
d) TOCの分析法は第9章を参照。

第 8・19表 実験Ⅲ—開回路系試験結果—

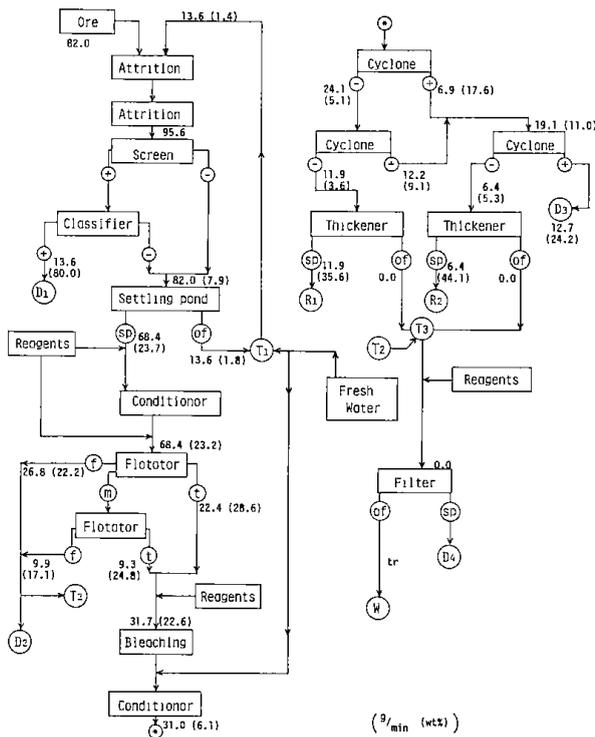
	流 量 ml/min	固形物量 g/min	pH	濃 度 wt%	Pyrite		Kaoline		Quartz		
					%	g/min	%	g/min	%	g/min	
循環水(用水)	951.2	7.5	1.9	0.80	18.83	1.4	72.95	5.5	8.20	0.6	
分級機 ⊕	6.6	5.7		59.82	35.77	2.0	30.31	1.7	33.91	2.0	
沈 殿 槽	fd	1000	105.2	1.8	9.80	29.60	31.1	62.09	65.3	8.30	8.8
	of	757	13.9	1.9	1.80	18.93	2.6	73.02	10.1	8.04	1.2
	uf	243	65.1	1.8	22.69	25.09	16.3	65.43	42.6	9.47	6.2
浮選(主選)	froth	100	26.8	2.0	22.70	44.61	12.0	48.24	12.9	7.14	1.9
	tail	63	23.1	2.0	30.17	3.27	0.8	84.92	19.6	11.79	2.7
浮選(清掃選)	froth	50	9.9	2.1	17.55	40.61	4.0	52.58	5.2	6.80	0.7
	tail	31	9.7	2.0	26.52	2.76	0.3	87.62	8.5	9.62	0.9
漂 白 槽	121	37.4	0.9	25.89	1.04	0.4	87.28	32.6	11.67	4.4	
シックナNo.1 (微粒)	fd	321	11.4	1.8	3.47	0.35	0.0	92.31	10.5	7.33	0.9
	uf				47.64	0.49		91.14		8.35	
	of	266	0.03	1.8							
シックナNo.2 (細粒)	fd	147	29.7	1.5	5.82	0.41	0.1	89.22	26.5	10.36	3.1
	uf										
	of										
補給水(用水へ)	232										
補給水(サイクロン系へ)	368										



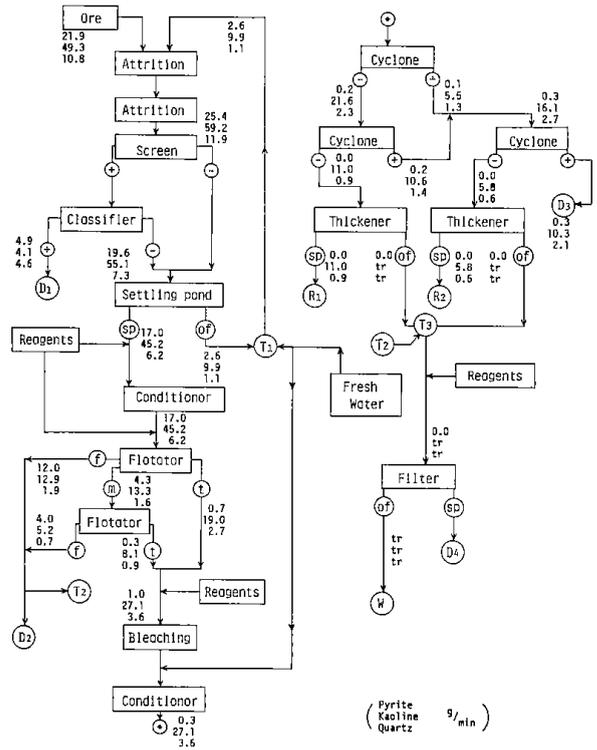
第 8・22図 実験Ⅲ—開回路系試験—
—全流量バランス—



第 8・23図 実験Ⅲ—開回路系試験—
—水量バランス—



第 8・24図 実験Ⅲ—開回路系試験—
—固形物量バランス—



第 8・25図 実験Ⅲ—開回路系試験—
—鉱物量バランス—

第 8・20表 実験Ⅲ—閉回路系試験結果—

	流 量 ml/min	固形物量 g/min	pH	濃 度 wt %	Pyrite		Kaolinite		Quartz		
					%	g/min	%	g/min	%	g/min	
循環水 (用水)	967	13.1	1.8	1.36	30.01	3.9	62.11	8.1	7.88	1.1	
分級機 ⊕	13	7.8		62.54	28.93	2.3	28.10	2.2	42.97	3.3	
沈 殿 槽	fd	1030	102.9	1.7	9.36	30.17	31.0	60.71	62.5	9.12	9.4
	of	739	18.0	1.7	2.27	26.34	4.7	65.32	11.8	8.34	1.5
	uf	254	69.4	1.7	23.09	27.23	18.9	63.38	44.0	9.39	6.5
浮 選 (主選)	froth	94	26.3	1.9	23.28	44.47	11.7	48.44	12.7	7.09	1.9
	tail	46	17.8	2.0	30.82	6.57	1.2	80.94	14.4	12.49	2.2
浮選 (清掃選)	froth	56	12.5	2.0	19.24	39.41	4.9	53.16	6.6	7.43	1.0
	tail	48	16.9	2.1	29.21	9.00	1.5	79.71	13.5	11.29	1.9
漂 白 槽	149	38.5	1.0	22.40	8.13	3.1	79.86	30.7	12.01	4.7	
シックナ No.1 (微粒)	fd	321	10.7	1.6	3.09	4.74	0.5	87.40	9.4	7.86	0.8
	uf			1.8	36.37	4.43		88.04		7.53	
	of	270	0.10	1.9							
シックナ No.2 (細粒)	fd	123	15.8	1.7	5.42	5.41	0.9	85.20	13.5	9.39	1.4
	uf			1.9	37.22	4.24		87.31		8.45	
	of	113	0.04	1.8							
循環水 (用水へ)	247	0.04	2.1								
循環水 (サイクロン系へ)	373	0.05	2.1								
補給水 (→T ₉)	203										
T ₃ →T ₉	89	0.04	2.1								

8・3・2 閉回路系試験

各工程における測定結果の平均を第8・20表に示す。循環水は浮過塔浮液の繰り返し水である。また最下段はT₃の浮選フロス貯溜槽で、これの上澄液がT₉のシックナ溢流貯溜槽に送る水である。上澄液には浮遊固形物量はほとんど無かった。

表から求められた流量バランスは第8・26図に全体量を、第8・27図に水量を、第8・28図に固形物量と濃度を、第8・29図に鉱物量をそれぞれ示した。

第8・21表 循環水の水質試験結果（実験Ⅲ）

成分	濃度 [ppm]
Si	31.0
S	6590
K	138
Na	11100
Sr	4.55
Ca	17.6
Fe	7050
Pb	5.0
Mn	24.9
Al	366
Cr	136
Ti	0.63
Mo	1.13
As	4.11
Cu	118

操業終了時における循環水(浮過塔浮液)の水質分析結果は第8・21表の通りであり、実験(Ⅱ)での値に比べ、いずれも数倍の高い値を示した。とくにS、Fe、Na成分が高く、実験(Ⅱ)と比較し、SとFeは7倍に、Naで3倍に濃縮された。その他の成分についても平均して6倍以上に濃縮されていることが知られた。また浮層の逆洗は実験終了後(操業時間98.5時間)に行ったが、その時の逆洗水量は600ℓで、処理水が3461ℓであることから洗滌水量比は17.3%となる。また浮層の差圧は変化なく、常時一定値(0.5m)を示していた。この時の差圧は最大許容値(3.0m)の16.7%であった。

8・3・3 試験結果の考察

開回路系と閉回路系のバランス図から物質収支をとり、第8・22表に全体量を示した。系内への受

第8・22表 実験Ⅲ (Total balance)

	Open		Closed	
	ml/min	%	ml/min	%
Total input	649.9	100.0	150.8	100.0
Reagents	30.9	4.8	46.5	30.8
Fresh water	590.9	90.9	75.6	50.2
Ground ore	27.8	4.3	28.4	18.8
Bleaching	0.3	tr	0.3	0.2
Total output	649.9	100.0	150.8	100.0
Classifier	8.0	1.2	8.0	5.3
Flotator	153.3	23.6	64.7	42.9
Thickener	36.5	5.6	36.5	24.2
Cyclone	44.5	6.8	41.6	27.6
Filter	tr	tr	tr	tr
Waste water	407.6	62.8		

け入れについて見ると開回路系における全体量は閉回路系のそれに比べ4.3倍であり、またそれに占める補給水量は90%以上である。一方閉回路系の補給水量の全体に占める割合は50%強で、試薬とか鉱石量の占める割合が相対的に多くなった。

系外への排出については開回路系で、廃水量が全体に占める割合が約63%と最も多く、次いで浮選廃石量である。それに対し閉回路系では浮選廃石量が最も高いが、それでも量としては約65ml/minと開回路系に比べ半分以下であり、この系からの水の回収が大きく効いている。その他ではサイクロン(粗粒)から排出される割合が系統の関係から相対的に多くなっている。

第8・23表は水の収支を示した。表の示すように前表と同様の内容が述べられるが、排出側で浮選系およびサイクロン系から水を回収したことによる節水がとくに強調されている。一方循環水量は全体で約600ml/minであり、これに占める補給水量は75.6ml/minであるから実験(Ⅲ)での循環率は87.4%と計算される。

第8・24表は固体量の収支を示したが、給鉱量は約5 kg/hrである。各工程における固体量の排出割合をみると、開回路系と閉回路系の差異はほとんどない。

排出の最も多いのは浮選系からであり、精鉱への回収は23%ほどである。

第8・23表 実験Ⅲ (Water balance)

	Open		Closed	
	ml/min	%	ml/min	%
Total input	622.1	100.0	122.4	100.0
Reagents	30.9	5.0	46.5	38.0
Fresh water	590.9	95.0	75.6	61.8
Bleaching	0.3	0.0	0.3	0.2
Total output	622.1	100.0	122.4	100.0
Classifier	3.4	0.5	3.4	2.8
Flotator	142.0	22.8	53.3	43.5
Thickener	29.6	4.8	29.3	23.9
Cyclone	39.5	6.3	36.4	29.8
Filter	tr	tr	tr	tr
Waste water	407.6	65.6		

第8・24表 実験Ⅲ (Solid balance)

	Open		Closed	
	g/min	%	g/min	%
Total input	82.0	100.0	83.9	100.0
Ground ore	82.0	100.0	83.9	100.0
Total output	82.0	100.0	83.9	100.0
Classifier	13.6	16.6	13.6	16.2
Flotator	36.7	44.7	37.2	44.3
Thickener	18.3	22.3	19.2	22.9
Cyclone	12.7	15.5	13.1	15.6
Filter	tr	tr	tr	tr
Bleaching	0.7	0.9	0.8	1.0
Recycle water			tr	tr

第8・25表 実験Ⅲ (Minerals balance)

	Open						Closed					
	流 量 g/min			%			流 量 g/min			%		
	Pyrite	Kaoline	Quartz	Pyrite	Kaoline	Quartz	Pyrite	Kaoline	Quartz	Pyrite	Kaoline	Quartz
Ore	21.9	49.3	10.8	100.0	100.0	100.0	22.1	50.3	11.5	100.0	100.0	100.0
Classifier	4.9	4.1	4.6	22.4	8.3	42.6	4.3	4.2	5.1	19.5	8.3	44.4
Flotator												
Main	12.0	12.9	1.9	54.7	26.2	17.6	11.3	12.4	1.8	51.1	24.7	15.7
Scav.	4.0	5.2	0.7	18.3	10.5	6.5	4.6	6.2	0.9	20.8	12.3	7.8
Cyclone	0.3	10.3	2.1	1.4	20.9	19.4	0.4	10.5	2.2	1.8	20.9	19.1
Thickener												
Fine	0.0	11.0	0.9	tr	22.3	8.3	0.4	11.2	0.9	1.8	22.3	7.8
Coarse	0.0	5.8	0.6	tr	11.8	5.6	0.3	5.8	0.6	1.4	11.5	5.2
Bleaching	0.7	0.0	0.0	3.2	tr	tr	0.8	0.0	0.0	3.6	tr	tr
Filter	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Waste water	tr	tr	tr	tr	tr	tr						

第8・25表は各鉱物量の収支を示した。

給鉱の各鉱物の占める割合はPyriteが26.5%、Kaolineが60.0%、Quartzが13.5%である。

全般的に見てPyriteは72~73%が浮選系で除かれ、次いで分級機で20%、漂白系で3%、残りがその他である。浮選系での脱鉄が低いが、これはザンセート量が少な過ぎたことによるものであろうと考えられる。

Kaoline 精鉱は微粒と細粒を合わせ、34%であり、浮選からの排出が36%強とこれを上まわっている。またサイクロンからの排出が21%と大きい。このことからKaolineの実収率増を図る場合、浮選系の強化、とくにザンセート量の増が必要である。またサイクロン系は実験(Ⅱ)で行ったと同じ系統にすれば、すなわちサイクロン精選の粗粒部を再選せずに精鉱として回収するとすれば、さらに10%以上の回収率増が期待できる。また後述するが得られたKaoline 精鉱の細粒(シックナNo2産物)といってもその-2μの占める割合は70%以上あり、品質としては良いものであった。

次にQuartzはその60%以上が分級機とサイクロンで除去され、精鉱中に残溜するのは13~14%である。Quartzは粗粒に多く分布しており、この事実は、物理的な除去効果の重要性を示唆している。

閉回路系の各工程におけるPyriteの分布は開回路系のそれに比べ、少しずつ高い。とくに漂白系以降^{e)}の工程でそのことが顕著である。これは採取

第 8・26表 実験Ⅲ—閉回路系試験—
—粒度分析結果—

粒度区分	沈殿槽 fd		沈殿槽 of		沈殿槽 uf		漂白槽		サイクロン(主選) ⊖		サイクロン(主選) ⊕	
	wt%	Σ wt%	wt%	Σ wt%	wt%	Σ wt%	wt%	Σ wt%	wt%	Σ wt%	wt%	Σ wt%
250~325 mesh	3.5	3.5	0.0	0.0	1.8	1.8	1.0	1.0	0.0	0.0	1.3	1.3
44~20 μ	10.3	13.8	3.3	3.3	9.6	11.4	2.1	3.1	3.0	3.0	26.5	27.8
20~10	16.2	30.0	9.7	13.0	19.9	31.3	4.9	8.0	7.5	10.5	28.3	56.1
10~5	17.5	47.5	14.9	27.9	20.5	51.8	7.0	15.0	12.8	23.3	21.8	77.9
5~2	19.4	66.9	21.6	49.5	21.7	73.5	13.5	28.5	21.0	44.3	14.0	91.9
-2	33.1	100.0	50.5	100.0	26.5	100.0	71.5	100.0	55.7	100.0	8.1	100.0

粒度区分	サイクロン(精選) ⊖		サイクロン(精選) ⊕		サイクロン(再選) ⊖		サイクロン(再選) ⊕		シッケナ(微粒) ⊕ _{SP}		シッケナ(細粒) ⊕ _{SP}	
	wt%	Σ wt%	wt%	Σ wt%	wt%	Σ wt%						
250~325 mesh	0.0	0.0	1.0	1.0	0.5	0.5	4.0	4.0	0.0	0.0	0.5	0.5
44~20 μ	3.3	3.3	7.9	8.9	3.0	3.5	20.7	24.7	1.7	1.7	2.2	2.7
20~10	2.7	6.0	14.0	22.9	3.4	6.9	28.8	53.5	3.1	4.8	4.3	7.0
10~5	3.6	9.6	18.4	41.3	5.9	12.8	22.5	76.0	5.1	9.9	6.5	13.5
5~2	7.0	16.6	22.0	63.3	8.8	21.6	15.1	91.1	10.8	20.7	12.9	26.4
-2	83.4	100.0	36.7	100.0	78.4	100.0	8.9	100.0	79.3	100.0	73.6	100.0

した試料を蒸発乾固する際に、水分中に溶存する高濃度(数千ppm)のFe成分が析出し、固体に混入したためである。したがってスラリー状で水洗などの処置を行えば溶存成分の影響は無視し得るほどになると考えられるが、閉回路系であることと用水の節約を考えなければならないことから、さらに一考を要する。

第 8・26表は本実験で採取した試料を粒度測定し、ロージンラムラ線図に図示し、求めた結果を平均して示した。

表から供給産物(沈殿槽スピゴット)と漂白槽産物を比較して漂白槽産物の -2μ 量の占める割合が大きく増加している。このことから考え浮選で排出するPyriteは粒度が比較的粗粒であることが予想される。また精鉱の粒度構成はシッケナNo.1(微粒)とサイクロン精選の⊖から考え、実験(II)で得られた精鉱と比較し、同程度のものと考えられる。またシッケナNo.2の精鉱(細粒部)であっても、 -2μ 量が多い。しかし、このままで微粒(コート用)として扱うには品質が良くないので、 -2μ 回収を強化し、実験(II)の場合と同様に、細粒と粗粒質産物とがはっきりするような品質になるように分級すべきである。また前述と同様にKaolineの回収率で、 -2μ 量だけに限って考えると、ア

e)前述のように正しくは全部がPyriteでない。

トリッション処理後の -2μ の占める量に比較して、工程中での摩砕による増加を考慮しても95%以上の回収を行っていることが計算から求められる。

8・4 結論

カオリン鉱閉回路系選鉱法の確立を図るため、試作した系統の長時間にわたる連続試験を行った。すなわち系内の用廃水を再循環使用し、このことによる選鉱操業への影響を確かめ、問題を検討して同法の可能性について探索した。連続試験を行った結果のうち、本章では物質収支、操業条件、製品の品質、廃水処理などを中心に述べた。系の経時的な変化、蓄積そして系の最適化などについては次章で取扱った。

閉回路系の試験は系統の関係からまず前半、とくに物理的な処理を中心とする循環系での閉回路系試験(実験I)を行い、ついで系全体を閉回路化した試験を行ったが、廃水の再使用循環率が約50%(実験II)と90%(実験III)の場合について試験した。なお比較資料を得るため、各々の場合の開回路系試験も行った。

(1) はじめに鉱山で行っている系に習って浮選系の前段にサイクロン分級を導入し単体分離の不十分な粗粒を除去することを考えた。しかし使用したサイクロンの径が小さすぎ、細粒分が循環す

るなかで、しだいにその濃縮が起きた。また流量バランスがとりにくいなど安定操業の観点から問題であったので、その後はサイクロン使用をとり止めて試験した。実験 I における開回路系試験の結果、沈殿槽の性能から考え、流量は1.5 l/min以下が良いことが分った。また溶存物質(Fe, S)はアトリッション段階で多く溶出するなどのことがわかった。閉回路系試験では用水量が1.5と1.0 l/minの場合について行ったが、いずれの場合も沈殿槽排泥濃度は浮選給鉱濃度とするのに適当なまでに濃縮した。ただ沈殿槽溢液水濃度は1.5 l/minの流量の場合、開回路系の場合に比較し高く4.4wt%であった。1.0 l/minの場合は同じく0.44wt%とわずかであり、またこの場合の排泥の鉱物品位はPyriteが29.5, Kaolineが63.2, Quartzが7.3%であった。

(2) つぎにこれらの結果から用水量を1.0 l/min, 給鉱量を4~5 kg/minにして浮選, 漂白系などを加えた全工程で試験した。

まず廃水(沝過塔沝液)の循環使用率を約50%で行った。開回路系試験(実験 II)では、沝過塔沝液を系外に放流する場合は中和処理するが、この場合の設定 pH は放流水の pH, および Fe 濃度から評価して9.0が良かった。閉回路系試験では循環水量に占める補給水量は49.3%(廃水の循環率:50.7%)であった。排出量の最も多いところは浮選系であり、とくに Pyrite の除去が著しく、分級機排出を含めると92%以上になった。Kaoline の回収率は開回路系で約50%であったのが、閉回路では約59%で、多少の増加が認められた。回収した Kaoline は粒度が細かいところであり、アトリッション後の中に含まれる同じ粒度の存在量と比較すれば、さらに回収率は増加する。また開回路系、閉回路系の両者で得られた Kaoline の品質に顕著な相違は認められなかった。閉回路系時の最終における循環水(沝液)中の溶存物はそれほど高くなく、Fe(1000ppm), S(1000ppm), Na(3600ppm)程度であった。

(3) さらに用廃水の循環率を高くした場合の試験(実験 III)は閉回路化によって補給水量の所要水量に占める割合が一段と低くなった。すなわち循環率は87.4%と計算された。この場合の Pyrite 除去は浮選, 分級機を合わせ90%以上であるが、浮選機での回収が低かった。また Kaoline の回収は34%と低く、浮選, サイクロンより排出される割合が多かった。しかし-2 μ 回収量にすると90%以上の Kaoline 回収と考えられた。

閉回路系試験終了時における溶存物質の蓄積は著しく、実験 II での値に比べ数倍(Fe:7000, S:6600, Na:11000ppm)高い値を示した。このことによって各工程における鉄の分布は開回路系でのそれに比べ少しづつ高く、とくに浮選, 漂白系以降にその傾向が顕著であった。

参 考 文 献

- 1) 最新の分析化学22集:環境汚染計測とその対策, 化学同人,(1971)
- 2) 用廃水管理叢書:沝過(I)清澄沝過, 工学図書,(1968)
- 3) 白戸純平, 井出哲夫:固液分離技術—実験からスケールアップまで—, 技報堂,(1979)
- 4) JIS K 0101 工業用水試験法,(1966)
- 5) JIS K 0102 工業廃水試験法,(1971)
- 6) JIS M 4001 選鉱および選炭の操業系統の表示方法,(1955)
- 7) 日本分析化学会北海道支部編:水の分析, 化学同人,(1966)
- 8) 佐藤俊天 他:非金属資源の高度利用技術, 工業技術, Vol. 19, No.10.(1978)
- 9) 関口逸馬, 藤垣省吾, 田村 勇, 山口義明:南白老産カオリン鉱の閉回路選鉱法に関する研究, 日本鉱業会55年春季, 55-4
- 10) 増山元三郎:実験公式の求め方, 竹内書店新社,(1978)
- 11) 総理府令:排水基準,(1974改正)
- 12) 関口逸馬, 藤垣省吾, 山口義明, 高森隆勝:日本鉱業会誌 投降中

第9章 プロセスの最適化¹²⁾

関口逸馬・藤垣省吾・田村 勇

前章で実験Ⅲにおける廃水の循環率は87.4%であったが、この場合の用水はかなり高い濃度の溶存物質を含む水質(第8・23表)のものであった。このような水を循環することは関係する単位プロセスの性能に影響をおよぼすことが考えられ、それが悪い影響であっては問題となる。流量バランス図(第8・29図)で見ても、閉回路系では全般的に鉄成分が開回路系の場合に比べ多かった。これは精鉱の白度を低下させることになり、そのままでは製品として取り扱われ得ないことにもなる。

このように製品の性状の安定かつ経済的な選別を行うという観点から、おのずと循環水の水質に制限があると考えられ、そのプロセスに許容される最低限のところまでクローズド化するのが望ましいことになる。

このことから、用廃水を繰り返し使用することによって、プロセスに与える影響を実験的に確かめ、安全な操業にとって許される循環率を求める必要がある。

前章で行った実験は、はじめに沈殿槽までの用水の循環について行い、ついで全システムを閉回路化し、用水に占める廃水(循環水)の割合を変えて行った。そして廃水の再使用が系に与える影響を経時的に調べ検討した。これらの結果をもとにして閉回路化した場合における定常(平衡)状態の操業を予測した。

なお本章で述べる実験ⅠからⅢは第8章で述べた実験番号と同じであり、これらの結果についてである。

9・1 閉回路化による系内の蓄積と単位プロセスの性能

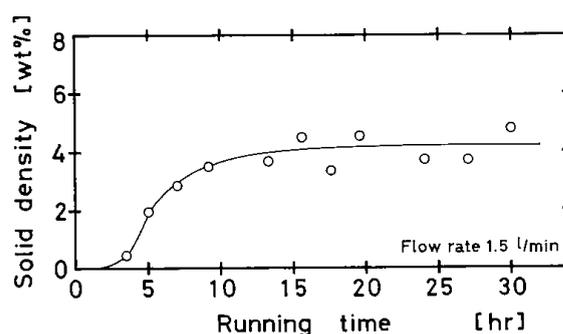
用廃水を閉回路化することによって系外に除去できずに蓄積する物質は微細な浮遊固形物(SS)^{a)}、各種の溶存イオン、試薬などであり、これらの存在はそれぞれのプロセスで特に影響要素として強調されるところがある。たとえば、おもに物質的な選別を行っているプロセスではSS、粘度、pH

などの要因が重要であり、化学的な処理を行うプロセスでは溶存成分がとくに重要となる。

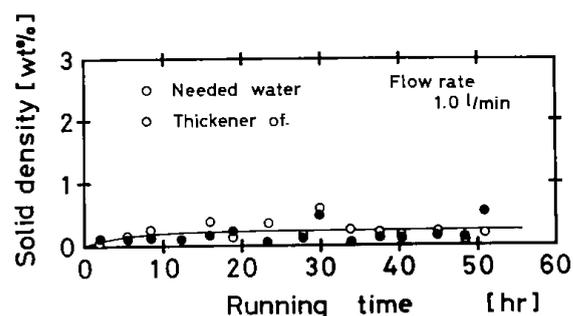
9・1・1 実験Ⅰ

実験Ⅰの閉回路系試験で、アトリクションNo.1に供給する用水(シクナ溢流水(循環水)に補給水が加わった水：第8・1図のPath 1)中の浮遊固形物濃度の経時的な変化を第9・1図、第9・2図に示した。

第9・1図は用水量が約1.5 l/minの場合で、循環水の占める割合は85.4%であった。試験開始後、2～3時間後に濁り始め、その後しだいに増加し、15時間後に4.2 wt%となって一定値に近づくS曲線となった。



第9・1図 用水中の浮遊固形物濃度の経時変化



第9・2図 用水、シクナ溢流水中の固形物の経時変化

a) Suspended Solid の略

b) これは計算上の平均滞留時間から求めたものであり、実際にはアトリクションなど槽内の混合によってもっと早く影響が現われる。しかしシクナが深槽型であるためかなり混合をおさえており、このため計算と実測とがよく一致したものと考えられる。

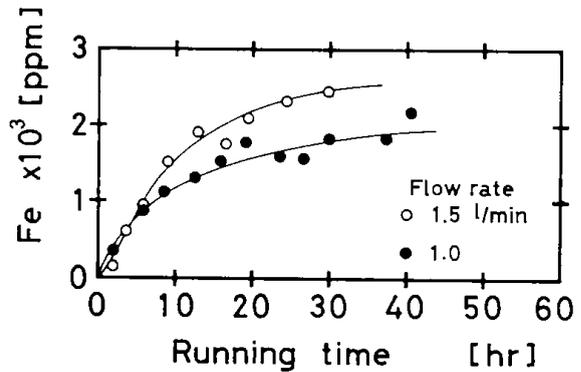
運転開始時は循環水貯留槽(150ℓ), シックナ(100ℓ)に満水として始めたが, 1.5ℓ/minの流量で用水を供給した場合, 循環水が用水として現われ始めるに要する時間はアトリクション(67ℓ)を考慮して計算すると2.74時間となり, 曲線の変化と一致する⁶⁾。

第9・2図は用水量が約1.0ℓ/minで, 循環水の占める割合が72.7%の場合である。濃度変化が少なく, しかも低い, これはシックナ流入量が少ないことと, 深槽型シックナであることから溢流水のSSが少なく, したがって用水の濁度も低い。図で運転初期のわずかの濁りは(計算では4時間後から濁る)実験を前の試験(1.5ℓ/minの場合)に引き続いて行ったため, その影響が現われたものと考えられる。

次に溶存成分(Fe, S)の蓄積について検討した。試料の採取場所は第8・1図で示したPath1(用水), 4(固定篩fd), 6(シックナfd), 13(シックナof)である。分析法は前章の水質分析で述べたようにFeは原子吸光法であり, Sは吸光法(SO₄²⁻として)で行った。

分析結果を第9・1表に示した。表は特にシックナ系で流量が1.0ℓ/minで行った場合の最終値(51時間目)は経時的な経過から見ると一段と高い値となっている。これは実験の最終日であったため循環水貯留槽に補給水を補充しないで, そのまま循環使用していたため, 溶存物質が急速に蓄積

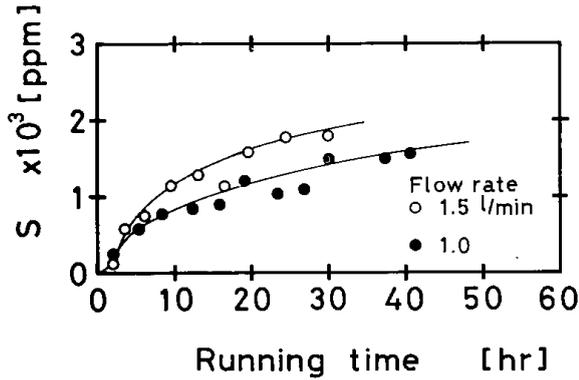
したことによるもので, 経過を知るためのデータとしては適当でなかった。また流量は1.0ℓ/minの場合の試験初期における溶存量が1.5ℓ/minのそれに比べ高い。これはSSで述べたように, 1.0ℓ/minの場合の試験が1.5ℓ/minの場合の試験に引き続いて行われたものであり, したがって運転当初において循環水貯留槽には本来スタート時点では真水が満たされているべきところが, 前の試験(1.5ℓ/minの場合)の残留水に補給水を加えて(約2倍に希釈), それを用いて試験を開始したためである。このことから特にシックナ系での1.0ℓ/minにおける溶存量は補正した値(1.5ℓ/minの場合の値を参考にしてFeを450ppm, Sを400ppm低くした)である。第9・1表の結果で用水について図示すると, 第9・3図にFe溶存量を, 第9・4図にS溶存量の経時変化を示した。



第9・3図 溶存鉄の経時変化

第9・1表 水質分析結果

時間 [hr]	流 量 1.0ℓ/min [ppm]								時間 [hr]	流 量 1.5ℓ/min [ppm]							
	用 水		固定篩給鉱		シックナ給鉱		シックナ溢流			用 水		固定篩給鉱		シックナ給鉱		シックナ溢流	
	Fe	S	Fe	S	Fe	S	Fe	S	Fe	S	Fe	S	Fe	S	Fe	S	
2.0	1040	972	963	750	1710	1510	813	709	3.5	925	895	963	905	863	890	438	468
5.5	2840	2230	2410	2230	1690	1390	1310	1060	5.5	1260	1180	1250	1190	1100	1110	794	771
8.5	2440	2380	2630	2240	2660	2370	1590	1250	9.0	2500	2320	2080	2090	1830	1780	1530	1140
12.5	2300	2000	2280	1860	2450	2320	1730	1310	13.0	2180	1700	2440	1990	2370	1990	1530	1290
16.0	3000	2440	2840	2200	2570	1780	2000	1350	16.5	1890	1590	2330	1870	2350	1830	1210	912
19.0	3000	2330	3150	2380	2950	2370	2550	1960	19.5	2390	1950	2330	1790	2350	1820	2080	1600
23.5	3070	2950	2620	2250	2770	2520	2030	1520	24.5	2790	2910	2810	2930	2580	3100	2330	1870
27.0	2870	2750	2540	1800	2690	2500	1870	1410	30.0	2810	3020	2710	3000	2500	2860	2290	2470
30.0	5030	3000	3710	3410	3280	2920	2290	2170									
37.5	2770	2320	2720	2280	2870	2380	2280	1970									
40.0	3220	2400	3120	2500	2870	2440	2620	2130									
51.0	5830	4070	5220	3020	5020	3490	4330	3300									



第9・4図 硫酸イオンの経時変化

これらの図は前のSSの変化と異なった曲線を示し、しだいに一定値に向って系内に蓄積することがわかる。

また第9・1表の結果から計算によって採取箇所における溶存物質の収束値を求めると第9・2表の結果となった。

収束値は溶出量の経時変化を図示し、ある一定値に収束することを予想し、図形より該当する実験式を選定し、最小2乗法を用い定数計算を行って求め、結果を第9・2表に示した。

表の結果は第9・3図、4図と一致しないところもあるが、以下のことが述べられる。

操業条件1.0 l/minと1.5 l/minについて収束値による溶存物質(FeおよびS)の溶出量を各選鉱工程別に比較すると、操業条件1.0 l/minの方

がいずれも低い値を示した。また、アトリクションからシックナまでの処理効果および循環水の比較については、操業条件1.0 l/minの方が同様に低い値を示した。このことは循環率の相違によるものと考えられる。また操業条件1.0 l/minについて、開回路系結果と閉回路系の循環水処理におけるシックナ処理後の溶存物質質量(溶出量)を比較すると、閉回路の方がFeの場合で13.3倍、Sの場合で10.6倍の蓄積量を示した。

これら溶存成分、流量によってはSSの蓄積は顕著であった。しかしこのことの単位プロセスに与える影響について考えると、各工程産物の粒度、鉱物組成(品位)、流量、濃度等に対しての顕著な影響は認められなかった。ただ流量が1.5 l/minの場合で用水中のSSの増加とともに、固形物を構成する鉱物のPyrite, Kaolineの組成が時間とともにわずかに変動した。すなわちPyriteは微増し、Kaolineは微減した。

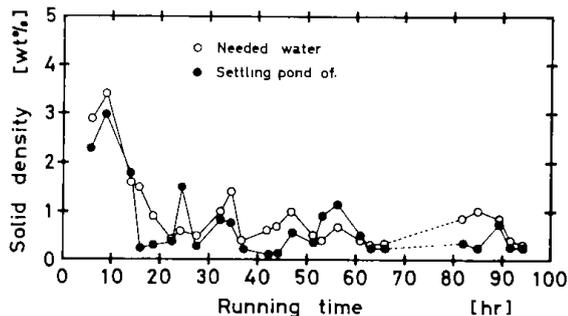
9・1・2 実験 II

ついで浮選工程以降の系統を加えた全体系の閉回路系試験で廃水の循環率を50.7%として行った場合の蓄積とプロセス性能について調べた。

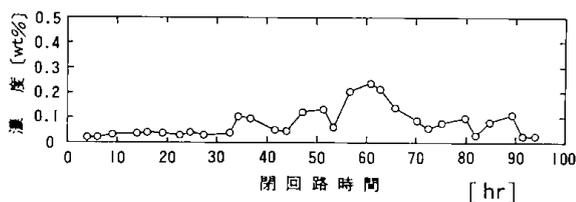
第9・5図はアトリクションに供給する用水(第8・8図 Path 2)と沈殿槽溢流水の懸濁濃度を、第9・6図は用水とサイクロン系へ供給される戸過塔溢流水(循環水 Path 26)のSS濃度の経時的

第9・2表 行程別溶存物質質量

No.	項目 採取場所	操業条件 90 l/hr			操業条件 60 l/hr		
		流量 l/hr	収束値 g/hr (ppm)		流量 l/hr	収束値 g/hr (ppm)	
			Fe	S		Fe	S
1	循環水	89.4	204 (2,280)	128 (1,430)	56.2	114 (2,030)	89 (1,580)
2	アトリクション	90.8	222 (2,450)	161 (1,770)	57.7	166 (2,880)	146 (2,530)
3	固定篩	90.4	232 (2,570)	209 (2,250)	57.3	166 (2,900)	128 (2,230)
4	シックナー	76.4	187 (2,450)	172 (2,250)	40.8	120 (2,940)	103 (2,520)
循環水の比較		Feの場合	60 l/hr/90 l/hr = 114/204 = 0.559				
		S "	" " = 89/128 = 0.695				
シックナーの比較 (操業条件 60 l/hr)		Feの場合	閉回路の値/開回路の値 = 120/9 = 13.3				
		S "	" " = 103/9.7 = 10.6				



第9・5図 用水の固体濃度の経時変化

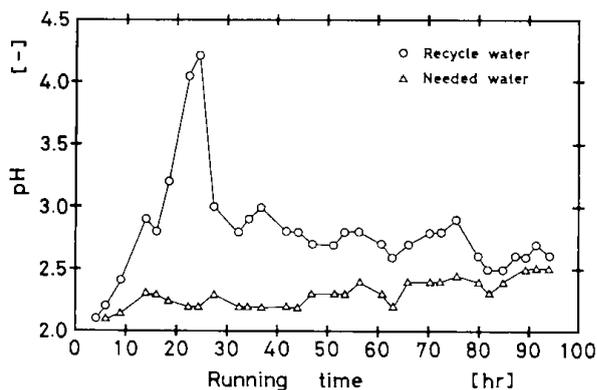


第9・6図 循環水の固体濃度変化

変化を示した。第9・5図は閉回路化した初期で、開回路系で操業していた時の用水の濃度が続いたが、それは3~4 wt%程度であった。約15~20時間後に濃度が0.5 wt%程度に減少した。これは溶存物質の多い循環水が用水に混合した結果、懸濁液の凝集性がよくなり、この結果沈殿槽内の凝集沈降が進み、溢流水の濃度が減少したと考えられる。用水に繰り返される循環水量(約250 ml/min)が用水貯留槽、アトリション、沈殿槽の容量(約250~300 l)と置き換わるのに要する時間(15~20時間)に見合った。その後は平均して0.5 wt%程度であった。第9・6図の循環水(Path 26)の濃度は低く、平均で0.1 wt%以下であった。

次にpHの変化については第9・7図に循環水(Path 26)と用水(Path 2)での変化を示した。用水のpHは循環水のそれに影響され徐々に上昇し、循環水のpHと同じくなる傾向が認められる。また循環水のpHは初め低い(2.1~2.2)が、その後上昇し、2.5~2.6に近づく。このpH上昇はシックナNo.2(細粒)による影響である。すなわち、閉回路系にした当初循環水はシックナNo.1(微粒)の溢流水のみであり、閉回路系操業にして5時間後頃にはじめてシックナNo.2の溢流水(pH 6)が循環水に混合し始めたことによるもので^{c)}、さらに

c) シックナは空の状態から給鉱した。これに真水を満たしておくことはpHの関係でできない。

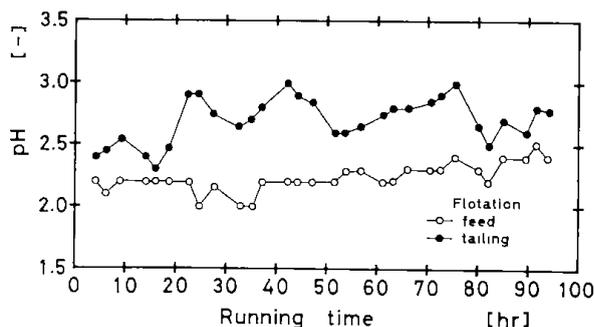


第9・7図 用水・循環水のpH変化

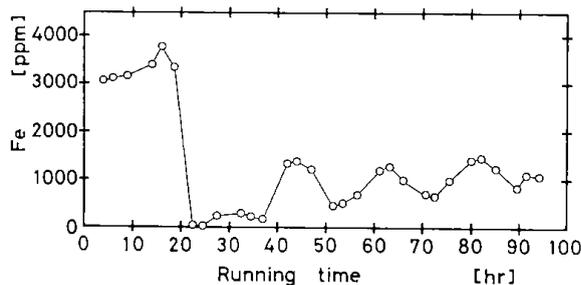
シックナNo.2(100 l)がその供給量(約66 ml/min)によって置き換わる約25時間後から再びpHが低下することを示している。

またpHの変動によって分離性能に影響を及ぼすと考えられる浮選系での変化を第9・8図に示した。浮選の供給(Path 6)はほぼ2.2であるが、後半から少しずつ上昇する傾向にあり、用水のpHの変化と呼応している。また尾鉱は変化が大きく、わかりにくいだがほぼ2.7~2.8前後と考えられる。

溶存鉄の蓄積については第9・9図に循環水(Path 26)の経時変化を示した。図は閉回路系にして20時間後にほぼ零にまで低下している。これは第9・7図のpH変化と同じくするもので、閉回路化した当初は低pHであり、ここでの溶存鉄は高い。しかし20~25時間後、シックナNo.2(細粒)



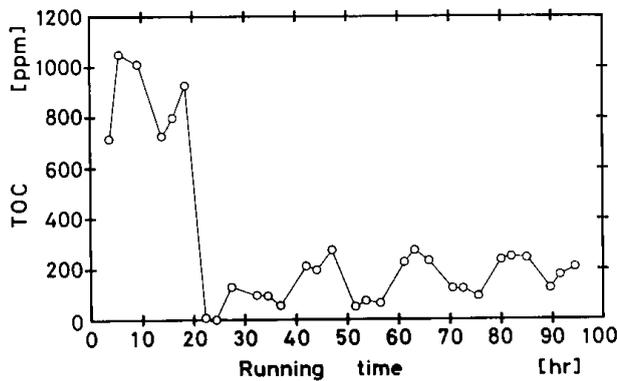
第9・8図 浮選系におけるpH変化



第9・9図 循環水の溶存鉄の経時変化

の pH の高い溢流水が混合すると同時に溶存していた鉄は沈殿を生成し、減少した。しかしその後 pH も低下し、2.5~2.6 に落ちつくとともに溶存鉄はしだいに蓄積しはじめ、試験の終了時でほぼ 1000 ppm 程度(21.6 g/hr)の蓄積量に近づくことを示している。また図で曲線が波状になって変化しているが、これも pH の変化と相関が認められる。すなわち、pH が下がれば溶存鉄量が上がり、pH が上がれば溶存鉄量が下がる傾向である。

これと同様の傾向が TOC でも得られた。第 9・10 図は循環水中の TOC 量の変化を示した。

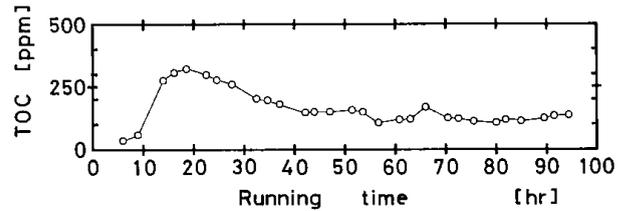


第 9・10図 循環水の TOC の経時変化

この場合 TOC は有機試薬の蓄積を知るためのパラメータとして考えた。系内に入る有機試薬は浮選剤であり、エチルゼンセートとバイン油であるが、これらの濃度を直接測定する方法は捕収剤を松岡¹⁾が、起泡剤を高森²⁾が、そして捕収剤の連続測定を白井³⁾らが述べている。しかし一般には困難なことであるのに加え、本実験ではその他の物質が高濃度に溶存する複雑系であるので、文献で示されている方法では困難と考えた。ここでは両試薬を合わせ、含有する有機炭素量(TOC)でその蓄積量の目安とした。TOC分析法はJIS K 0101の赤外線分析法⁴⁾によった。

第 9・10図は第 9・9 図の溶存鉄の挙動とまったく同じ傾向を示している。蓄積量は 200 ppm 程度と考えられる。

また第 9・11図は浮選給鉱中(Path 6)に含まれる TOC の変化を示した。図は閉回路系に切り換えた時で 15 ppm 程度であったが、5 時間(沈殿槽排泥の抜き出し量は約 250 ml/min)後に蓄積の影響が出はじめ、18 時間後に最大となり、以後しだいに減少し、ほぼ 120~130 ppm に近づく。この

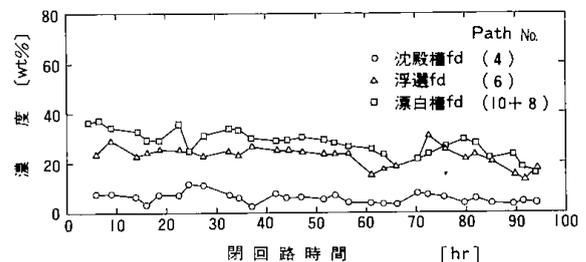


第 9・11図 浮選給鉱中の TOC の経時変化

変化は用水中に溶存していた初期の、高い TOC (第 9・10図, 20 時間まで)が沈殿槽内で応答が緩和され拡散分布型の形になったと考えられる。

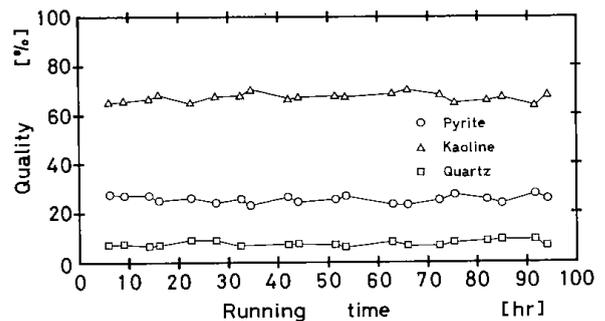
以上のように用水、循環水および浮選の給鉱などにおける SS, pH, 溶存鉄, TOC の経時的な蓄積に対して(試験最終時における循環水の水質は第 8・14 表を参照), 単位プロセスの性能を比較した。

第 9・12図は沈殿槽, 浮選(主選), 漂白槽に供給される給鉱の濃度変化を示した。いずれの場合も時間の経過とともに濃度は減少傾向にあり、その変化は後の行程(漂白系)になるほど大きい。しかしこのことから前述の蓄積との相関を認めることはできない。



第 9・12図 沈殿槽, 浮選, 漂白槽給鉱の固体濃度変化

第 9・13図は沈殿槽排泥すなわち浮選の給鉱の鉱物品位の変化を示した。経時的な変動は認められず、平均してKaolineが66.5%, Pyriteが25.7%, そしてQuartzが7.8%であった。

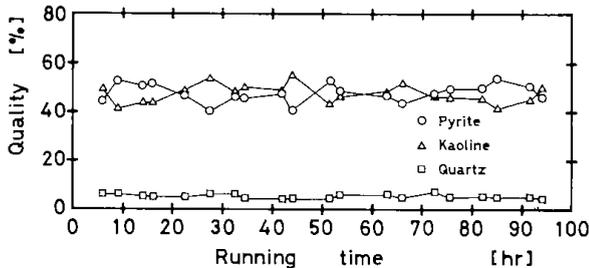


第 9・13図 浮選給鉱の鉱物品位の経時変化

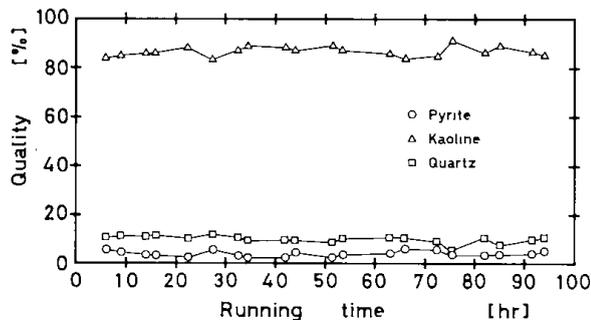
第9・14図は主選フロスの鉱物品位を示したが、平均してPyriteが47.9%, Kaolineが46.4%, Quartzが5.7%であった。また同じく第9・15図は主選尾鉱で、Pyriteが3.9%, Kaolineが86.2%, そしてQuartzが9.9%であった。つぎに清掃選については第9・16図にフロスの品位を示した。これのPyriteは21.1%と低く、逆にKaolineが72.1%あり、迷い込み量の多いことがわかる。またQuartzは6.8%であった。尾鉱については第9・17図に示したが、Pyriteが4.1%, Kaolineが86.9%, そしてQuartzが9.0%であり、主選の尾鉱とほとんど同じ品位であった。

これら品位の変化は経時的にみて、大きな変化が認められなかった。

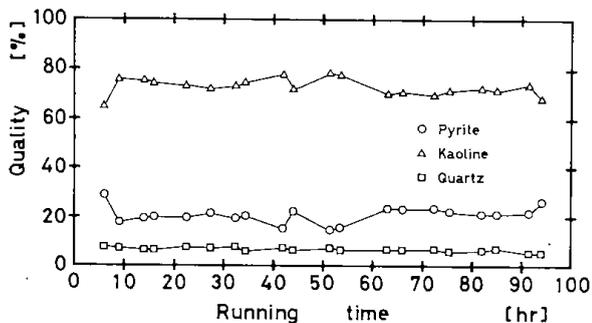
これらの品位と流量の関係から、フロス中のPyriteの回収率, Kaoline, Quartzの迷い込み



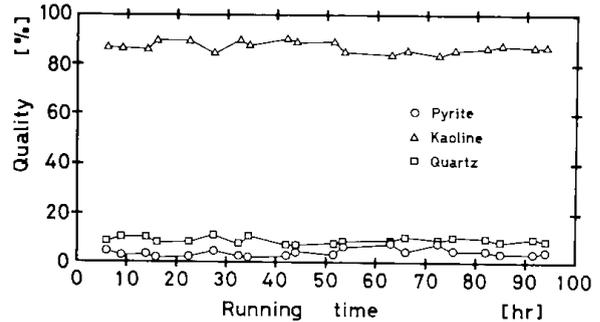
第9・14図 浮選(主選)フロスの鉱物組成変化



第9・15図 浮選(主選)尾鉱の鉱物組成変化

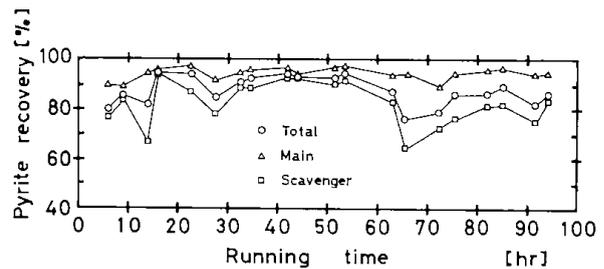


第9・16図 浮選(清掃選)フロスの鉱物組成変化



第9・17図 浮選(清掃選)尾鉱の鉱物組成変化

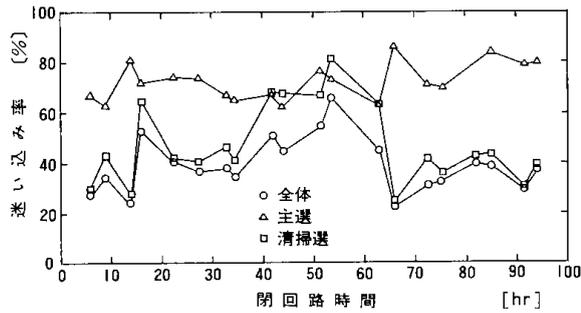
率が計算される。第9・18図にフロスへのPyrite回収率の経時変化を示した。なおこの場合の主選とは1セルから4セルまでのフロス合計について考えたものであり、清掃選は主選の2セルから4セルのフロスを給鉱として分離させた場合の結果である。したがって主選での回収率をもっとも高く、清掃選をもっとも低い率で求められることになる。浮選系全体としての回収率はそれら両者の中間に位置する変化となる。



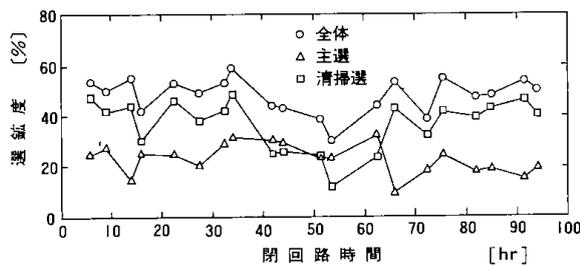
第9・18図 フロス中のPyrite回収率の変化

また同様にフロス中へのKaolineの迷い込み率について第9・19図に示したが、主選をもっとも高く、その中のKaolineを再選で回収(中央)したので全体としてはもっとも低いところに位置しており、再選の効果が認められる。経時的な変化は余りないが、再選で35~65時間時における成績が良くなかった。Quartzの迷い込み率も第9・19図と同様であった。

また浮選の成績を示す選鉱度の変化は第9・20図に示した。主選フロスの一部を清掃選でクリーニングするので、それらの全体系での選鉱度をもっとも良く、ついで清掃選の、主選の選鉱度をもっとも低い。これらの経時変動は大きく、傾向がつかみにくい。しかし蓄積に対する選鉱度の変化はとくに認められない。すなわち閉回路時間20時間頃の条件槽のTOCは300 ppm(第9・11図)であり、またそれと、第9・9図, 10図の関係からFe



第9・19図 フロス中へのKaolineの迷い込み率



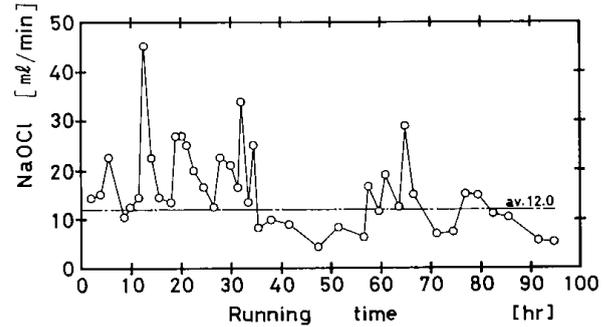
第9・20図 選鉱度の経時変化

も 1000 ppm 程度の溶存物質が確認されている。しかし以上のように浮選系に対する溶存物質の影響は無視できる程度と見てよいと考えられた。

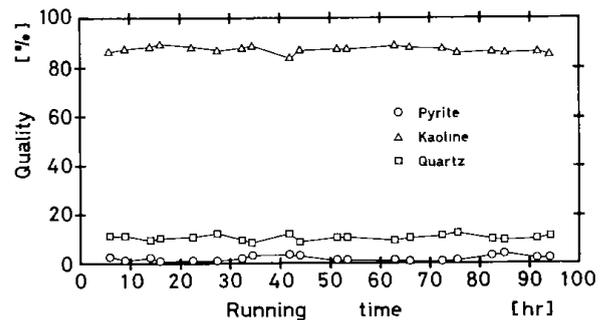
つぎに漂白系について考察すると、給鉱の品位は第9・15図と第9・17図を参照するとして、第9・21図に次亜塩素酸ナトリウムの消費量を示した。全体平均は12.0ml/minであったが、前半35時間までは20.1ml/minであり、後半は11.3ml/minであった。一方漂白処理後の品位は第9・22図に示したが、一定であり、平均して鉄成分(Pyriteとして)が2.2%、Kaolineが7.0%、Quartzが10.8%であり、これは閉回路系でそれぞれが2.2%、87.5%、10.3%と比較し、ほとんど差がなかった。

漂白剤の消費と溶存物質(鉄、TOC、その他Na、Sなど)との相関ははっきりしない。しかし循環水中の溶存鉄が漂白槽を通過するに要する時間は循環水貯留槽で20~25時間、アトリクション、沈殿槽で2.5時間、条件槽と浮選機で5~6時間であり、合計すると28~34時間で試薬の消費量が少なくなるほぼ35時間に一致する(第9・21図)ことから相関が考えられる。

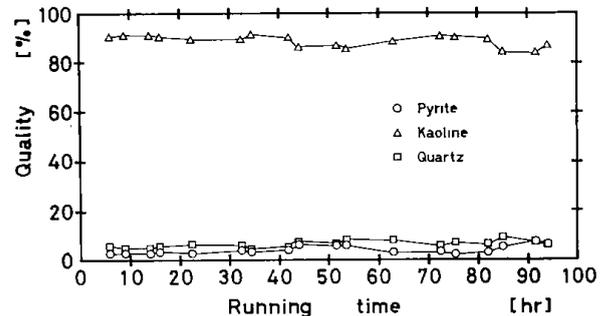
第9・23図にシックナNo.1精鉱(微粒)の品位を示したが、平均でPyriteが4.9%と漂白工程より高い。これは試料の乾燥時における溶存鉄が残渣として残り、その検出が考えられる。Kaolineが88.3%、Quartzが6.8%であった。また第9・24



第9・21図 次亜塩素酸ナトリウム添加量の経時変化



第9・22図 漂白処理後の鉱物組成変化

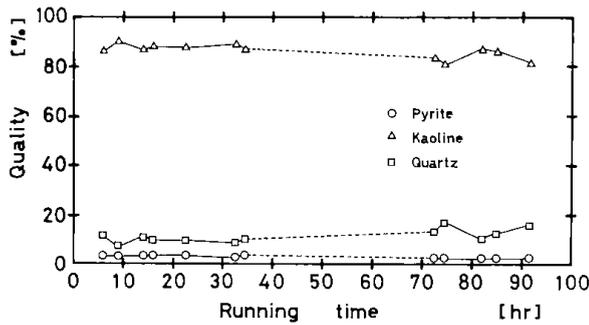


第9・23図 シックナNo.1(微粒)の鉱物組成変化

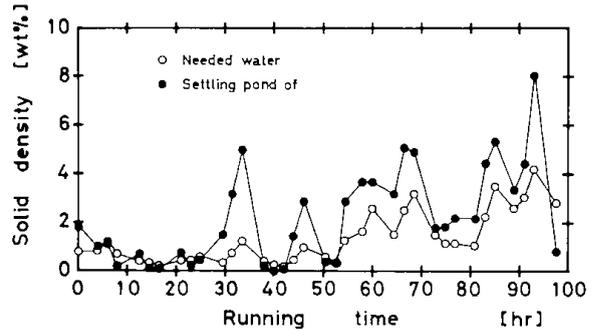
図にシックナNo.2精鉱(細粒)の品位を示したが、後半Kaoline品位は低く(2.4%)なった。

最後にそれら精鉱のハンター白度の変化を第9・25図に示した。精鉱(微粒:コート用)で平均73.8であり、精鉱(細粒:フィルター用)で平均67.4であった。ただし細粒の37時間から60時間の異状値は除いた。これはpHが2.5~2.8と高くなり、鉄が沈殿し、このことによって白度を低下させたことによると考えられる。

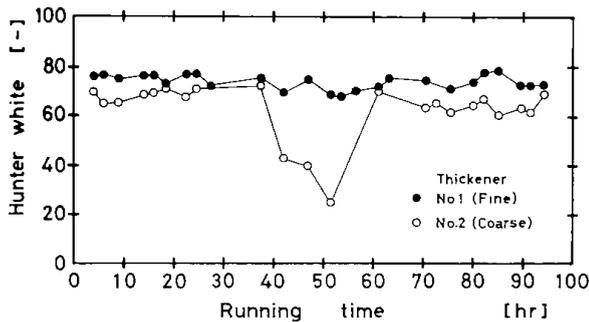
以上の結果から実験IIにおいては廃水の再利用した循環率を約50%にして行ったが、SSおよび溶存物質の蓄積が検出された。しかしこのことによって主たる単位プロセスに悪い影響を与えたと



第9・24図 シックナNo.2 (細粒) の 鉱物組成変化



第9・26図 用水・沈殿槽溢流水中の SSの経時変化



第9・25図 精鉱のハンター白度の経時変化

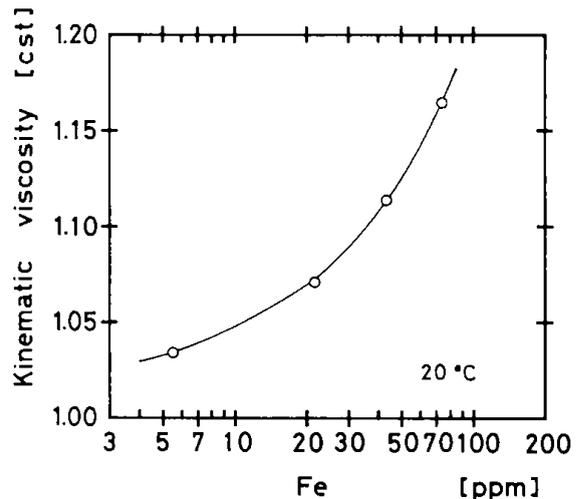
は認められなかった。途中で精鉱の鉄品位をわず かが上昇させたが、これは精鉱シックナのpH の管理に問題があったもので、蓄積との直接の相 関とは考えられない。

9・1・3 実験 III

このことからさらに循環率を上げ、約90%に した場合の系内の蓄積とプロセス性能について検討 した。

第9・26図は用水(Path 2)および沈殿槽溢流水 (Path 5)中のSS濃度の経時変化を示した。な お循環水中のSSは無視できるほどのものであ った。

図は用水のSS濃度が沈殿槽溢流水のそれに左 右されることを示し、また経時的に見て、閉回路 系に切り換えた当初は濃度が低くなる傾向を示 した(約1%→0.5%以下)。しかし50時間以上の経 過ではSSが上昇し、試験終了時で約3%以上 になった。このような傾向は後に述べるFe、TOC などの溶存物質の挙動と似ており、なんらかの相 関が考えられる。その一つに、粘度の変化を第9・ 27図に示した^{d)}。これは循環水を測定したものであ るが、横軸に溶存物質として鉄成分を、縦軸は動 粘度(センチストークス)を示した。SSが上昇し始



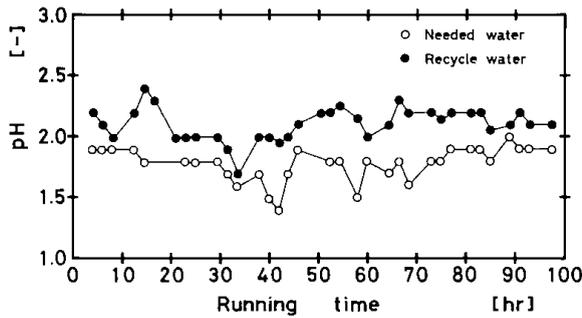
第9・27図 溶存物質質量と動粘度

めるところの鉄成分は約4000ppmであり(第9・29 図)、ここでの粒子の沈降速度は低濃度時のそれ に比較し約10%遅くなることが計算で求められる。

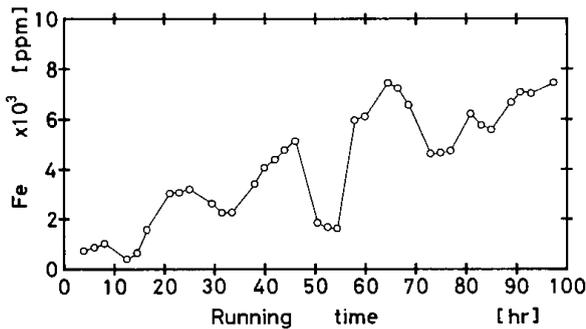
第9・28図に循環水と用水のpH変化を示した が、実験IIの結果と比較し、サイクロン系以降に 低pHの維持を考え、設定pHを低くしたので本 実験の方が低い。また同様に循環水に比べ用水 の方がpHは低い。しかし実験IIの場合と異なり、 シックナNo.2(細粒)への供給量が多い(約2倍) ので、閉回路系にしたときはすでにシックナNo.2 の溢流水の性状がほぼ定常状態にあると考えられ ることから、第9・7図の循環水のような変化には ならなかった。つぎに溶存鉄の蓄積については第 9・29図に循環水中の変化を示した。変動巾が大 きく見分けにくいですが、蓄積量はどんどん増加し、 試験の終了時で7000ppmに達した。

溶存鉄量はpHによって大きく左右されるので、 蓄積の過程を知るには適当でなく、pH変動によ る影響の少ないNa成分を調べる方が良いと考え た。

d) ウッペローデ粘度計で測定した。



第9・28図 pHの経時変化



第9・29図 循環水中の溶存鉄の経時変化

第9・30図は同じく循環水中の溶存Na量の変化を示した。時間の経過とともに蓄積量の増加がわかる。図で50~75時間のところが低くなっているが、これは次亜塩素酸ナトリウムの添加量が少なくなった(第9・47図参照)ことと関連している。

第9・31図は循環水中のTOC量の変化を示した。第9・29図の溶存鉄とほぼ同じ変化を示す。また第9・32図は浮選条件槽供給におけるTOCを示した。時間の経過とともにしだいに増加するが、循環水中の溶存量の変化と異なり、なめらかな変化となる。そして終了時で1300 ppm程度になった。

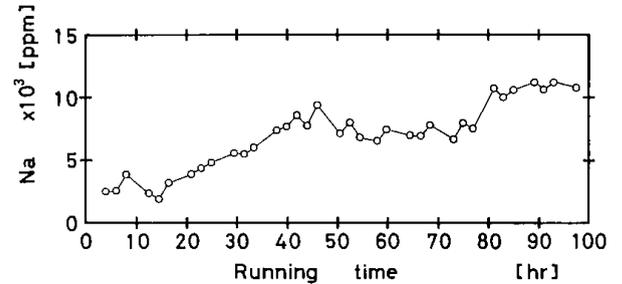
以上のような循環水、用水中の水質の変化に対する各単位プロセスでの性能について検討すると、第9・33図に沈殿槽、浮選機(主選)、および漂白槽に供給する懸濁液の濃度変化を示した。漂白槽への供給濃度の変動が大きい、いずれも経時的な変化は顕著でなく、ほぼ一定であった。

次に浮選系について注目すると、第9・34図に給鉱尾鉱のpH変化を示した。給鉱はpHが1.7~1.8とほぼ一定であった。しかし尾鉱は65時間頃まではpHが2.0前後であったが、その後増加し、試験終了時で2.3~2.4となった。

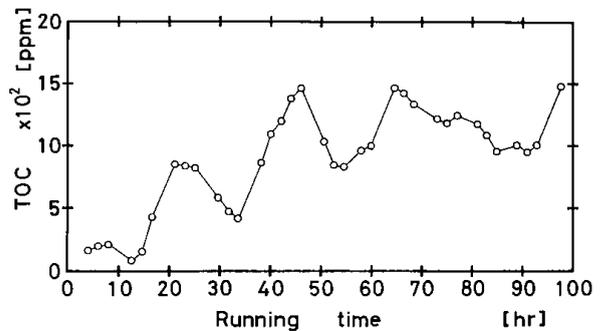
第9・36図はパイン油の消費量変化を示した。

平均で2.5ml/minと、ほぼ一定量の添加であった。

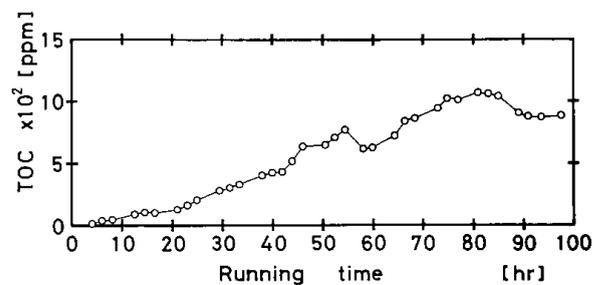
次に品位については第9・37図に主選機給鉱の品位の変化を示した。Quartzは9.39%とほぼ一定であったが、Pyriteは初期に比べ、試験終了時で1~2%上昇した。またその分、Kaolineの品位が低下した。実験IIの時と比較してこれらの鉱



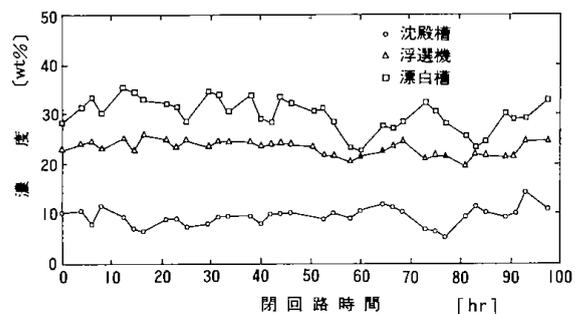
第9・30図 循環水中のNa成分の経時変化



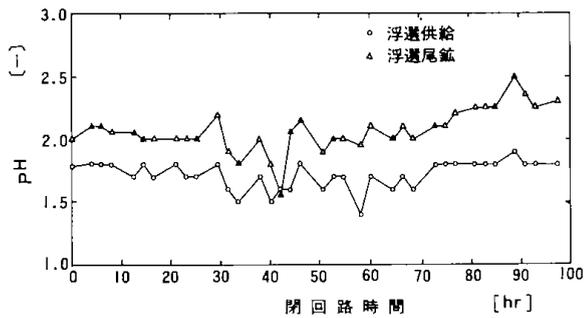
第9・31図 循環水中のTOCの変化



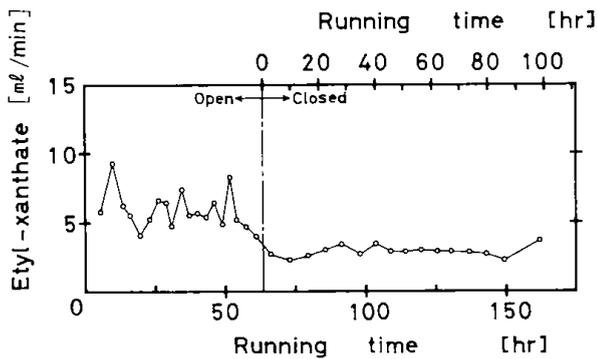
第9・32図 浮選条件槽給鉱中のTOCの変化



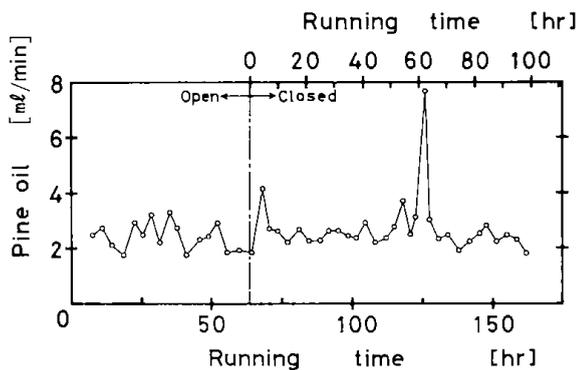
第9・33図 沈殿槽・浮選・漂白槽給鉱濃度の経時変化



第9・34図 浮選系給鉱・尾鉱のpH変化



第9・35図 エチルザンセート添加量の経時変化

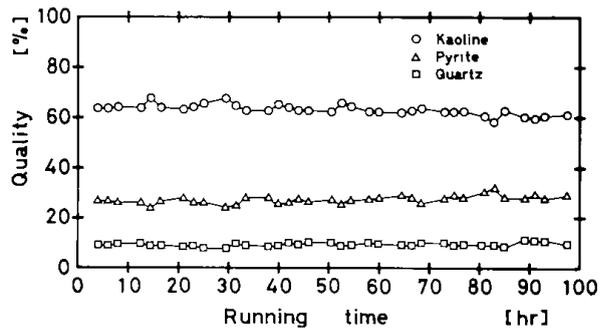


第9・36図 起泡剤添加量の経時変化

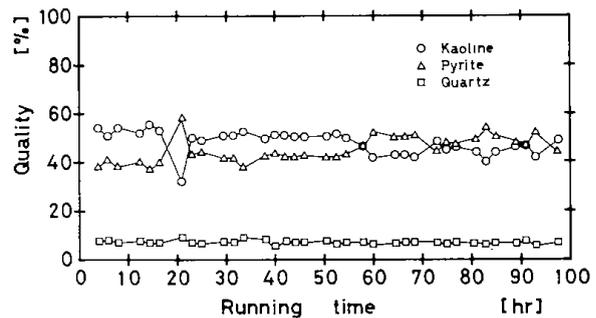
物品位は Pyrite と Quartz は多少高く、逆に Kaoline は低かった。

第9・38図は主選フロスの品位を示した。経時的に見て、Pyrite 品位は徐々に上昇しており、逆に Kaoline は低下している。Quartz は7.1%と、ほぼ一定であった。また第9・39図に主選尾鉱の変化を示したが、Quartz は12.5%とほぼ一定であるのに、Pyrite はしだいに上昇し、初期で約3%が、試験終了時で10%を超えた。逆に Kaoline は83%程度から75%にまで低下した。

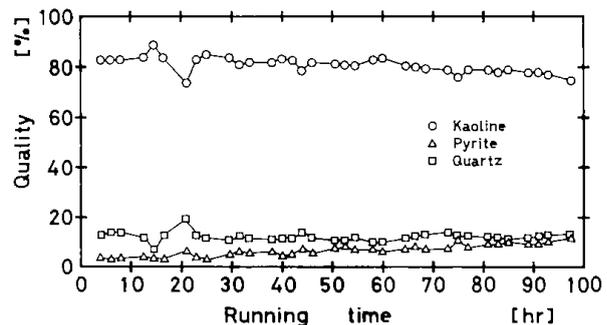
これら全体平均の結果は実験IIの結果と比べ多少悪い程度で、顕著な差は認められなかった。しかし経時的な変化は実験IIでは認められなかった



第9・37図 浮選（主選）給鉱の鉱物組成変化



第9・38図 浮選（主選）フロスの鉱物組成変化

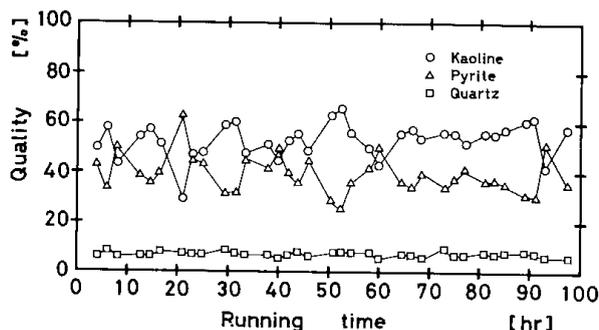


第9・39図 浮選（主選）尾鉱の鉱物組成変化

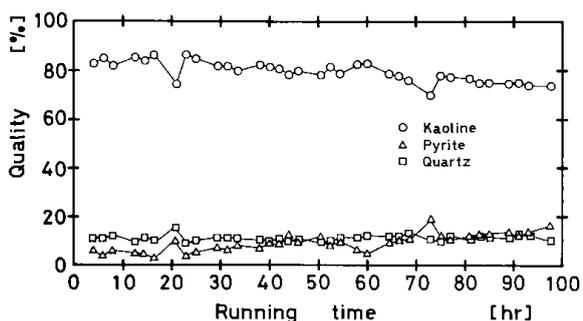
のに対し、上述の結果では明らかに差があり、尾鉱中の鉄量の増加が認められた。

第9・40図は清掃選のフロスにおける品位の変化を示した。Pyrite と Kaoline の変動が大きかった。しかし実験IIの場合と比較し(第9・16図)、フロスの性状は良く、Pyrite 品位で約2倍高い。またその分だけ Kaoline 品位の低いフロスが回収された。この相違は浮選機吹込み空気量の多少によるもので、実験IIIはIIの場合に比べ約30%程度少なくした。このことによってフロス量は少くなるが、Pyrite の濃い気泡が得られた。

第9・41図は清掃選の尾鉱の品位を示した。経時的に Pyrite 品位は上昇し、閉回路化した初期で5%程度が、試験終了時で12%ほどになった。



第9・40図 浮選（清掃選）フロスの鉱物組成変化



第9・41図 浮選（清掃選）尾鉱の鉱物組成変化

また Kaoline はそれに反し低下した。この結果は実験Ⅱで経時変化がなかったことに比べ、大きく異なった。

以上のように第9・39図の主選尾鉱および第9・41図の清掃選尾鉱における Pyrite 増加の傾向は蓄積した溶存成分あるいは pH の変化などによってもたらされたものであるかのように考えられる。

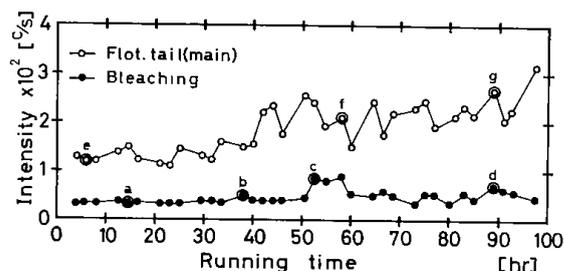
ここで尾鉱の鉄成分がはたして Pyrite であるか、あるいは溶存鉄が採取試料の乾燥の段階で残渣となり残留した鉄を Pyrite として計算したもののか、を確かめる必要がある。

尾鉱中の Pyrite は X 線回折分析によって調べた。

測定条件は管球が Cu で、 $K\alpha$ 線を用い、出力が 35 KV-20 mA, Filter が Ni, slit が $1^\circ - 1^\circ - 0.3\text{mm}$, 時定数が 2 秒として、Pyrite の測定角は $2\theta = 33.04^\circ$ で、100 秒間のカウント数を求めた。またその値を記録した。このときの Full scale は 400 c/s とした。

第9・42図は浮選（主選）尾鉱と漂白槽処理産物中の Pyrite の X 線強度を示した。

浮選尾鉱中の Pyrite 量は 40 時間を過ぎた頃から増加し、ほぼ 2 倍の強度となった。また漂白産



第9・42図 浮選（主選）尾鉱、漂白産物中の Pyrite の確認

物も時間とともに微増の傾向にあることが知られる。また、図中 a ~ g は高倍率下の顕微鏡で Pyrite の存在を確認した試料を示した。a, b では確認できなかった。したがって図に示された X 線強度値 ($35 \sim 40\text{c/s}$) はバックグラウンドと考えられる。c, d では微量の Pyrite が確認された。また e に比べ f, g のほうの存在量が多かった。これらのことから時間の経過とともに強度値が増加していることは Pyrite 量が増加していると考えられる。

一方溶存物質の浮選に与える影響について調べた。

閉回路化して約 40 時間後の循環水 (溶存 Fe 量: 4300 ppm) を用い、一方浮選試料としては閉回路系試験時に採取した沈殿槽排泥を用いた。また浮選機は MS 式試験機で行った。実験は浮選試料を静置し、沈降させ、上澄水 (溶存 Fe 量: 350 ppm) と沈殿物を試験に必要な量だけそれぞれ回収する。沈殿物液 (原液) を 140 ml とり、それに上澄水と循環水を所定の割合に調合して、全体量を 700 ml になるように調整して浮選試験の試料 (17.8 wt %) を作製する。そしてエチルザンセートを約 166 g/t 量添加し、30 分間の条件付与を与えた後、浮選機に注入し、パイン油を約 250 g/t 添加して浮選を開始した。1, 2.5, 5, 10, 20, 40, 60 分後のフロスをそれぞれ回収し、乾燥、秤量して、蛍光 X 線分析を行った。浮選における pH は 1.8 ~ 2.4 であった。また実験条件の詳細は第 3 章 2 節に述べたことに準じた。

試験結果を第 9・3 表に示し、試験番号 1 が最も溶存鉄が高い場合で、しだいに少なくなり、番号 5 が最も少ない場合である。また採取フロスの鉱物組成を示した。

これらの結果から、溶存鉄などの物質量は多いほど、フロス量が多く、またその中の Pyrite 品

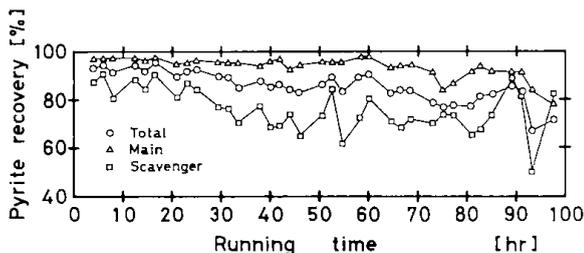
第9・3表 溶存物質の浮選への影響

試験番号	溶存鉄量 ppm	pH	捕収剤量 g/t	起泡剤量 g/t	フロス量 g (%)								尾鉱 g(%)
					1分	2.5分	5分	10分	20分	40分	60分	合計	
1	3700	1.86	165.8	248.8	6.7	7.5	6.7	4.8	1.7	5.1	5.4	37.9	82.9
					(5.56)	(6.21)	(5.56)	(3.98)	(1.41)	(4.23)	(4.48)	(31.43)	(68.57)
			Pyrite %	84.38	76.48	76.12	68.32	52.05	23.65	21.15		2.08	
			Kaoline %	11.93	19.10	19.25	26.19	41.46	67.44	70.84		87.14	
			Quartz %	3.68	4.42	4.63	5.49	6.49	8.91	8.01		10.79	
2	2030	2.10	165.7	248.6	5.8	6.6	6.8	4.4	2.7	5.1	4.8	36.2	84.2
					(4.81)	(5.46)	(5.62)	(3.65)	(2.24)	(4.23)	(3.98)	(29.99)	(70.01)
3	1190	2.20	165.8	248.8	5.6	6.0	7.1	5.1	2.9	4.9	4.1	35.7	84.9
					(4.64)	(4.90)	(5.89)	(4.23)	(2.40)	(4.06)	(3.40)	(29.60)	(70.40)
			Pyrite %	81.86	83.08	76.11	78.21	63.96	37.96	39.23		3.24	
			Kaoline %	14.83	13.68	18.99	17.86	31.48	54.60	52.22		86.06	
			Quartz %	3.31	3.23	4.91	3.94	4.57	7.44	8.55		10.69	
4	770	2.40	167.1	250.6	5.1	5.5	7.4	4.8	2.4	4.0	5.2	34.4	85.3
					(4.26)	(4.59)	(6.19)	(4.01)	(2.01)	(3.34)	(4.34)	(28.74)	(71.26)
5	350	1.80	165.8	248.6	2.4	2.5	4.1	5.3	4.0	4.0	6.9	29.2	91.4
					(1.99)	(2.07)	(3.40)	(4.39)	(3.32)	(3.32)	(5.72)	(24.21)	(75.79)
			Pyrite %	72.63	72.99	74.52	72.62	74.98	59.98	45.48		12.19	
			Kaoline %	23.77	23.26	21.82	22.77	20.99	34.84	48.11		77.43	
			Quartz %	3.60	3.74	3.66	4.62	4.03	5.17	6.41		10.37	

位が高い。さらには浮選速度も高いことがわかる。したがって溶存物質は浮選に対して正に働くと考えられる。

前図の給鉱、フロス、尾鉱の鉱物組成と流量測定結果から、フロス中に回収される Pyrite 回収率の経時的な変化が求められる。その結果を第9・43図に示した。主選機のプロス量は1セルから4セルまでのフロス全量を対象にした。また清掃選の給鉱は主選2セルから4セルのプロスとした。全体は主選と清掃選を合わせ総合した結果である。

Pyrite の回収率は浮選系全体で、主選、清掃選いずれの場合も経時的に10~20%減少の傾向が認められる。

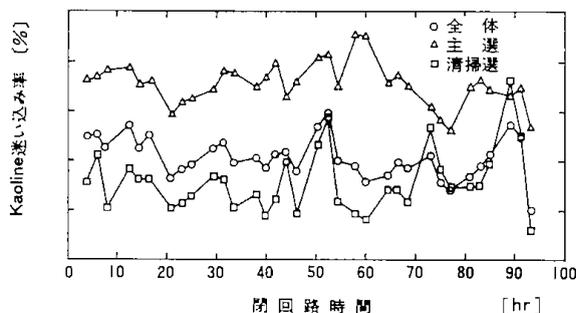


第9・43図 フロス中のPyrite回収率

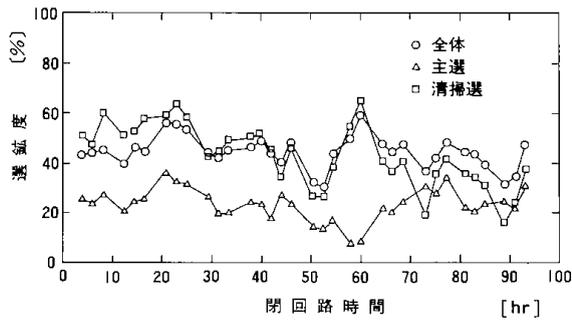
第9・44図はフロス中へのKaolineの迷い込み率を示した。主選で時間の経過とともに(60時間以降)減少の傾向が認められる。

このフロスはさらに清掃選で処理されるが、清掃選での迷い込み率はよくなっていない(高い)ので、全体としては主選での減少傾向の効果が現われていない。Quartzについても同様の結果であった。

これらの結果を総合して浮選成績をみると、第9・45図に選鉱度を示した。全体として多少減少傾向にあるが、その変化は顕著でなかった。



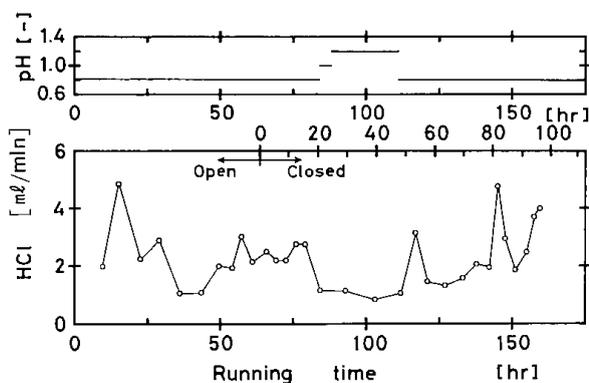
第9・44図 フロス中へのKaolineの迷い込み率の変化



第9-45図 浮選系選鉱度の経時変化

以上の結果から浮選系に対する溶存成分の蓄積による影響は、そのことによって浮選性が悪くなる傾向が認められた。このことはX線回折分析によるPyriteの存在量からも確認できた。そして悪くなる傾向は閉回路化しておよそ30~40時間後、溶存鉄濃度にして3000~4000 ppm, TOCで1000 ppm程度のところからであった。しかしこれらの傾向は鉱物組成から検討した結果であり、残渣となつて残った溶存鉄があたかもPyriteであるかのごとく表現する分析方法上の問題があるので、この点を考慮する必要がある。また一方で溶存物質はPyrite浮選に対し望ましい方向に働く場合もあるが、溶存量が多くなると液の性状の変化(粘性, pH, イオン雰囲気)により固-液界面の性状を変え、それが浮選性を悪くするように働いたと考えられる¹³⁾。

つぎに漂白系についてみると、第9-46図にpH調整に用いた塩酸の消費量を示した。また図の上部に図示したpHは漂白槽の設定pHを示した。開回路系の間は1.2~2.5 ml/minの消費量であったが、閉回路系に切り換えて約20時間後、消費量は約1 ml/minに減少した。このことは供給試料のpHが変わっていない(第9-34図)ことから考えて、



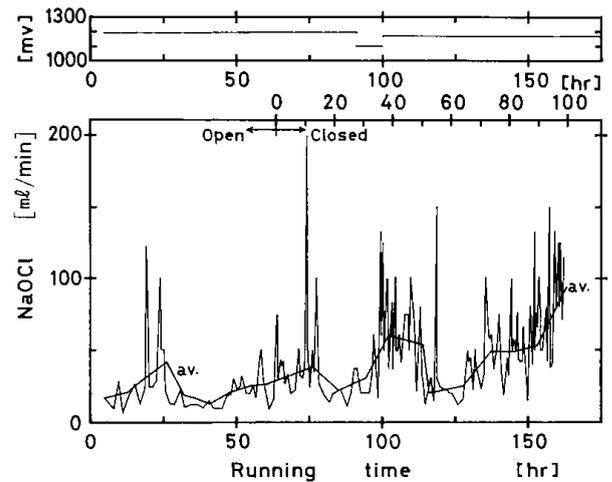
第9-46図 塩酸消費量の経時変化

設定pHを上げたことによると思われる。しかしその後の消費量の増加は、設定pHをもとに復した時、一時的には増加するが、増加のパターンが異なっており、設定pHによるものとは考えにくい。むしろ給鉱pHの漸増(第9-34図)による増加と考えられる。

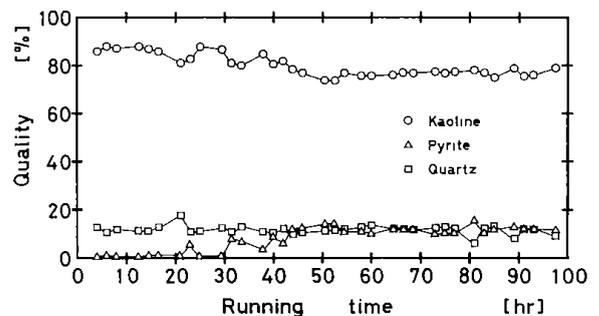
次亜塩素酸ナトリウムの消費量変化は第9-47図に示した。図の上部は設定電位である。開回路系における消費はおよそ20 ml/minであったが、閉回路系にして、とくに35~50時間、70時間以降の消費が著しかった。

第9-48図に漂白処理後の産物の鉱物組成変化を示した。閉回路後、約30時間から40時間の間で鉄成分の増加が著しく、その後一定であった。しかしこの鉄成分は前述(第9-42図)のようにPyriteによる増加もあるが、それはわずかであり、多くは残渣から生ずる溶存鉄分と考えられる。

溶存成分の漂白に対する影響を確かめるため、つぎの試験を行った。浮選のところでも述べた循環



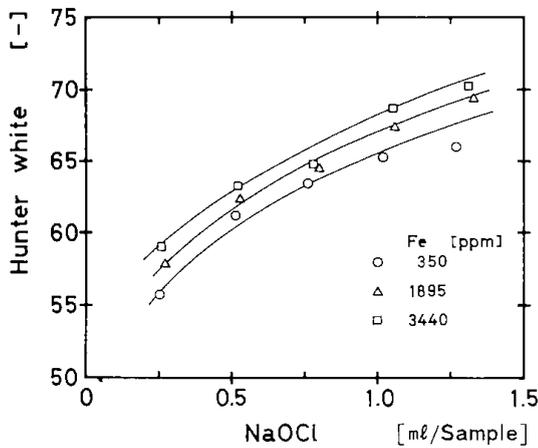
第9-47図 次亜塩素酸ナトリウム消費量の経時変化



第9-48図 漂白処理産物の鉱物組成変化

水を用い、浮選尾鉱を試料とした。まず試料を一昼夜静置し、清澄した上澄水を分離する。沈殿物60 mlと上澄水ならびに循環水を所定量混合して、全体で200 mlにして(24 wt %)ビーカに採り、それを5個用意する。各試料について塩酸でpHを2.0に調整したものを1.0ml/minの流量で次亜塩素酸ナトリウムを添加し、漂白を開始する。漂白時間を15, 30, 45, 60, 75分の5段階としたが、漂白終了後、よく水洗いをして沈降させ、沈殿物のハンター白度を測定する。そして乾燥して重量を計った。

第9・49図に試験結果を示したが、溶存物質(漂白する以前の懸濁液中の溶存鉄濃度で表わした)が多いほど白度は高いことが示された。



第9・49図 溶存物質の漂白への影響

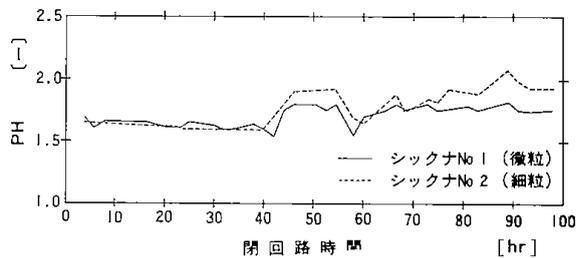
このように溶存物質は漂白に対して正に働くような結果が得られたが、このことは漂白試薬消費量の減少を期待できる(実験II:第9・21図)。しかし溶存物質が高濃度になると、電位による調節が異常となり、次亜塩素酸ナトリウムの消費量が多くなった(第9・47図)。この原因の一つは第7章2・6節で述べたような溶存イオンの希薄な状態における酸化還元機構を、ここにおいても同様に考えることはできない。系内は極めて複雑で高濃度のイオン雰囲気になり、こういった原因から電位調節にくりいを生じさせたのではないかと考えられる。また浮遊固形物が電極を汚染し、その機能を低下させたことによっても考えられる(針の振巾が大きくなったのはこの原因と考えられる)。

これらいずれの理由かははっきりしないが、調節が正常に作動せず、試薬の消費量を増大させた。このことは、さらに詳細な試験が必要である。

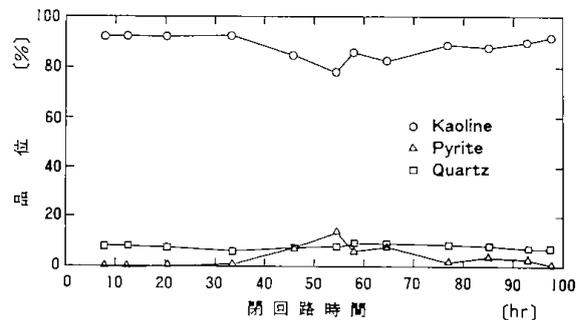
第9・50図はシックナ系のpHの経時変化を示した。閉回路化した初期に比べ、終了時での変化は、シックナNo.1(微粒)で0.2, No.2(細粒)で0.3~0.35ほど上昇した。

第9・51図はシックナNo.1(微粒)給鉱の鉱物組成変化を示した。40~70時間の間で鉄分が多い。

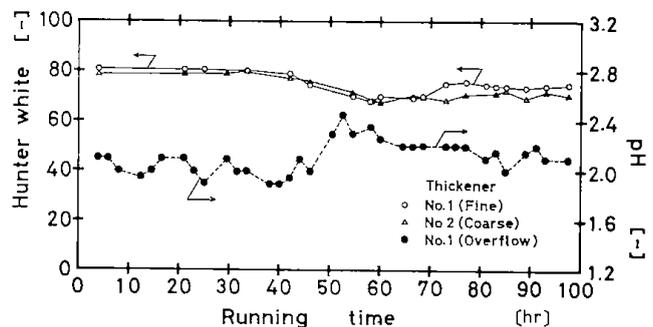
第9・52図は精鉱のハンター白度の経時変化を示した。シックナ給鉱のKaolineの挙動と一致しており、40時間ごろに白度が低下した。70時間後シックナNo.1(微粒)で白度の改善が認められる。同図に溢流水のpH変化(破線)を示したが、精鉱の白度との相関、すなわち鉄沈殿物の生成とよい関係が得られている。



第9・50図 シックナ系供給のpH変化



第9・51図 シックナNo.1 給鉱の鉱物組成変化



第9・52図 ハンター白度の経時変化

以上のように溶存物質は精鉱のハンター白度にも影響しており、このことからpHの管理のみならず、一定以上の溶存物質の蓄積は抑える必要がある。

9・2 シミュレーション

前節で述べたように用廃水の循環使用によって循環水および用水中にSS、溶存物質が蓄積することが判った。そして用廃水の循環率が高くなるほど溶存物質の蓄積量も増加し、それが許容される限度以上の濃度になると各単位プロセスに影響が現われはじめる。このことからプロセス内に蓄積する過程と程度を予想し、許容限度との比較によって最善の循環率と方法を見出す必要がある。

このことから処理システムを実際に即したモデルによって表現し、実験で得られた適当な値を代入し、電算機によって蓄積の過程を予測した。そして前節で得られた経時的な実験値と比較し、シミュレーションして、処理システムの最適化を図った。

9・2・1 処理システムのモデル化

9・2・1・1 蓄積過程の予想

ここでいうシミュレーションは動的なモデルによって模擬されるもので、非定常状態におけるプロセスの挙動を表わすものである。そしてこの場合、システム変数は時間の関数として現わされる。①プロセスのスタートアップ時とか、②本実験におけるサイクロン系のように間欠運転の装置を含む系、③流量が変動したり、調節が加えられているような系などに対しては経時的な動的特性を知る必要がある。このような場合のシミュレーションは時間の経過とともにシステムの変化を追跡することになるので、計算の繰り返しや計算時間、計算速度が問題となる。本実験ではこの計算にマイクロコンピュータを使用した。これは、NEC 8000シリーズで、本体(PC-8001)の他、カセットテープレコーダ、プリンタ、ミニデスク装置、カラーディスプレイ、拡張ユニットなどからなる。

プロセスのモデル化に際しては第5章で述べた装置の流れ特性に基づいて行った。

プロセスを構成するものは各種の単位操作を行う装置であって、本来プロセスシミュレーションを行うためには、それぞれの装置の動きを現わす数学モデルを用いるべきである。しかし本実験で使用している装置の多くはそれぞれの装置に関連する重要な要素や問題に対して満足すべき一般的な解答がまだ得られていないように思われる⁵⁾。

また使用した計算機の記憶容量の不足とI/Oに用する時間が長く、計算全体に長い時間を要するので、繰り返し数を大きくするには限界がある。このため装置と装置とを関連づける入出力変数値

間の間隔を大きくせざるを得ず、数学モデルを用いても結局、それを十分に活用することができないなどの問題があった。

このため各装置の流れ特性に従って計算するに際してはステップごとに進めることにして系をモデル化し、それをフローシートに従って全体系として関係づけた。そしてこの時の装置間を結ぶ入出力変数として時間の他、微細粒子、水、溶存物質各鉱物の流量があり、それらの濃度はあとから算出するようにした。また計算過程は装置毎にブロック化して行った。

装置の流れ特性はアトリクション、ふるい分け、分級機、条件槽、漂白槽、サイクロン系各種貯留槽で完全混合流とし、沈殿槽、汙過塔で拡散混合流に、シックナはI-因子モデルで近似されるが、この場合ピストン流に、そして浮選系は完全混合槽列モデルで近似されると考えた。また装置間を結ぶ配管内の流れおよび時間は無視した。

しかしこれらは固形物の槽内における流れ特性であって、溶存物質のそれは必ずしも固体と同じ挙動をしないので、このことを考慮して行った。第9・4表(a)から(f)に作製したプログラムの一例を示した。

9・2・1・2 平衡値の予想

次にもう一つの予想は静的なモデルによるものであって、これはプロセスの定常状態を表わし、各行程での状態バランスを予知するのに便利である。

処理プロセスは複雑であり、簡単に表わすことは困難である。しかし理解し易くするため簡単な系にし、また単位プロセスにおける処理時間(滞留時間)と各成分の分離割合は一定とした。たとえば第9・53図の(1)の系について考えてみる。

図でFdは供給量、P1は分離プロセス、 α は成分(たとえば水、鉱石、鉱物など)であるが、ここでは一成分について考えることにして、P1における分離割合、 θ_{s1} はP1を通過してPath 1にもどるのに要する時間おくれのプロセス、 $W1(\theta)$ をPath 1の θ 時における成分量とする。この場合Path 2での平衡到達量は次のように考えられる。

第9·4表(b)

```

810 QH=UA*QC:QH(A)=QH:WH=ZA*WC
820 AH=SR*AC:AH(A)=AH
830 BH=TR*BC:BH(A)=BH
840 CH=UR*CC:CH(A)=CH
850 MB=(PH+KH+QH)/(PH+KH+QH+WH)*100
860 LSET PH#MKS*(PH):LSET KH#MKS*(KH)
870 LSET QH#MKS*(QH):LSET WH#MKS*(WH)
880 LSET MB#MKS*(MB)
890 LSET AH#MKS*(AH):LSET BH#MKS*(BH)
900 LSET CH#MKS*(CH)
910 IF I>H THEN PUT #2,I-H ELSE PUT#2,I
920 PG=PC-PH:KG=KC-KH:QG=QC-QH:WG=WC-WH
930 AG=AC-AH:BG=BC-BH:CG=CC-CH
940 MC=(PG+KG+QG)/(PG+KG+QG+WG)*100
950 LSET PG#MKS*(PG):LSET KG#MKS*(KG)
960 LSET QG#MKS*(QG):LSET WG#MKS*(WG)
970 LSET MC#MKS*(MC)
980 IF I>=140 THEN 1010
990 F=2*(I/2)^(-.602)+8.247E-07*(I/2)^3.428
1000 F=(3*1.511E-04*(I/2)^2-.02266*I/2+1)*F:GOTO 1020
1010 F=5.6*(-3383.46*(2/I)^2+17.6692*(2/I)+1)
1020 SC=EXP(-.08*F)*.925
1030 TC=1.023*SC:UC=1.038*SC
1040 IF I=1 THEN 1060
1050 IF I=1 THEN 1060:IF I=2 THEN 1050:IF I=3 THEN 1140:IF I=4 THEN 1200
1060 PI=PH(A)*.125*SC:KI=KH(A)*.125*TC:QI=QH(A)*.125*UC:PRINT "1020";PI/30
1070 AI=AH(A)*.125*SS:BI=BH(A)*.125*TS:CI=CH(A)*.125*US:GOTO 1260
1080 PI=(PH(B)*.5+PH(A)*.125)*SC/1.25:PRINT "1060";PI/30
1090 KI=(KH(B)*.5+KH(A)*.125)*TC/1.25
1100 QI=(QH(B)*.5+QH(A)*.125)*UC/1.25
1110 AI=(AH(B)*.5+AH(A)*.125)*SS/1.25
1120 BI=(BH(B)*.5+BH(A)*.125)*TS/1.25
1130 CI=(CH(B)*.5+CH(A)*.125)*US/1.25:GOTO 1260
1140 PI=(PH(C)*.875+PH(B)*.5+PH(A)*.125)*SC/1.71
1150 KI=(KH(C)*.875+KH(B)*.5+KH(A)*.125)*TC/1.71
1160 QI=(QH(C)*.875+QH(B)*.5+QH(A)*.125)*UC/1.71
1170 AI=(AH(C)*.875+AH(B)*.5+AH(A)*.125)*SS/1.71
1180 BI=(BH(C)*.875+BH(B)*.5+BH(A)*.125)*TS/1.71
1190 CI=(CH(C)*.875+CH(B)*.5+CH(A)*.125)*US/1.71:GOTO 1260
1200 PI=(PH(D)*1+PH(C)*.875+PH(B)*.5+PH(A)*.125)*SC/2.5
1210 KI=(KH(D)*1+KH(C)*.875+KH(B)*.5+KH(A)*.125)*TC/2.5
1220 QI=(QH(D)*1+QH(C)*.875+QH(B)*.5+QH(A)*.125)*UC/2.5
1230 AI=(AH(D)*1+AH(C)*.875+AH(B)*.5+AH(A)*.125)*SS/2.5
1240 BI=(BH(D)*1+BH(C)*.875+BH(B)*.5+BH(A)*.125)*TS/2.5
1250 CI=(CH(D)*1+CH(C)*.875+CH(B)*.5+CH(A)*.125)*US/2.5:GOTO 1260
1260 WI=(PH(A)/P+KH(A)/K+QH(A)/Q+WH)/(PI/SC/P+KI/TC/K+QI/UC/Q)*ZC
1270 PRINT "1150 PI";PI/30,KI/30,QI/30,WI/30
1280 MD=(PI+KI+QI)/(PI+KI+QI+WI)*100
1290 PJ=PI/SC-PI
1300 KJ=KI/TC-KI:QJ=QI/UC-QI:WJ=WI/ZC-WI
1310 AJ=AI/SS-AI:SJ=BI/TS-BI:CJ=CI/US-CI
1320 ME=(PJ+KJ+QJ)/(PJ+KJ+QJ+WJ)*100
1330 LSET PJ#MKS*(PJ):LSET KJ#MKS*(KJ)
1340 LSET QJ#MKS*(QJ):LSET WJ#MKS*(WJ):LSET ME#MKS*(ME)
1350 VL=(PI/P+KI/K+QI/Q+WI)
1360 PL=(EP+PI)*VL/41000!
1370 KL=(EK+KI)*VL/41000!
1380 QL=(EQ+QI)*VL/41000!
1390 AL=(EL+AI)*VL/41000!
1400 BL=(EM+BI)*VL/41000!
1410 CL=(EN+CI+1.5)*VL/41000!
1420 WL=VL-(PL/P+KL/K+QL/Q)+L2
1430 EP=EP+PI-PL:EK=EK+KI-KL:EQ=EQ+QI-QL
1440 EL=EL+AI-AL:EM=EM+BI-BL:EN=EN+CI+1.5-CL
1450 VM=PL/P+KL/K+QL/Q+WL
1460 PM=SD*(FP+PL)*VM/15000
1470 KM=TD*(FK+KL)*VM/15000
1480 QM=UD*(FQ+QL)*VM/15000
1490 AM=ST*(FL+AL)*VM/15000
1500 BM=TT*(FM+BL)*VM/15000
1510 CM=UT*(FO+CL)*VM/15000
1520 FN=SE*FM/SD
1530 KN=TE*KM/TD
1540 QN=UE*QM/UD
1550 AN=SU*AM/ST
1560 BN=TU*BM/TT
1570 CN=UR*CM/UT

```

第9·4表(c)

1580 $PQ=(1-SD-SE) \times PM/SD$
 1590 $KQ=(1-TD-TE) \times KM/TD$
 1600 $QQ=(1-UD-UE) \times QM/UD$
 1610 $AQ=(1-ST-SU) \times AM/ST$
 1620 $BQ=(1-TT-TU) \times BM/TT$
 1630 $CQ=(1-UT-UU) \times CM/UT$
 1640 $FF=FP+PL-PM/SD$
 1650 $FK=FK+KL-KM/TD$
 1660 $FQ=FG+QL-QM/UD$
 1670 $FL=FL+AL-AM/ST$
 1680 $FM=FM+BL-BM/TT$
 1690 $FO=FO+CL-CM/UT$
 1700 $WM=ZD \times (VM-(PM/SD/P+KM/TD/K+QM/UD/Q))$
 1710 $WN=ZE \times WM/ZD$
 1720 $WO=WM/ZD-(WM+WN)$
 1730 $MG=(PM+KM+QM)/(PM+KM+QM+WM) \times 100$
 1740 $MH=(PN+KN+QN)/(PN+KN+QN+WN) \times 100$
 1750 $MI=(PO+KO+QO)/(PO+KO+QO+WO) \times 100$
 1760 $VP=PN/P+KN/K+QN/Q+WN:IF I>78 THEN SF=.265$
 1770 $PP=SF \times (PN+GP) \times VP/5000$
 1780 $KP=TF \times (KN+GK) \times VP/5000$
 1790 $QP=UF \times (QN+GQ) \times VP/5000$
 1800 $AP=SV \times (AN+GL) \times VP/5000$
 1810 $BP=TV \times (BN+GM) \times VP/5000$
 1820 $CP=UV \times (CN+GN) \times VP/5000$
 1830 $PG=PP/SF-PP$
 1840 $KG=KP/TF-KP$
 1850 $QG=QN/UF-QP$
 1860 $AG=AP/SV-AP$
 1870 $BG=BP/TV-BP$
 1880 $CG=CN/UV-CP$
 1890 $GF=GP+PN-PP/SF$
 1900 $GK=GK+KN-KP/TF$
 1910 $GQ=GQ+QN-QP/UF$
 1920 $GL=GL+AN-AP/SV$
 1930 $GM=GM+BN-BP/TV$
 1940 $GN=GN+CN-CP/UV$
 1950 $WP=ZF \times (VP-(PP/SF/P+KP/TF/K+QP/UF/Q))$
 1960 $MJ=(PP+KP+QP)/(PP+KP+QP+WP) \times 100$
 1970 $WQ=WP/ZF-WP$
 1980 $MK=(PQ+KQ+QO)/(PQ+KQ+QO+WQ) \times 100$
 1990 $FF=PO+PP$
 2000 $KF=KO+KP$
 2010 $QR=QO+QP$
 2020 $AF=AO+AP$
 2030 $BR=BO+BP$
 2040 $CR=CO+CP$
 2050 $WR=WO+WP$
 2060 $PS=PR$
 2070 $KS=KR$
 2080 $QS=QR$
 2090 $WS=WR+L3$
 2100 $MM=(PS+KS+QS)/(PS+KS+QS+WS) \times 100$
 2110 $UT=PS/P+KS/K+QS/Q+WS$
 2120 $PT=(HP+PS \times .2) \times UT/30000$
 2130 $KT=(HK+KS) \times UT/30000$
 2140 $QT=(HQ+QS) \times UT/30000$
 2150 $AT=(HL+AR+PS \times .373) \times UT/30000$
 2160 $BT=(HM+BR) \times UT/30000$
 2170 $CT=(HN+CS) \times UT/30000$
 2180 $WT=UT-(PT/P+KT/K+QT/Q)$
 2190 $HP=HP+PS \times .2-PT$
 2200 $HK=HK+KS-KT$
 2210 $HQ=HQ+QS-QT$
 2220 $HL=HL+AR+PS \times .373-AT$
 2230 $HM=HM+BR-BT$
 2240 $HN=HN+CS-CT$
 2250 $PV=PT+PU;KV=KT+KU;QV=QT+QU;WV=WT+WU$
 2260 $AV=AT+AU;BV=BT+BU;CV=CT+CU$
 2270 $MN=(PV+KV+QV)/(PV+KV+QV+WV) \times 100$
 2280 $LSET PV=MKS(KV);LSET KV=MKS(KU)$
 2290 $LSET QV=MKS(QU);LSET QU=MKS(WU)$
 2300 $LSET MN=MKS(MN)$
 2310 $VW=PV/P+KV/K+QU/Q+WU$
 2320 $PW=SG \times (IP+PV) \times VW/80000!$
 2330 $KW=TG \times (IK+KV) \times VW/80000!$
 2340 $QW=UG \times (IQ+QV) \times VW/80000!$

第9·4表(d)

```

2350 AW=SW*(IL+AV)*VW/80000!
2360 BW=TW*(IM+BV)*VW/80000!
2370 CW=UW*(IN+CV)*VW/80000!
2380 WN=ZG*(VW-(PW/SG/P+KW/TG/K+QW/UG/Q))
2390 IP=IP+PV-PW/SG; IK=IK+KV-KW/TG; IQ=IQ+QV-QW/UG
2400 IL=IL+AV-AW/SW; IM=IM+BV-BW/TW; IN=IN+CV-CW/UW
2410 PX=PW/SG-PW
2420 KX=KW/TG-KW
2430 QX=QW/UG-QW
2440 WX=VW-ZG-WN
2450 AX=AW/SW-AW
2460 BX=BV/TW-BW
2470 CX=CV/UW-CW
2480 V4=PW/P+KW/K+QW/Q+WN
2490 A4=(DA+PN)*V4/60000!
2500 B4=(DB+KN)*V4/60000!
2510 C4=(DC+QW)*V4/60000!
2520 E4=(DD+AW)*V4/60000!
2530 F4=(DE+BW)*V4/60000!
2540 G4=(DF+CW)*V4/60000!
2550 D4=V4-(PX/P+KX/K+QX/Q)
2560 DA=DA+PW-A4
2570 DB=DB+KW-B4
2580 DC=DC+QW-C4
2590 DD=DD+AW-E4
2600 DE=DE+BW-F4
2610 DF=DF+CW-G4
2620 A6=SH*A4; B6=TH*B4
2630 C6=UH*C4; D6=ZH*D4
2640 E6=SX*E4; F6=TX*F4
2650 G6=UX*G4
2660 PZ=A4-A6; KZ=B4-B6
2670 QZ=C4-C6; WZ=E4-D6
2680 AZ=E4-E6; BZ=F4-F6
2690 CZ=G4-G6
2700 MC=(PZ+KZ+QZ)/(PZ+KZ+QZ+WZ)*100
2710 VY=A6/P+B6/K+C6/Q+D6
2720 PY=(JP+A6)*VY/70000!
2730 KY=(JK+B6)*VY/70000!
2740 QY=(JQ+C6)*VY/70000!
2750 AY=(JL+E6)*VY/70000!
2760 BY=(JM+F6)*VY/70000!
2770 CY=(JN+G6)*VY/70000!
2780 WY=VY-(PY/P+KY/K+QY/Q)
2790 JF=JP+A6-PY
2800 Jk=JK+B6-KY
2810 JQ=JQ+C6-QY
2820 JL=JL+E6-AY
2830 JM=JM+F6-BY
2840 JN=JN+G6-CY
2850 LSET PY#=MKS*(PY); LSET KY#=MKS*(KY)
2860 LSET QY#=MKS*(QY); LSET WY#=MKS*(WY)
2870 LSET AY#=MKS*(AY); LSET BY#=MKS*(BY)
2880 LSET CY#=MKS*(CY)
2890 IF I>H THEN PUT#2, I-H ELSE PUT#2, I
2900 U1=PX/P+KX/K+Q/Q+WX+PZ/P+KZ/K+QZ/Q+WZ
2910 P1=(LP+PX+PZ)*U1/70000!
2920 K1=(LK+KX+KZ)*U1/70000!
2930 Q1=(LQ+QX+QZ)*U1/70000!
2940 A1=(LL+AX+AZ)*U1/70000!
2950 B1=(LM+BX+BZ)*U1/70000!
2960 C1=(LN+CX+CZ)*U1/70000!
2970 W1=U1-(P1/P+K1/K+Q1/Q)
2980 LP=LP+PX+PZ-P1
2990 Lk=LK+KX+KZ-K1
3000 LQ=LQ+QX+QZ-Q1
3010 LL=LL+AX+AZ-A1
3020 LM=LM+BX+BZ-B1
3030 LN=LN+CX+CZ-C1
3040 A5=SI*P1; B5=TI*K1
3050 C5=UI*Q1; D5=ZI*W1
3060 E5=SY*A1; F5=TY*B1
3070 G5=UY*C1
3080 P3=P1-A5; K3=K1-B5
3090 Q3=Q1-C5; W3=W1-D5

```

第9·4表(e)

```

3120 M0=(P3+K3+Q3)/(P3+K3+Q3+W3)*100
3130 V2=45/P+B5/K+C5/Q+D5
3140 P2=(EA+A5)*V2/20000
3150 K2=(EB+B5)*V2/20000
3160 Q2=(EC+C5)*V2/20000
3170 A2=(ED+E5)*V2/20000
3180 B2=(EE+F5)*V2/20000
3190 C2=(EF+G5)*V2/20000
3200 W2=V2-(P2/P+K2/K+Q2/Q)
3210 EA=EA+A5-F2
3220 EB=EB+B5-V2
3230 EC=EC+C5-Q2
3240 ED=ED+E5-A2
3250 EE=EE+F5-B2
3260 EF=EF+G5-D2
3270 LSET P2#=MKS#(P2):LSET K2#=MKS#(K2)
3280 LSET Q2#=MKS#(Q2):LSET W2#=MKS#(W2)
3290 LSET A2#=MKS#(A2):LSET B2#=MKS#(B2)
3300 LSET C2#=MKS#(C2)
3310 IF I>H THEN PUT #2,I-H ELSE PUT #2,I
3320 IF I>10 THEN 3410 ELSE 3330
3330 P4=0:K4=11!*30
3340 Q4=.9*30:W4=ZJ*(P1/P+KY/K+QY/Q+WY)-(P4/P+K4/K+Q4/Q)
3350 H4=AY*SZ:I4=BY*TZ:J4=C*U2
3360 P5=0:K5=0
3370 H5=(1/SZ-1)*H4:I5=(1/TZ-1)*I4:J5=(1/U2-1)*J4:W5=(1/2J-1)*W4
3380 Q5=0:W5=(1/2J-1)*W4
3390 MF=(P4+K4+Q4)/(P4+K4+Q4+W4)*100
3400 M5=(P5+K5+Q5)/(P5+K5+Q5+W5)*100:GOTO 3580
3410 IF I<=10+H THEN GET#2,I-10 ELSE GET#2,I-(H+10)
3420 P4=SJ*CVS(PY#)
3430 K4=TJ*CVS(KY#)
3440 Q4=UJ*CVS(QY#)
3450 H4=SZ*CVS(AY#)
3460 I4=TZ*CVS(BY#)
3470 J4=U2*CVS(CY#)
3480 W4=ZJ*((P1/P+KY/K+QY/Q+WY)-(P4/SJ/P+K4/TJ/K+Q4/UJ/Q))
3490 MR=(P4+K4+Q4)/(P4+K4+Q4+W4)*100
3500 P5=CVS(PY#)-P4
3510 K5=CVS(KY#)-K4
3520 Q5=CVS(QY#)-Q4
3530 H5=CVS(AY#)-H4
3540 I5=CVS(BY#)-I4
3550 J5=CVS(CY#)-J4
3560 W5=W4*(1/2J-1)
3570 M5=(P5+K5+Q5)/(P5+K5+Q5+W5)*100
3580 IF I>26 THEN 3670 ELSE 3590
3590 P6=0:K6=5.8*30
3600 Q6=.8*30:W6=ZK*(P2/P+K2/K+Q2/Q+W2)-(P6/P+K6/K+Q6/Q)
3610 H6=A2*S1:I6=B2*T1:J6=C2*U1
3620 P7=0:K7=0
3630 Q7=0:W7=(1/ZK-1)*W6
3640 A7=(1/S1-1)*H6:B7=(1/T1-1)*I6:C7=(1/U1-1)*J6
3650 MT=(P6+K6+Q6)/(P6+K6+Q6+W6)*100
3660 MU=(P7+K7+Q7)/(P7+K7+Q7+W7)*100:GOTO 3840
3670 IF I<=26+H THEN GET#2,I-26 ELSE GET#2,I-(H+26)
3680 P6=SK*CVS(P2#)
3690 K6=TK*CVS(K2#)
3700 Q6=UK*CVS(Q2#)
3710 H6=S1*CVS(A2#)
3720 I6=T1*CVS(B2#)
3730 J6=U1*CVS(C2#)
3740 W6=ZK*((P2/P+K2/K+Q2/Q+W2)-(P6/SK/P+K6/TK/K+Q6/UK/Q))
3750 MT=(P6+K6+Q6)/(P6+K6+Q6+W6)*100

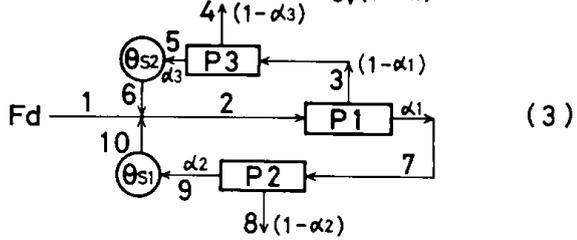
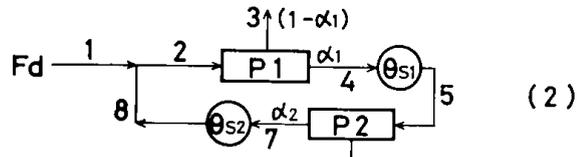
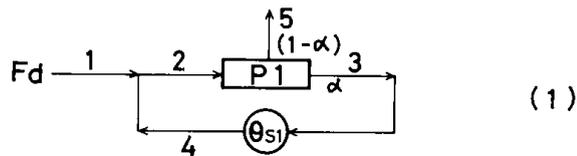
```

第9·4表(f)

```

3760 P7=CVS(P2#)-P6
3770 K7=CVS(K2#)-K6
3780 Q7=CVS(Q2#)-Q6
3790 A7=CVS(A2#)-A6
3800 E7=CVS(E2#)-E6
3810 C7=CVS(C2#)-C6
3820 W7=W6*(1/2K-1)
3830 MU=(P7+K7+Q7)/(P7+K7+Q7+W7)*100
3840 P8=P5+P7
3850 K8=K5+K7
3860 Q8=Q5+Q7
3870 H8=H5+H7+(AM+AQ)*.629
3880 B8=B5+B7+(BM+BQ)*.629
3890 C8=C5+C7+(CM+CQ)*.629
3900 W8=W5+W7+(WM+WQ)*.629
3910 MV=(P8+K8+Q8)/(P8+K8+Q8+W8)*100
3920 V9=P8/B+K8/K+Q8/Q+W8/L5
3930 P9=(NP+P8)*V9/20000
3940 K9=(NK+K8)*V9/20000
3950 Q9=(NQ+Q8)*V9/20000
3960 W9=18000
3970 A9=(NL+A8)*V9/20000:A9(A)=A9
3980 B9=(NM+B8)*V9/20000:B9(A)=B9
3990 C9=(NN+C8)*V9/20000:C9(A)=C9
4000 NP=NP+P8-P9
4010 NK=NK+K8-K9
4020 NQ=NQ+Q8-Q9
4030 NL=NL+A8-A9
4040 NM=NM+B8-B9
4050 NN=NN+C8-C9
4060 L5=W9-W8
4070 U3=P9/P+K9/K+Q9/Q+W9
4080 A3=SM*(P9+OP)*U3/140000!
4090 B3=TM*(K9+OK)*U3/140000!
4100 C3=UM*(Q9+OQ)*U3/140000!
4110 H3=S2*(A9+OL)*U3/140000!
4120 I3=T2*(B9+OM)*U3/140000!
4130 J3=U2*(C9+OO)*U3/140000!
4140 D3=ZM*(U3-(A3/P+B3/K+C3/Q))
4150 MX=(A3+B3+C3)/(A3+B3+C3+D3)*100
4160 OP=OP+P9-A3
4170 OK=OK+K9-B3
4180 OQ=OQ+Q9-C3
4190 OL=OL+A9-H3
4200 OM=OM+B9-I3
4210 OO=OO+C9-J3
4220 PU=(1/SM-1)*A3
4230 KU=(1/TM-1)*B3
4240 QU=(1/UM-1)*C3
4250 AU=(1/S2-1)*H3
4260 BU=(1/T2-1)*I3
4270 CU=(1/U2-1)*J3
4280 WU=(1/ZM-1)*D3
4290 U5=PJ/P+KJ/K+QJ/Q+WJ+A3/P+B3/K+C3/Q+D3
4300 PB=(PJ+A3+RP)*U5/170000!
4310 KB=(KJ+B3+RK)*U5/170000!
4320 QB=(QJ+C3+RQ)*U5/170000!
4330 AB=(AJ+H3+RL)*U5/170000!
4340 BE=(BJ+I3+RM)*U5/170000!
4350 CB=(CJ+J3+RN)*U5/170000!
4360 W5=U5-(PB/P+KB/K+QB/Q)
4370 MZ=(PB+KB+QB)/(PB+KB+QB+WB)*100
4380 LSET F9#MK$(PB):LSET KB#MK$(KB)
4390 LSET Q8#MK$(QB):LSET W8#MK$(WB)
4400 LSET MZ#MK$(MZ)
4410 RP=RP+A3+FJ-PB
4420 RK=RK+B3+KJ-KB
4430 RQ=RQ+C3+QJ-QB
4440 RL=RL+H3+AJ-AB
4450 RM=RM+I3+BJ-BB
4460 RN=RN+J3+CJ-CB
4470 IF I>H THEN PUT#1,I-H ELSE PUT#1,I
4480 IF (1/E-INT(1/E))*E>0 THEN 4600
4490 T=I/2
4500 LPRINT:LPRINT
4510 LPRINT TIME PYRITE NAOLINE QUARTZ WATER

```



第9・53図 簡単な系のモデル

$$\theta < 0 \text{ のとき, } W1(\theta) = W2(\theta) = \dots = W5(\theta) = 0 \dots (1)$$

$$\theta \geq 0 \text{ で, } W1(\theta) = Fd \dots (2)$$

循環1回目を考えて,

$$\text{Path 2 で } W2(\theta) = W1(\theta) + W4(\theta) \dots (3)$$

$$\text{Path 3 で } W3(\theta) = \alpha W2(\theta) \dots (4)$$

$$\text{Path 4 で } W4(\theta) = W3(\theta - \theta_{s1}) \dots (5)$$

(3)~(5)式から

$$W2(\theta) = W1(\theta) + \alpha W2(\theta - \theta_{s1}) \dots (6)$$

したがって

$$0 < \theta < \theta_{s1} \text{ では } W2(\theta) = W1(\theta) = Fd \dots (7)$$

となる。また2回目では同様にして

$$\theta_{s1} < \theta < 2\theta_{s1} \text{ で}$$

$$W2(\theta) = W1(\theta) + \alpha W2(\theta - \theta_{s1}) = Fd + Fd \cdot \alpha = Fd(1 + \alpha) \dots (8)$$

となる。もし $(n-1)\theta_{s1} < \theta < n\theta_{s1}$ ならば

$$W2(\theta) = Fd(1 + \alpha + \dots + \alpha^{n-1}), \text{ n回目は,}$$

$$W2(\theta) = Fd(1 + \alpha + \dots + \alpha^n) = Fd(1 - \alpha^{n+1}) / (1 - \alpha) \dots (9)$$

となって, Path2におけるn回目の量が求められる。次に第9・53図の(2)のようにプロセスが直列の場合について考えると, この場合も前述と同様に $\alpha = \alpha_1 \cdot \alpha_2$ とし, また $\theta_s = \theta_{s1} + \theta_{s2}$ とすれば, Path2における(n-1)回目の各行程における量は次式となる。

$$W2(\theta) = Fd(1 - (\alpha_1 \alpha_2)^n) / (1 - \alpha_1 \alpha_2) \dots (10)$$

$$W3(\theta) = Fd(1 - \alpha_1)(1 - (\alpha_1 \alpha_2)^n) / (1 - \alpha_1 \alpha_2) \dots (11)$$

$$W4(\theta) = Fd \alpha_1 (1 - (\alpha_1 \alpha_2)^n) / (1 - \alpha_1 \alpha_2) \dots (12)$$

$$W5(\theta) = W4(\theta) \dots (13)$$

$$W6(\theta) = Fd \alpha_1 (1 - \alpha_2)(1 - (\alpha_1 \alpha_2)^n) / (1 - \alpha_1 \alpha_2) \dots (14)$$

$$W7(\theta) = Fd \alpha_1 \alpha_2 (1 - (\alpha_1 \alpha_2)^n) / (1 - \alpha_1 \alpha_2) \dots (15)$$

$$W8(\theta) = \omega W7(\theta) \dots (16)$$

となる。そしてn回目のPath2における量は次式となる。

$$W2(\theta) = Fd \frac{1 - (\alpha_1 \alpha_2)^{n+1}}{1 - \alpha_1 \alpha_2} \dots (17)$$

同様にしてN個の直列系におけるn回目のPath2における流量は次式で表わされる。

$$W2(\theta) = Fd \frac{1 - (\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_N)^{n+1}}{1 - \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_N} \dots (18)$$

次に第9・53図の(3)のように並列の場合, $W2(\theta)$ は結果のみを書くとき $n' \theta_{s1} + n' \theta_{s2} < \theta$ の全てのn, n'について $\alpha_1 \cdot \alpha_2 = \alpha$ (下側のリサイクルパスについて)と $(1 - \alpha_1) \cdot \alpha_3 = \beta$ (上側のリサイクルパスについて)とすれば $Fd \cdot \sum_{n, n'} C_n \alpha^n \beta^{n'}$ の総和となる。すなわち式で書くと次式で表わされる。

$$W2(\theta) = Fd \cdot \sum_{n, n'} C_n \alpha^n \cdot \beta^{n'} = Fd(1 + \alpha + \beta + \alpha^2 + 2\alpha\beta + \beta^2 + \alpha^3 + 3\alpha^2\beta + 3\alpha\beta^2 + \beta^3 + \dots) \dots (19)$$

ここでもし $\theta_{s1} = \theta_{s2} = \theta_s$ のときは上式は簡単となり, $n\theta_s < \theta < (n+1)\theta_s$ で,

$$W2(\theta) = Fd[1 + (\alpha + \beta) + (\alpha + \beta)^2 + \dots + (\alpha + \beta)^n] = Fd[1 - (\alpha + \beta)^{n+1}] / [1 - (\alpha + \beta)] \dots (20)$$

となり, したがって $\theta \rightarrow \infty$ であれば(20)式は次式で表わされる。

$$W2(\theta) = Fd / [1 - (\alpha + \beta)] \dots (21)$$

さらにプロセスが複雑な形をしているときでも, 上述のように系を直列と並列との組み合わせであるので, 単純化することは可能であり, 一般的には級数の和の形で表現できる。またプロセスの途中で補給水などが複数個所あったとしても, Fdを修正し1つにまとめることができる。さらに循環し合流点における各行程での時間おくれがほぼ同じであれば, その点における平衡流量は $Fd / (1 - \alpha)$ とか $Fd / [1 - (\alpha + \beta)]$ などの形で表わされる。そして平衡値の η 倍になるリサイクル回数nは次

式で求められる。

$$Fd \cdot \frac{1 - \alpha^n}{1 - \alpha} = \eta \cdot Fd \cdot \frac{1}{1 - \alpha}$$

$$\therefore \eta = 1 - \alpha^n \dots\dots\dots(22)$$

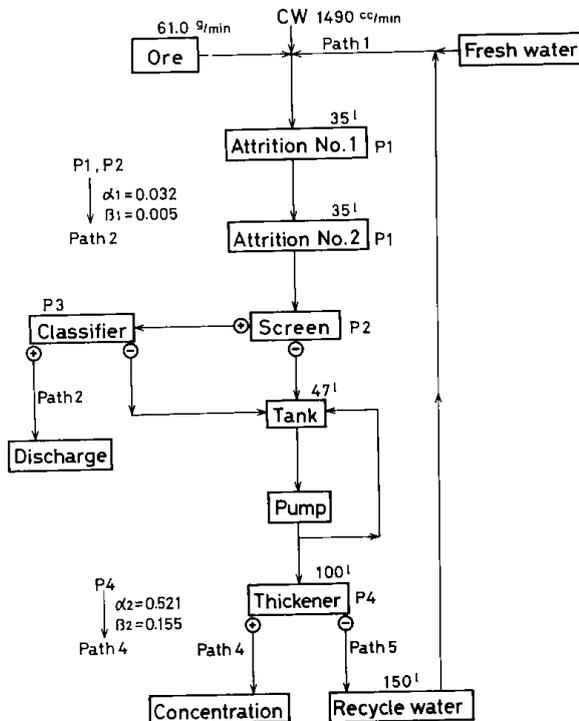
したがって α の関数となり、 α が1に近づくほど平衡に達するまでに時間がかかることを示している。

以上の考えをもとにして、実験IからIIIの結果について、系内の繰り返しによる系内各部の状態の落ち着き先と、その過程を予想することができる。

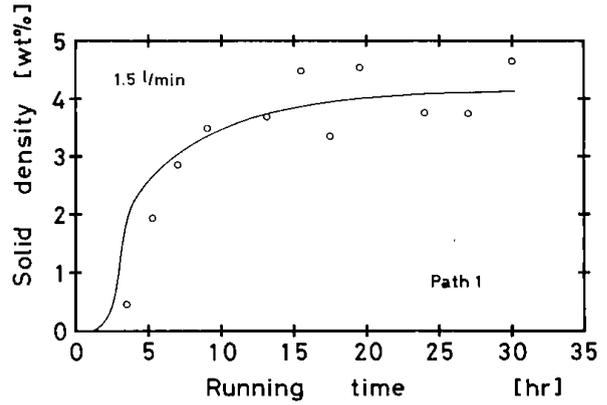
9・2・2 実験 I

はじめに給鉱から沈殿槽までの系を閉回路化して試験した結果について検討した。第9・54図はアトリッションへの流量が1.5 l/minの場合の操業条件を示したが、P1~P4は装置番号であり、また容量を示した。 α と β は固形物および水の分離割合であって、例えばP1, P2→Path2ではPath2へ流れる固体量がP2量の0.032であり、水が同じく0.005であることを示した。またCWは初期条件で一度のみの値である。

これらの条件と前述の各装置内の流れ特性をプログラムで表わして⁶⁾計算した。第9・55図にPath1における固形物濃度の変化を示したが、実線



第9・54図 実験 (I) (1.5 l/min) における分離割合と条件



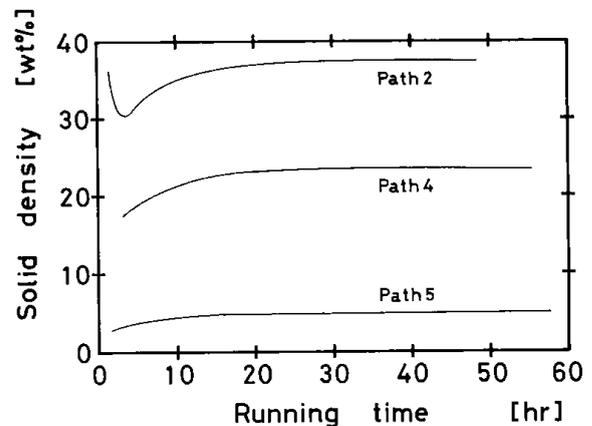
第9・55図 用水の固形物濃度変化 (計算値と実測値の比較)

は計算結果であり、プロットは実測値である。

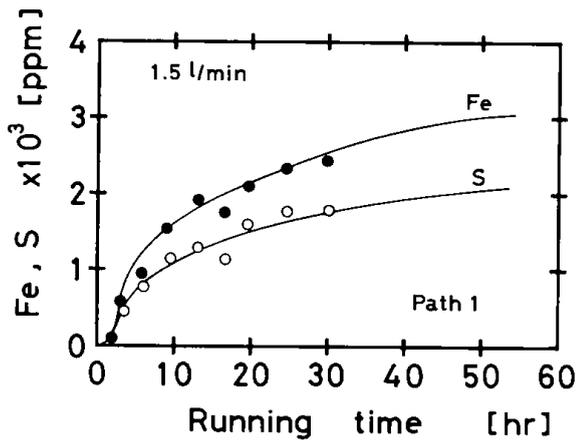
第9・56図はPath2, 3, 4における計算で求めたSS濃度変化を示した。第9・57図はPath1における溶存鉄およびイオウの蓄積をシミュレーションした。溶存物質の挙動は水と同じくするため、分離割合を水のそれと同じ値にして求めた。

次にアトリッションへの供給流量を1.0 l/minにした場合のシミュレーションは、Path1における固形物量が無視できる程度であった。その他の行程での濃度経時変化を第9・58図に示した。溶存物質についてはCWを937 ml/min, $\alpha_1 = \beta_1 = 0.005$, $\alpha_2 = \beta_2 = 0.287$ とし、他を1.5 l/minの場合と同じくして計算した。その結果を第9・59図に示した。計算値(実線)は測定値(白, 黒丸印)との一致性が良かった。

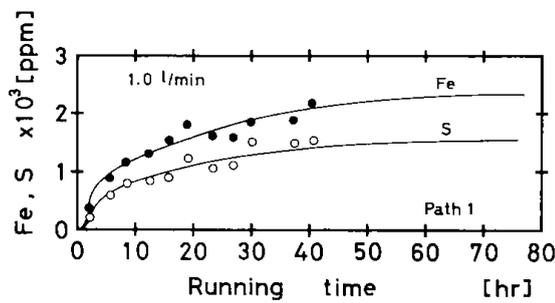
第9・5表はこれらの結果について計算によって求めた結果と実測からバランスを求めた結果を比較した。実測は第8・6図から流量が1.5 l/minの場合を、第8・7図から1.0 l/minの場合の用水、



第9・56図 分級機シックナ排泥およびシックナ溢流水濃度変化 (計算)



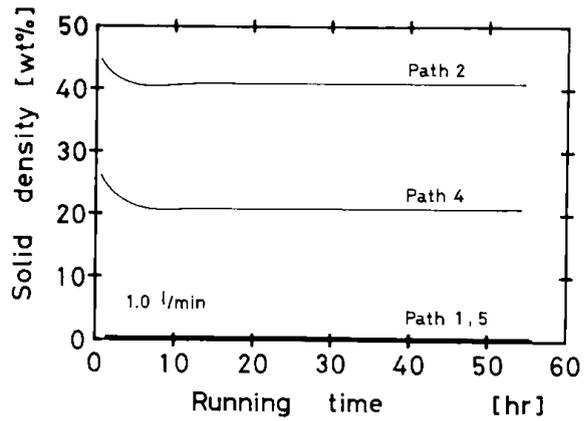
第9・57図 用水中の溶存物質の蓄積
(計算値と実測値の比較)



第9・59図 用水中の溶存物質の蓄積
(計算値と実測値の比較)

分級機とシックナのスビゴット、シックナの溢流水の固体量、液体量、濃度値である。計算値は1.5 l/min の場合が50時間目の、1.0 l/min の場合が70時間目のそれぞれの値を示した。実測値と計算値の一致は良好であった。

次に定常状態に到達するのに要する時間とその時の流量および濃度については第9・6表と第9・7表に示した。表はPath 1 (用水)における値をまとめたものであり、水、固形物、溶存物質(鉄



第9・58図 計算による濃度変化

とイオウ成分)について求めた。

第9・5表はアトリクションへの流量が1.5 l/min の場合であり、実験から各装置での分離割合と、一巡する時間および初期流量がわかっているため、Path 1へ循環する割合と時間が求められる。そして系統でP3の分級機は並列となるが分離時間が早く、滞留も無視し得る程度の時間であるので、系全体を直列と見なして計算した。すなわち上述の実験値を(15)、(16)、(22)式に入れ、それぞれ求めようとする平衡到達率に対する繰り返し回数と時間ならびに流量・濃度が表に示したような値で求められる。この表から平衡値近くでの固体濃度は4.2 wt%と計算され、またその値に至る経緯も第9・55図に近い値が得られる。また溶存物質については第9・57図と比較して良い一致が認められ、溶存鉄の平衡値は3170 ppm、Sは2110 ppmである。

第9・6表は同じく流量が1.0 l/min の場合のPath 1における平衡値を示した。これによると、1.5 l/min の場合に比べいずれの成分も平衡に到達する時間は早い。これはプロセスで系外に出る

第9・5表 計算値と実測値との比較

	流 量 1.0 l/min						流 量 1.5 l/min					
	実 測			計 算			実 測			計 算		
	固 体 g/min	液 体 ml/min	濃 度 wt%	固 体 g/min	液 体 ml/min	濃 度 wt%	固 体 g/min	液 体 ml/min	濃 度 wt%	固 体 g/min	液 体 ml/min	濃 度 wt%
用 水	3.0	936.0	0.31	3.1	936.0	0.33	58.0	1470.3	3.80	63.7	1468.4	4.16
分 級 機 排 泥	3.0	6.0	33.33	3.2	4.7	40.82	4.0	5.6	41.66	4.4	7.3	37.47
シ ッ ク ナ 排 泥	68.0	251.0	21.32	70.5	267.3	20.88	63.0	212.6	22.86	69.3	226.5	23.44
シ ッ ク ナ 溢 流 水	3.0	680.0	0.44	3.1	664.0	0.46	58.0	1253.3	4.42	63.7	1234.6	4.91

第9・6表 平衡到達率と各成分の到達時間、流量、濃度 (1.5ℓ/minの場合)

		水			固形物			Fe (S)		
初期流量・濃度		1490 ml/min			61 g/min			958(639) ppm		
補給量・濃度		233.8 ml/min			61 g/min			550(367) ppm		
分離割合	P3 → Path 2	0.0038			0.032			0.0038		
	P2,3 → P4	0.9962			0.968			0.9962		
	P4 → Path 3	0.145			0.521			0.145		
	P4 → Path 4	0.855			0.479			0.855		
Path 1 への循環率		0.852			0.464			0.852		
1 cycle の所要時間 [hr]		3.04			3.04			3.04		
循環平衡到達率 η		N[回]	時間[hr]	流量[ml/min]	N[回]	時間[hr]	流量[g/min]	N[回]	時間[hr]	濃度 [ppm]
50.0 [%]		4.3	13.1	1349	0.9	2.7	26.6	4.3	13.1	1782(1188)
90.0		14.3	43.5	1344	3.0	9.1	52.2	14.3	43.5	2889(1926)
99.0		28.8	87.6	1345	6.0	18.2	57.4	28.8	87.6	3132(2088)
99.9		43.1	131.0	1346	9.0	27.4	57.9	43.1	131.0	3166(2111)
99.99		57.5	174.8	1346	12.0	36.5	58.0	57.5	174.8	3169(2113)

第9・7表 平衡到達率と各成分の到達時間、流量、濃度 (1.0ℓ/minの場合)

		水			固形物			Fe (S)		
初期流量・濃度		937 ml/min			71 g/min			958(639) ppm		
補給量・濃度		272.0 ml/min			71 g/min			958(639) ppm		
分離割合	P3 → Path 2	0.005			0.041			0.005		
	P2,3 → P4	0.995			0.959			0.995		
	P4 → Path 3	0.287			0.958			0.287		
	P4 → Path 4	0.713			0.042			0.713		
Path 1 への循環率		0.709			0.040			0.709		
1 cycle の所要時間 [hr]		4.61			4.61			4.61		
循環平衡到達率 η		N[回]	時間[hr]	流量[ml/min]	N[回]	時間[hr]	流量[g/min]	N[回]	時間[hr]	濃度 [ppm]
50.0 [%]		2.0	9.2	663.8	0.2	0.9	1.4	2.0	9.2	1161 (774)
90.0		6.7	30.9	663.0	0.7	3.2	2.6	6.7	30.9	2101(1401)
99.0		13.4	61.8	662.7	1.4	6.5	2.9	13.4	61.8	2311(1541)
99.9		20.1	92.7	662.7	2.1	9.7	3.0	20.1	92.7	2332(1555)
99.99		26.8	123.5	662.7	2.9	13.4	3.0	26.8	123.5	2334(1556)

割合が大きいためである。平衡時における固体濃度は0.45 wt %と計算され、第8・7図に示した濃度と一致した。また溶存物質の結果は第9・59図と近似し、鉄は2300 ppmに、Sは1550 ppmに近づくことがわかった。

これらの表の結果からアトリッション系を中心とする物理的な処理段階においても溶存物質はかなりの濃度になることが予想される。

9・2・3 実験 II および III

全システムについて試験した結果の過渡変化に対するシミュレーションは実験 I で求めたと同様にして求められるが、とくにプログラムを作製するに際して、装置の動特性を考慮して作製した。すな

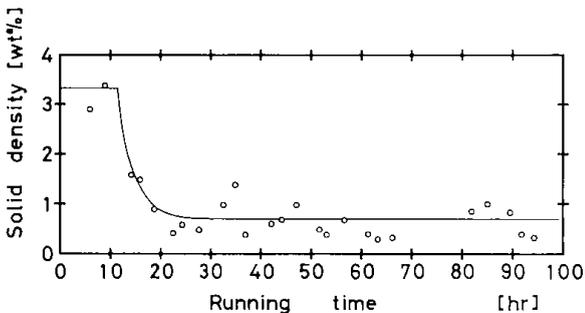
わち前述した装置特性に応じて、完全混合、拡散混合、ピストン流れを表現した。また実験 I の場合と異なり、各鉱物に分けて流量を算出するようにした。

各成分の流入量と各装置における各成分の分離割合および閉回路系試験開始時における装置と貯留槽内の残存量などの初期条件を入れて計算した結果、第9・8表に実験 II の場合における用水(PB)と沈殿槽溢流(PJ)の各鉱物量と全固体濃度(wt%)の経時変化を示した。この場合、蓄積によるプロセス性能の変化は無視できたことから、装置の分離割合は経時的に変わらないものとして計算した。第9・60図は用水の計算濃度(実線)と実測

第9・8表 鉱物量と濃度の経時変化（実験II）

PB	Time (hr)	Pyrite (g/min)	Kaoline (g/min)	Quartz (g/min)	Water (ml/min)	Density (wt%)
	11.5	10.119	22.393	2.273	1010.270	3.329
	12.5	8.289	16.493	1.564	993.559	2.583
	13.5	7.074	12.660	1.103	988.809	2.064
	14.5	6.202	10.022	0.793	990.263	1.689
	15.5	5.564	8.161	0.579	993.831	1.419
	16.5	5.092	6.834	0.431	997.815	1.223
	17.5	4.738	5.882	0.329	1001.550	1.081
	18.5	4.470	5.198	0.258	1004.800	0.978
	19.5	4.267	4.705	0.209	1007.490	0.903
	20.5	4.113	4.350	0.175	1009.660	0.848
	21.5	3.994	4.094	0.152	1011.370	0.808
	22.5	3.904	3.909	0.136	1012.690	0.779
	23.5	3.835	3.776	0.125	1013.700	0.757
	24.5	3.782	3.679	0.117	1014.470	0.742
	25.5	3.742	3.610	0.112	1015.050	0.730
	26.5	3.711	3.560	0.109	1015.490	0.721
	27.5	3.688	3.524	0.106	1015.810	0.715
	28.5	3.671	3.497	0.104	1016.060	0.711
	29.5	3.657	3.478	0.103	1016.230	0.707
	30.5	3.648	3.465	0.102	1016.370	0.705
	31.5	3.640	3.455	0.102	1016.460	0.703
	32.5	3.635	3.448	0.102	1016.540	0.702
	33.5	3.631	3.442	0.101	1016.590	0.701
	34.5	3.629	3.439	0.101	1016.630	0.700

PJ	Time (hr)	Pyrite (g/min)	Kaoline (g/min)	Quartz (g/min)	Water (ml/min)	Density (wt%)
	11.5	4.438	4.728	0.192	783.983	1.180
	12.5	4.935	5.210	0.182	764.106	1.334
	13.5	4.558	4.719	0.147	757.750	1.228
	14.5	4.294	4.346	0.129	758.106	1.144
	15.5	4.133	4.103	0.120	760.884	1.086
	16.5	4.017	3.930	0.114	764.303	1.044
	17.5	3.926	3.800	0.110	767.637	1.010
	18.5	3.854	3.703	0.107	770.594	0.985
	19.5	3.797	3.630	0.105	773.079	0.965
	20.5	3.753	3.576	0.104	775.097	0.950
	21.5	3.718	3.537	0.103	776.696	0.938
	22.5	3.691	3.507	0.102	777.942	0.930
	23.5	3.671	3.486	0.102	778.899	0.923
	24.5	3.655	3.471	0.101	779.629	0.918
	25.5	3.643	3.459	0.101	780.179	0.915
	26.5	3.633	3.451	0.101	780.593	0.912
	27.5	3.626	3.445	0.101	780.902	0.910
	28.5	3.621	3.440	0.101	781.132	0.909
	29.5	3.616	3.437	0.101	781.302	0.907
	30.5	3.613	3.435	0.101	781.428	0.907
	31.5	3.611	3.433	0.101	781.522	0.906
	32.5	3.609	3.432	0.101	781.590	0.905
	33.5	3.608	3.431	0.101	781.641	0.905
	34.5	3.607	3.431	0.101	781.678	0.905



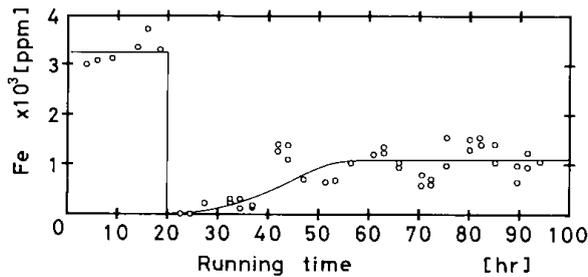
第9・60図 用水濃度変化の計算値と実測値との比較

濃度(丸印)とを比較した。両者の一致は良好であり、ほぼ35時間後に0.7 wt%の平衡値となった。

また溶存鉄とTOCの比較は第9・61図に示したが、ほぼ60時間後に到達する濃度はそれぞれ1050、160 ppmであった。

次に定常状態を予測する平衡値の計算は第9・62図に示したような系統にまとめることができる。図中の α_{1-3} 、 β_{1-2} 、 γ_{1-2} は分離割合で、その値はそれぞれ第9・9表に示した。

系は循環する回路を大きく分けて Path 2、戸過



第9・61図 溶存鉄・TOCのシミュレーション結果

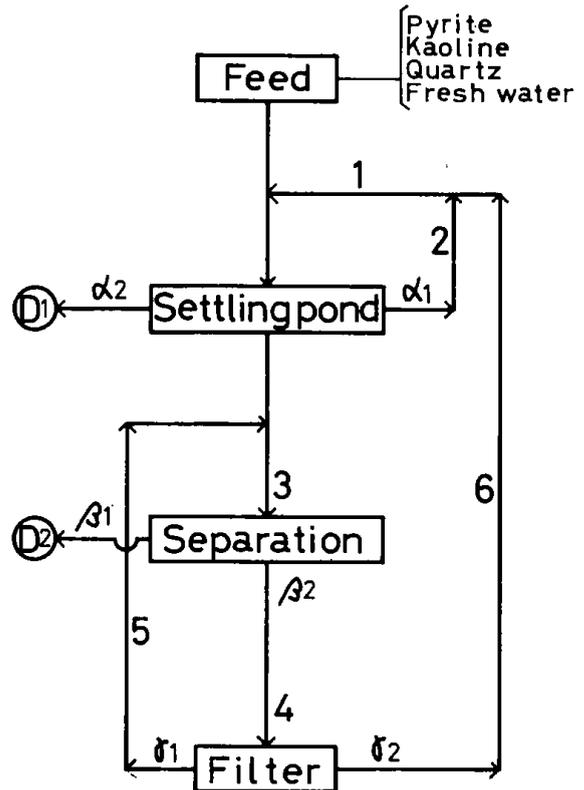
塔滷液の一部がサイクロン系に循環する Path 5, そして他が用水に循環する Path 6 である。

この場合 Path 2 と Path 6 は Path 1 で並列となり, また Path 5 は直列の系と見ることができる。また実験IIでは滷過塔処理水には固形物が含まれず, 従って用水中の固形物量は Path 2 で定まってしまう。しかし水およびそれと挙動を共にする溶存物量は Path 6 を流れるので, ここでの量は無視できない。今 X を次式で表わすと, Path 6 を流れる割合は

$$X = \alpha_3 \cdot \beta_2 \cdot \gamma_2 \dots\dots\dots(23)$$

となる。そして Path 1 における流量 $W(\theta)$ は次式となる。

$$W(\theta) = Fd(\alpha_1 + X) \frac{1 - (\alpha_1 + X)^N}{1 - (\alpha_1 + X)} \dots\dots\dots(24)$$



第9・62図 シミュレーションのための系統

また平衡値 η に対するリサイクル回数 N が求められる。

$$\eta = 1 - (\alpha_1 + X)^N \dots\dots\dots(25)$$

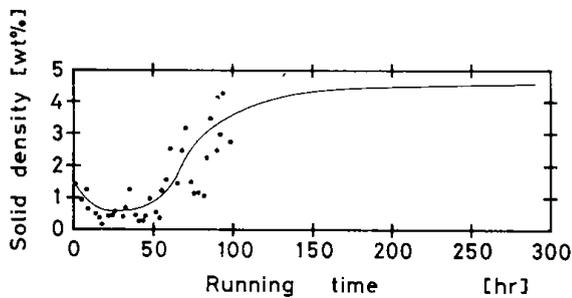
第9・9表 計算条件と平衡値

		Pyrite	Kaoline	Quartz	Water				
供給量 g/min		20.1	49.8	6.4	190.6				
初期量 g/min		3.5	3.4	0.1	1,017.2				
分離割合	α_1	0.140	0.064	0.015	0.769				
	α_2	0.072	0.024	0.185	0.004				
	α_3	0.788	0.912	0.800	0.227				
	β_1	1.0	1.0	1.0	0.524				
	β_2	0.0	0.0	0.0	0.476				
	γ_1	0.0	0.0	0.0	0.315				
	γ_2	0.0	0.0	0.0	0.685				
循環割合		0.140	0.064	0.015	0.843				
η	%	N	g/min	N	g/min	N	g/min	N	ml/min
	90.0	1.17	3.79	0.84	3.41	0.55	0.11	13.48	1,022.9
	99.0	2.34	3.27	1.68	3.40	1.10	0.10	26.96	1,023.4
	99.9	3.51	3.27	2.51	3.40	2.19	0.10	40.45	1,023.4
	99.99	4.68	3.27	3.35	3.40	4.38	0.10	53.93	1,023.4

(24), (25)式から固形物・水量と平衡到達率が求められ、それらの関係は第9・8表に示したとおりである。表から固形物の平衡に到達する時間は水のそれに対してかなり早い。しかし水の平衡時間はPath 6の影響で遅くなる。このことから用水の落ち着く濃度と時間は水の状態によって定まり、実験IIの場合、平衡値の99.9%に至る循環回数は40.5回であり、その時の濃度は0.66 wt%と求められる。これは第9・60図の結果とよく一致している。

循環率を約90%にした場合の動的なシミュレーション(実験III)は上述と同様にして求められる。この場合実験IIに比べ循環率が高いので平衡になるのに要する時間はさらに長くなる。それに加えて溶存物質の蓄積によって分離割合が変化するので、このことを考慮する必要がある。これはとくに浮選系と漂白系における分離割合が変わるので、溶存物質質量(Feで3000 ppmからとして)とか時間などに関係づけて計算した。

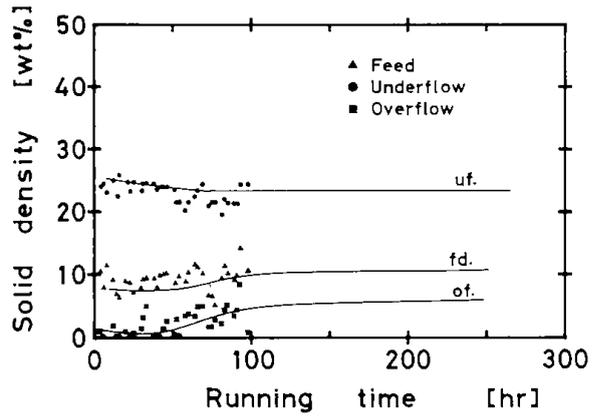
この結果、用水における固形物量の経時変化は第9・63図のようになり、実測値(丸印)と比較した。150時間頃から変化は小さくなり、そこでの濃度は4.5 wt%であった。その他の行程での変化



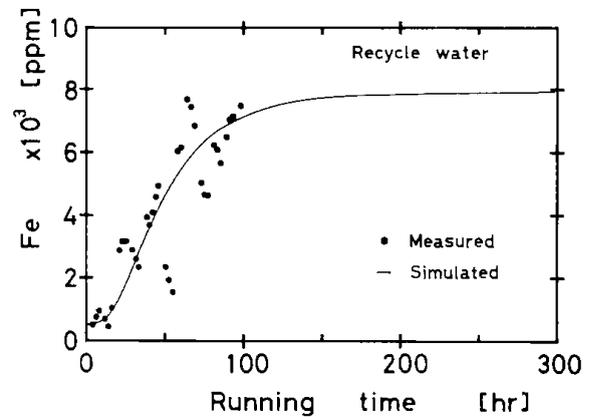
第9・63図 用水濃度変化の計算値と実測値との比較

の例は第9・64図に示したようになった。また溶存物質については第9・65図に循環水の溶存鉄を、第9・66図にTOCを示した。

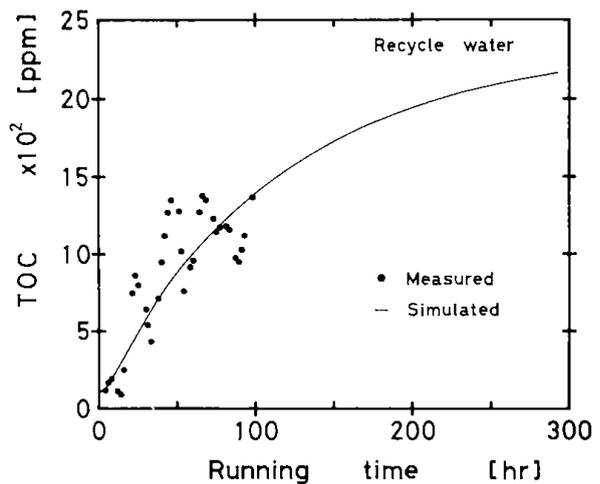
この場合の定常状態の予測については分離割合が溶存物質質量によって変化するので前述の関係式から求めることはできない。この場合は非定常状態における値を積算していくことになるので、結局上述の動的なシミュレーションと同じことになる。



第9・64図 沈殿槽における濃度変化(計算値)



第9・65図 循環水中の溶存鉄濃度変化



第9・66図 循環水中のTOC濃度変化

9・3 結論

廃水の循環使用率を高くするにつれ循環水中の固形物量、溶存物質の蓄積が顕著となる。そして蓄積がある限度を超すと製品のみならず関連する装置の選鉱性能にも影響を及ぼすようになる。したがって系のクローズド化はある一定の許容値以内で可能である。また許容値は循環水の処理の有無と用途などによって変わり得るものである。

前述のプロセスでクローズド化したとき、安全な操業を確保できる循環率を見出すため、行った実験の経時的な蓄積と選鉱性との相関を調べた。そしてこの結果から、系の進行する様子を電算機シミュレーションによって表現し、これによってクローズド化の最適条件を推測した。

(1) 系統の前半である物理的な処理段階でのクローズド試験(実験Ⅰ)では、そのことによって装置性能が変化するほどに影響がなかった。むしろこの系での操業は後段のプロセスを含む全体系の流れを左右するという意味から重要であり、このことから、実験Ⅰの系での最適な操業条件と物質の挙動を把握する必要がある。この系でとくに重要なところはシクナであるが、浮選に必要な濃度を確保することと溢流水中の固形物濃度はできるだけ高くならないような操業条件でなければならない。

これらの観点から用水(Path 1)での流量は1.0 l/min程度が適当と判断できたが、この場合の用水の濁りは低く0.3 wt%程度で維持できた。しかし溶存物質(Fe, S)は相当量の溶出があり、閉回路化した初期においては急速な蓄積があった。この場合流量に対する系外への抜き出し量の多少によって蓄積の程度が異なった。

(2) つづいて浮選・漂白工程などを加えた全体系で、廃水の循環使用率を約50%にした(実験Ⅰ)場合、この閉回路系における溢流水濃度(SS)は1.0 l/min程度の流入量で、3~4wt%であった。しかしこれを閉回路系にした場合、濃度が0.5%以下となった。これは循環水のpH、溶存物質の影響によると考えられた。また循環水(汙過塔汙液)中の溶存鉄、TOCの濃度もSSの挙動と同様であり、閉回路化して約20時間後にいったん、それらの濃度は零となり、その後漸次増加し、それから30~40時間後にそれぞれ1000、200 ppm程度にまで増加した。またpH、Fe、TOCは互いに相関が認め

られた。

(3) これらの蓄積によって各プロセスへの影響はほとんど認められなかった。すなわち浮選系では浮鉱(フロス)、尾鉱の品位、フロスのPyrite回収率とKaolineなどの迷い込み率、選鉱度などから判定したが、経時的にみて大きな変化がなかった。浮選系とかわりがあると考えられるTOCは最大300 ppm程度(第9・11図)にもなるが、とくにそのことと浮選性との相関は認められなかった。また溶存鉄量との相関も同様であった。

漂白系に対する影響も軽微である。次亜塩素酸ナトリウム消費量が試験の中盤から40~50%減少したが、後述する第9・49図に示したような溶存物質の存在が漂白を助けているようにも考えられる。

(4) さらに循環率を約90%にまで高めた実験Ⅲにおいては、まず用水中の固形物濃度はしだいに増加した。これは溶存物質と関係すると考えられるが、その一つに粘度の上昇が考えられた。たとえば溶存鉄が4000 ppmにおける粒子の沈降速度は低濃度時に比べ約10%遅くなることが知られた。

溶存鉄、ナトリウム、TOCは閉回路にしてから直線的に増加し、実験終了時においてようやく平衡になろうとする兆しがでる程度である。用水におけるその時点でのそれぞれの溶存量はFeが7000、Naが11000、TOCが1300 ppm程度であった。

(5) これらの蓄積によって各行程で分離に対する影響が出ているが、とくに浮選系においてはpHの上昇の他、操業時間の経過とともに給鉱、尾鉱中のPyrite量が増加した。すなわち試験終了時で、給鉱のPyrite品位は1~2%上昇し、尾鉱のそれは主選・清掃選ともに7%ほど高くなった。また、それに伴ってKaolineの品位は低くなった。これらのことから浮選性は時間の経過とともに悪くなる傾向が認められた。しかし溶存物質の存在はPyrite浮選に対してむしろ良い結果が期待され(第9・3表)、悪くなった一つの原因は捕収剤添加量が少ない(通常半分以下であった)ことによる。さらにpHが上昇したり(pHと浮選性の関係(第3・2図)参照)、粘度が高くなるなど(第9・27図)媒体液の性状変化などが考えられる。

(6) 漂白系に対する影響は塩酸と次亜塩素酸ナトリウム添加量が増加した。また後半、未反応な硫化鉄量が増加する傾向にある(9・42, 48図)。

溶存物質は浮選に対して良い結果(第9・49図)が認められたことから、上述のことは試薬添加の自動調節の働きが不調となった結果と考えられる。

シクナ精鉱の白度は供給する Kaoline 品位の変動と一致するが、それに加え pH との相関が強い。すなわち pH が上昇するとただちに鉄沈殿物が生成し、白度を低下させた。このことから精鉱の pH 管理に注意を払う必要があった。

(7) 循環系内で蓄積する種々の物質は、ある限度値をこえるとプロセスに影響を及ぼす。このことから蓄積する過程と程度を、実際の系統に即したモデルを組み立て、電算機によってシミュレーションし、クローズド化の最適化を行った。すなわち系の非定常状態、たとえばスタートアップ時とか、蓄積によって系が変化する系などの経時的な様子を、装置の流れ特性と装置間を結ぶ入出力変数でつなぎ計算した。また装置の分離割合などが時間的に変化しない系においては定常状態(平衡値)が計算された。

実験 I の場合、用水中の固形物濃度、溶存鉄とイオウの経時変化は計算値とよく一致した。また、定常値は流量が 1.5ℓ/min の場合、平衡値の 99.9% に到達するには約 130 時間を要し、その時の固形物濃度は 4.2 wt % であり、溶存鉄とイオウはそれぞれ約 3170 と 2100 ppm である。流量が 1.0 ℓ/min の場合は、それぞれ 93 時間、0.45 wt % , 2300, 1500 ppm であった。

これらの結果は実験値とよい一致をみることができた。

(8) 同様にして、実験 II と III についてシミュレーションを行った。いずれの場合も非定常状態におけるシミュレーションは実測値とよく一致した。これらのことから装置の流れ特性と装置間の系の進行に対するモデル化は妥当であったと考えられる。さらに実験の定常状態については、実験 II の場合

で平衡値の 99.9% に到達する循環回数は 40 回であり、その時の濃度は 0.66 wt % であった。

実験 III における定常状態は分離割合が蓄積の影響によって変わるので、計算式から求めるのは困難である。この場合は前述の非定常状態を長時間計算させて求めることになる。

以上の実験(II), (III)のシミュレーション結果から、蓄積量を許容限度内に維持できるための最適な循環方法は、循環水処理における pH 管理とある程度の補給水を用いて行うのが良いことが求められた。そしてシミュレーションの結果から廃水の循環使用率は 80% 程度まで可能であることがわかった。

参 考 文 献

- 1) 松岡 功：日本鉱業会，選鉱・選炭用水のクローズド・システム，昭和54年3月，9～12
- 2) 高森隆勝： 同上 ， 13～18
- 3) 白井進之助，佐々木 弘： 同上 ， 19～29
- 4) JISK 0101：工業用水試験法(1966)
- 5) 井上外志雄：日本鉱業会，選鉱・選炭用水のクローズドシステム，昭和54年3月，49～56
- 6) 小坂 進：室蘭工業大学卒業論文集，昭和56年度
- 7) 武藤暢夫編：公害防止のための業種別排水処理実務マニュアル—プラント計画から管理まで，オーム社，(1978)
- 8) 梅崎芳美：鉱山・工場排水の分析，講談社サイエンスフィック，(1977)
- 9) 総理府令：排水基準，(1974改正)
- 10) 岩井重久，加藤健司，左合正雄，野中八郎：廃水・廃棄物処理(廃水編)，講談社，(1980)
- 11) 日本分析化学会北海道支部：水の分析，化学同人，(1966)
- 12) 関口逸馬，山口義明，高森隆勝：日本鉱業会誌投稿中
- 13) 藤井雄二郎：浮選，No.16，(1961—秋)，24～30

第10章 閉回路系選鉱法に関する総括

関口逸馬

カオリン選鉱系統から生ずる廃水を用水として再循環使用して長時間を経ると、流量バランス、プロセスの性能、そして精鉱への実収率と品位など系全体へ影響をおよぼし始める。それ故閉回路系で安全操業を続けるにはどのような問題が生ずるかを確かめる必要がある、とともに確かめることの困難な先の時点を予想する必要がある。

以上の考えからカオリン鉱の閉回路系操業試験を行って得た結果と開回路系での結果との相違点、問題点を明らかにし、どの程度閉回路化が可能であるかを検討するとともに、系統全体を通じて改良すべきところを考察した。

10・1 安定操業と流量バランス

廃水の循環使用率に応じて補給水量を節約することができた。また閉回路系、開回路系いずれも同様な状態で各工程における流量バランスを保つことができた(第8・14図と18図、第8・22図と26図の関係など)。

閉回路化によって系全体のpHが低下するとともに、いく種もの溶存物質が系内に蓄積した。このことと試薬の消費量を節約することとの相関はかならずしも簡単ではないが、流量の観点から、系の蓄積状態によっては塩酸、次亜塩素酸ナトリウム、浮選剤量を減少させることが可能であった(第9・21, 46, 47, 49図、第9・3表)。

しかし実験Ⅲにおいて漂白系試薬添加量が試験の後半に増加する(第9・47図)現象が生じた。この理由は明白でないが、一つは電極のスラリー汚染による検出能力の低下が考えられ、さらには蓄積された漂白剤が反応電位系を変え、必要以上に試薬を消費させるように働くなどが考えられる。

実験Ⅲの結果を現地鉱山選鉱工場の水洗工程以前の操業状況と比較すると、浮選までの段階における粗粒分の扱い方が異なっている。すなわち実験Ⅲに比べ現地工場では粗粒分を工程の早いところで多く系外に廃石していることである。これは浮選系以降にかかる負荷の軽減を図ったものであ

るが、反面、単体分離の不十分なKaolineをも捨てることになり、実収率の点で問題がある。また現地工場の水洗工程前までに要した所要水量は全所要水量の約35.8%に相当するが、これを100とすると同工程で系外に排出する廃水量は約19.3%であり、実験結果に比べ8%ほど多く、用水に対する配慮は実験Ⅲの方が良い。

つぎに閉回路化によって系全体が低pHとなり、このことによって腐食と摩耗が強くなった。とくに漂白系以前の系での低pHによる配管、バルブ類、ポンプ等に対する腐食が大きい。加えて硫化鉄による摩耗が相乗して、安全操業に対するトラブルが著るしかなかった。

10・2 閉回路化による系内の蓄積

廃水を用水として再循環使用して系を閉回路化することにより、系内に種々の物質が蓄積した。

全体系統の内、原鉱石の給鉱から沈殿槽までの主に物理的な処理系を閉回路化した実験Ⅰにおいては微細固形物量と溶存鉄、溶存イオウ(SO_4^{2-} として)の蓄積があった。物理的な処理段階におけるこれらの溶存物質は鉱石を直接化学的処理を行わずとも相当量溶出することが、現地工場での調査結果(第6・12表)から明らかである。また実験的にも次の試験で確かめられた。すなわちPyrite結晶1gを325 mesh以下80%にして、pH 3.0のイオン交換水50 mlに60時間浸し、放置した後、汙過して固形物を取り除き、汙液を分析した。この結果、pHは2.1になり、溶存鉄が775 ppm、溶存イオウ(SO_4^{2-})が548 ppmであった。このことから攪拌・摩砕工程におけるこれら溶存物質の存在が確認された。

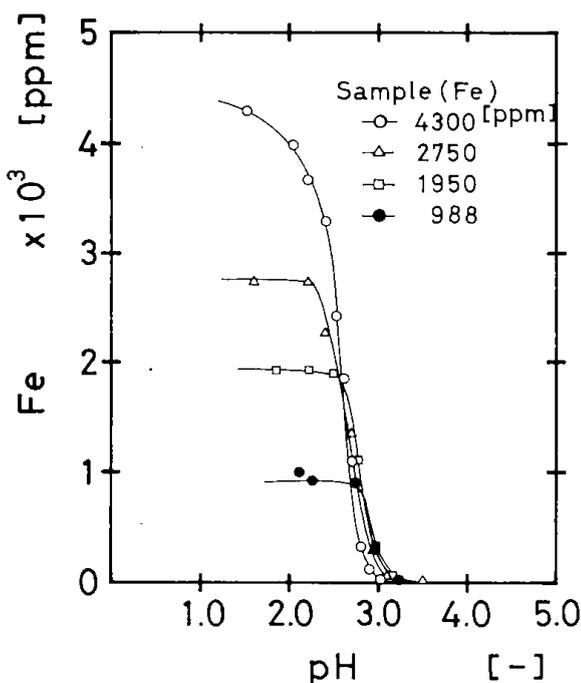
実験Ⅰは蓄積量が零のところから出発するように始めたが、固形物量については系内の流量によって蓄積(濁り)が異なった。すなわち流量が多いほど用水中の固形物量は増加するが、実験Ⅰの系統の場合、流量は1.0 l/min程度が良かった。また溶存鉄とイオウの蓄積は顕著で、それぞれ1.0

ℓ/min の場合で2000, 1500 ppm 以上の濃度となることが知られた。しかしこれらの蓄積が装置の分離性能に影響を与えることはなかった。

全系統の閉回路試験で、廃水の循環率を約50%とした場合の蓄積はそれほど高くはなかった。すなわち用水中の固形物量は1%以下を保つことができた。また溶存鉄はそれぞれ1000 ppm程度と一定であった。また有機試薬の残留をTOC量で推定したが、これの蓄積も200 ppmと一定であった。そしてこれらの蓄積による装置の分離性能に与える影響はわずかであった。

このように実験IIにおける蓄積量がそれほど高くないのは、循環率が低いことが第一であるが、循環水、用水のpHに代表されるようにpHが2.5~2.6と高いことにも原因すると考えられる。すなわち第10・1図は種々の溶存鉄濃度の循環水の中和曲線であるが、上述のpHでは2000 ppm以下の溶存量であり、残りは沈殿物となることから理解される。

つぎに廃水の循環率を約90%に上げた場合、蓄積は著しいことが分った。用水および循環水中の固形物量は閉回路系にして40~50時間頃から上昇し始め、終了時には4%ほどになった。また溶存鉄、Na、TOC量は当初から増加し、終了時でそれぞれ7000, 10000, 1400 ppm程度に上昇した。



第10・1図 循環水の中和試験

これらは浮選などの系に影響を与えた。TOCの蓄積の経過は鉄のそれに似ており、両者に相関が認められた。

実験IIIでは系全体のpHを低く抑えたため、2.0以下となっているところが多かった。このため第10・1図で判るように補外して考えると、pH 2.0以下では恐らく5000 ppm以上の溶存状態での鉄の存在が可能とみられる。このことから系内の溶存鉄、TOCの存在量が高いことが理解される。

10・3 蓄積とプロセスの性能

前述のように循環率を50%にした段階での蓄積が分離プロセス性能に与える影響はそれほど大きくなかった。また蓄積量が定常状態に到達する時間も短い。しかしそれに比較し、90%程度にして行った場合、蓄積量は濃度にして7倍以上となり、また定常状態到達時間も10倍以上先になることが知られた。この場合分離プロセスに対する影響は比較的早く現われ、その許容蓄積濃度が推定される。すなわち蓄積による影響の顕著な工程は浮選系であったが、浮選尾鉱中のPyrite量は増加し、フロスへの回収率は低下した。影響のではじめは閉回路化して30時間頃からであり、40時間を経過して、特に顕著となった(第9・39, 41, 42, 43図)。影響のではじめる場合の蓄積量は循環水中の溶存量にして、時間遅れを考慮すると、溶存鉄で3000 ppm、ナトリウム量で6000 ppm程度と予測された。

つぎに漂白系では塩酸、次亜塩素酸ナトリウム添加量がしだいに増加した(第9・46図, 47図)。さらに漂白精鉱中の未反応Pyriteの残存も多くなり^{a)}(第9・42図)、またPyriteではないが、溶存鉄が高くなると精鉱水分中に混入する割合も増加するので、製品に与える影響が大きい(第9・48, 51, 52図)ことが知られた。

蓄積のその他のプロセスへの影響については沈殿槽溢流水の固体濃度が上昇した。サイクロン系、濃縮系での変化は認められなかった。ただそれら以前の行程で受けた影響はそのまま後の行程まで引き継がれた。

また試薬消費量の節約との相関はかならずしも簡単ではない。これの流量関係だけを述べると、系の蓄積の状態によっては塩酸および浮選試薬、

a) 浮選尾鉱と漂白精鉱中のPyriteを顕微鏡下で確認した。

漂白剤を減少させることが可能であることが、第9・21図、49図からNaClの、第9・3表から浮選剤の、また第9・46図と47図の一部から塩酸とNaClの、などが知られる。しかしこれら、とくに漂白系では蓄積がある値より増加すると漂白剤の使用量が増加するなどの例もあり、さらに検討を要するところもある。

10・4 循環水処理

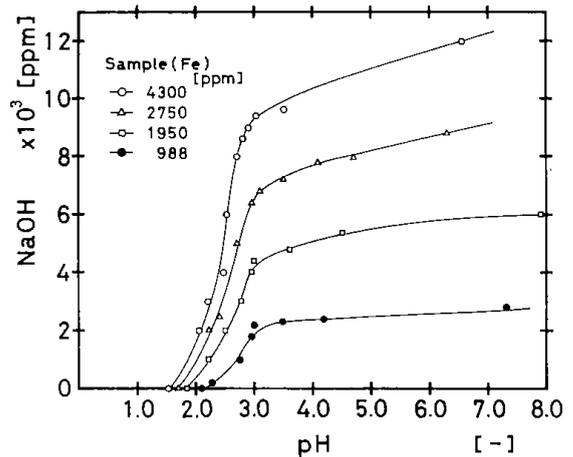
このことから蓄積に対する許容限度があることになり、この範囲内に収めるには循環水など廃水の処理を行わざるを得ないことになる。ただこの場合、処理水は再循環することを考えるので、廃水規準値にまで処理する必要はない。しかしこの場合は許容限度に応じた処理条件を確認する必要がある。

実験の循環系から採取した溶存鉄濃度が4300 ppm、ナトリウム量が14400 ppmの原水を用いて、これを所定濃度に希釈した4種の検水に対する中和試験を行った。第10・1図にその結果を示したが、横軸にpHを、縦軸に溶存鉄濃度を示した。また第10・2図にそれら検水を必要なpHまで処理するのに加えられる水酸化ナトリウム(1N-NaOH)の添加量(ppm)を示した。これらの図から許容限度の溶存鉄量に応じた水酸化ナトリウム量が推定できる。

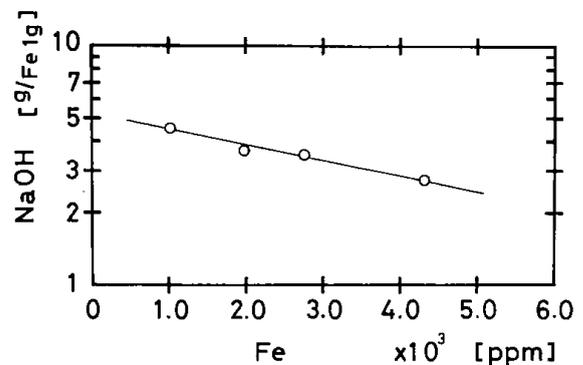
このように廃水を循環使用する利点の一つは、循環水を処理するのに要する負担を軽減できることである。いま仮に比較のため、廃水基準値内に入るような処理を考えた場合、原水中の溶存物質の濃度によって処理に用いる試薬量が異なる。

第10・1表 検水の廃水規準値を対象とした処理

	原 水	3 / 4 原水	1 / 2 原水	1 / 4 原水
初期pH	1.52	1.68	1.86	2.10
終期pH	6.55	6.30	7.92	7.30
初期Fe量 [ppm]	4300	2750	1950	988
終期Fe量 [ppm]	0.52	0.39	0.18	0.06
NaOH添加量 [ppm]	12000	8800	6000	2800
計算初期pH	1.5	1.5	1.5	1.5
計算終期pH	7.0	7.0	7.0	7.0
計算NaOH添加量 [ppm]	12130	9970	7279	4600
Fe1gあたりのNaOH 必要量 [g/Fe1g]	2.82	3.63	3.73	4.66



第10・2図 循環水の中和試験



第10・3図 溶存鉄濃度に対する水酸化ナトリウムの必要量

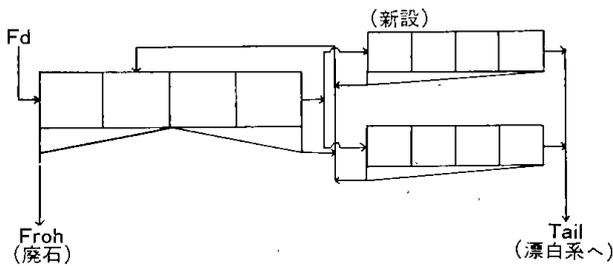
第10・1表は上述の検水を排水基準値内に入るように処理した結果を示した。比較するため、検水の初期pHを1.5とし、処理後の終期pHを7.0になるよう統一し、補正した結果、溶存鉄量に対する必要な水酸化ナトリウム量は第10・3図のよ

プラント操業の難易，試験の精度，サンプリング量と回数，閉回路系にすることによる効果，計測機器，労力，研究費などの観点からプラント内の流量が定められるが，できるだけ少量の流量で実験することになる。このことから系内に余裕がなく，操業が極めて難しい状態であった。加えてスラリーであること，低pHとPyriteなどによる摩耗が著しいこと，などは安定な操業を行うのに大きな障害となった。

(3) 浮選系統について

現地鉱山選鉱工場における浮選成績は本プラント試験に比べ良い。これは本試験の場合，①捕収剤量が少なかった，②セル数が不足である，③清掃選のフロスは主選にもどす系とし，フロス廃石は主選のみにする，などの改善を行う必要がある。このため清掃選用浮選機の増設と系統の変更を行う。

第10・5図にその改良した系統図を示した。



第10・5図 浮選系統図

(4) サイクロン系統について

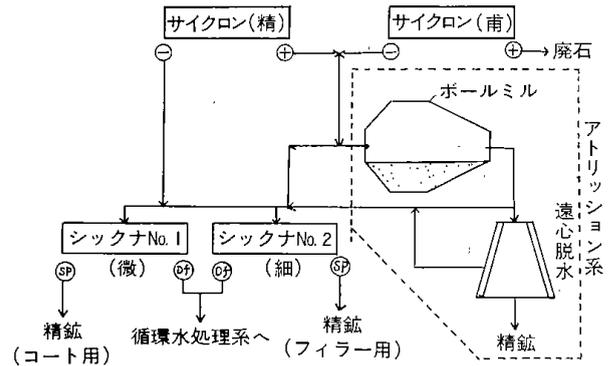
実験IIではサイクロン精選の⊕産物(粗粒分)を未処理で再選の⊖産物に加え精鉱(フィルター用：細粒)として回収した。一方実験IIIでは精選の⊕産物をもどし，主選の⊕産物に加え，さらに再選

で処理した。この結果，実験IIIはIIの場合に比べ，Kaolineの回収量は低くなった反面，粒度は細くなり，コート用(微粒)のそれとほとんどかわらない精鉱がフィルター用として回収された。

このことから，粒度は粗いが，フィルター用としては十分であるので，実験IIの系統で行うのが適当と考えられる。

(5) サンドアトリクション系統について

コート用カオリンの増収を図りたいとか，フィ



第10・6図 アトリクション系統図

ラー用カオリン^{d)}のハンドリングを良くしたいなどの問題については，サイクロン系の強化とか，系統の変更も考えられるが，より積極的な方法としてサンドアトリクション法が有効である(第二部第1章)。

第10・6図にボールミルを使用したサンドアトリクション系統図を示した。

サイクロン細粒産物は必要量をガラスビーズを充填したボールミル内に供給し，アトリクション処理産物は処理目的に応じて(コート用，フィルター用，単独の精鉱として)濃縮あるいは脱水される。

d) 粒子沈降が速く，緻密な沈殿物となるので，再溶解が極めて困難である。

結 言

水質の環境保全に対する見方が強くなる中で、我々鉱山技術者は選鉱廃水処理に対して慎重かつ長期的展望にたつてそれにあたる必要がある。また同時にその経済性を考慮しながら行わなければならない。

この観点から選鉱システムを用水に関してクローズド化することを考え、問題と対策を整理し、この選鉱法の確立をねらいとして試験した。

この方法は緒言で述べたように、そのメリットは小さくない。その利点は、①用水が少なくて良い、②汚染物質の捨て場の確保に対する解決策となる、③廃水の総量規制に対処し得る、④省エネルギーとなる、⑤廃水処理効果が良い、などである。

閉回路系にすることによる第一の利点は節水である。すなわち系内に蓄積する物質とプロセスの性能との関係で用水の節約量は異なるが、本研究においては50~80%の節約が可能であり、さらに循環水処理の行い方によってはそれ以上の節約が可能である。したがってまた循環水処理系は積極的な見方をすれば用水を生産する行程であると位置づけることができる。第二の利点は、沈殿池の寿命を延ばすことができることである、すなわち現在おおかたの鉱山では沈殿池の寿命が年々短くなり、その対策に頭を痛めているが沈殿池の新たな拡充は望めないのが現状である。本法では大部分の汚染物質を循環水処理系で濃縮し、ケーキ状とし。廃水はこの系からじかに出るため、沈殿池は少なくともこの段階で必要としない。第三の利点は廃水量が必然的に少なくなるため結果として廃

水中の汚染物質はごくわずかとなり、総量規制に対処し得ることになる点である。第四の利点は、水温の高い用水(循環水)を使用することができ、冬期間の凍結等のトラブルがなくなることである。また化学的処理を行う工程では反応性が高まるなどの利点がある。また場合によっては溶存物質を含む循環水を使用することによってそれが生産工程に対しプラスに作用することもある。第五の利点は、廃水を処理する場合、汚染物質量の少ない廃水を処理するよりも、高い廃水を処理する方が試薬使用量、装置の大きさ、運転管理の面から有利となることである。

以上の利点は本研究のカオリンの閉回路処理システムの操業試験で確認された。しかし反面、用水の取り扱いがきびしくなり、循環水の各工程に対する質的、量的な応答も非常に鋭敏なところもあり、安定した操業を難しくするなど、新たな問題も生じた。さらに石炭鉱山の系統と異なり、化学的な処理工程も加わる金属鉱山では一層操業が難しいなどのことが予想される。このように取り扱われる対象物(鉱種)と系によって閉回路系の行い方も異なり、Case by case で最善の方法を選択する必要があると考える。

この種の研究は時間、労力、資金を要するが、この研究の成果は他の鉱種についてクローズド化する際の検討する手立てと、見通しを与えてくれた。そして鉱山における選鉱のクローズド化は今後推進すべき研究の方向と考える。本報告がその一助になれば幸いである。

第二部 カオリンのアトリクションと改質に関する研究

緒 言

非金属鉱物を改質してその付加価値を飛躍的に高める方法としては大別して二つある。その一つは、その鉱物の持つ潜在的な有価特性を十二分に取り出して利用することであり、他の一つは鉱物を溶かし、その結晶学的特性を完全に消滅させ、均一な化学原料に変換した上で、無機合成化学的手法によって付加価値の高い物質に仕上げることである。前者の方法としては石綿、雲母などが上げられるが、本報のカオリンを製紙用高級塗布材に改質することも同様である。カオリンは充てん材に比べ塗布材としてのほうが数割ないし、品質によって倍以上に価格が高く、塗布材へ改質する

メリットは大きい。

また後者の化学的方法としてカオリン、火山灰、天然ゼオライトなどを直接原料として石油改質用触媒原料であるY型ゼオライト、あるいは合成洗剤用ビルダー材であるA型ゼオライトへ改質することを企画した。これらはいずれも天然鉱物に比べはるかに高価なものである。

当所では以上の観点から研究を進められたが、第一部の閉回路系選鉱法の研究との関連からカオリンの改質に重点をおいた。改質研究で用いられたカオリンは南白老の鉱山で生産されている精鉱か、当所選鉱プラントから生産され、同鉱石を処理した精鉱である。

第1章 ガラスビーズを用いたカオリンの アトリクション試験

山口義明・関口逸馬・植田芳信

1.1 まえがき

対象とする原料鉱物は、南白老産のカオリンと重晶石であり、何れも工業原料鉱物としての性状の問題点を明らかにし、品質の向上を図ることを目的として研究計画を立てた。当初の計画では、カオリンおよび重晶石の品質の改善には、熱水処理によるものとした。特別研究開始初年度を経過した時点で、重晶石の販路拡大のためには、純度のさらに高いものが、要求されてきていることが判り、この回収には、相当の処理経費が見込まれ経済性がらみの問題点が提起された。また北海道開発庁が行っている事業として、北海道に於ける特定鉱床開発促進調査の中で、昭和60年度前後に白老の重晶石がとりあげられることが判り、この問題については、あらためて計画をねり直し研究を実施することとし、本特別研究の小項目の中から重晶石を除外した。特別研究の初年度における重晶石について、研究は、X線により鉱物組成を調べた上で、浮選試験を行い、回収された精鉱について、その品質を調べるに止めた。

この浮選試験で得られた重晶石の品質はBaSO₄ 92~93%程度であり通常の用途向けとしては特に問題はないが、先に述べたように、無機薬品としてのバリウム塩類の品質は年々きびしくなっており、浮選だけでは、これをクリヤすることができない。また実験としては、オートクレーブを使った酸洗いによる品質向上についても検討を加えられた。しかしこれは、無機薬品としての処理分野へ足をふみ入れることになるから、簡単な予備試験程度にとどめた。このようなことで、本稿では重晶石をこれ以上とり上げないことにした。

カオリンの品質を、さらに改善させる目的で行われた一連の試験研究の内容は、原石の化学分析、X線回折による鉱物組成、浮選試験、および回収された精鉱の回収率、粒度、白度および原石、精鉱などの電子顕微鏡観察である。これら一連の試

験を通して、南白老産カオリンの回収上の問題点を整理した。この間、回収された精鉱について、超音波による解砕と不純物の凝集除去試験、オゾンによる漂白試験、次亜塩素酸ナトリウム、過酸化水素水などによる漂白試験、脱鉄を目的としたオートクレーブによる熱水処理試験などを実施した。これら一連の試験の結果は、それぞれ今後の問題を提起するものであるが、実用上経済性の点で難点がある。加えて、カオリンの品質の改善には、粒度が一番重要であることから、特別研究2年目からは、カオリンの粒度規格の向上のためにはどうすべきか、という点に研究課題をしぼって試験研究を進めた。その結果ガラスビーズを使用したカオリンのアトリクション試験は、予想以上の好結果を生むに至り、本法による製法特許を申請した。

このような経緯で、54年度からは、小項目「閉回路系選鉱法の研究の中で、ガラスビーズによるアトリクションの試験を推進した。

なお、浮選試験、熱水処理試験、超音波試験およびオゾン処理試験の内容などは参考資料(附録)として掲載した。

アトリクションメディアとしてのガラスビーズを用いた湿式ボールミルによるカオリンのアトリクション試験は、実験室試験から工場試験へ、そして最後は現地試験へと進展し、これら一連の試験により最終的にその有効性を確認した。この方式の現場導入は、カオリンの収率と、事業経営の収益の向上に貢献するものと考えられるが、現状の紙業界は不況下にあり、この方式の導入が見合わせられているのは誠に残念である。

本稿はガラスビーズによるアトリクションの試験研究を中心に報告したものである。

なお、本章終りの附録に、この表題にかかわる口頭、誌上の研究発表の要旨を掲載したが、本報告の内容を理解するための一助とした。

1・2 ガラスビーズを用いたカオリンのアトリション試験

1・2・1 製紙塗工用カオリンの規格と試験研究上の問題点

製紙塗工用カオリンに要求される品質は、1)六角薄板状の単体粒子であること、2)カオリン以外のもの例えば石英、硫化鉄などの不純物を含まないこと、3)白色度が高いことなどであるが、最も重要な条件は、4)粒度が小さい、ことである。これを英国規格でみると、 2μ 以下の重量割合が90~100%のものを、コーティング1級品、80~85%のものを2級品、70%以下のものを3級品、そして 2μ 以下の重量割合が55%以下のものをフィラークレイと規定し、コート1級品とフィラークレイでは、販売価格で数割の開きがある。従って、カオリンの生産者は、フィルター用カオリンの収率を下げて、できるだけコート用カオリンの収率を上げる必要があり、これが生産者の収益性につながることになる。

近藤鉱業(株)南白老バライト鉱山で生産されているコート用カオリンとフィルター用カオリンの生産比率は約3:7で、先にのべた収益性を考慮すると、もっとコート用カオリンの収率を上げる必要がある。またこのことは、南白老産カオリンばかりではなく、国内産カオリン全般について考慮されるべき要件である。

以上の要件に照らして南白老産カオリンのこの研究にかかわる問題点は、電子顕微鏡観察によっても明らかなように、カオリンの結晶性は非常に良好であるが、他の外国産カオリンなどに比較して、粒径が大きいこと、板状結晶の厚さがあついである。そこでこの粒径を小さくし、多層状結晶を剝離させ、薄板状にすることによって、製紙塗工用カオリンの品質の改善をはかるには、どのようにしたらよいかが研究の大きな課題となった。

Delaminated clay*

粒径を小さくする一つの方法として、Delami-

*)層剝離された粘土の意味

第1・1表 カオリン原石の化学分析

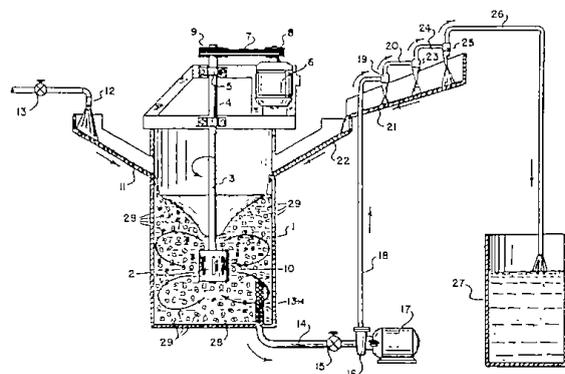
SiO ₂	53.47	Na ₂ O	0.05
TiO ₂	0.66	K ₂ O	0.02
Al ₂ O ₃	20.42	P ₂ O ₅	0.07
Fe ₂ O ₃	0.03	H ₂ O(+)	9.07
FeO	0.20	H ₂ O(-)	0.66
MnO	—	Fe	6.77
MgO	0.02	S	7.99
CaO	0.07	計	99.50

第1・2表 カオリン原石の鉱物組成

Kaolinite	51.5%
Quartz	29.3
Pyrite	14.5
Albite	0.4
Orthoclase	0.1
Ilmenite	0.4
Apatite	0.1
Rutile	0.4

nated clay 製法に関する米国特許があるが、第1・1図にその製法を示した。これによるとサイクロンによって分級されたカオリンの粗粒分を、ナイロンペレットの入った攪拌槽に入れて攪拌し、細粒化し、これを攪拌槽下部から拔出し、サイクロンにかけて、微粒分を回収し、粗粒分を再び攪拌槽に戻す方法となっている。

この方式によって回収されたものを Delaminated clay として市販されている。



第1・1図 デラミクレーの製造法

本研究では、この方式によらない他の方法として、アトリッションメディアとして、ガラスビーズを使用することを考えた。そして選鉱作業の中では最も一般的で使われているボールミルの使用を考えた。

1・2・2 予備試験

まえがきで述べた浮選試験によって得られた試料(原石を65メッシュ以下に粉碎後、エチルゼンセートを用いて脱パイライト処理をした浮選後の精鉱)を次亜塩素酸ナトリウムで漂白したものを実験用試料とした。アンドレアゼンピペットによる供試料の粒度分布を第1・3表の未処理の欄に示した。

内径9cm、内容積400mlの磁製ボールミルにカオリン試料8g、イオン交換水87ml(パルプ濃度8.4%W/W)、ガラスビーズ(東芝GB503K、バレル研磨用8~16mesh, 2,380~1,000 μ m)180g、分散剤として、33.5g/lのピロリン酸ナトリウム溶液1mlを添加し(約0.04%溶液)、アトリッション時間を1, 3, 5, 10, 20時間とした。なお、磁製ボールミルの蓋は、アクリル製とし、ボールミル中のアトリッションの状態を観察できるようにした。このようにしてボールミル中の流れを観察した結果から、ボールミルの回転数を毎分240回とした。なお、使用したボールミルの架台は、ヤマト製ユニバーサルボールミルUB-301である。

所定時間のアトリッション後、試料をボールミルから取り出し、アンドレアゼンピペットによる粒度測定を行い、この結果を第1・3表に示した。この表の示す結果から明らかなように、大きい粒子、すなわち+3 μ のものが最初17.7%あ

第1・3表 粒度測定結果

粒度 μ	アトリッション時間					
	未処理	1時間	3時間	5時間	10時間	20時間
30	0.1	0	0	0	0	0
30-20	2.1	0	0	0	0	0
20-10	2.1	0	0.3	0	0	0
10-5	4.0	2.0	0.8	0	0	0
5-3	9.4	4.0	1.6	3.4	0	0
3-1.5	26.6	18.0	10.9	6.4	2.9	1.7
-1.5	55.7	76.0	86.4	90.2	97.1	98.3
-2.0*	65.0	82.0	92.0	93.0	98.0	100.0

* ロージンラムラーベンネット線図より求む。

たものが、アトリッション時間が長くなるとともに漸次減少し、一方品質規格の-2 μ でみると、最初65%ものが、1時間で82%、3時間で92%と急増し、10時間で98%となり、これを英国規格でみると、3級品から1級品の粒度規格へと向上することが知られた。なお、アトリッション前の試料のハンター白度は80.0で、20時間処理した試料のハンター白度は82.7であった。白度計には、日本電色NDW-1D型白度計を使用した。このアトリッション試験前後の試料の電子顕微鏡写真の一部を第1・1写から第1・12写に示した。これらの電子顕微鏡写真から明らかなように、1, 3, 20時間と、アトリッション時間を長くすると、カオリン粒子は漸次、細くなり、かつ薄板状になり、アトリッションの効果が明瞭に示されている。

次に、同様の手順で、パルプ濃度を高くした時のアトリッション試験結果を第1・4表に示した。これによると、パルプ濃度が高くなると、-2 μ の生成量が僅か減少する傾向にある。

以上のべたように、ガラスビーズを用いたアトリッション効果は良好であることが、予備試験によって確認された。

第1・4表 粒度測定結果

アトリッション (時間)	1			3		
	カオリン量 (g)	8	12	24	8	12
濃度 (wt%)	8.4	12.1	21.6	8.4	12.1	21.6
粒度(μ)						
+10	0	0	0.7	0.3	0	0
10-5	2.0	2.0	1.3	0.8	1.0	1.0
5-3	4.0	3.0	5.0	1.6	1.3	4.0
3-1.5	18.0	21.0	24.0	10.9	14.2	14.5
-1.5	76.0	74.0	69.0	86.4	83.5	80.5
-2.0*	82.0	85.0	81.0	91.5	91.5	90.0

* ロージンラムラーベンネット線図より求む。

1・2・3 ガラスビーズ径の効果

前述と同様の手法によって、ガラスビーズ径のアトリッション効果に与える影響について試験を行った。

この試験で使用したガラスビーズの径は、4種類で5.0, 1.8, 1.1, 0.6mmである。なお、試験試

料は南白老で生産されているフィラーを用いた。供試料の粒度分布を、第1・5表から第1・8表の未処理の欄に示し、第1・5表は5mm、第1・6表は1.8mm、第1・7表は1.1mm、第1・8表は0.6mmのガラスビーズを使用した結果を示した。これら表中の数値は、4種類のガラスビーズの何れの場合も、アトリッション時間の長さとともに、粗粒分が減少し、微粒分が増加することを示し、アトリッションが効果的であることが認められた。第1・2図～第1・5図は、使用した4種類のガラスビーズについて、各粒度フラクション別の得量を示したもので、図中の実線は未処理の場合、1～10の数値

第1・5表 粒度測定結果(ガラスビーズ径5mm)

粒度 μ	アトリッション時間				
	未処理	1時間	3時間	5時間	10時間
+5	24.4	13.1	11.2	10.3	3.0
5-3	29.6	30.9	28.9	26.4	16.7
3-1.5	31.4	36.0	34.9	34.3	36.4
-1.5	14.6	20.0	25.0	29.0	43.9
-2.0*	23.5	32.0	38.0	41.0	59.0

*ロージンラムラーベンネット線図より求む。

第1・6表 粒度測定結果
(ガラスビーズ径1.8mm)

粒度 μ	アトリッション時間				
	未処理	1時間	3時間	5時間	10時間
+5	24.4	10.6	1.9	3.8	0.5
5-3	29.6	25.4	24.3	16.5	10.5
3-1.5	31.4	40.2	32.8	35.6	28.1
-1.5	14.6	23.8	41.0	44.1	60.9
-2.0*	23.5	32.0	52.0	58.0	75.0

*ロージンラムラーベンネット線図より求む。

第1・7表 粒度測定結果
(ガラスビーズ径1.1mm)

粒度 μ	アトリッション時間				
	未処理	1時間	3時間	5時間	10時間
+5	24.4	14.5	9.3	5.1	0.2
5-3	29.6	25.1	21.4	19.1	10.3
3-1.5	31.4	36.7	32.8	31.2	28.8
-1.5	14.6	23.7	36.5	44.6	60.7
-2.0*	23.5	37.5	48.0	56.5	73.0

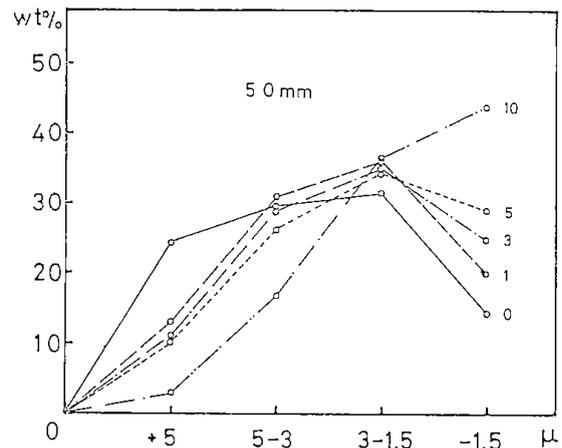
*ロージンラムラーベンネット線図より求む。

はアトリッション時間を示した。図に示された折れ線によってどの粒度フラクションが増加して、どの粒度フラクションが減少するかが示されている。又これをロージンラムラー線図に示したのが第1・6図～第1・9図である。次に、 -2μ 生成

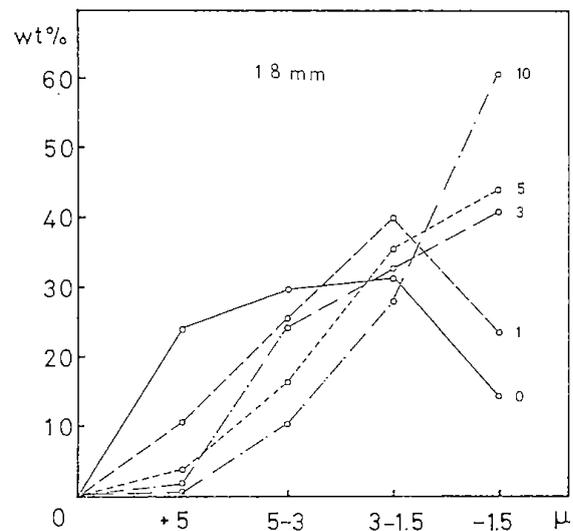
第1・8表 粒度測定結果
(ガラスビーズ径0.6mm)

粒度 μ	アトリッション時間				
	未処理	1時間	3時間	5時間	10時間
+5	24.4	14.5	9.9	8.8	6.6
5-3	29.6	28.2	23.5	19.2	21.9
3-1.5	31.4	34.0	32.3	31.4	33.8
-1.5	14.6	23.3	34.3	40.6	37.7
-2.0*	23.5	34.5	47.0	53.0	52.0

*ロージンラムラーベンネット線図より求む。



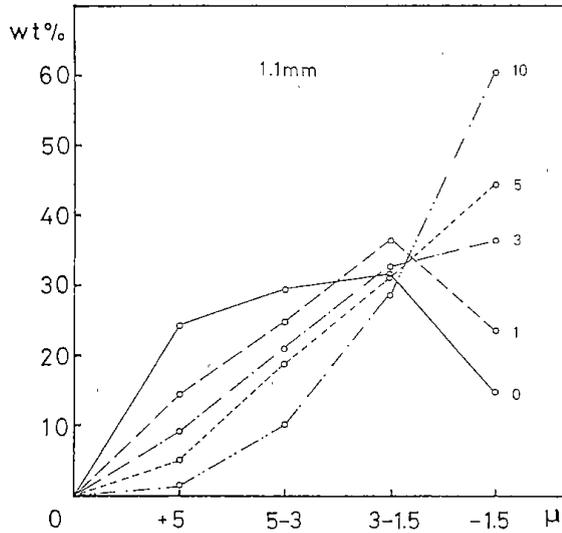
第1・2図 粒度別得量 (ビーズ径5.0mm)



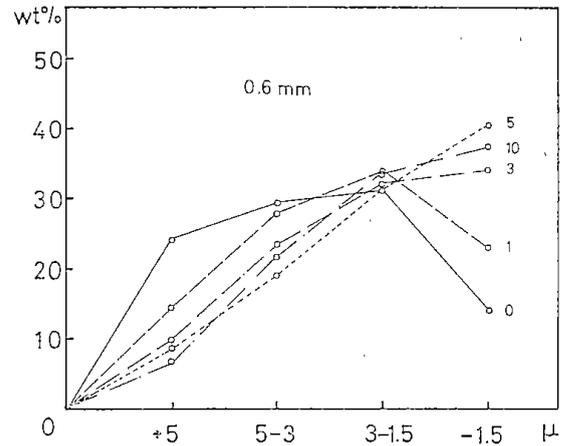
第1・3図 粒度別得量 (ビーズ径1.8mm)

量について、アトリッション時間とガラスビーズ径の関係を示した。図中、0.6mm径のガラスビーズの場合、アトリッション5時間以上になっても、 -2μ 量は増加しないが、他のガラ

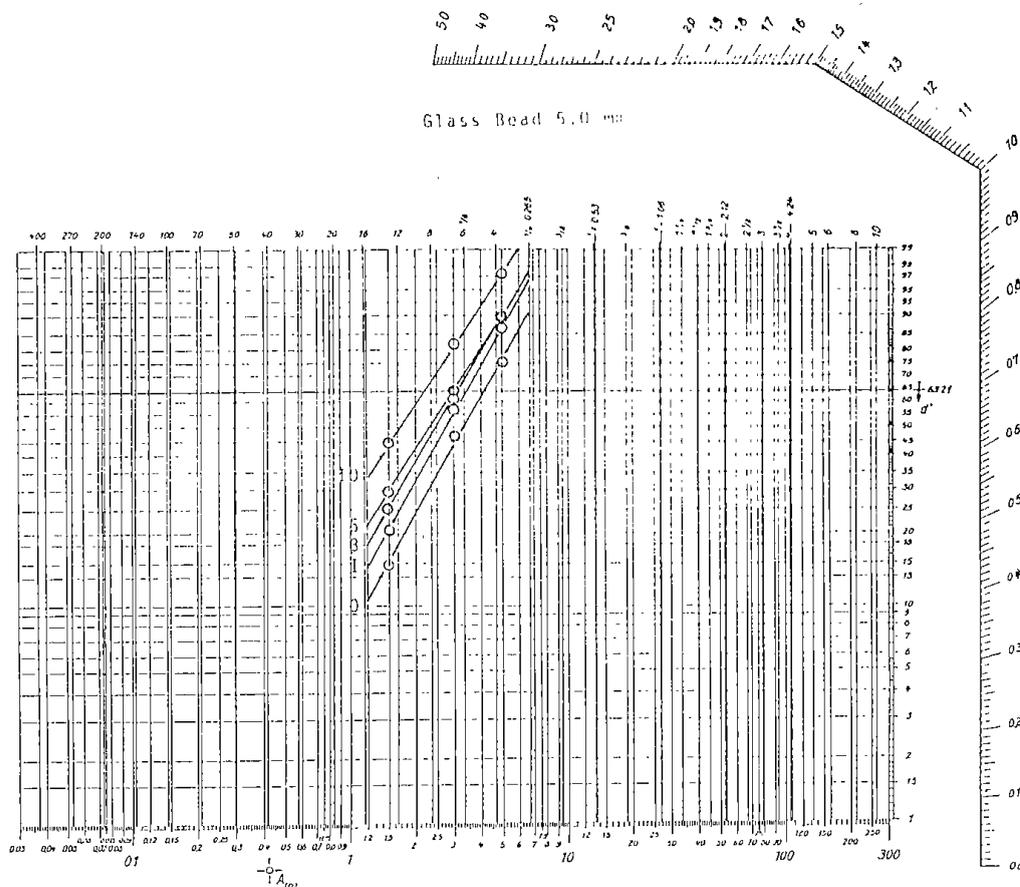
スビーズ径の場合は漸増する。しかし、5.0, 1.8, 1.1, 0.6mmでは、1.8mmと1.1mm径のビーズによるアトリッション効果が高く、最適のガラスビーズ径があることが示された。第1・11図と第1・12図に示したように粒度基準を 1.5μ 以下にした場合と 3μ 以下にした場合についても、ほぼ同様の結果が示された。



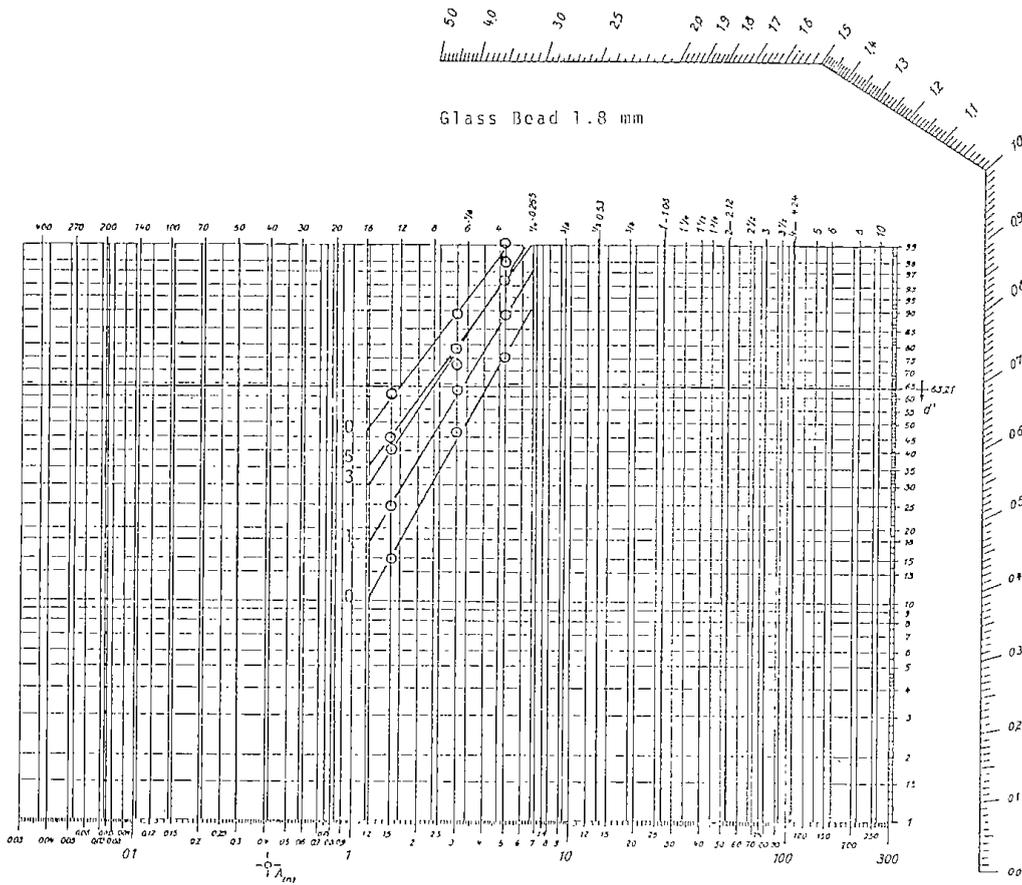
第1・4図 粒度別得量 (ビーズ径1.1mm)



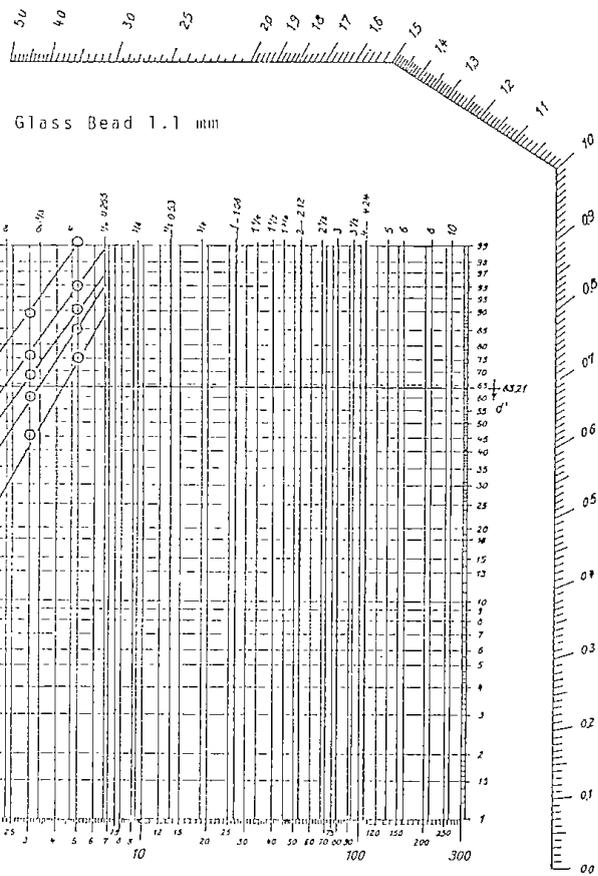
第1・5図 粒度別得量 (ビーズ径0.6mm)



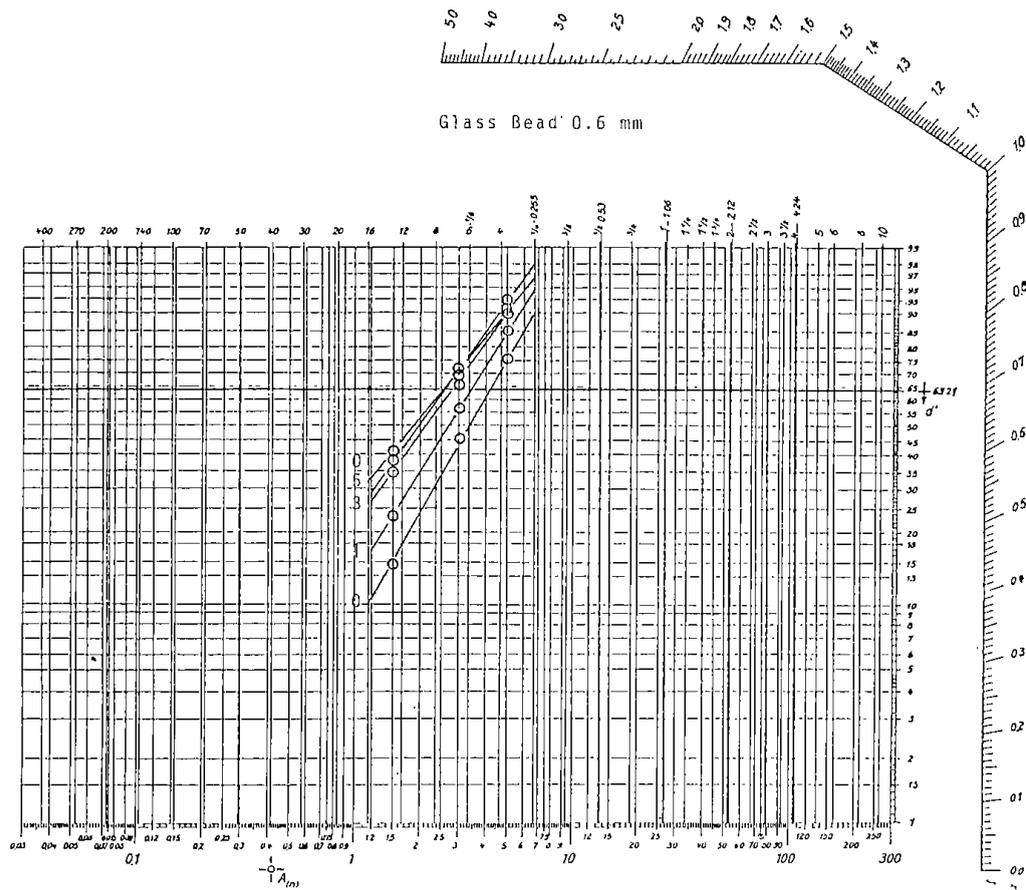
第1・6図 ロージンラムラーベネット線図 (ビーズ径5.0mm)



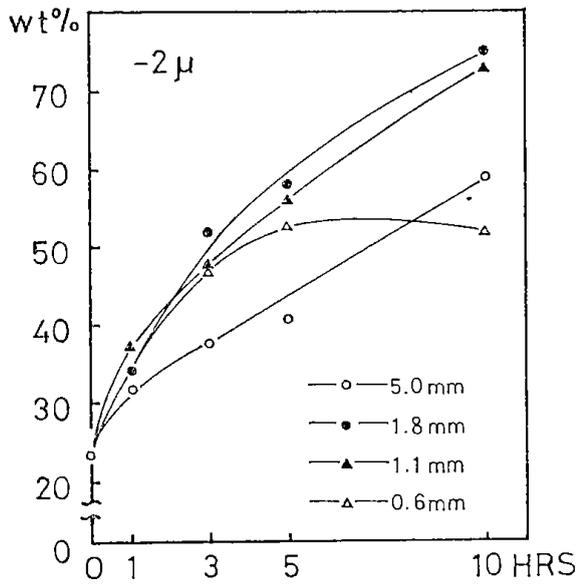
第1・7図 ロージンラムラーペンネット線図
(ビーズ径1.8mm)



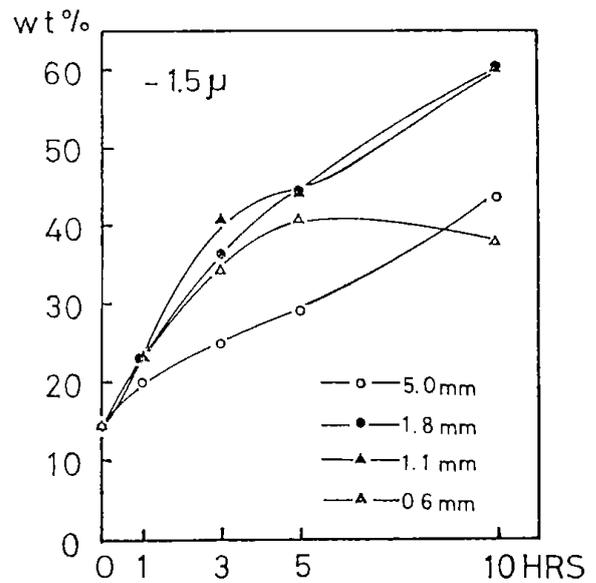
第1・8図 ロージンラムラーペンネット線図
(ビーズ径1.1mm)



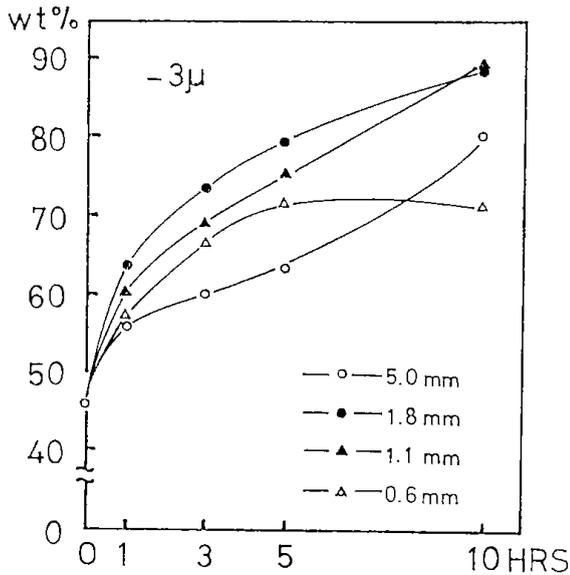
第1・9図 ロージンラムラーペンネット線図
(ビーズ径0.6mm)



第1・10図 ビーズ径と-2 μ 得量



第1・11図 ビーズ径と-1.5 μ 得量



第1・12図 ビーズ径と-3 μ 得量

第1・13写～第1・15写にアトリクション前，第1・16～第1・18写にアトリクション後の走査電子顕微鏡写真を示したが，前掲の電子顕微鏡写真と同様，アトリクション後は，粒度が細かく，かつ薄板状になっていることが示された。なおアトリクション前の試料のハンター白度は79.5で，ガラスビーズ1.8mmを用いた実験で10時間のアトリクション後のハンター白度は81.5であった。

1・2・4 パルプ濃度の影響

パルプ濃度を，10，20，30，40%とした場合の2 μ 以下の得量について検討した。

使用した磁製ボールミルは10cm ϕ ×11cmで，容量が約930mlのもので，回転数は75回/minである。ガラスビーズは2mm ϕ のものを575gを充てんした。パルプ量は250mlで，分散剤にヘキサメタリン酸ナトリウムを添加した。なお使用した供試料は南白老産フィルターで実験操作は前に述べた通りである。

各濃度におけるアトリクション時間を1，3，5時間とした。その結果を第1・9表～第1・12表にし，その粒度分布を第1・13図～第1・16図に示した。第1・17図と第1・18図に総括されるように，アトリクション時間を長くすると，2 μ 以下の得量は増加する。一般的にパルプ濃度が低いとアトリクション効果は高いが，実操業のパルプの流れを考慮すると，多少アトリクション効果を下げても，濃度を高くして処理量を大きくすることもあり得る。

a)パルプ濃度20%の予定が，実測の結果18.9%となった。

第1・9表 粒度測定結果

粒度 μ	アトリクション時間			
	未処理	1時間	3時間	5時間
+10	2.1	1.1	0.3	0
10-5	25.7	17.5	13.0	8.7
5-3	27.0	24.6	21.7	19.8
3-1.5	30.9	31.2	30.6	30.1
-1.5	14.3	25.6	34.4	41.4
-2.0*	23.0	37.0	46.0	54.0

*ロージンラムラーベンネット線図より求む。
(10cmポット，フィルター，パルプ濃度10%)

第1・10表 粒度測定結果

粒度 μ	アトリクション時間			
	未処理	1時間	3時間	5時間
+10	2.1	2.0	1.2	1.0
10-5	25.7	17.3	16.0	12.3
5-3	27.0	25.9	24.1	22.7
3-1.5	30.9	32.6	33.1	31.7
-1.5	14.3	22.2	25.6	32.3
-2.0*	23.0	33.0	39.0	44.0

*ロージンラムラーベンネット線図より求む。
(10cmポット，フィルター，パルプ濃度20%)

第1・11表 粒度測定結果

粒度 μ	アトリクション時間			
	未処理	1時間	3時間	5時間
+10	2.1	1.0	2.0	1.4
10-5	25.7	19.8	16.5	15.0
5-3	27.0	28.3	26.4	21.7
3-1.5	30.9	33.9	32.1	34.4
-1.5	14.3	17.0	23.0	27.5
-2.0*	23.0	26.0	35.0	40.0

*ロージンラムラーベンネット線図より求む。
(10cmポット，フィルター，パルプ濃度30%)

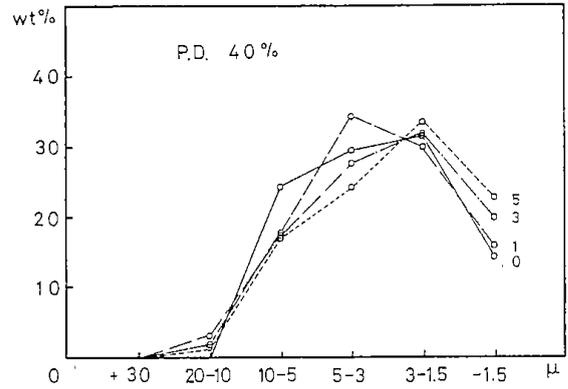
1・2・5 24cm径のボールミルによる試験

ボールミルの大きさの効果を知るため，内径24cm，内容積14.5 ℓ の磁製ボールミルを用い，前項と同じフィルターのアトリクション試験を行った。実験条件は，パルプ濃度18.9%^{a)}，パルプ量3 ℓ ，ガラスビーズ径1.8mm，その充てん量が7750g，ボールミル回転数毎分80回で，分散剤は使用しな

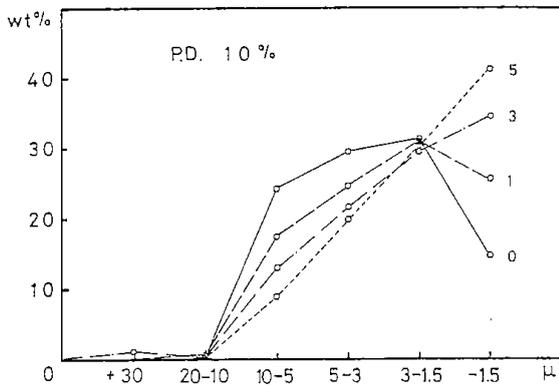
第1・12表 粒度測定結果

粒度 μ	アトリクション時間			
	未処理	1時間	3時間	5時間
+10	2.1	1.9	1.6	1.6
10-5	25.7	17.8	17.6	17.3
5-3	27.0	34.4	27.6	24.4
3-1.5	30.9	30.0	31.7	33.8
-1.5	14.3	15.9	21.5	22.9
-2.0*	23.0	26.0	31.0	34.0

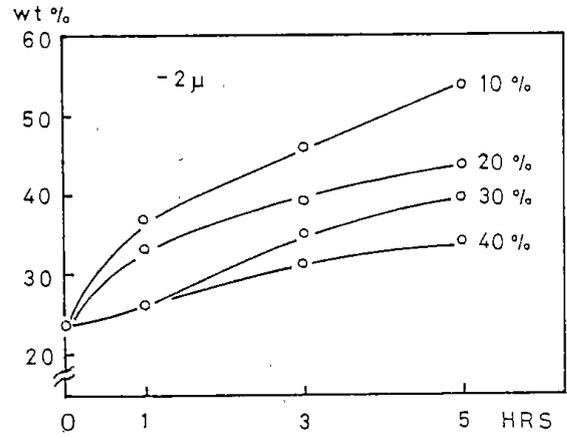
*ロージンラムラーベンネット線図より求む。
(10cmポット, フィラー, パルプ濃度40%)



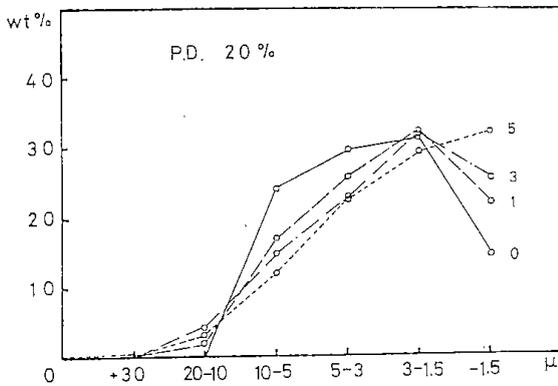
第1・16図 粒度別得量 (濃度40%)



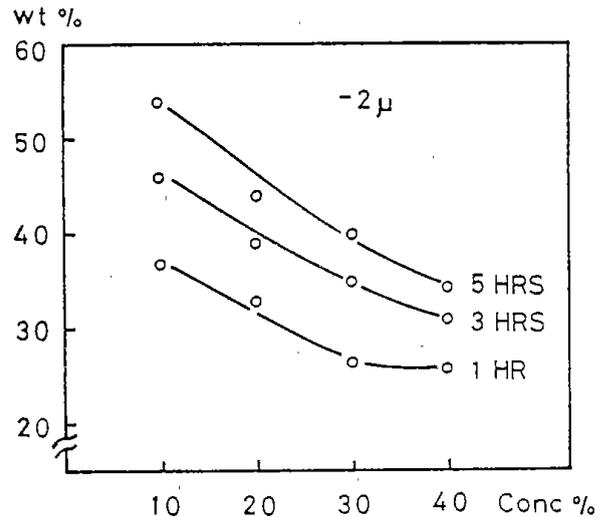
第1・13図 粒度別得量 (濃度10%)



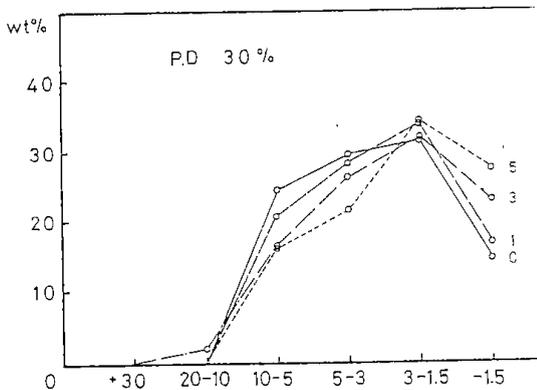
第1・17図 アトリクション時間と-2 μ の得量



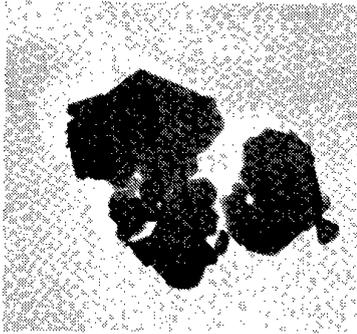
第1・14図 粒度別得量 (濃度20%)



第1・18図 パルプ濃度と-2 μ の得量



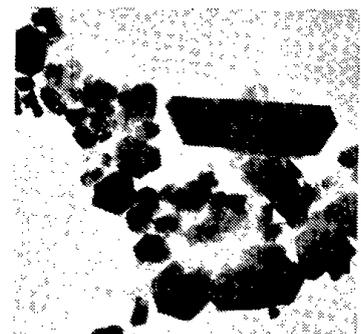
第1・15図 粒度別得量 (濃度30%)



第1・1写



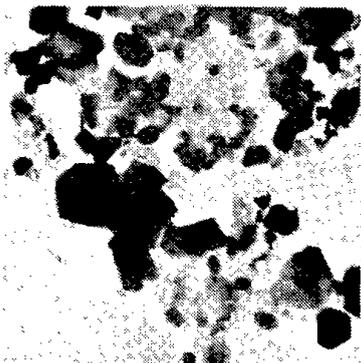
第1・2写



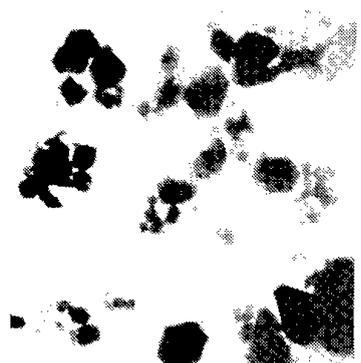
第1・3写



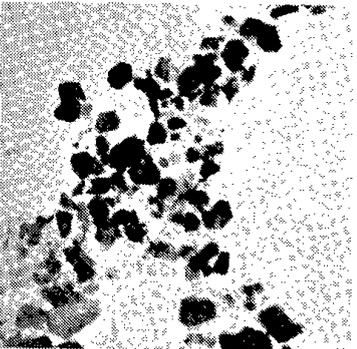
第1・4写



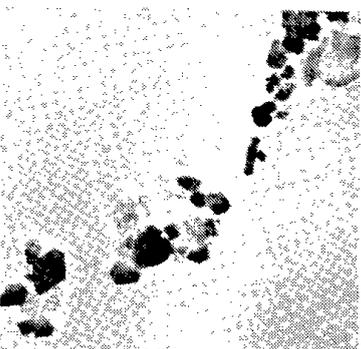
第1・5写



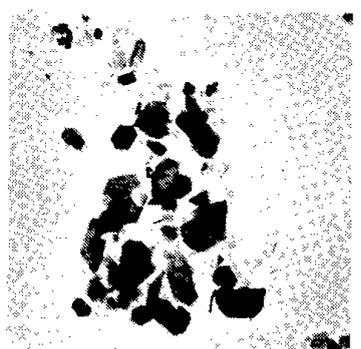
第1・6写



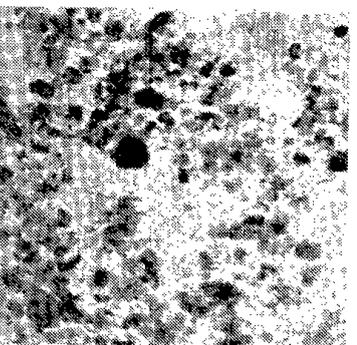
第1・7写



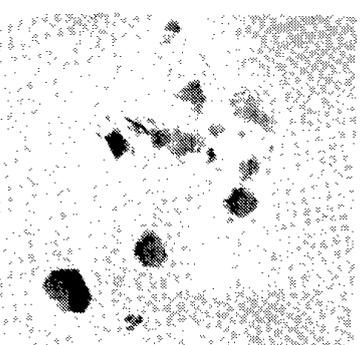
第1・8写



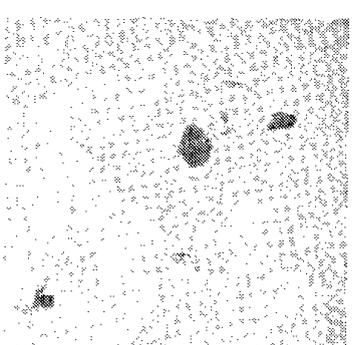
第1・9写



第1・10写



第1・11写



第1・12写

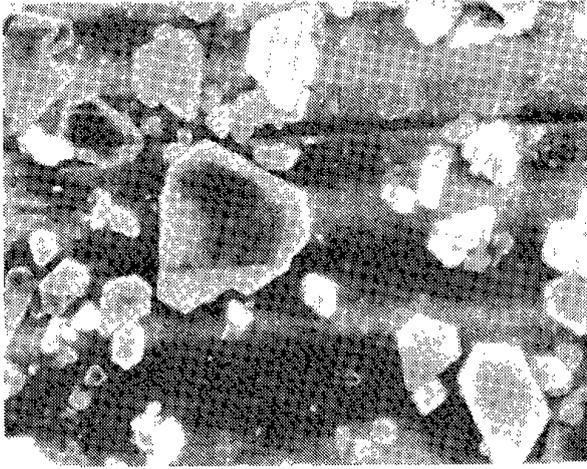
電子顕微鏡写真(3,000倍)

第1・1写~第1・3写 アトリクション前

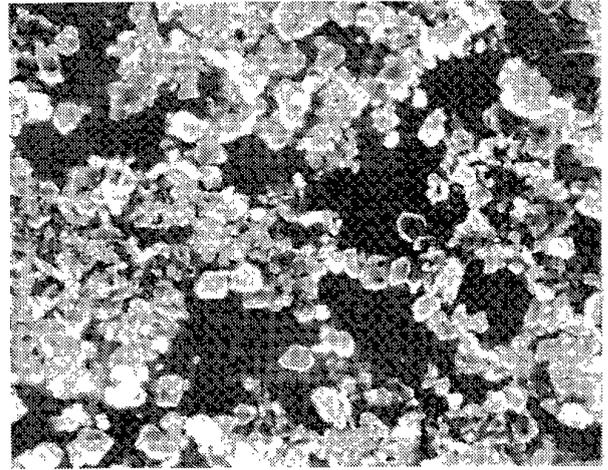
第1・4写~第1・6写 アトリクション1時間

第1・7写~第1・9写 アトリクション3時間

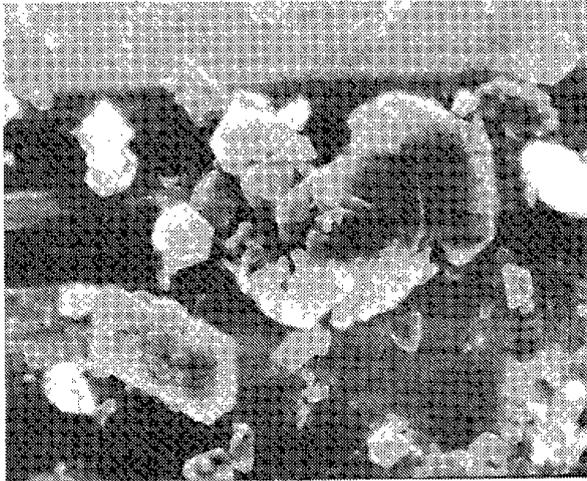
第1・10写~第1・12写 アトリクション20時間



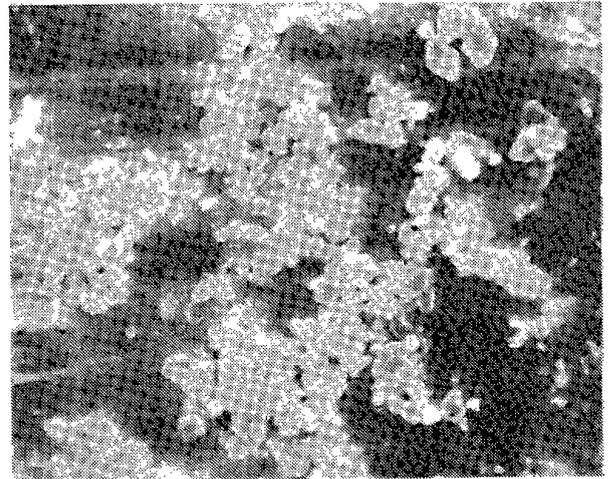
第1・13写



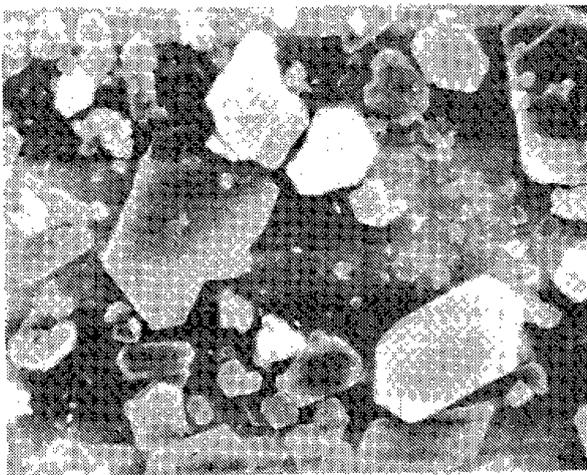
第1・16写



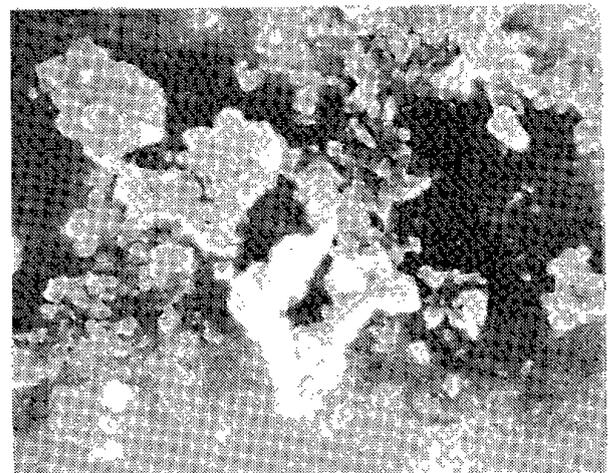
第1・14写



第1・17写



第1・15写



第1・18写

走査電子顕微鏡写真 (3,000倍, ピーズ径1.8mm) _
 第1・13写~第1・15写 アトリッション前
 第1・16写~第1・18写 アトリッション10時間後

かった。アトリッション時間を15, 30分, 1, 3, 5, 7時間とした。この試験の結果を第1・13表に示したが、前の試験結果と比較して、大きい径のボールミルのアトリッション効果が、若干高いようで、このことから、スケールアップによる正の効果が期待される。また15分間のアトリッション後の試料を放置すると、カオリンが容器の底部に固く沈着し、リバルブが困難であったが、30分間のアトリッションでは、リバルブが非常に容易であることが知られた。第1・19図に粒度分布を、第1・20図に粒度別得量、第1・21図にアトリッション時間と粒度別得量を示した。

第1・13表 粒度測定結果
(ガラスビーズ径1.8mm)

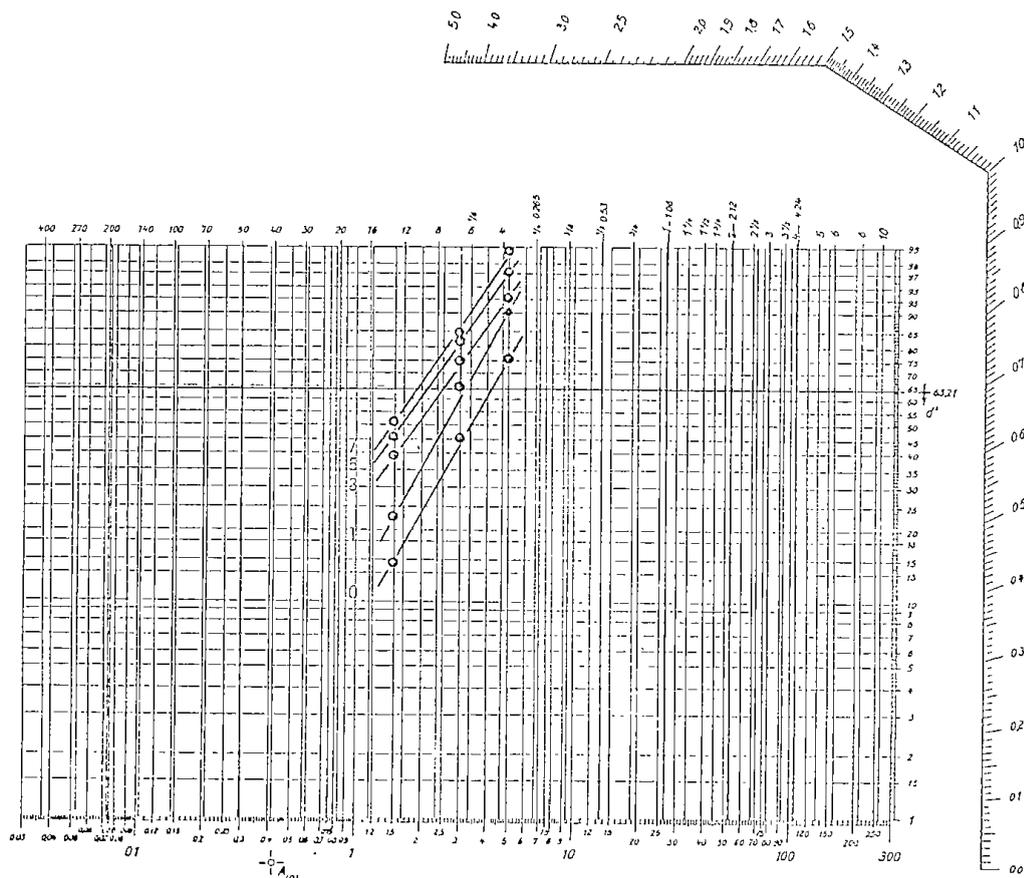
粒 度 μ	アトリッション 時間					
	未処理	0.5時間	1時間	3時間	5時間	7時間
+5	24.4	12.5	9.4	6.2	2.4	1.2
5-3	29.6	32.0	24.4	18.8	13.4	14.5
3-1.5	31.4	40.8	42.9	35.9	38.1	33.5
-1.5	14.6	14.7	23.3	39.1	46.1	50.8
-2.0*	23.5	27.0	37.0	53.5	64.0	66.0

*ロージンラムラーベンネット線図より求む。

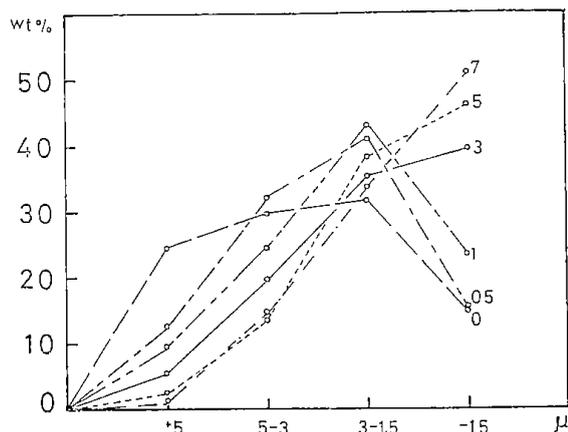
1・2・6 コニカル型ボールミルによる実験工場試験

先に述べたように、内径9~24cm程度の実験室用磁製ボールミルを用いたアトリッション試験で、その効果が確認されたので、近藤鉱業(株)南白老バ

ライト鉱山の選鉱工場で、アトリッションの現場試験を実施する計画を立て、現地との実験計画を打合わせた。この間、実験工場に閉回路系選鉱試験用に設置された600 μ ϕ \times 1,120 μ のゴムライニングしたコニカル型ボールミルがあったので、実



第1・19図 ロージンラムラーベンネット線図



第1・20図 粒度別得量

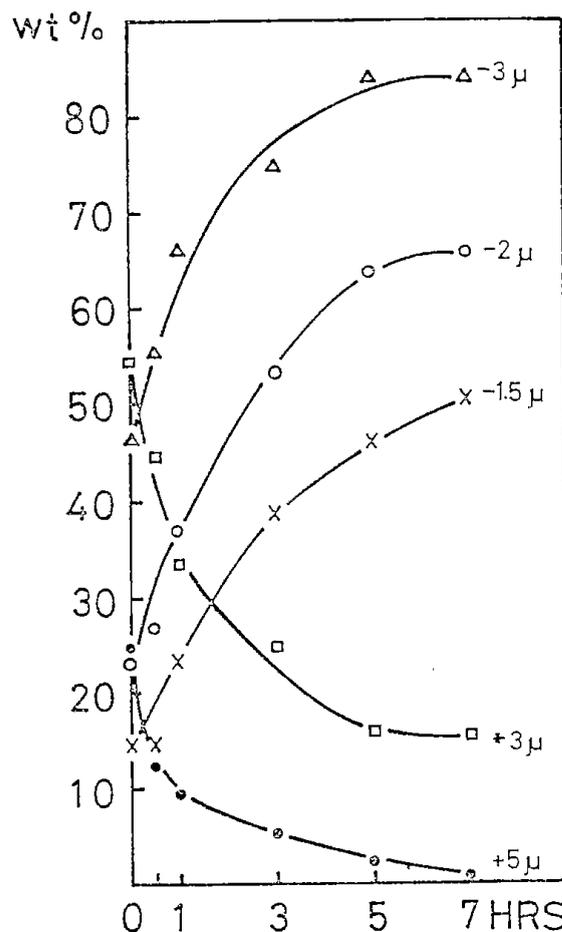
験室用の24cm径の磁製ボールミルと現場試験の中規模の工場実験を現場試験に先立って実施することにした。なお、工場にはまた、石川島播磨重工業製のスクリーデカンター型の実験室用小型連続遠心分離機MD-10型があり、これをアトリクションミルと直列に用いた試験により、カオリンの回収性についても合わせて検討した。

第1・22図に用いたボールミルの寸法を示した。ボールミルの回転数42回/分、ガラスビーズ(径2mm) 装入量50kg、パルプ濃度10%、保液量20ℓ(運転時)とし、1, 3, 5時間のアトリクションを行い、小型磁性ポットの結果と比較した。

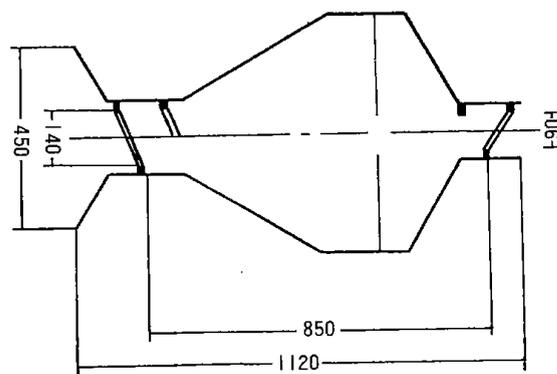
まずミル中のガラスビーズとパルプの流れについては、実験室用小型磁製ボールミルより、コニカルミルの方の流れが安定していること、この状態時の、ボールミルの回転数は9cm径の磁製ボールミルの臨界回転数の200~250%程度であったのに対して、コニカルボールミルの場合は100%程度であることが判った。何れにしても、アトリクションメディアとしてガラスビーズを用いた場合のボールミル回転数は、通常選鉱で使われているものと比較して、2倍程度となることが知られた。

アトリクションの効果は第1・14表に示した通りで、前回の第1・6表と比較して、大型ミルのアトリクション効果が高く、これは後述の磨砕力が増大したためと考えられる。

アトリクションミルと遠心分離機を直列に使用した試験の遠心分離機の運転条件は、回転数4,450rpm、遠心効果2000Gであり、処理量0.9m³/hrの場合、処理水中の固形物濃度は20ppm程度、回収固形物の水分は40%程度となることが知られた。なおこの実験で、パルプの供給量を20ℓ/時とし、試験開



第1・21図 アトリクション時間と粒度別得量



第1・22図 コニカル型ボールミル (mm)

始後約30~40分程度で定常状態になることが判った。

1・2・7 現地試験

1・2・7・1 試験 (I)

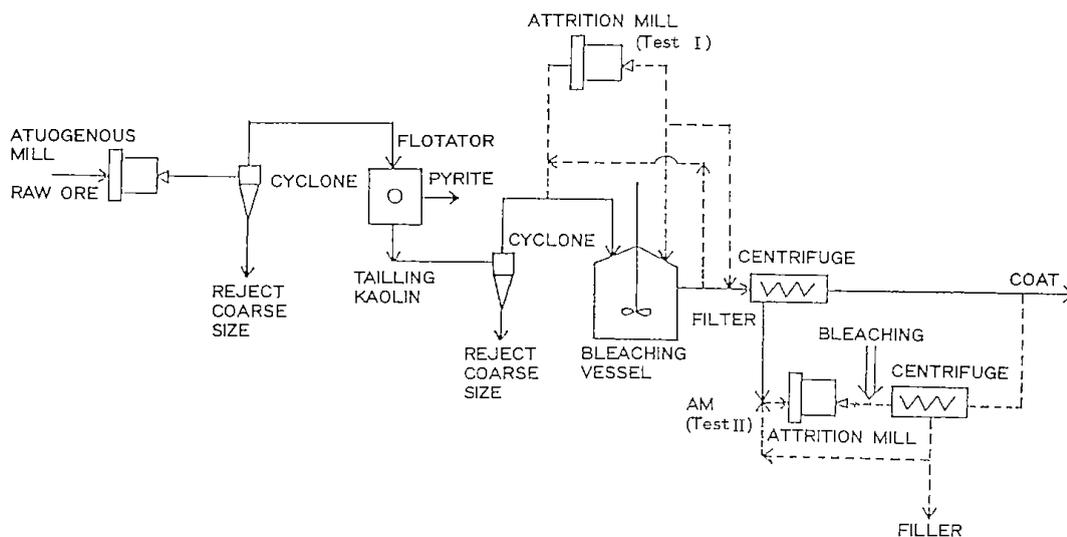
前項で述べたように、山元の操業系統の中に、アトリクションミルを組み込んだ現地試験を計画した。山元に遊休のシリンドリカルミルがあり、こ

第1・14表 粒度測定結果

粒度 μ	アトリッション時間			
	未処理	1時間	3時間	5時間
+20	0.5	0.3	0	0
20-10	6.5	2.1	0	0
10-5	20.5	6.3	8.3	1.3
5-2	48.3	52.9	31.8	30.1
-2	24.2	38.4	59.7	68.6

これを改修整備し、ゴムライニングをして、現地試験を実施した。その系統を第1・23図に示した^{b)}。原石を自生粉碎用ミルで砕いた後、脱パイライトの浮選を行い、得られたカオリン(浮選の尾鉱)をサイクロンで分級し粗粒分を除去した後、漂白処理をする。現地試験のアトリッションミルは、サイクロン分級後のパルプを小分けしてアトリッションミルにかけ、ミルの排出を漂白槽にもどす位置に設置した(Test I)。その結果、パルプ濃度13.3%滞留時間27分の条件下で、 2μ 以下の得量は重量%でアトリッション前33%、アトリッション後43%であり、その表面積はアトリッション前 $1.7\text{m}^2/\text{g}$ 、アトリッション後 $2.2\text{m}^2/\text{g}$ であった。また濃度16.3%、滞留時間64分での試験では 2μ 以下の得量は重量%でアトリッション前34%、アトリッション後51%、表面積はアトリッション前 $1.6\text{m}^2/\text{g}$ 、アトリッション後 $2.4\text{m}^2/\text{g}$ であった。

このように、 2μ 以下の得量が33%から43%に、



第1・23図 アトリッション試験系統図

b) 第一部の第6章を参照

34%から51%というように増加し、収益性に大きく寄与することが現地で確認された。

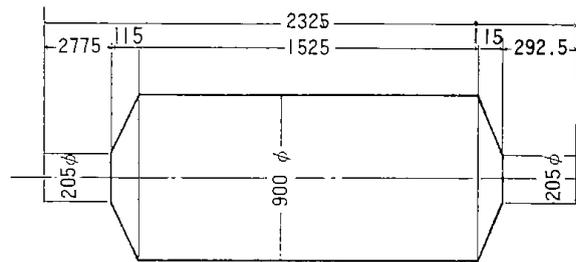
なお現場操業では、漂白処理したカオリンを水洗し、遠心分離機にかけて、コート用とフィルター用に分離することになっている。

1・2・7・2 試験 (II)

アトリッションの現場操業系統の中への導入可能なもう一つの位置は、遠心分離機によって分けられたフィルターを、再度アトリッションにかける第1・24図のAMの符号で示した場所である(Test II)。

使用したボールミルは試験(I)で用いたものと同じであり、その効果に対する流入量、流入濃度およびガラスビーズ量の影響を測定した。なお試験時のボールミルの回転数は29.5rpmであり、臨界回転数が63.9rpmと計算されるので、その約46%であった。またガラスビーズのかさ比重は、1.56であり、平均のビーズ径は1.8mmであった。

試験結果を第1・15表から第1・17表に示した。



第1・24図 シリンダリカル型ボールミル (mm)

第1・15表は流入量の影響を示したが、流量が増加するにつれ、流入濃度がわずかに低くなった。未処理(0時間)では -5μ 量が39.7%, ロージンラムラ線図の粒度指数 d' が 7.6μ , ハンター白度(H·W)が70.8, 粘度が15.4 cpである。

流入量が小さいほど粒度は小さくなり、白度は増加することがわかる。

第1・16表は流入濃度の影響について試験した結果を示す。

濃度が低いほど粒度は小さくなる。濃度が5.7%の場合の -5μ の得量はこれより大きい濃度で行った時より小さいが、これは粒度測定に問題があったためと考えられ、白度とか粘度などからしてもっと得量が多いと考えられる。

第1・17表はガラスビーズの影響について調べたもので、ビーズ充填量が少ないとアトリッション効果が悪いことがわかる。

これらの試験で粘度はいずれの場合も濃度が、46.7wt%(24.8vol.%)のときの値である。粘度の最高値は流量が5 l/min, 濃度が5.7%の場合で、1200~1500 cpであった。この値はコート用カオリンの場合の1650 cpに比べ低く、この程度の上昇

は問題ないと考えられる。

以上の試験結果は傾向において基礎試験の結果と同様であり、アトリッションによる効果は立証された。なお本試験はボールミルの回転数が臨界時の半分であり、さらに100%あるいはそれ以上の速さで行えば、より良い効果が得られることが基礎実験の結果から期待できる。

1・3 結論

ガラスビーズを用いた湿式ボールミルによるカオリンのアトリッション試験によって、次の結論が得られた。すなわち1)より高い粒度規格のコート用カオリンが得られた。2)フィルター用カオリンを処理することによって、コート用カオリンの増収がはかれる。3)アトリッション後のハンター白度が上がる。4)ガラスビーズ径の違いによるアトリッション効果に差異があり、この実験の範囲では、1~2 mmのものが最適である。5)実験に使用したフィルター用カオリンをパルプの状態で数十分放置すると、フィルターの容器の下部に固く沈積し、リパルプが非常に困難になり、このパルプのハンドリングは現場操業上の隘路になっている。しかし、24cm径

第1・15表 フィラーのアトリッション試験
——流入量の影響——

At. time [hr]	Flow rate [l/min]	Density [%]	-5μ [%]	d' [μ]	H·W [-]	Viscosity [cp]
0			39.7	7.6	70.8	15.4
0.5	5	13.5	57.0	5.3	81.1	461
1			60.0	5.2	81.1	596
2			63.0	5.0	82.0	787
3			70.5	4.5	82.1	792
5			70.0	4.6	82.1	915
0.5	10	12.9	57.0	5.4	78.5	146
1			58.5	5.1	78.4	163
2			58.0	5.3	78.0	220
3			58.5	5.3	78.7	203
5			60.0	5.3	78.5	207
0.5	15	9.1	53.5	5.9	75.3	241
1			50.5	6.0	76.4	143
2			52.5	6.0	77.3	180
3			56.0	5.8	76.9	140
5			58.0	5.5	77.3	103

第1・16表 フィラーのアトリッション試験
——流入濃度の影響——

At.time [hr]	Flow rate [ℓ/min]	Density [%]	-5 μ [%]	d' [μ]	H·W [-]	Viscosity [cp]
0			39.7	7.6	70.8	15.4
0.5	5	5.7	55.0	5.9	82.1	1251
1			53.0	6.2	83.1	1215
2			58.5	5.9	82.1	1033
3			61.0	5.3	82.1	1405
5			56.0	5.9	83.1	1509
0.5			5	13.5	57.0	5.3
1	60.0	5.2			81.1	596
2	63.0	5.0			82.0	787
3	70.5	4.5			82.6	792
5	70.0	4.6			82.1	915
0.5	5	19.7			56.5	5.6
1			56.0	5.7	73.7	19
2			57.0	5.7	76.2	62
3			57.5	5.6	78.9	138
5			55.0	5.7	79.0	196
0.5			5	27.4	59.0	5.2
1	63.5	5.0			79.0	297
2	56.0	5.6			78.8	265
3	58.0	5.4			79.0	244
5	54.0	5.7			79.3	270

第1・17表 フィラーのアトリッション試験
——ビーズ量の影響——

At.time [hr]	Flow rate [ℓ/min]	Density [%]	Beads [kg]	-5 μ [%]	d' [μ]	H·W [-]	Viscosity [cp]
0				39.7	7.6	70.8	15.4
0.5	5	13.5	500	57.0	5.3	81.1	461
1				60.0	5.2	81.1	596
2				63.0	5.0	82.0	787
3				70.5	4.5	82.6	792
5				70.0	4.6	82.1	915
0.5				5	12.0	390	50.0
1	49.5	6.2	78.7				181
2	56.0	5.8	79.5				197
3	57.0	5.7	79.5				235
5	58.0	5.5	80.8				345

のボールミルによる試験結果から、フィルター用カオリンにアトリッションを30分程度かけると、リパルプが非常に容易になることが明らかとなった。6)パルプ濃度を10~40%にまでかえた試験では、濃度の低い方がアトリッション効果は高いことが知られた。7)コニカル型ボールミルによる工場実験と、シリンドリカル型のボールミルによる現地試験で、その有効性を確認し、実用化の見通しが得られた。8)ガラスビーズを用いた湿式ボールミルによるカオリンのアトリッションについて製法特許を申請した。

(附 録)

一ガラスビーズを用いた

カオリンのアトリッション試験一

①題目 南白老産カオリンの選鉱試験

発表者氏名

山口義明 関口逸馬 白幡浩志(室工大)

②題目 南白老産カオリンの選鉱試験(第2報)

発表者氏名 山口義明 関口逸馬

要旨 南白老産カオリンを試料として、カオリンの収率と品質の向上を目的とした選鉱試験を実施中で、その概要について報告する。

原石の化学分析値とX線回折試験によると、主な成分としては、 Al_2O_3 , 20.42%, T.Fe, 7.99%, S, 7.99%, $H_2O +$, 9.07%である。構成物質は、石英 29.3, カオリン 51.4, 長石 0.5, 硫化鉄 14.5, イルメナイト 0.4, アパタイト 0.1, ルチル 0.4%である。

次に原石と浮選試験による産物の電子顕微鏡および走査電子顕微鏡観察によると、カオリンの結晶性は良好であるが、粒径および結晶の厚みがあつたことなどが知られた。このことから、カオリンの回収には、カオリン以外の鉱物を完全に除去して、かつ微粒子化を考慮する必要がある。

カオリン中に混在するパイライトを除去するには、脱パイライト浮選を行う必要がある。原石を65 mesh以下に砕き、MS浮選試験機による浮選試験を実施した。パルプ濃度15%, pH3, エチルゼンセート 150 g/t, MIBC 100 g/t, パイン油 100 g/tの条件で、フロス(パイライト)14.2%, 尾鉱(カオリン)の回収率85.2%であった。尾鉱のハンター白度は70~75程度のもので、また尾鉱(カオリン)中の400 mesh以下の重量割合は55.9%であった。

この浮選によって回収されたカオリンを供試料としてX線回折による鉱物の偏在状態を検討した。又同試料について粒度別の全Fe含有量を調べ、白色度の関係を検討し、かつ次亜塩素酸ナトリウムとヒドロサルファイトによる漂白試験を行った。この試験で白色度が80~82程度になることが判明した。

同試料を用いて実施した熱水処理試験に使用したオートクレーブ(1000ml)は耐圧硝子工業製のもので、塩酸による熱水試験後の試料について、電子顕微鏡観察を行い、白度を測定した。

浮選尾鉱中(カオリン)には、非常に微細なパイライトが混在した。これがカオリンの白度の低下の原因をなしている。これは例えばサイクロン分級によって除去されるものであるが、浮選試薬が残留するパルプの中に超音波(島田理化学工業製EN-50T)をあてると、パイライトがつぶ状にパルプ表面に凝集する現象がみられた。

MS浮選機の条件付与時間を延長して、アトリッションの効果を意図的に与えたものとか、オートクレーブで熱処理したものの漂白試験とか、種々の組合せのものについても調べ、実験は多岐にわたり、カオリンの品質向上を見指した手がかりを得ようとした。

①は昭和52年9月 室蘭工業大学開発技術研究会
日本鉱業会北海道支部

②は昭和52年11月 日本鉱業会北海道支部秋季研究発表会

③題目 カオリンの熱水処理とオゾン処理試験

発表者氏名

山口義明 関口逸馬 植田芳信

要旨 カオリン(白老産コート)10gを150mlの水道水に懸濁させ、日東高圧製300mlのオートクレーブに入れ、加温を行い、所定の条件に達したら、ヒーターを切り、バルブを開らいて圧力を開放し、冷却後、アンドレアゼンピペットで粒度測定を行った。加熱温度120~195℃, 加圧力1.5~7kg/cm²(ゲージ圧力), 処理時間30分~1時間とし、11回の実験を行った。未処理のもの2.5~4μ粒径のものが約80%程度あったものが、オートクレーブ処理によって半分量の40%に減少し、逆に-2.5μのものが、最初20%程度あったものが、処理によって60%程度になることが示された。

脱パイライト浮選を行って得られた試料につい

て、硫酸酸性中でオゾンを添加し、白色度と液中に溶出する全 Fe を原子吸光法で測定した。この結果、処理時間、0.5, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150分の実験で、溶出鉄は、28.6から83.2 ppm と増加し、ハンター白度は、71から77程度までに上昇することが知られた。

昭和53年 6月 日本鉱業会北海道支部

④題目 南白老産カオリンの選鉱試験（第4報）

—カオリンのサンドアトリクション—

発表者氏名

山口義明 関口逸馬 植田芳信

要旨 南白老産カオリンの収率と品質の向上を目的とした一連の選鉱試験を実施中であり、今までに浮選、熱水処理、超音波、漂白などの試験を行ってきた。これらの試験を通して、カオリンの粒径の微細化が何より重要であることが知られた。この考えにもとづいて、ガラスビーズを使用したアトリクションの実験に着手した。脱パイライト浮選を行ったカオリンを試料として、内径9 cm内容積約400mlの磁製ボールミルに試料8 g、パルプ濃度8.4%、ガラスビーズ（東芝GB503K、バレル研磨用、8~16 mesh）180 g、分散剤としてピロリン酸ナトリウムを添加し、アトリクション時間を、1, 3, 5, 10, 20時間とした。このようにしてアトリクション前後の2 μ 以下の粒度割合はアトリクション時間を長くすると急増していることが知られた。

昭和53年 6月 日本鉱業会北海道支部

⑤題目 カオリンのサンドアトリクション

—パルプ濃度について—

発表者氏名

山口義明 関口逸馬 植田芳信

要旨 白老産カオリンを試料として、ガラスビーズを用いた磁製ボールミルによるアトリクションを行い、-3 μ の粒分の得量とアトリクション後のカオリンの電子顕微鏡観察により、検討した結果、塗布材としての規格が著しく改善されることが知られた。

磁製ボールミル（9 ϕ ×9 cm）に、8~16 meshのガラスビーズを適量添加し、パルプ濃度8.4%で、磁製ボールミルの回転数を240回とした。

カオリンの装填量を8, 12, 24 g、と増加させた場合の1時間処理と3時間処理の結果を比較した。

この結果によると、パルプ濃度が高くなると、2 μ 以下の得量が減少することが判る。従って、濃度を低くすることが望ましいが、実作業の場合を考えると、生産性が問題になるから、この要因とスケールアップ時の要因を検討した上で、最終的な結論が得るものと考えられる。

昭和53年11月 日本鉱業会北海道支部

⑥題目 フィラー用カオリンのサンドアトリクションに関する研究

発表者氏名

山口義明 関口逸馬

要旨 ガラスビーズを用いた湿式ボールミルによるカオリンのサンドアトリクションは、コート用カオリンの製造に最も適した処理方法であることを実験によって明らかにし、それらの結果をすでに発表した。

今回、白老産のフィラー用カオリンを試料とし、4種類の径のガラスビーズを用いた実験を行い、ビーズの径の処理効果に与える影響について考察した。使用したガラスビーズの径は0.6, 1.1, 1.8, 5.0mmの4種類で、実験条件は、磁製ボールミル（9 ϕ ×9 cm）にガラスビーズ（120ml）と試料8 gを装入し、分散剤を適量添加し、パルプ濃度8.4w/w%で、ボールミルの回転数を200rpmとした。アトリクション時間を1, 3, 5, 10時間とした場合の2 μ アンダーの生成量を検討した。この実験では、ガラスビーズの径が1.1と1.8mmのものの処理効果が大きいことが知られた。このように、この処理方法によると、コート用カオリンの収率を増加させるばかりでなく、フィラー用カオリンのパルプで放置すると容器の底部にかたく、沈積し、リパルプが非常に困難であるが、アトリクションを数十分かけると、リパルプが容易となり、貯鉱、輸送などのハンドリングが改善されることが知られた。

アトリクションした試料の粒度分布、-1.5, -3 μ の得量、電子顕微鏡観察結果についても、合わせて報告する。

昭和54年 6月 日本鉱業会北海道支部

⑦題目 ガラスビーズを用いた湿式ボールミルによるカオリンのアトリクションに関する研究

発表者氏名

—研究概要と現場実験計画について—

発表者氏名 山口義明 関口逸馬

要旨 ガラスビーズを用いた湿式ボールミルによるカオリンのアトリクション試験によって、コート用カオリンのグレードアップがはかれる。フィルターカオリンの処理によって、コート用カオリンが増収になる。白度が上る、そしてアトリクション後の再漂白効果がある、などの好結果を得た。

今回、フィルターを試料として、24cm径のポットを用いたアトリクション試験を行い、近く予定している現場実験の基礎資料とした。

昭和54年9月 室蘭工業大学開発技術研究会
日本鉱業会北海道支部

⑧題目 ガラスビーズを用いた湿式ボールミルによるカオリンのアトリクションに関する研究

—現地試験について—

要旨 ガラスビーズを用いた湿式ボールミルによるカオリンのアトリクションの実験によって、1) コート用カオリンのグレードアップが出来る。2) フィルター用カオリンを処理することにより、コート用カオリンの増収がはかれる。3) アトリクション後の白度が上昇する。4) フィルター用カオリンのアトリクションによって、パルプのハンドリングが非常に容易になる。5) また、今回報告する実験によって明らかのようにフィルターをアトリクションした後の再漂白により、白度がさらに上昇することなどの好結果を得た。

これらの結果から、かねてカオリンの操業系統の中にガラスビーズを用いた湿式ボールミルによるアトリクションを組み込むことを検討してきたが、たまたま90φ×150cmのボールミルを実験に使用できることになり、近く現地試験を実施することになった。

現地試験を行うにあたって、先ずパルプ濃度、処理時間をどうとるかが問題であり、これらの点について実験室試験の結果を検討した。また、アトリクションの組み込む位置が数通り考えられ、これらの点について考察した。

昭和54年11月 日本鉱業会北海道支部

⑨題目 ガラスビーズを用いた湿式ボールミルによるカオリンのアトリクションに関する研究

発表者氏名 山口義明 関口逸馬

要旨 北海道白老郡白老町字森野にある近藤鉱業(株)南白老バライト鉱山は、そこで産出しているカオリンの品質と収率の向上を目的とした技術指導を、52年度から数回にわたって当所に申請した。一方、52年度から4ヶ年計画で実施している特別研究「非金属資源の高度利用技術に関する研究」でいくつかある研究項目の一つとして、カオリンの選鉱に関する課題をとりあげることになった。このような経緯で、北海道内では、今や貴重な資源となったカオリンの選別に関する一連の試験研究にとりくむことになった。

カオリン鉱石の鉱物組成、粉碎粒度と鉱物組成サイクロン分級試験、脱パイライトの浮選試験、オゾンによる漂白試験、オートクレーブ処理試験、超音波処理試験、選鉱水の溶存物質と廃水との関係など、広範囲の試験を行い、それらの結果はすでに十数回にわたって発表した。また、これらの試験と並行して、ガラスビーズを用いた湿式ボールミルによるカオリンのアトリクション試験を行い、これによれば、1) コート用カオリンの品質が上昇する。2) フィルターカオリンの処理によるコート用カオリンが増収になる。3) 白度が上昇する。4) フィルターカオリン(パルプ)のハンドリングが非常に容易になる。などの好結果を得たので、ここにアトリクション試験の概要を報告することにした。

昭和54年10月 北開試ニュース, Vol, 12 No. 5

⑩ 題目 南白老産カオリンの回収

—ガラスビーズによるアトリクションについて

発表者氏名 山口義明

要旨 北海道白老郡白老町字森野にある近藤鉱業(株)南白老バライト鉱山は、月産約900吨のカオリンを生産しているが、そこで産出しているカオリンの品質と収率の向上を目的とした技術指導を、52年度から数回にわたって当所に申請した。一方、52年度から4ヶ年計画で実施している特別研究「非金属資源の高度利用技術に関する研究」でいくつかある研究項目の一つとして、カオリンの選鉱に関する研究課題をとりあげた。このような経緯で北海道では、今や貴重な資源となったカオリンの選鉱に関する一連の試験研究を実施することになった。

カオリン鉱石の鉱物組成、粉碎粒度と鉱物組成の関係、サイクロンによる分級試験、脱パイライトの浮選試験、漂白試験、アトリクション試験、選鉱廃水の性状試験など広範囲にわたる試験を行い、これらの結果はすでに十数回にわたって日本鉱業会北海道支部研究発表会などで報告した。

これら選鉱試験結果の要点はおおよそ次の通りである。すなわち、原鉱石の鉱物組成は、カオリン、石英、パイライトであり、その混入比は、おおよそ5, 3, 2の割合である。原鉱石を適正粒度に粉砕した産物から、分級によって石英を、浮選によってパイライトを除去し、漂白処理を行いカオリンを回収する。このような選鉱方法で、カオリンの実収率をあげるためには、鉱石のアトリクションを充分行う必要があるが、一方、このため微細化したパイライトの浮選除去が困難になり、パイライトの混入によるカオリンの白度が低下し、漂白処理のための薬剤の使用を増大させる。また塗工機の磨耗の原因となる石英の混入を極力おさえるために使用するサイクロンの場合も、アトリクションを充分行うと、微細化した石英の除去が低下する。このようにカオリンに対するアトリクションの効果を高める一方で、パイライトや石英の過粉碎を防止することが必要であり、以上のことを考慮した選鉱条件に工夫を要するところである。

また、これらの試験と並行して、ガラスビーズを用いた湿式ボールミルによるカオリンのアトリクション試験を行い、これによれば、1)コート用カオリンの品質が上昇する。2)フィルターカオリンの処理によるコート用カオリンが増収になる、3)白度が上昇する。などの好結果を得たので、ここにアトリクション試験の内容を報告することにした。

昭和55年2月 昭和54年度 北海道工業開発試験所公開研究発表会

⑩題目 ガラスビーズを用いたボールミルによるカオリンのアトリクションに関する研究
発表者氏名 山口義明 関口逸馬

要旨 北海道白老町に産するカオリンの品質と収率の向上を目的として、鉱石の鉱物組成、粉碎、分級、浮選、漂白、アトリクションなど、一連の選鉱試験を実施してきているが、これら試験の中で特に、コートの収率を高めるために行われた「ガ

ラスビーズを用いた湿式ボールミルによるカオリンのアトリクション試験」が良好な結果を示した。そこで、この方式によるアトリクションの条件を明らかにするための実験研究を進めてきているが、今回パルプ濃度の影響について調べた。又、現在操業中の選鉱系統の中に、試験用アトリクションを導入し、今回試験データを取得した。

昭和55年4月 日本鉱業会春季講演会

⑪題目 ガラスビーズを用いた湿式ボールミルによるカオリンのアトリクションに関する研究

発表者氏名 山口義明 関口逸馬

要旨 著者らは、北海道工業開発試験所の特別研究課題として、「非金属資源の高度利用技術に関する研究」を1977年から4ヶ年計画で実施してきているが、この研究にはいくつかある研究課題のうちの1つとして、北海道白老郡白老町宇森野にある近藤鉱業(株)南白老バライト鉱山が産出しているカオリンの品質と収率の向上を目的とした課題をとりあげた。一方、近藤鉱業は、カオリンの選別に関する技術指導を、1977年度から数回にわたって当所に申請した。このように、特別研究の実施と、技術指導の申請によって、北海道内では、今や貴重な資源となったカオリンの選別に関する一連の試験研究を実施することになった。

カオリン鉱石の鉱物組成、粉碎粒度と鉱物組成、サイクロン分級試験、脱パイライトの浮選試験、オゾンによる漂白試験、オートクレーブ処理試験、超音波処理試験、選鉱水の溶存物質と廃水との関係など、広範囲の試験を行い、それらの結果はすでに数回にわたって発表した。以上の試験は、南白老産カオリンの品位と収率の向上を目的とした選鉱条件を解明するために行われたものであるが、その結果、得られた製品の粒度規格が必ずしも満足されるものでなかった。そこで、この点に着目して、ガラスビーズを用いた湿式ボールミルによるカオリンのアトリクション試験を実施した。そして、この試験によれば、1)コート用カオリンの粒度規格が上昇する。2)フィルターカオリンの処理によるコート用カオリンの増収がはかれる。3)フィルターカオリン(パルプ)のハンドリングが非常に容易になる、などの好結果を得た。ここにアトリクション試験の結果をとりまとめて報告する。

昭和55年8月 日本鉱業会誌 第96巻1110号

⑬題目 ガラスビーズによるカオリンのアトリクションについて

—コニカル型ボールミルによる実験—

発表者氏名 山口義明 関口逸馬

要旨 白老郡白老町字森野にある近藤鉱業(株)南白老バライト鉱山が生産しているカオリンの品質と収率の向上を目的として一連の試験研究を実施してきた。これらの実験の中で、コート用カオリンの収率の向上を目的とした試験、すなわちガラスビーズを用いた湿式ボールミルによるカオリンのアトリクションに関する試験結果は次のような点で満足されるものであった。すなわちこれによると、コート用カオリンの粒度規格が上がり、収率が向上する。フィルター用カオリンの処理によってコート用のカオリンが増収になる。フィルターカオ

リン(パルプ)のハンドリングが容易になる。またアトリクションメディアとしてのガラスビーズ径の違いによるアトリクション効果に差異があり、この実験の場合、1～2mm径のものが最適である。などのことが知られた。この実験に用いた磁製ボールミルは、内径9～24cm程度の実験室用のものであった。今回の報告は、現場試験に先立って、実験工場に設備されているコニカル型ボールミルを用いてアトリクションの実験を行い、その結果を検討したものである。

そしてこれらの実験から、大型ボールミルを使用することによって、磨砕力が増大することが知られた。なおボールミルの回転数は、42rpm、保液量は20ℓ(運転時)パルプ濃度10%とした。

昭和56年5月 日本鉱業会北海道支部

第2章 カオリンの水熱合成法によるゼオライト合成

植田芳信・佐藤俊夫・関口逸馬

緒言

ホージャサイト型ゼオライトは $\text{Me}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.4 \sim 6\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (Me はアルカリ,あるいはアルカリ土類金属, n はその電荷数) で示される組成を有し,天然にも存在するが,合成されたホージャサイト型ゼオライトの中で $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が3までのものをX型,3以上のものをY型ゼオライトと呼んで区別している。またA型ゼオライトは $\text{Me}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ で示される組成の,天然には存在しないゼオライトである。これらホージャサイト型ゼオライト, A型ゼオライトは Breck^{1,2)}らによってケイ酸ナトリウム, アルミン酸ナトリウムなどを出発物質としてはじめて合成され,その構造,および特性に関して多くの研究がなされている。現在では工業化が行われており,“モレキュラーシーブス”の商品名で高度乾燥剤や吸着分離剤として広く利用されている³⁾。

ホージャサイト型ゼオライトは軽油からガソリンへの精製など石油改質用触媒として使用されているが,これは分子ふるい効果だけでなく,高い触媒活性と優れた耐熱性を有するためである。耐熱性はシリカ含有率が高いほど良いとされ,ホージャサイト型の中でもY型ゼオライトが耐熱性に優れているといわれている。

一方,最近,各洗剤メーカーにおいては合成洗剤に含まれるリンが河川や湖の高栄養化の一原因物質であることが明らかになるにつれて洗剤の無リン化が思考されるようになった。それはトリポリリン酸ナトリウム ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) に代替するビルダーとしてA型ゼオライトを使用しようとする⁴⁾ことである。

これらの合成ゼオライトはケイ酸ナトリウム,アルミン酸ナトリウムといった試薬から合成されているが,それではコストが割高になるのは避けられない。これに対して天然鉱物を出発原料とした場合には原価が非常に安い。このことから酸性白土,カオリン,真珠岩,長石などからゼオライトを合成する方法が検討され,我が国では水沢化

学株式会社が酸性白土を原料とするビルダー用A型ゼオライトの企業化に成功しているが,当所ではカオリンを用い,それを焼成し非晶質にして反応性を高め,水酸化ナトリウムを加え,水熱合成法で製造する方法について検討した。

天然鉱物からのゼオライト製法としては,a)カオリン鉱物を焼成し,メタカオリンにして反応性を高めてから水酸化ナトリウムを加える⁵⁾。b)カオリン,火山ガラスを摩砕し,結晶構造を壊してから水酸化ナトリウムを加える⁶⁾。c)真珠岩や長石などのシリカ含有鉱物にアルカリを混ぜ,330~370℃で加熱融解し,アルミン酸ナトリウムを加える⁷⁾などの方法が提案されている。本研究ではこれらの方法のうち,a),b)の方法で天然鉱物を無定形化する方法を採った。

2・1 試料と実験方法

2・1・1 出発原料

(1) 試薬を原料とする場合

アルミナ源としてアルミン酸ナトリウム,シリカ源としてケイ酸ナトリウム,またはコロイダルシリカ,アルカリ源として水酸化ナトリウムを用いた。これらはいずれも市販の一級試薬である。

(2) 天然鉱物を原料とする場合

合成に使用した試料はカオリンと火山ガラスである。カオリンは第一部で述べたコート用カオリンで,後述するように -2μ 80%のものを電気炉で700℃,2時間焼成した。熱処理,未処理試料の蛍光X線による分析値を第2・1表に示した。火山ガラスは北海道東部地区に産するもので,最大粒径2mm位の軽石質のものを含んでおり,X線回折分析によると,石英,長石類がわずかに認められる程度で,大部分は非晶質であった。これをらい機で50時間粉碎し,無定形にしたものを試料とした。第2・2表にその化学分析値を示した。

2・1・2 合成装置およびその方法

ゼオライトの合成は水熱合成法によったが,その方法は所定の出発原料組成に調整したゲル状試

第2・1表 カオリンのケイ光X線分析結果(wt%)

	FeS ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Total	Pyrite	Kaolinite	Quartz	Total
コート用カオリン	0.33	36.65	49.81	86.79	0.13	92.79	6.62	99.74
700℃で2時間焼成	0.25*	42.18	57.32	99.75				

*Fe₂O₃

第2・2表 火山ガラスの化学分析結果(wt%)

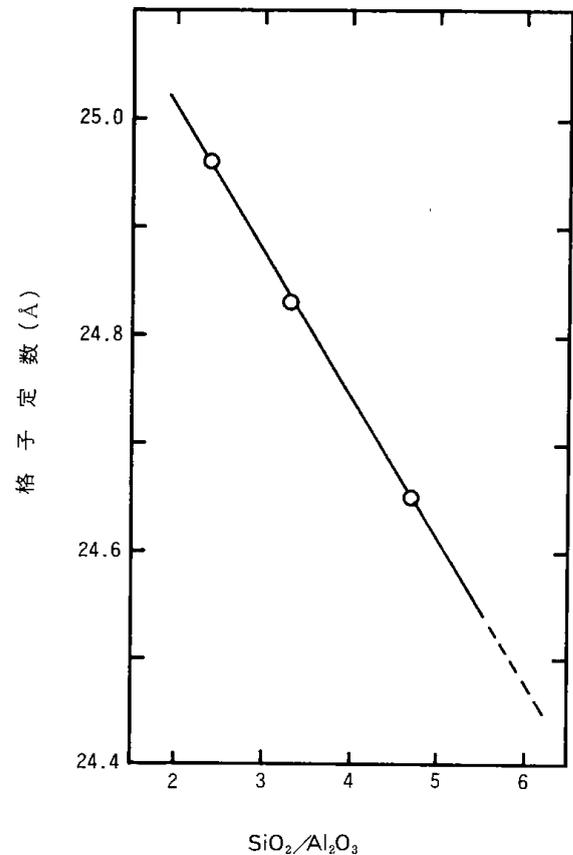
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. loss	Total
73.28	0.18	12.88	0.75	0.68	0.04	0.18	1.14	3.49	3.30	3.58	99.50

料を350～1000mlのフラスコに入れ、上部をコック付ロートで封じ、所定の時間室温に放置し、熟成させた後、フラスコを恒温槽に浸し、所定の温度条件で合成(結晶化)した^{a)}。この場合、加温10分後にコックを閉じて水蒸気の放出による溶液の濃度変化を防いだ。合成物は濾過洗浄し、濾液のpHが10になるまで水洗を繰り返し、得られたケーキを110℃で2時間乾燥して測定試料とした。恒温槽は同時にフラスコを最大6個(300ml×6)設置できる深型の構造になっており、また、この温度調節精度は±0.2℃であった。

2・1・3 合成鉱物の確認と結晶構造

合成物の結晶構造はX線回折装置によって確認した。ホージャサイト型ゼオライトの生成量は酸化チタン(試料1g当り0.1g)を内部標準物質として、酸化チタン $2\theta=25.3^\circ$ (101)の回折線のピークの高さ I_0 とホージャサイト型ゼオライトの $2\theta=6.1^\circ$ (111)の回折線のピークの高さ I の比 I/I_0 であらわした^{b)}。不純物として生成するP型ゼオライト^{c)}($2\theta=21.6^\circ$)、アナルサイト^{d)}($2\theta=25.9^\circ$)、ヒドロキシソーダライト^{e)}($2\theta=14.1^\circ$)についても同様に扱った。この場合、 I/I_0 値は積分強度より1.05～1.07倍大きな値を示す傾向を知ったので、以後の分析値はこの実測感度によって補正されている。A型ゼオライトの $2\theta=7.1^\circ$ (100)についても同様に I/I_0 を求めたが、市販のA型ゼオライトを用いてあらかじめ作製した検量線から市販

品の純度を100%として重量割合であらわした。また、生成したホージャサイト型ゼオライトの面指数(555)の回折線の回折角を精密測定して、ブラッグの公式から面間隔 d を求め、立方晶系と d の関係式 $d = a/\sqrt{h^2+k^2+l^2}$ より、格子定数 a を計算し、第2・1図からゼオライトのSiO₂/Al₂O₃モル比を求めた。



第2・1図 SiO₂/Al₂O₃と格子定数の関係 (Barrerらによる)

a) 本実験では室温で合成した前半の誘導期間を熟成と呼び、加温した段階で結晶化と呼び、両者を区別することにした。

2・1・4 合成物の性能試験

生成したホージャサイト型ゼオライトの性能試験方法と結果は次章で述べるが、Na-A型ゼオライトについてはビルダ材への利用の観点から、イオン交換能試験によってその性能を調べた。これは合成したNa-A型ゼオライトを用いて、塩化カルシウム水溶液によるNa-A型からCa-A型ゼオライトへのイオン交換率、および交換速度を調べ、市販のA型ゼオライトと比較することによってその性能を評価した。

2・2 結果と考察

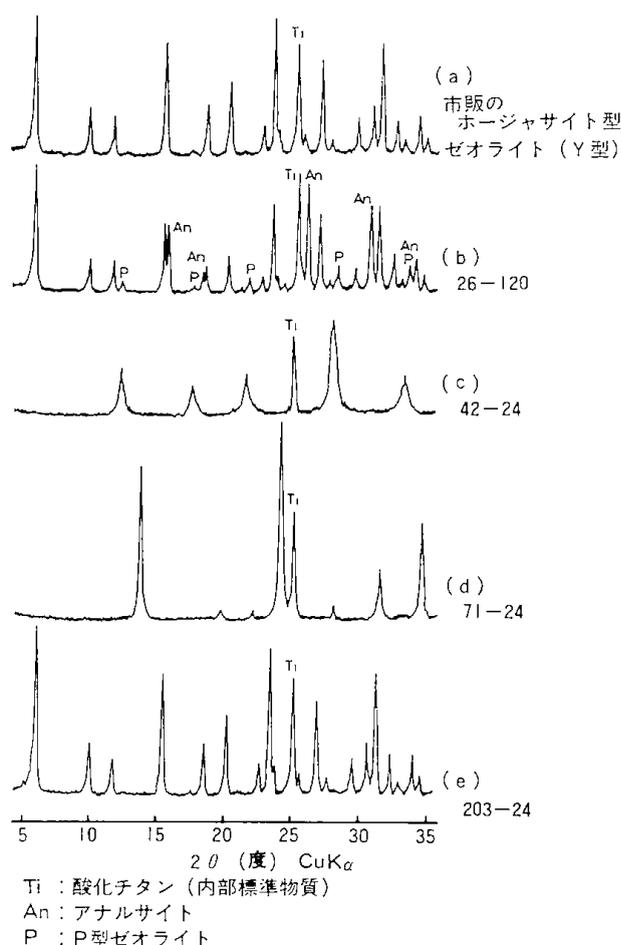
2・2・1 試薬からのホージャサイト型ゼオライト合成

はじめにホージャサイト型ゼオライトの生成条件を調べるために、試薬を用いて、出発物質の $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ モル組成、室温熟成時間、結晶化温度と時間などの要因について種々の予備実験を行った。その結果、特にシリカ源としてケイ酸ナトリウムを使用した場合を第2・3表に、シリカ源にコロイダルシリカを使用した場合を第2・4表に示した。

生成物としてはホージャサイト型ゼオライトの他、P型ゼオライト、アナルサイトなどが確認された。それらの定量値はX線強度比 I/I_0 であらわした。また、ホージャサイト型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比はX線回折により求めた格子定数と第2・1図を用いて計算した。

ホージャサイト型ゼオライトの単位格子定数は、その $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比によって異なり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が高くなると格子定数が小さくなることが知られている。第2・1図はBarrerら⁸⁾によって示されている両者の関係を示したものである。

第2・3表、第2・4表に示された生成物の中から特徴的なものを選んで第2・2図にそのX線回折図を示した。(a)に市販のホージャサイト型ゼオライト(Y型)を比較のために示した。(b)はホージャサイト型ゼオライトの他に、アナルサイト、P型ゼオライトが生成している場合で、(c)はP型ゼオライト(P_1 , 正方晶系)が生成しており、(d)はヒドロキシソーダライトが生成した場合で、(e)は



第2・2図 合成物のX線回折図

- b) ホージャサイト型ゼオライトは SiO_2 と Al_2O_3 の組成がある一定の範囲にあるものを指すが、市販のX型ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.4$)は I/I_0 が1.830、Y型ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.52$)は I/I_0 が1.264である。しかし、この中間の組成のものについては、検量線を作るための適当な標準物質が見当たらないので生成量を I/I_0 で表示した。
- c) P型ゼオライトはHarmotome-Phillipsiteグループに属するゼオライトの一種であって、その化学組成は $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.3 \sim 5.3 \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ であらわされ、化学組成はホージャサイトと似ているが結晶構造は異なり、立方晶系(P_1)、正方晶系

(P_2)、斜方晶系(P_3)などの結晶系のものが存在する。本実験であらわれたP型ゼオライトは P_1 型、 P_2 型ゼオライトであるが、P型ゼオライトとして示した。

- d) アナルサイト(analcite), 別名アナルサイム(analcime)は $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の化学組成であらわされるホージャサイトと類似の鉱物である。
- e) ヒドロキシソーダライト(Hydroxysodalite)は $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ であらわされる長石類似鉱物の一種であって、ゼオライトの性能をもたない鉱物である。

不純物の少ないホージャサイト型ゼオライトが生成している場合である。

つぎに結晶化時間とホージャサイト型ゼオライト生成量との関係を調べるために、第2・3表の

実験番号26, 29シリーズについて整理したものを第2・3図に示した。その結果、ホージャサイト型ゼオライトの生成量は24時間の時が最大で、その後は生成したゼオライトがP型ゼオライト、ア

第2・3表 試薬からの合成(1)

実験番号	出発物質のモル組織			処理時間		生成物			ホージャサイト型ゼオライトの SiO ₂ /Al ₂ O ₃
	Na ₂ O/ SiO ₂	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	H ₂ O/ Na ₂ O	熟成時間 (hr)	結晶化時間 95 °C (hr)	ホージャサイト型ゼオライト I/I ₀	P型ゼオライト I/I ₀	アナルサイト I/I ₀	
26-16	1.0	8.0	40.0	24	16	1.575	0.019		2.534
26-24	1.0	8.0	40.0	24	24	1.634	0.020		2.849
26-48	1.0	8.0	40.0	24	48	1.517	0.032	0.035	2.678
26-72	1.0	8.0	40.0	24	72	1.323	0.095	0.294	2.695
26-120	1.0	8.0	40.0	24	120	1.118	0.106	0.955	2.627
27-24	1.0	12.0	40.0	24	24	1.793	0.054		3.189
27-48	1.0	12.0	40.0	24	48	1.441	0.067	0.393	2.975
28-8	1.0	16.0	40.0	24	8	0.304			2.983
28-24	1.0	16.0	40.0	24	24	1.752	0.048	0.060	3.085
28-48	1.0	16.0	40.0	24	48	1.052	0.232	0.477	2.924
28-24*	1.0	16.0	40.0	0	24				
28-53*	1.0	16.0	40.0	0	53		0.836		
28-24-30	1.0	16.0	30.0	24	24	0.438	0.203	0.515	2.778
28-24-60	1.0	16.0	60.0	24	24	0.053	0.612	0.052	3.108
28-24-80	1.0	16.0	80.0	24	24	0.069	0.233		3.224
29-8	1.0	20.0	40.0	24	8	0.322			2.801
29-20	1.0	20.0	40.0	24	20	1.185			2.932
29-24	1.0	20.0	40.0	24	24	1.719	0.091	0.120	3.000
29-48	1.0	20.0	40.0	24	48	0.312	0.427		2.890
29-72	1.0	20.0	40.0	24	72	0.039	0.810		2.273
30-24	0.8	8.0	40.0	24	24	1.595	0.164		3.246
30-45	0.8	8.0	40.0	24	45	0.806	0.346		3.110
31-24	0.8	12.0	40.0	24	24	0.939	0.022		3.025
32-24	0.8	16.0	40.0	24	24	0.223	0.508		3.085
33-24	0.8	20.0	40.0	24	24	0.558	0.343		3.695
33-47	0.6	20.0	40.0	24	47		0.833	0.233	
34-24	0.6	8.0	40.0	24	24	0.071	0.239		3.593
35-24	0.6	12.0	40.0	24	24	0.227	0.313		3.381
36-24	0.6	16.0	40.0	24	24	0.197	0.105		3.458
37-24	0.6	20.0	40.0	24	24	0.103			3.407
38-24	1.2	8.0	40.0	24	24	1.066	0.055	0.057	2.797
39-24	1.2	12.0	40.0	24	24	0.545	0.020	0.292	3.102
40-24	1.2	16.0	40.0	24	24	1.714	0.167	0.179	2.814
41-24	1.2	20.0	40.0	24	24	1.144	0.190	0.203	2.822
42-40	0.9	14.8	89.7	24	40		0.563	0.095	
42-40*	0.9	14.8	89.7	0	40	0.207	0.673	0.113	
44-24	1.0	20.0	30.0	3	24	0.101	1.153	0.296	2.758

ナルサイトに転化するので、ホージャサイト型ゼオライトの生成量、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比とも減少している。これらの結果から結晶化時間は24時間が適当と考えられる。

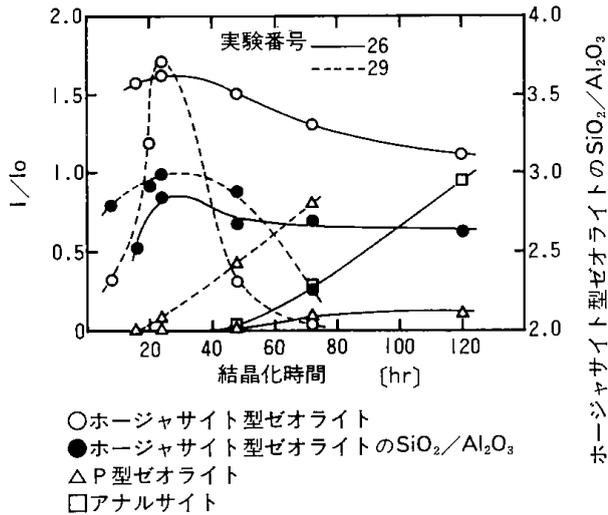
つぎに $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ モル比とゼオライト生成量の関係を調べるために第2・3表の実験番号28と、第2・4表の実験番号50シリーズを整理して第2・4図に示した。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比が40のとき、

P型ゼオライト、アナルサイトなどの不純物の比較的少ないホージャサイト型ゼオライトを生成している。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比が大きくなると、ホージャサイト型ゼオライトの生成量が少なく、P型ゼオライト、アナルサイトの生成量も少ないことから、無定形物が多量に生成していることがわかる。ホージャサイト型ゼオライトの生成量から考えると $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=40$ が適当である。

第2・4表 試薬からの合成(2)

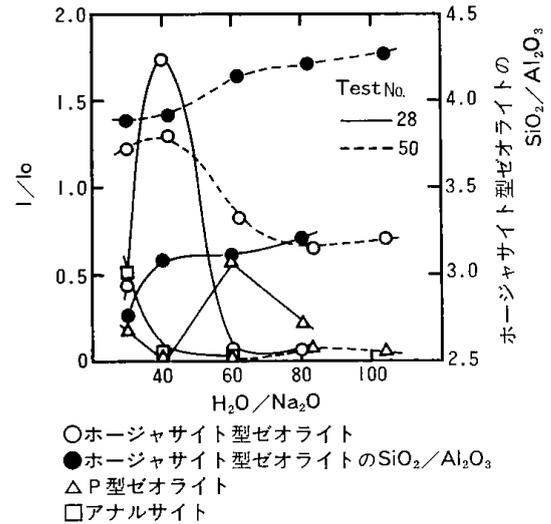
実験番号	出発物質のモル組成			処理時間		生成物			ホージャサイト型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	熟成時間 (hr)	結晶化時間 100℃ (hr)	ホージャサイト型ゼオライト I/I ₀	P型ゼオライト I/I ₀	その他 I/I ₀	
45-24	0.4	6.7	35.1	0	24	1.080			4.076
46-24	0.3	7.7	40.3	24	24	1.465			4.559
50-24	0.3	7.0	30.0	24	95℃ 24	1.229			3.898
50-48	0.3	7.0	30.0	24	95℃ 48	1.076	0.138		3.593
50-24-100	0.3	7.0	41.6	24	95℃ 24	1.308			3.932
50-24-150	0.3	7.0	62.3	24	95℃ 24	0.833	0.053		4.153
50-24-200	0.3	7.0	83.1	24	95℃ 24	0.664	0.086		4.220
50-24-250	0.3	7.0	103.7	24	95℃ 24	0.708	0.065		4.280
61-24	0.4	6.7	29.5	0	95℃ 24	1.169			4.418
66-24	0.3	10.0	40.0	22	24	1.049	0.056		4.751
68-24	0.5	4.0	246.0	24	24			Hy 0.158 A 0.856	
69-24	0.5	4.0	131.0	17	24	0.322	0.210		
71-24	1.2	2.0	40.4	24	24			Hy 1.588	
75-70	0.3	8.0	40.0	23	70	1.117	0.060		4.669
76-144	0.3	8.0	144.0	24	144	0.701	0.299		4.432
78-48	0.42	27.0	33.0	17	95℃ 48	0.544	0.794		3.898
80-24	0.3	7.0	83.1	24	95℃ 24	0.529			4.217
85-16	0.3	7.0	29.1	24	95℃ 16	1.051			3.524
85-48	0.3	7.0	29.1	24	95℃ 48	0.863	0.099		3.597
201-24	0.4	10.0	40.0	24	24	1.094	0.056		3.949
201-48	0.4	10.0	40.0	24	48	0.953	0.066		3.915
202-24	0.3	10.0	40.0	24	24	1.103			4.373
202-48	0.3	10.0	40.0	24	48	1.043	0.042		4.678
203-24	0.4	20.0	40.0	24	24	1.138			4.280
203-48	0.4	20.0	40.0	24	48	1.125	0.047		4.415
204-24	0.3	7.5	40.0	24	24	1.077			3.441
204-48	0.3	7.5	40.0	24	48	0.887	0.152		4.186
205-24	0.4	30.0	40.0	24	24	1.070	0.060		4.347
205-48	0.4	30.0	40.0	24	48	1.014	0.072		4.754
206-24	0.3	15.0	40.0	24	24				
206-48	0.3	15.0	40.0	24	48				

Hy: ヒドロキシソーダライト A: A型ゼオライト



第2・3図 結晶化時間と生成量の関係

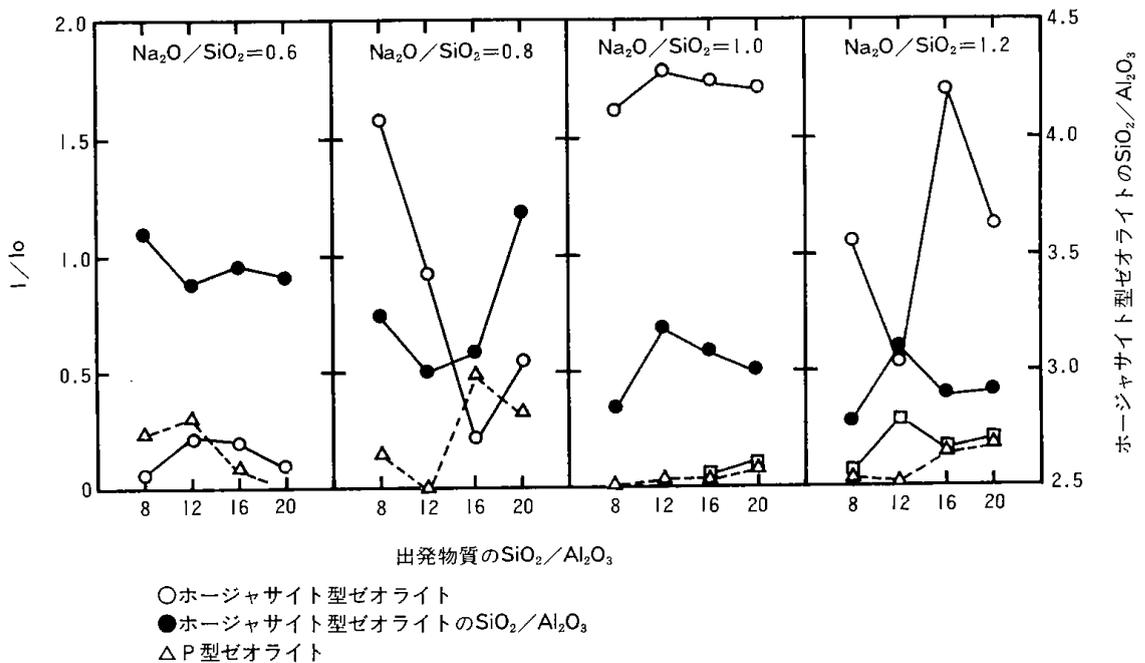
さらに、シリカ源としてケイ酸ナトリウムを用いた場合、室温での熟成時間を24時間、95℃での結晶化時間を24時間、 H_2O/Na_2O を40に固定して、 Na_2O/SiO_2 と SiO_2/Al_2O_3 のモル比を変えて、ホージャサイト型ゼオライトの最適な生成範囲を調べた結果を第2・3表から整理して第2・5図に示した。同様にシリカ源にコロイダルシリカを用いた場合の $H_2O/Na_2O=40$ 、 $Na_2O/SiO_2=0.3\sim 0.4$ 、 $SiO_2/Al_2O_3=7.5\sim 30$ 、室温での熟成時間24時間、100℃での結晶化時間24時間と48時間の条件下で



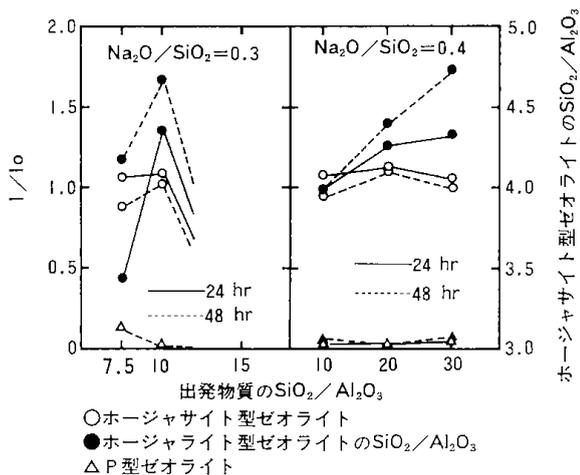
第2・4図 H_2O/Na_2O モル比と生成量の関係

得られた結果を第2・4表から整理して第2・6図に示した。

ケイ酸ナトリウムで合成した場合、ホージャサイト型ゼオライトが生成するのは $Na_2O/SiO_2=1$ が良好で、アルカリ量が少ないとき、すなわち $Na_2O/SiO_2=0.8$ では SiO_2/Al_2O_3 が8~12と小さい範囲が、さらに $Na_2O/SiO_2=0.6$ と少なくすると、無定形物が多くなる傾向を示している。また、 $Na_2O/SiO_2=1.2$ と多い場合は SiO_2/Al_2O_3 が16~20と大きい範囲が良好である。



第2・5図 Na_2O/SiO_2 、 SiO_2/Al_2O_3 モル比と生成量の関係



第2・6図 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比と生成量の関係

つぎにコロイダルシリカを用いた場合は、ホー
ジャサイト型ゼオライトの生成条件としては $\text{Na}_2\text{O}/$
 $\text{SiO}_2=0.4$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10\sim 30$ の組成比が良好
で、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.3$ では $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15$ と大き
くなると、ホージャサイト型ゼオライトの生成は
なく、無定形物のままであった。

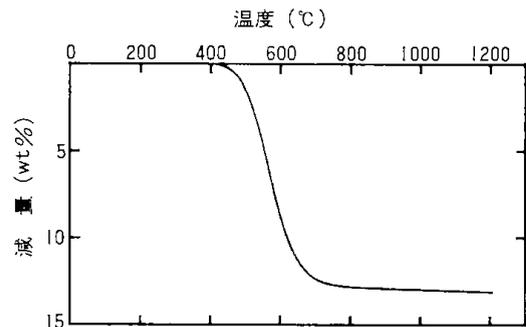
ホージャサイト型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ から
判断すると、ケイ酸ナトリウムを用いた場合は、
そのモル比が3.5以下であったが、コロイダルシ
リカを用いた場合は、市販Y型ゼオライトに近い
モル比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.5$)を得ることができた。
このことから $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が大きいホー
ジャサイト型ゼオライトを合成するためには、
シリカ源としてコロイダルシリカを用いたほうが
良好であると云える。

2・2・2 カオリンからのホージャサイト型ゼ オライト合成

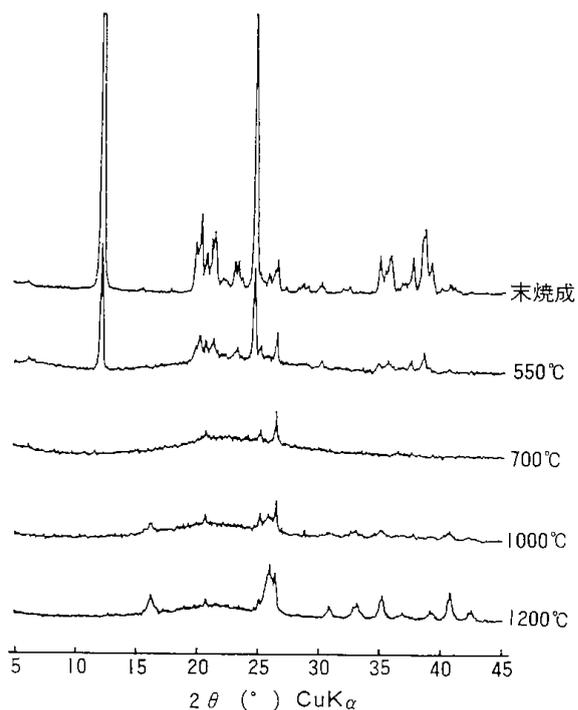
カオリンは焼成し、非晶質にして反応性を高め
てから使用したが、はじめに焼成条件を調べるた
めに次の実験を行った。

出発物質として用いたコート用カオリンの加熱
減量曲線を第2・7図に、また焼成物のX線回折
図の一部を第2・8図に示した。カオリナイトを
加熱すると500℃くらいから脱水し非晶質となる。
この非晶質物質はメタカオリナイトと呼ばれ、酸
やアルカリに溶解されやすいといわれている。さら
に高温に加熱(1000℃以上)すると Al_2O_3 と SiO_2
との固体反応がおこり、ガラス質やムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot$
 2SiO_2)を生じて焼結し、磁器化する。

さらに各温度で焼成したカオリンとコロイダル



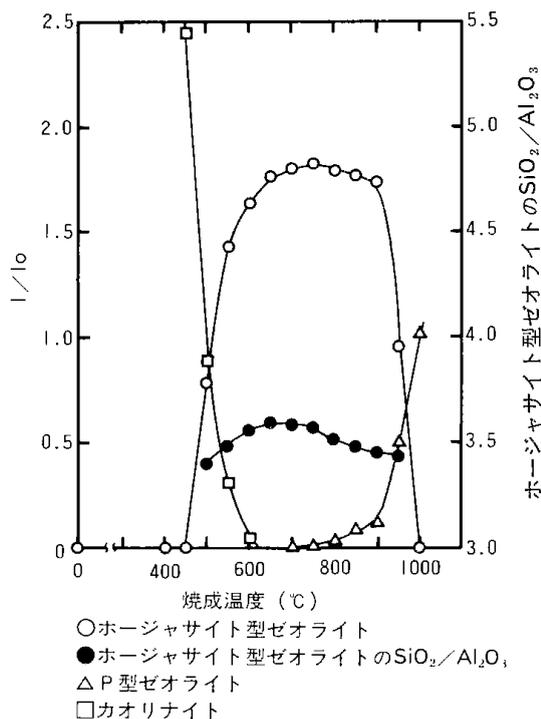
第2・7図 カオリンの減量曲線



第2・8図 カオリン焼成物のX線回折図

シリカ、水酸化ナトリウムを出発原料として、
 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.5$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=7.0$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$
 $=40.0$ に調整し、室温で24時間熟成し、100℃で
24時間結晶化させた。その結果を第2・9図に示
した。ゼオライトが生成するのは500℃以上の高
温焼成物からで、650～850℃で生成量が最大と
なり、その後はP型ゼオライトへの転移が進むた
め相対的に生成量は減少する。また、カオリナイ
トのピーク($2\theta=12.3^\circ$)は650℃で消失し非晶質と
なるが、これと同時にホージャサイト型ゼオライ
トの生成が始まることを示している。さらに温度
が高くなるとP型ゼオライト生成量が多くなり、
1000℃焼成物ではP型のみとなる。

以上の実験結果から700℃で焼成したカオリン



第 2・9 図 カオリン焼成温度と生成物の関係

は十分に反応性に富んでいることがわかったので、以後の前処理は700℃で2時間とした。この場合、焼成カオリンは淡いピンク色に変色した。

これはカオリン中に共存している鉄分(0.5%以下)が酸化鉄となって着色したものと考えられる。この鉄分は合成物を触媒として使用する場合、副反応を促進することが予想されるため、当初、これの除去にはフェライト法を考え、不純物の鉄分をフェライトにして、これを磁選除去しようと予備試験を行った。しかし、フェライトは生成するが含有量が微少であり、バルクとして大量に存在するカオリンからの分離は困難であることがわかった。脱鉄の問題については今後、さらに検討を要するところである。

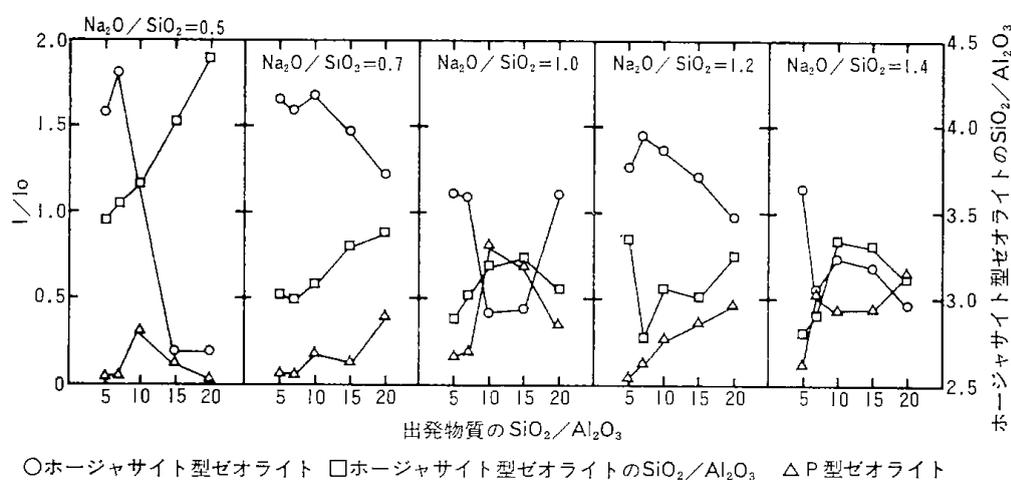
700℃で2時間焼成したカオリンを用いることにして水酸化ナトリウムを加えて、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.5$, 0.7, 1.2, 1.4, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5, 7, 10, 15, 20$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=40$ のモル組成をもつゲル状混合物を作り、ゼオライトの生成条件を調べた。カオリンの SiO_2 と Al_2O_3 の比は2:1であり、まだかなりの SiO_2 が不足している。この不足分はコロイダルシリカによって補う方法を採用した。また、合成条件は室温で24時間熟成し、結晶化は100℃で24時間行った。その結果を第2・5表に示し、さらに第2・10図に整理した。

ホージャサイト型ゼオライトの生成が多いのは $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.5$ では $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5\sim 7$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.7$ では $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5\sim 15$ の範囲である。アルカリ成分含有量が高く、また $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が大きくなると、P型ゼオライトの生成量が増加する傾向を示した。生成したホージャサイト型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は3.5までのものが多く、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比の高いホージャサイト型ゼオライトを得るためには、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.5$ が適当であった。第2・11図(a)(b)にX線回折図の一部を示したが、比較的の不純物の少ないホージャサイト型ゼオライトが生成している。上述の結果から、つぎに $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の大きなホージャサイト型ゼオライトが生成した条件であって、出発物質のモル組成が、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=0.5$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=7$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=40$ に調整した試料(試料番号302)を用いて、室温での熟成時間、結晶化時間と温度について検討した。室温での熟成時間を変えた試料について、結晶化温度を変えて24時間結晶化させた結果を第2・12図に示した。結晶化温度を一定にした場合、24時間までは熟成時間の効果が大きく、結晶化時間が24時間を超えると熟成時間の効果はあまり顕著でなくなることがわかった。この結果から、熟成時間は室温で24時間とし、結晶化時間を変え、生成量と結晶化温度との関係について調べた結果を第2・13図に示した。この図は結晶化温度が高いほど結晶は早く生成するが、結晶化時間が長くなるにつれてP型ゼオライトへの転移が促進され、相対的にホージャサイト型ゼオライトの生成量は減少することを示している。第2・11図(c)は110℃で72時間結晶化した生成物の場合で、P型ゼオライトに転移していることを示している。このP型ゼオライトは P_2 (正方晶系)であった。

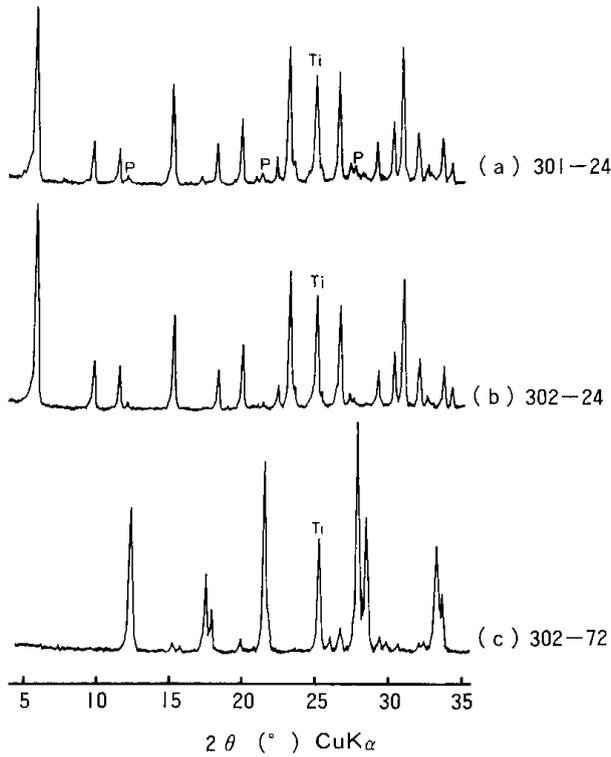
つぎに生成量のスケールアップ効果について二、三の試験を行った。第2・6表はその結果を示したものであるが、実験番号301~302は比較のためフラスコ容量が300ml(試料量100~200ml)のときの試験の結果である。番号301*~302*は試料量を500ml(約2.5倍)に増した場合の結果を示した。生成物量、ならびに $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は300mlと大きな差はなかった。さらに試料量を5倍の1000mlにした場合(302**~24)はホージャサイト型ゼオライト生成量、ならびに結晶中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の値がいずれも前述の結果より劣った。これは

第2・5表 カオリンからの合成

実験番号	出発物質のモル組成			処理時間		生成物		ホージャサイト型ゼオライトの SiO ₂ /Al ₂ O ₃
	Na ₂ O/ SiO ₂	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	H ₂ O/ Na ₂ O	熟成時間 (hr)	結晶化時間 100℃ (hr)	ホージャサイト I/I ₀	P型ゼオライト I/I ₀	
301-24	0.5	5.0	40.0	24	24	1.590	0.047	3.485
302-24	0.5	7.0	40.0	24	24	1.815	0.063	3.561
303-24	0.5	10.0	40.0	24	24	1.167	0.318	3.669
304-24	0.5	15.0	40.0	24	24	0.203	0.133	4.042
305-24	0.5	20.0	40.0	24	24	0.198	0.039	4.407
306-24	1.0	5.0	40.0	24	24	1.130	0.167	2.856
307-24	1.0	7.0	40.0	24	24	1.102	0.201	3.017
308-24	1.0	10.0	40.0	24	24	0.424	0.819	3.186
309-24	1.0	15.0	40.0	24	24	0.438	0.692	3.237
310-24	1.0	20.0	40.0	24	24	1.107	0.346	3.153
311-24	1.4	5.0	40.0	24	24	1.136	0.107	2.797
312-24	1.4	7.0	40.0	24	24	0.551	0.518	2.898
313-24	1.4	10.0	40.0	24	24	0.733	0.425	3.331
314-24	1.4	15.0	40.0	24	24	0.676	0.433	3.305
315-24	1.4	20.0	40.0	24	24	0.462	0.653	3.110
316-24	0.7	5.0	40.0	24	24	1.684	0.067	3.025
317-24	0.7	7.0	40.0	24	24	1.614	0.065	2.958
318-24	0.7	10.0	40.0	24	24	1.695	0.186	3.090
319-24	0.7	15.0	40.0	24	24	1.492	0.144	3.310
320-24	0.7	20.0	40.0	24	24	1.235	0.402	3.339
321-24	1.2	5.0	40.0	24	24	1.268	0.050	3.339
322-24	1.2	7.0	40.0	24	24	1.447	0.141	2.780
323-24	1.2	10.0	40.0	24	24	1.369	0.278	3.059
324-24	1.2	15.0	40.0	24	24	1.209	0.372	3.010
325-24	1.2	20.0	40.0	24	24	0.974	0.479	3.237



第2・10図 Na₂O/SiO₂, SiO₂/Al₂O₃ モル比と生成量の関係



Ti: 酸化チタン (内部標準物質)
P: P型ゼオライト

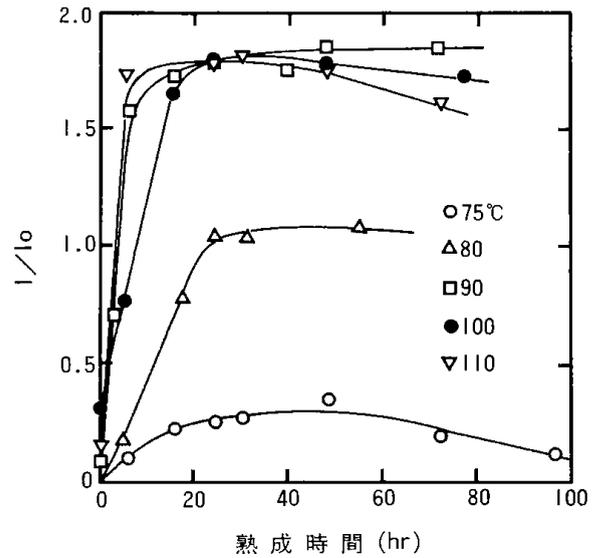
第2・11図 合成物のX線回折図

装置上の問題があったⁱ⁾。と考えられるが、この点の改良によっては小容量の場合と同様のものが得られると考えられる。

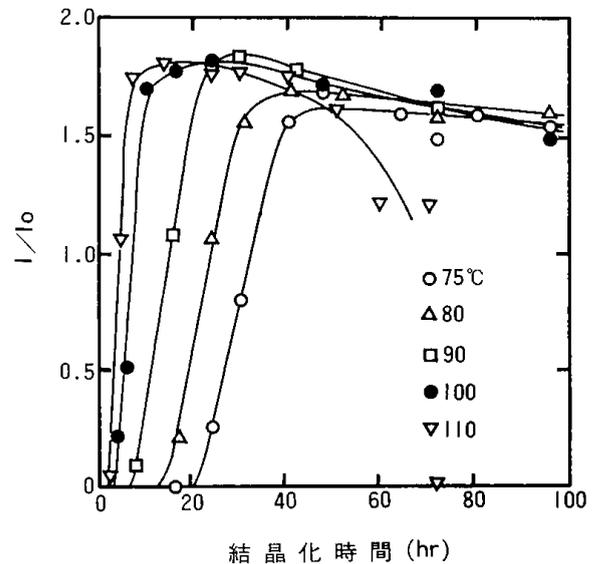
つぎに302**の生成物を粒度別にふるい分け(沈降法)し、各粒分の重量割合、ホージャサイト型ゼオライトの生成量、ゼオライトのSiO₂/Al₂O₃モル比などについて調べた(第2・7表)。これは生成物の粒度別の性状の相違を見たものである。表から粒度が粗いほどホージャサイト型ゼオライト生成量が多く、細かいものには無定形のを多く含んでいることを示している。生成物のSiO₂/Al₂O₃モル比は17.5~2.8μの範囲の粒度で高かった。

第2・6表 スケールアップと生成物

実験番号	出発物質のモル組成			処理時間		生成物		ホージャサイト型ゼオライトのSiO ₂ /Al ₂ O ₃
	Na ₂ O/ SiO ₂	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	H ₂ O/ Na ₂ O	熟成時間 (hr)	結晶化時間 (hr)	ホージャサイト型ゼオライト I/I ₀	P型ゼオライト I/I ₀	
301-24	0.5	5.0	40.0	24	24	1.590	0.047	3.458
302-24	0.5	7.0	40.0	24	24	1.676	0.063	3.534
301*-24	0.5	5.0	40.0	24	24	1.641	0.076	3.508
302*-24	0.5	7.0	40.0	24	24	1.590	0.100	3.613
302**-24	0.5	7.0	40.0	24	24	0.587	tr	3.270



第2・12図 熟成時間と生成量の関係



第2・13図 結晶化時間と生成量の関係

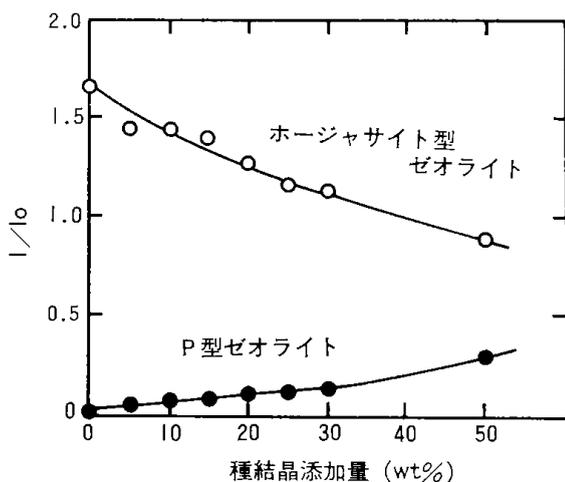
さらに、出発原料中に市販の種結晶(Y型ゼオライト)を所定量加えて302と同条件で合成を行った

第2・7表 粒度区別のホージャサイト型ゼオライトの生成量と SiO₂/Al₂O₃ モル比

粒度区分 (μ)	重量割合 (wt%)	ホージャサイト型 ゼオライト I/I ₀	ホージャサイト型 ゼオライトの SiO ₂ /Al ₂ O ₃	その他の鉱物
+42.9	7.3	1.089	3.203	Q(tr)
42.9-17.5	13.1	0.955	3.237	Q(tr) P(tr)
17.5- 8.7	13.4	0.950	3.432	Q P(tr)
8.7- 4.7	20.8	0.783	3.449	Q
4.7- 2.8	15.2	0.562	3.415	Q
-2.8	30.2	0.249	—	Q(tr)

Q : 石英 P : P型ゼオライト

が、その結果を第2・14図に示した。当初種結晶を入れることによって粒度の大きいホージャサイト型ゼオライトの生成を期待したが、これに反して、むしろその生成量は種結晶添加量が増すほど減少し、P型ゼオライト量が増加し、種結晶を加えることによる効果は得られなかった。



第2・14図 種結晶添加量と生成量の関係

2・2・3 火山ガラスからのホージャサイト型ゼオライト合成

火山ガラスを原料としてゼオライト合成を試みたが、上述のカオリンのときに良い合成条件であった Na₂O/SiO₂=0.5, SiO₂/Al₂O₃=7 および10, H₂O/Na₂O=40の組成で、室温で24時間熟成、100℃で24時間結晶化を行った。

f) フラスコが大きすぎ、その上部が恒温槽の熱媒体より外に出ており、反応温度が低かった。

火山ガラスは非晶質であるが、そのままでは合成に使用できず、無定形ゲル状にする必要がある。

このことから本実験においてはこれを摩砕して無定形化することを考えた。すなわち、らいかい機で約50時間の摩砕を行った後、合成に用いた。なお、同機の粉砕効率は悪く、未微粉砕粒子も多く存在していた。このため合成中に未反応の石英残渣が残った。

また、火山ガラスはSiO₂/Al₂O₃≒9.68であるため、SiO₂/Al₂O₃=7を作るにはアルミナが不足している。この不足分のアルミナはカオリンによって補った。アルカリには水酸化ナトリウムを用いた。なお、計算ではSiO₂, Al₂O₃以外の成分は無視した。

SiO₂/Al₂O₃=10の場合は、不足するシリカ源をコロイダルシリカで補った。合成の結果を第2・8表に示した。

いずれもホージャサイト型ゼオライトの生成が認められたが、P型ゼオライトも生成しており、また未反応の石英が残っていた。この系で生成したゼオライトのSiO₂/Al₂O₃モル比は3でX型であった。

以上のことから火山ガラスもゼオライトを合成するための出発原料となり得ることがわかった。

2・2・4 カオリンからのA型ゼオライト合成

前述のカオリン焼成物と水酸化ナトリウムを用いて、それぞれの酸化物のモル比がNa₂O/SiO₂=1.2, SiO₂/Al₂O₃=2.0, H₂O/Na₂O=40.0になるように出発原料を調整した。この場合、前述したようにカオリンのSiO₂とAl₂O₃の組成比は2:1であるので、出発原料中のSiO₂およびAl₂O₃の全量をカオリンでまかなうことができた。

第2・8表 火山ガラスからの合成

出発原料	出発物質のモル組成			ホージャサイト型ゼオライトの SiO ₂ /Al ₂ O ₃	生成物	
	Na ₂ O/ SiO ₂	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	H ₂ O/ Na ₂ O		F I/I ₀	P I/I ₀
火山ガラス, カオリン 水酸化ナトリウム	0.5	7.0	40.0	3.042	0.502	0.152
火山ガラス, コロイダルシリカ 水酸化ナトリウム	0.5	10.0	40.0	3.000	1.096	0.110

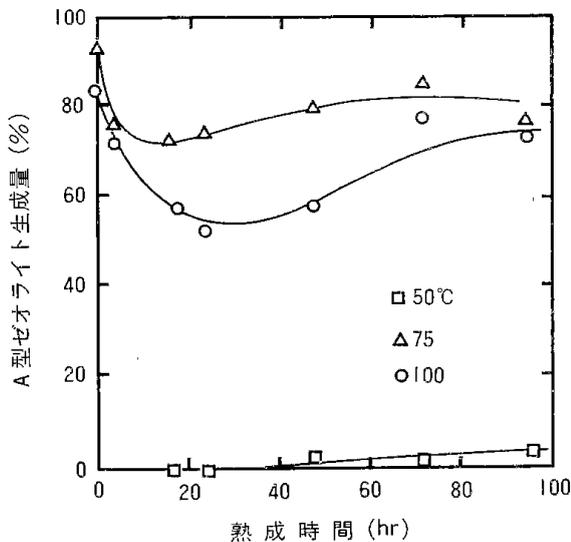
F: ホージャサイト型ゼオライト P: P型ゼオライト
生成条件 室温で24時間→100℃で24時間

はじめに熟成時間について検討した。第2・15図にその結果を示したが、これらは室温での熟成時間を変えた後24時間結晶化させた場合の結果である。熟成時間が長くなるとA型ゼオライトの生成量が減少するが、これはX線回折によって確認するとヒドロキシソーダライトが生成しているためである。その生成量は75℃では17時間、100℃では30時間において最大で、その後少なくなっており、逆にA型ゼオライトの量は増加している。図は熟成時間は必要としないことを示している。

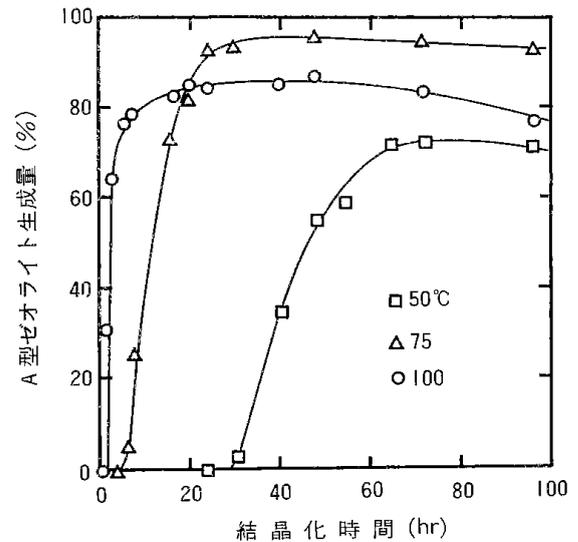
つぎに結晶化時間と温度について検討した。

室温での熟成時間をとらずに、50, 75, 100℃の各温度で結晶化させ、結晶化時間とA型ゼオライトの生成量の関係について調べた。その結果を第2・16図に示した。また、そのX線回折図の一部を比較のために市販品A型ゼオライトとともに第2・17図に示した。

これらの図から結晶化温度が高いほどA型ゼオ



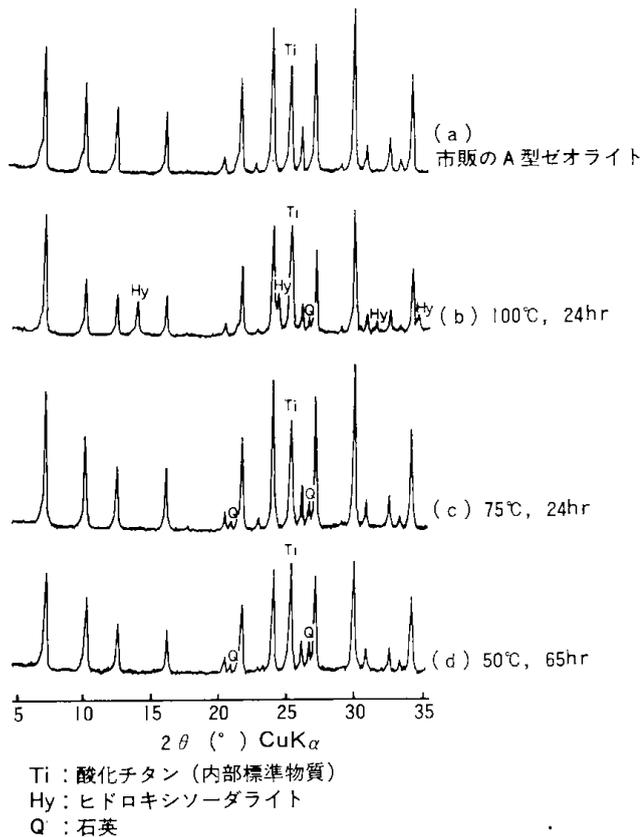
第2・15図 熟成時間と生成量の関係



第2・16図 結晶化時間と生成量の関係

ライトの生成は早くなることがわかる。しかし、ある温度以上では同時にヒドロキシソーダライト(第2・17図(b)のHy)を生成する。

100℃で結晶化の場合、1.5時間から生成がはじまり、2時間で31%、3時間で65%と急激な増加を示すが、同時にヒドロキシソーダライトを生成し始める。20~50時間で含有量が最大となり、その後はA型ゼオライトがヒドロキシソーダライトに転移するため、A型ゼオライト含有量は低下し、ヒドロキシソーダライトの量が多くなる。また、50℃の場合は24時間でも無定形であるが、36時間からA型ゼオライトの生成がはじまる。しかし、96時間でも100%にはならない。この場合、ヒドロキシソーダライトなどの鉱物は認められないので、まだ無定形のもので相当あると思われる。一方、75℃で結晶化の場合には5時間過ぎから生成がはじまり、24時間で最大値94%となる。なお、いずれの温度で結晶化した場合にも2θが20.8°, 25.6°の石英のピーク(第2・17図のQ)が認められるが、こ

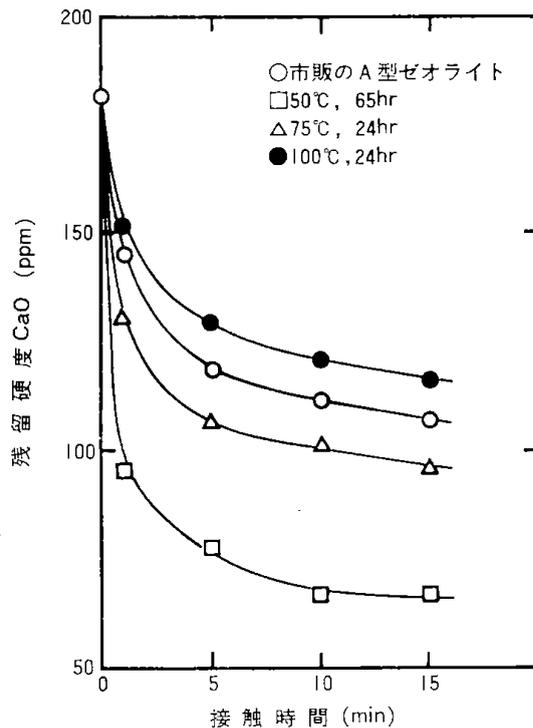


第2・17図 合成物のX線回折図

これは原料中の石英であり、これはゲル状とならないので、未反応で残っているものと思われる。このことから、使用した原料中のカオリンの品位から考え、75°Cで結晶化の場合にはほぼ完全にカオリンがA型ゼオライトに転化したものと考えられる。

2・2・5 カルシウム交換能試験

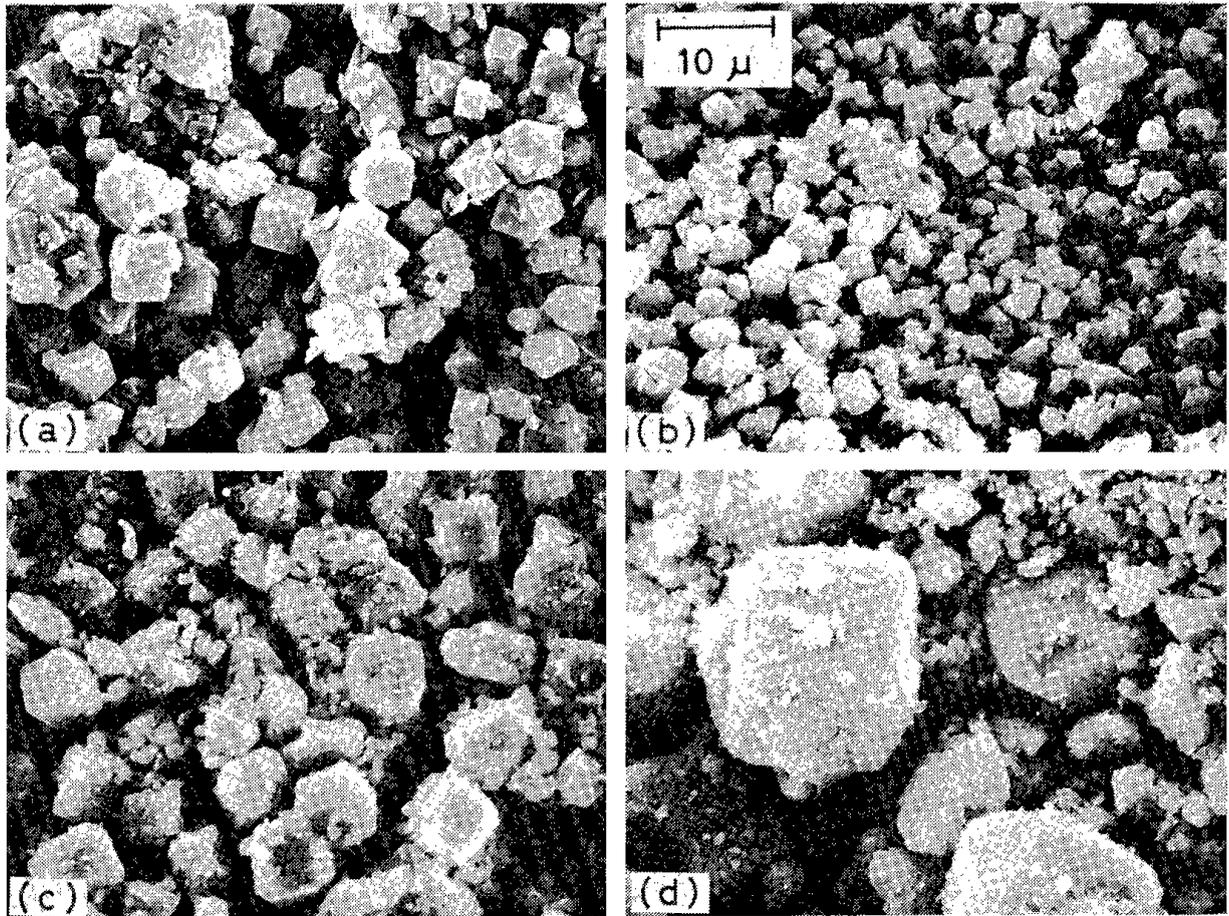
一般に洗浄力はビルダーのもつCa²⁺の交換能にほぼ比例するといわれている。洗剤で実際に洗たくするときには、洗たく時間は限られているので、ビルダーが速かにCa²⁺、Mg²⁺と云った硬水成分を捕捉することが重要である。そこで合成したNa-A型ゼオライトを用いCa²⁺の交換速度について調べた。



第2・18図 接触時間と残留硬度の関係

合成試料0.1gを100mlの塩化カルシウム水溶液(CaOとして182ppm)中に加えて攪拌しながらCa-A型ゼオライトにイオン交換を行った。塩化カルシウム水溶液中のCa濃度を原子吸光分析で測定し、Caの減少量をCa²⁺の交換量とした。その結果を第2・18図に示した。

50°C、75°C合成品は何れも市販品A型ゼオライトに比較してCa²⁺交換速度が速い。特に50°Cでの合成品は、第2・16図から見てわかるようにゼオライトの含有量が市販品の74%であることを考えるとCa²⁺交換速度が速い。これは低温での合成の場合には結晶の粒度が細かく、表面積が大きいと思われる。100°Cでの合成品が悪いのは結晶が大きく成長していることや、同時に生成したヒドロキシソーダライトが影響していると考えられる(第2・1写参照)。



(a)市販のA型ゼオライト, (b)50°C, 65hr, (c)75°C, 24hr (d)100°C, 24hr

第2・1写 走査電子顕微鏡写真

2・3 結 論

合成ゼオライトはその性状に応じて種々の目的に使用されている。この合成ゼオライトの多くは純試薬を原料とし、生産されているが、コスト的に割高である。このことから原料を天然鉱物に求め、原価の安いカオリン、火山ガラスなどを出発原料とすることを考えた。そして、合成するゼオライトの用途目的を石油改質用触媒原料と合成洗剤用ビルダー原料とし、この目的に応じてそれぞれホージャサイト型とA型ゼオライトを合成することとした。このためそれら原料鉱物を焼成、あるいは摩砕して無定形化しその反応性を高め、水酸化ナトリウムを加え、水熱合成法でゼオライトを製造した。

(1) はじめにホージャサイト型ゼオライトの生成のために最適な水熱合成条件を決定することを試み、純試薬を用いて試験した。すなわちアルミナ源としてアルミン酸ナトリウムを、シリカ源にケイ酸ナトリウム、あるいはコロイダルシリカを

アルカリ源に水酸化ナトリウムを用いた。これら原料を混合調整し、水熱合成を試み、その結果X型、Y型のゼオライトが生成したことをX線回折分析により明らかにした。また、生成したホージャサイトのシリカ含有率を高めるためにはシリカ源としてケイ酸ナトリウムよりもコロイダルシリカが適当であることを認めた。

(2) 必要な結晶時間と温度についても検討したが、それらが長過ぎたり、高過ぎるとホージャサイト型からP型ゼオライトへ転移した。ホージャサイト型ゼオライトを得る最適な条件は室温での熟成時間24時間、結晶化温度95~100°C、結晶化時間24時間程度であり、また、原料により異なるが、出発物質のモル組成としては $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ が0.4~1.0、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が10~20、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ が40の範囲が適当であった。これにより生成したホージャサイトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比はケイ酸ナトリウムを用いた場合は2.2~3.5であったが、コロイダルシリカを用いた場合は3.5~4.7であった。

(3) ついでカオリンを出発原料としてホージャサイト型ゼオライトを合成したが、カオリンだけではシリカ分が少ないので、その分をコロイダルシリカで補った。

カオリンを700℃に焼成すると無定形化し、反応性に富むようになる。しかし、高過ぎる焼成温度はP型を生成するようになる。最適処理温度は650～850℃であった。合成最適条件は試薬を出発原料とした場合とほぼ同じで、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.5\sim 0.7$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5\sim 10$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=40.0$ の範囲であった。これにより生成したホージャサイト型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は3.5以上であった。また、 Na_2O 濃度が高くなるとP型ゼオライトの生成量が多くなる傾向があった。

合成量のスケールアップについても検討した。実験方法に不十分な点があったが、合成量のスケールアップは可能であった。また、ふるい分けによるとホージャサイト型の生成量ならびに $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の高いホージャサイト生成量は、ある粒度範囲に集中していることがわかった。

(4) 火山ガラスを出発原料としてホージャサイト型ゼオライトを合成した。無定形化するために長時間原料を摩砕した。

この場合もホージャサイト型が生成したが、ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比の低いX型の生成が主であった。しかし、実験回数が少ないので、さらに検討を要するが、いずれにしても、ゼオライ

ト合成のための出発原料となり得ることが知られた。

(5) ゼオライトの使用目的を合成洗剤用ビルダ一材に求めた場合、A型ゼオライトに合成する必要がある。カオリンからの合成は前述のX、Y型の合成より容易であった。すなわち、前述の焼成カオリンと水酸化ナトリウムのみからA型ゼオライトを合成することができ、比較的低温(50～100℃)結晶化でき、しかも熟成時間は短くてよかった。また、合成物のX線回折分析からは生成物は市販品A型と同品位(95%以上)であることを認めた。

合成物のカルシウム交換能は市販品と比較し、同等かそれ以上であることが知られた。

参 考 文 献

- 1) D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton: J. Am. Chem. Soc., 78, 2338, (1956).
- 2) L. Broussard, D. P. Shoemaker: *ibid.*, 82, 1041, (1960).
- 3) 八嶋建明: 化学と工業, 34, 897, (1981)
- 4) 中沢忠久, 小川政英: 化学と工業, 31, 109, (1978).
- 5) 日特公, 昭38-5806
- 6) 日特公, 昭40-5054
- 7) 日特公, 昭38-5807
- 8) R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, W. M. Meier: J. Chem. Soc., 195, (1959).

第3章 触媒性能試験法

下川 勝義

Y型ゼオライトの合成を目的として、第2章で調製されたゼオライトの触媒性能を調べるため、触媒表面の酸塩基性度および固体酸表面で進行するキュメンの分解反応を行い、これらの結果を市販のY型ゼオライトの結果と対比させ、本実験における合成ゼオライトの完成度を評価しようとした。ゼオライトの酸性度ならびに触媒活性はゼオライト殻中に組み込まれた Na^+ イオンを、 H^+ イオンに交換することによって、発揮されることから、ここでも常法に従ってHYゼオライトに調製し試料とした。

3・1 試料

3・1・1 試料の調製

第2章で得られたNa型、Y型ゼオライトおよび市販Y型ゼオライト(SK-40)を塩化アンモニウム水溶液に加え Na^+ イオンを NH_4^+ イオンに交換したのち、溶液から分離、乾燥、加熱して NH_4^+ イオンを分解してHYゼオライトを得る方法を採用した。

すなわち、試料に同重量の水を加えてスラリーを作り、これに、ゼオライト中の Na^+ イオン量に対し、10倍量の NH_4^+ イオンに相当する塩化アンモニウム水溶液を加える。この混合溶液をウォーターバス中で 100°C 、2時間かく拌しながら還流しつつ交換を行った。ゼオライトのカチオン交換は、1回では交換率が低く不十分であるため、交換終了後上澄液をデカンテーションし(滲液は原子吸光分析試料とした)、再び塩化アンモニウム水溶液を加えて交換を行う操作を3回繰り返した。最後の交換を終えた試料を充分滲過水洗し、得られたケーキを 100°C で一昼夜乾燥させた後、 400°C 、3時間焼成し、デシケーター中で冷却した。なお、ゼオライト構造への熱的影響を避けるため、マッフル炉への試料の出し入れには、試料に 100°C 以上の急激な熱変化を与えないよう配慮した。

3・1・2 カチオン交換率の測定

カチオン交換時に得られた3回の滲液を、それぞれ $0.1\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで滲化し、ゼ

オライトの微粉末を除去したのち、各滲液をメスフラスコに移し、正確に 20°C で 1 l に稀釈し、原子吸光分析用の原液とした。

試料滲液中の Na^+ の含有量の測定に先立って、検量線を作成した。すなわち、原子吸光用標準液(Na^+ 1000 ppm)の原液から、10 ppmの溶液を作り、さらに、この溶液を希釈して、 $0.25\text{ ppm}\sim 2.0\text{ ppm}$ の標準溶液6点を調製し、次の分析条件で標準溶液中の Na^+ 量を測定し、検量線を作成した。また、交換後の滲液中の Na^+ 量も同じ分析条件で測定した。

原子吸光分析法はバリアンテクトロン社製、原子吸光測定装置AA-1100型を用い、炎光強度測定(Emiss)モードで分析した。分析条件は、フレイム；空気-アセチレン焰、波長； 589.0 nm 、スリット幅； 0.2 nm 、積分時間；10秒である。

一般に、ゼオライトは吸水能が強いため、全ての実験を無水の状態で行うことは不可能である。そこで試料中に含まれる水分量をあらかじめ別の方法で知る必要がある。ここでは、試料中の含水率を求めるため、示差熱分析を行い、その結果から、無水試料中のNa量を求め、先に求めた滲液中の Na^+ 量とから、無水試料ベースの交換率を求めた。

3・2 表面酸塩基性度の測定

白色固体表面の酸塩基性度と酸塩基量の測定には、Benesi法(指示薬法)を用いるのが一般的である。ここでもこの方法によった。第3・1表に、用いた指示薬とそれぞれの解離定数とを示した。

測定の具体的手順は、まづ 50 ml の共栓付エルレンマイヤーフラスコに $0.1\sim 0.5\text{ g}$ の試料を精秤した後、 $10\sim 20\text{ ml}$ の乾燥ベンゼンを加える。次いで、 pK_a の異なる指示薬を溶かした 0.1% ベンゼン溶液を数滴加えて振とうすると、試料に吸着した指示薬は、ただちに変色して酸性色を示す。この後、 0.1 N 正ブチルアミンのベンゼン溶液で中和滴定を行い、正ブチルアミン消費量から酸量を

第3・1表 酸強度および塩基強度測定に使われた指示薬

酸強度測定に使われた指示薬				
指示薬	pKaに相当する H ₂ SO ₄ のwt%	酸性色	塩基性色	pKa
neutral red	8×10^{-8}	赤	黄	+6.8
methyl red	—	赤	黄	+4.8
p-dimethyl aminoazobenzene (dimethyl yellow)	3×10^{-4}	赤	黄	+3.3
2-amino-5-azotoluene (o-aminoazotoluene)	0.005	赤	黄	+2.0
benzeneazodiphenylamine (4-phenylazodiphenylamine)	0.02	紫	黄	+1.5
crystal violet	0.1	黄	青	+0.8
dicinnamalacetone	48	赤	黄	-3.0
benzalacetophenone (カルコン)	71	黄	無色	-5.6
anthraquinone	90	黄	無色	-8.0
塩基強度測定に使われた指示薬				
指示薬		酸性色	塩基性色	pKb
phenol phthalein		無色	赤	+9.3
bromothymol blue		黄	青	+7.1

求めた。ここで、指示薬の酸性色が塩基性色に変る点を滴定の終点とするが、試料によっては、変色に3~4日間も要する場合があるので、正確を期するために、1試料につき、pKaの異なる全指示薬を入れたそれぞれの試料を用意し、指示薬相互の変色の様子を比較しながら、注意深く測定を行った。また、終点の明確でないものについては、過剰の正ブチルアミンを加えて十分に塩基性を発色させたのち、0.05N-トリクロル酢酸のベンゼン溶液を添加する逆滴定法を採った。滴定は、1試料につき3~5回繰り返し行って、その滴定量の平均値から酸量を求めた。

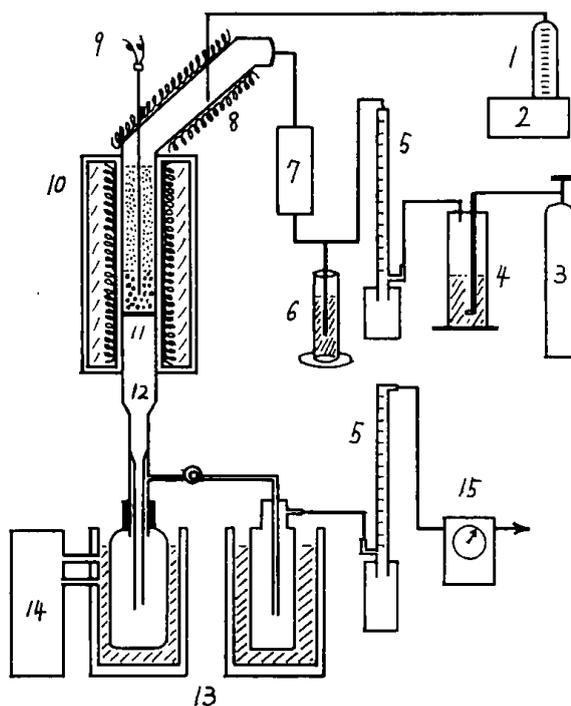
ついで、塩基量の測定には、pKbの異なる指示薬を用い、0.1N-安息香酸のベンゼン溶液で滴定を行う他は、酸量の測定と全く同様に行った。ここで用いられた乾燥ベンゼンとは、試薬特級ベンゼンを金属ナトリウムで脱水した後、1回蒸留し、再び金属ナトリウムで乾燥、保存したものを指す。

3・3 キュメン分解反応による触媒活性試験法²⁾ 活性試験に用いた反応装置は、通常の常圧流通

反応装置で、その概略を第3・1図に示した。すなわち、反応管はパイレックス製で、内径18mmφ、長さ500mm、これに200mmの予熱部を備えている。反応管のほぼ中央部に目皿を取り付け、その上に石英綿を詰め、この上に所定量の触媒を充填した。また、触媒層と予熱部との空間には、触媒粒径と同じサイズ(12~14mesh)のガラスビーズを充填し、反応物の逆混合が起きないように配慮した。

原料のキュメンは市販特級品を用い、これをマイクロフィーダーにて、0.01398mol/hrの流速で予熱器に注入した。予熱部のキュメン蒸気は同時にキャリアーガスとして導入した窒素ガスによって、気化同伴されて、触媒層に導入された。予熱部および反応部は電気炉により外熱され、予熱温度および反応温度は、管壁に接触した熱電対で±0.2℃に制御された。反応温度は触媒層中心に設置した別の熱電対によって測定された。

反応生成物は空気コンデンサー部を経たのち、メタノールを冷媒とした冷却器(-10℃)とドライアイス—メタノールで-15℃に冷却された2個のトラップで捕集される。非凝縮性ガスは、発生量が極端に少ない場合を考慮して、石鹼膜流量計



第3・1図 活性試験装置の略図

1. リアクトント 2. フィードポンプ
 3. シリンダー 4. 酸素吸収溶液 5. 石鹼膜流量計 6. 差圧計 7. シリカゲル 8. プレヒーター 9. 熱電対 10. 電気炉 11. 触媒床 12. リアクター 13. メタノールおよびメタノールドライアイスコールドトラップ 14. 冷却器 15. 乾式ガスメーター

と乾式ガスメーターの双方によって測定されたのち、大氣中に放出された。

活性試験の反応条件は、触媒量；0.5 g，反応温度；300°C，W/F；6.5 g-Cat·hr/mol. -Feed, 原料分圧；キュメン：0.2 atm，窒素ガス：0.8 atmで，反応開始後5時間で到達する定常状態での分析値をもって，その触媒の活性と定めた。

気体および液体反応生成物は，ガスクロマトグラフ法によって分析された。すなわち，気体生成物は，無機ガスの分析を主体とした活性炭カラムと，炭化水素ガスの分析を目的とした Chromosorb-102カラムによって分析し，芳香族類は Diocetyl phthalate カラムを用いて分析した。

3・3・1 気体生成物の分析法

第3・2表に示した GC-I および GC-II の操作条件で得られる気体生成物の保持時間と標準ガスの保持時間との比較，および，分取試料の IR スペクトルから，それぞれの成分を同定した。

検量線は次のようにして作成した。すなわち GC

-I および GC-II と真空装置とを接続し，真空装置に採った各成分の標準ガスの絶対圧と，そのクロマトグラムのピーク面積値（積分器で得られるカウント数）との関係から，絶対検量線を求め，次式によって，各成分のモル組成を求めた。

$$i \text{ 成分の組成 (mol\%)} = \frac{A_i \cdot f_i}{\sum A_i \cdot f_i} \times 100$$

ここで， A_i ； i 成分のピーク面積値

f_i ； i 成分の絶対モル感度

3・3・2 液体生成物の分析法

GC-III のガスクロマトグラフで各成分を分取し，これを赤外吸収スペクトルによって解析し，あわせて，各成分の保持時間と標準物質の保持時間とを比較して，それぞれの成分を同定した。

定量分析は，0-キシレンを用いる内部標準法によった。すなわち，0-キシレン（試薬特級）とそれぞれの反応生成物とを，出来るだけ実際の反応物組成に近い混合比になるように混合試料を4～5点調製し，それぞれのクロマトグラムを測定して，得られた各成分と0-キシレンとの重量比と面積比との関係を次式に適用し，各成分毎の重量あたりの面積感度 f_B を求めた。

例えば，ベンゼンの場合には，

$$f_B = \frac{W_B / W_{O-x}}{A_B / A_{O-x}}$$

ここで， W_B ；ベンゼンの重量(g)

W_{O-x} ；0-キシレンの重量(g)

A_B ；ベンゼンの面積値($\mu V \cdot sec$)

A_{O-x} ；0-キシレンの面積値

($\mu V \cdot sec$)

ついで，所定の反応時間毎に得られた生成物の全重量を精秤し，これに適量の0-キシレンを加えて，再び精秤し，試料量，0-キシレン量を求める。この試料をガスクロマトグラフに注入して，各成分および0-キシレンのピーク面積値を求める。このようにして得られた結果を次式に代入して，液体生成物中の各成分の重量組成を算出した。

$$\text{ベンゼン (wt\%)} = \frac{A_B \cdot W_{O-x}}{A_{O-x} \cdot W_s} \times f_B \times 100$$

ここで， W_s は試料の重量(g)である。

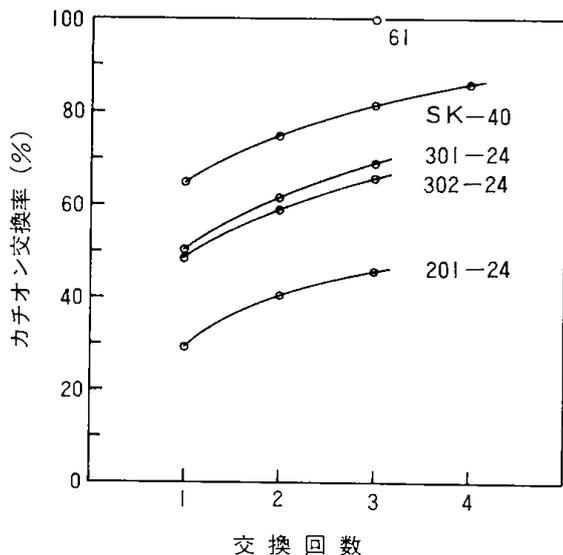
但し，未確認物質の含有率は既知成分の含有率の総計と100との差によって表した。第3・2表には，気体成分のモル感度，および液体成分の重量感度をまとめた。

第3・2表 ガスクロマトグラフの分析条件と各成分の感度

	GC-I	GC-II	GC-III
Column	Activated Carbon 60~80 mesh 3mmφ×2.5m TCD 50 mA	Chromosorb-102 60~80 mesh 3mmφ×4 m TCD 50 mA	Diocetyl Phthalate 60~80 mesh 3mmφ×2 m TCD 80 mA
Column Temp.	135 °C	100 °C	120 °C
Carrier gas	Ar 38.4 ml/min.	Ar 17.6 ml/min.	He 30 ml/min.
	モ ル 感 度		重 量 感 度
	水 素 0.171	エ チ レ ン 0.745	ベ ン ゼ ン 0.929
	一酸化炭素 1.841	エ タ ン 0.687	ト ル エ ン 0.947
	メ タ ン 0.651	プ ロ ピ レ ン 1.053	エ チ ル ベ ン ゼ ン 0.998
	二酸化炭素 2.120	プ ロ パ ン 0.916	キ ュ メ ン 1.002
		イ ソ ブ タ ン 1.262	正プロピルベンゼン 0.994
		正 ブ タ ン 1.481	未確認物質 (100-Σi)

3・4 結果および考察

第3・2図にはカチオン交換回数と交換率との関係を示した。いずれの試料も1回の交換では不十分であり、交換回数を増すにつれて次第に交換率は増加した。しかし、その交換率は必ずしも100%とはならず、特に、アルミン酸ナトリウムをアルミナ原料とした場合のNos. 61-24と201-24とではその交換率に非常に大きな差を生じた。この



第3・2図 試料のカチオン交換回数と交換率の関係

(但し、No61-24の場合、交換回数1、2回目の交換率は測定しなかった。)

原因を確かめるために交換前後の試料のX線回折を行い、その性状の比較を第3・3表と第3・4表に示した。これによると、低交換率を示したNo.201-24交換後の試料には無定形成分が含まれていることが判った。しかし、交換率の高いNo.61-24の試料には無定形成分による回折線図が現れなかった。他方、天然カオリンをアルミナ原料としたNos. 301-24と302-24の交換率はSK-40より低く、交換後試料のX線回折分析は共に無定形成分の生成を示した。このように交換率とX線回折の結果からすると、試料によってはイオン交換の操作中にゼオライト構造の1部分が破壊される場合があることが判った。しかし、市販のY型ゼオライト(SK-40)には、このような傾向をみることはできなかった。換言すれば、ここでの合成ゼオライトはその構造の成熟度が低いものと推察される。

ついで、表面の酸性土を調べた。第3・5表にはNa型の表面酸性度を、第3・6表にはH型のそれを示した。Na型およびH型共に表面の酸強度はSK-40のそれとほとんど変わらず、いずれの試料にも水素イオン濃度に換算すると48%硫酸に匹敵する強い酸性が発現している。しかし、それぞれの酸性度に対応する酸量は著しく低い。中でもイオン交換後に無定形成分を生成したNos. 201-24, 301-24, 302-24にその傾向が著しかった。

ゼオライトの酸性発現の機構は密接にその結晶構造に依存している³⁾。もし、この試料が単なるシリカーアルミナであれば、そのNa塩は酸性を示さな

第3・3表 試料の性状

試料名	SK-40*	61-24	201-24	301-24	302-24	26-24
アルミナ原料		アルミン酸ナトリウム		天然カオリン		アルミン酸ナトリウム
シリカ原料		コロイダルシリカ				ケイ酸ナトリウム
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (モル比)	4.5	4.4	3.9	3.3	3.6	2.8
ゼオライト構造	Y	Y	Y	Y	Y	X

* U. C. C. 社製 NaY ゼオライト。

第3・4表 イオン交換試料の性状

試料名	(SK-40)	(61-24)	(201-24)	(301-24)	(302-24)
イオン交換率(%)	86	100	45	69	65
ゼオライト構造	Y	Y	Y, a*	Y, a*	Y, a*

* amorphous.

第3・5表 NaY 型試料の酸量および酸強度分布

指示薬 No.	酸強度 (pKa)	pKa に相当する H ₂ SO ₄ (wt.%)	酸量 (mol/g)					
			SK-40	61-24	201-24	301-24	302-24	26-24
1	+6.8	8×10 ⁻⁸	0.29	0.29	tr.	0.02	tr.	0.10
2	+4.8	8×10 ⁻⁶	0.08	0.15	0.05	0.01	0.03	—
3	+3.3	3×10 ⁻⁴	—	—	—	0.01	0.01	—
4	+2.0	5×10 ⁻³	—	—	—	—	—	—
5	+1.5	2×10 ⁻²	—	—	—	—	—	—
6	+0.8	0.1	—	—	—	—	—	—
7	-3.0	48	—	—	—	—	—	—

1. Neutral red, 2. Methyl red, 3. Methyl yellow, 4. *O*-Aminoazotoluene,
5. 4-phenylazodiphenylamine, 6. Crystal violet, 7. Dicinnamalacetone.

第3・6表 HY 型試料の酸量および酸強度分布

指示薬 No.	酸強度 (pKa)	pKa に相当する H ₂ SO ₄ (wt.%)	酸量 (mol/g)				
			(SK-40)	(61-24)	(201-24)	(301-24)	(302-24)
1	+6.8	8×10 ⁻⁸	1.66	0.56	—	—	—
2	+4.8	8×10 ⁻⁶	1.29	0.50	0.03	0.14	0.12
3	+3.3	3×10 ⁻⁴	0.91	0.28	0.02	0.13	0.11
4	+2.0	5×10 ⁻³	0.71	0.20	—	0.09	0.08
5	+1.5	2×10 ⁻²	—	0.16	0.02	0.09	0.07
6	+0.8	0.1	0.54	—	—	—	—
7	-3.0	48	0.37	0.08	0.02	0.05	0.02

1. Neutral red, 2. Methyl red, 3. Methyl yellow, 4. *O*-Aminoazotoluene,
5. 4-Phenylazodiphenylamine, 6. Crystal violet, 7. Dicinnamalacetone.

いはずである。しかし、ゼオライトの場合はNa塩であっても、(試料の中にはNaOH 過剰のため弱い塩基性を示したものもあった)酸性を示したことはその酸性はゼオライト構造に起因していることに他ならない。

このように考えてくると、前述したイオン交換率の低い原因は、みかけ上のSiO₂/Al₂O₃比はY型ゼオライトの成分比であっても、これらの試料は未だ十分にゼオライト結晶に成熟していない部分を含んでいたことによると考えるのが妥当であろう。換言すれば、試料のある部分はSK-40に匹敵するY型構造を持ち、この部分の酸性度および酸量はSK-40と同等であるのに対し、他の部分はゼオライト結晶としては未成熟なシリカーアルミナであるため酸性度、酸量共に低い。ここで合成された試料中には両者が混在し、その混合比の相違がこれまで示した結果になって現れたものと推察される。

このことを直接的に確認するためには酸性によって促進される反応を行って試料の触媒活性を調べることであろう。そこで、(SK-40)と(61-24)の各々を触媒として、典型的な酸触媒反応であるキュメンの分解反応を行い、その活性と共に求めた酸性度との関係を調べた。第3・7表には

(SK-40)を触媒とした場合の結果を、第3・8表には(61-24)を触媒としたときの結果を示した。両者共に反応開始後4~5時間後にはほぼ定常状態に達したと判断される。キュメンの分解率は(SK-40)の26.6%に対して(61-24)の場合は8%で、約3対1であった。この比は第3・6表で得られた全酸量(pKa+6.8で得られた酸量)の比3対1にほぼ対応している。これに対して選択率にはあまり差がみられない。

キュメンは第3級水素を持つイソブチル基を側鎖に持つ芳香族炭化水素である。このため、側鎖の反応性は高く反応条件の僅かな違いによって種々の反応経路で側鎖の分解が起る。ここでは同じ反応条件を採用しているため、もし触媒の酸性度や酸量に違いがあれば必ず反応結果に差が生じるはずである。酸量の相違による結果の相違は反応率に現れるであろう。このことはすでに指摘した通りである。これに対して反応生成物およびその収量の相違、つまり選択率の相違は酸強度に起因すると予想される。しかし、ここでの結果は選択率の相違を示さなかった。言い換えれば、(61-24)は(SK-40)に対して酸量では劣るものの酸強度では同等の性能を有すると結論され、先きの推察を確認できたと考えている。

第3・7表 H型(SK-40)上でのキュメン分解反応の結果*

反 応 時 間 (h)		0.5	1	2	3	4	5
キュメン反応率 (モル%)		68.9	61.2	36.6	32.7	26.6	23.0
選 択 率 (%)	ベ ン ゼ ン	45.3	66.8	62.8	65.0	60.5	56.2
	ト ル エ ン	1.8	1.6	1.2	0.9	0.8	0.9
	エチルベンゼン	3.9	3.3	2.2	1.5	1.6	1.9
	正プロピルベンゼン	1.8	2.2	1.6	1.1	2.2	2.2
	未 知 成 分	47.3	26.1	32.3	31.5	38.8	38.8

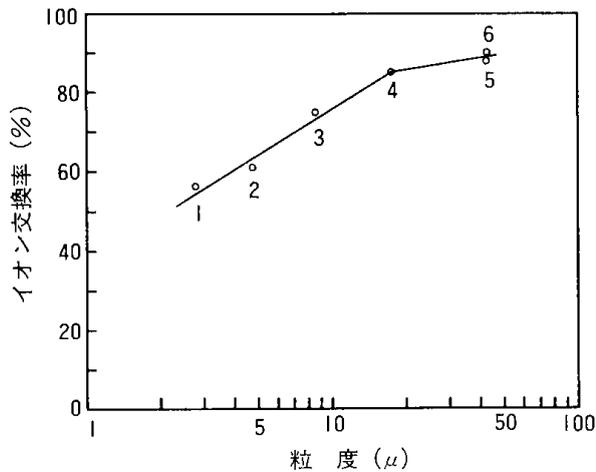
* 気体生成物のほとんどはプロピレンであった。

第3・8表 H型(61-24)上でのキュメン分解反応の結果*

反 応 時 間 (h)		0.5	1	2	3	4
キュメン反応率 (モル%)		33.5	15.4	11.4	9.2	7.7
選 択 率 (%)	ベ ン ゼ ン	33.3	64.7	60.0	59.4	58.9
	ト ル エ ン	0.4	0.5	0.6	—	—
	エチルベンゼン	1.1	1.9	1.9	2.3	2.8
	正プロピルベンゼン	0.9	0.9	—	—	—
	未 知 成 分	64.3	32.1	37.5	38.3	38.3

* 気体生成物のほとんどはプロピレンであった。

これまで合成ゼオライトの触媒性能を調べる目的でイオン交換、酸性度分布そしてキュメン分解を行い、3者の相関々係を調べてきた。この結果マクロ的にはイオン交換率によって合成された試料の触媒性能を推測できることが判った。つまり交換率の低い試料はイオン交換にあずからない部分、未成熟なゼオライト結晶構造部分を多く含んでいることに結び付いていると考えられるからである。ここで用いた試料はSK-40に匹敵する成分を含んでいるものの大部分は未成熟なゼオライト結晶である。この試料の中からゼオライト部分



第3・3図 分級した試料別の交換率
(数字はフラクシオン番号)
(但し6は+42.9 μ)

を分離する方法は見当たらない。本研究の目的の1つは天然カオリンをアルミナ原料としてY型ゼオライトを合成することであるがその結果は第3・4表に示した通りである。そこで、分級法によって試料中のY型成分の含有率を高めることを試みた。もし、十分にゼオライト結晶が成長していない成分があればこの部分の粒径は十分に成長した部分に比して小さいのではないかと考え、得られた試料をふるい分けし、各々のフラクシオンのイオン交換率を求めた。

第3・3図には、6つのフラクシオン毎のイオン交換率を片対数に表示したところ、交換率に対応して2本の直線関係が得られた。この結果は粒度の大きいフラクシオンのY型ゼオライト含有率は粒度の小さいフラクシオンのそれより大きい可能性を示している。しかし、この方法は1つの試みであって今後の研究に待たねばならない。

参 考 文 献

- 1) 田部浩三, 竹下常一:「酸塩基触媒」161頁, 産業図書(昭41)
- 2) D. M. Brouwer: J. Catal., 1, 372, (1962)
- 3) J. W. Ward: Catal., 10, 34, (1968)

第4章 分子篩としての性能

山本光義・小谷川毅

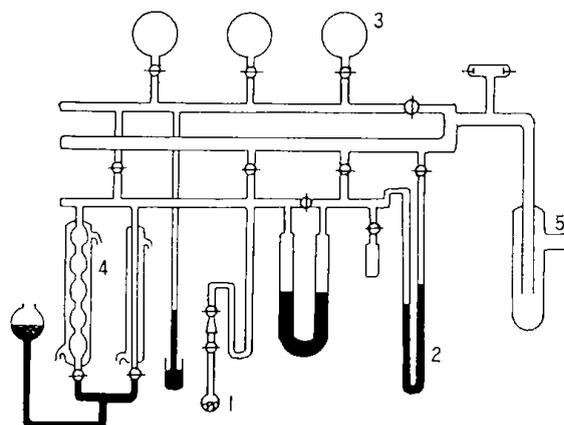
ゼオライトの用途は分子篩効果による分離剤に始まり、各種のゼオライトが合成されるにつれて固体酸触媒としての用途も高まっている。ここで合成するゼオライトはY型であるが、Y型ゼオライトの触媒としての用途は広い。このため、前節では主に合成した試料の触媒性能を調べたが、その結果は満足できるものではなかった。しかし、天然カオリンの付加価値を高めるもう一つの用途は分子篩である。そこで、この節では合成された試料の細孔構造を多角的に調べ、分子篩としての可能性を評価しようとした。

4・1 実験方法

4・1・1 比表面積の測定

比表面積の測定を行う場合、前もって、試料に吸着している水分や他のガス類を取り除く必要がある。このため、試料を真空中で加熱排気し、脱水・脱ガスの前処理を行った。このあと、吸着装置を用いて、液体窒素温度における窒素の吸着等温線 ($P/P_0=0.05\sim 0.6$) を求め、これに BET 式を適用して比表面積を求めた。すなわち、試料の前処理は、あらかじめ重量の知れた試料セルに $0.3\sim 0.6\text{ g}$ の試料を採り、これを 220°C で 8 時間以上、 10^{-4} Torr になるまで加熱排気する方法によった。このあと、試料セルを室温まで冷却し、真空装置から取りはずして秤量を行い、この重量から空試料セルの重量を減じて、これを試料重量とした。次いで、試料セルを第 4・1 図に示したガラス製の定圧式吸着装置に取り付け、系内を十分に排気したのち、ヘリウムを系内に導入して、液体窒素温度における試料セルの死容積を求めた。このあと、再び系内を充分排気したのち、純窒素ガス (純度 99.9995% 以上) を導入し、吸着等温線を求めた。

比表面積の算出において、BET 法には無限層式と有限層式¹⁾が定義されている。前者は窒素ガスの吸着層が数層を越えるような細孔半径(一般的には細孔半径 $10\text{ 数}\text{ \AA}$ 以上)を持つ多孔質試料に適



1 試料, 2 水銀マンローター, 3 ガス容器
4 計量ビュレット, 5 開放口

第 4・1 図 吸着等温線測定装置

用され、後者はこれより小さな細孔を持つ試料に適用される。ここで用いた試料はゼオライトであるため、無限層式は適用できず、式 4-1 に示す有限層式を適用して比表面積を求めた。

$$V = \frac{V_m C X}{(1-X)} \left(\frac{1 - (n+1)X^n + nX^{n+1}}{1 + (C-1)X - CX^{n+1}} \right) \quad (4-1)$$

V ; 吸着量 (ml/g at S.T.P.)

V_m ; 単分子層形成に必要な吸着量 (" ")

C ; 第一層への吸着熱と吸着質の液化熱との関係から求められる係数

X ; 相対圧 (P/P_0)

n ; 吸着層の数

上式を変形して式 4-2 が得られる。

$$\frac{\phi(n, X)}{V} = \frac{1}{V_m C} + \frac{\theta(n, X)}{V_m C} \dots\dots (4-2)$$

$$\phi(n, X) = \frac{X[(1-X^n) - nX^n(1-X)]}{(1-X)^2}$$

$$\theta(n, X) = \frac{X(1-X^n)}{1-X}$$

ここで、 n の値を 1 ~ 6 の間で 0.01 きざみに変えて計算し、 $\phi(n, X)/V$ と $\theta(n, X)$ との関係において最も直線性の良い n を選び、このときの単分子吸着量 (V_m) から式 4-3 によって比表面積を求めた。

$$\Sigma = s \times (V_m / 22400) \times 6.02 \times 10^{23} \quad (4-3)$$

Σ ; 比表面積 (m^2/g)

s ; 吸着単分子の断面積 ($cm^2/molecule$)

4・1・2 細孔分布の測定

試料の持つ全細孔のうち、半径 $30 \text{ \AA} \sim 88.4 \mu$ までの範囲にある細孔分布を調べた。測定には水銀圧入法による島津—MICROMERITICS 社製のポロシメーターを用いた。装置の概略と試料セルを第 4・2 図に示す。

水銀を細孔内に圧入するためには水銀の表面張力に基づく抗力に対し、これに等しい外力を加えなければならない。二つの力の平衡状態は式 4-4 によって表される。

$$\pi r^2 P = -2\pi r \sigma \cos \theta \quad (4-4)$$

r ; 細孔半径 (micron)

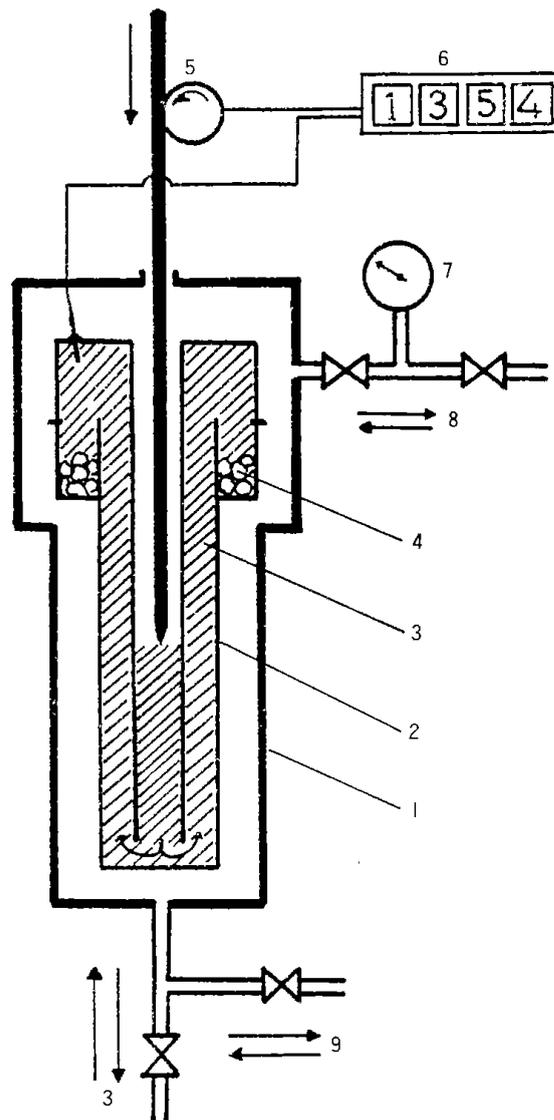
P ; 圧力 (psi g.)

σ ; 水銀の表面張力 (474 dyn/cm at 25°C)

$\cos \theta$; 水銀の接触角 (130°)

上式を整理して、 $r(\text{ \AA}) = 883770/P(\text{psi g.})$ が与えられる。

測定は、あらかじめ重量の知れた試料セルに試料 ($1 \sim 2 \text{ g}$) を採り、これを室温で 1 時間真空排気した。このあと、試料セルを秤量し、空試料セルの重量を減じて、これを試料重量とした。試料セルを装置の圧力室に装填し、 $2 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ に至るまで排気を行ったのち、真空状態を維持させながら試料セル内に水銀を充填した。次いで、圧力室に 1 psi g. の空気を導入し、加圧することによって、試料の細孔内に水銀が圧入される。圧入された水銀量はカウンターに表示されるので、圧力とともにそのカウント数を記録する。さらに、圧力室に空気を導入し、大気圧に至るまで同様の操作を繰り返す。この圧力域での測定できる細孔半径は 60μ 以上であるため、これより小さな細孔を測定する場合には油圧を用いる。すなわち、これまで導入した圧力室内の空気を排気したのち、油を導入し、 30000 psi g. まで段階的に加圧し、それぞ



- 1 圧力室, 2 試料セル, 3 水銀, 4 試料
- 5 モーターおよび水銀レベル探索針, 6 カウンター
- 7 圧力ゲージ, 8 開放口, 9 油圧部

第 4・2 図 水銀ポロシメーターの試料セルと装置の概略図

れの圧力でのカウント数を測定して、半径 30 \AA 以上の細孔とその容積を求めた。細孔分布図は式 4-4 によって圧力を細孔半径 (r) に、カウント数を細孔容積 (V) に換算することによって得られる。

なお、測定にあたって、水銀は圧縮されることによって体積の収縮を起す。このため、試料セルに水銀のみを満し、同様の操作を行う空試験から、水銀の圧縮率を求め、測定値を補正した。

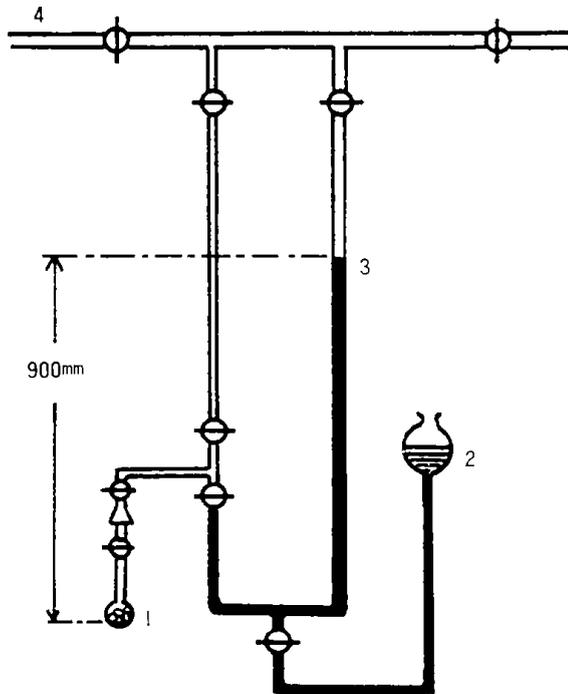
4・1・3 全細孔容積の測定²⁾

試料の全細孔容積(V_g)は、水銀置換法による粒子密度(ρ_p)とヘリウム置換法による真密度(ρ_t)とを求め、式4-5で計算した。

$$V_g = 1/\rho_p - 1/\rho_t \dots\dots\dots (4-5)$$

a) 粒子密度

重量および容積の知れた試料容器(V_0)に数mlの試料を採る。これを200°Cで 10^{-2} Torrになるまで加熱排気を行ったのち、室温まで冷却して秤量し、試料重量(W_s)を求める。これを第4-3図に示した測定装置に取りつけて系内を充分排気した。次いで、試料容器に900Torrの圧力の水銀を導入したのち、試料容器を装置から取りはずして秤量し、水銀の重量を求め、これを水銀の比重で除して試料容器内の空間体積(V_d)を求めた。粒子密度(ρ_0)は $W_s/(V_0 - V_d)$ によって得られる。



1 試料, 2 水銀, 3 マノメーター, 4 開放口

第4-3図 粒子密度測定装置

b) 真密度

重量および容積の知れた試料容器(V_0)に約20mlの試料を採る。これを200°Cで 10^{-4} Torrになるまで加熱排気を続けたあと、室温まで冷却して秤量し、試料重量(W_s)を求めた。これを第4-1図に示した測定装置に取りつけ、系内を 10^{-4} Torrまで排気したのち、740Torrの圧力のヘリウムを導入し、

試料容器内のヘリウム量(V_d)を求めた。真密度(ρ_t)は $W_s/(V_0 - V_d)$ によって得られる。

4-1-4 X線回折線

試料の結晶構造を調べるため、理学電機製のX線回折装置により、Cu管球(Cu-K α , N $_1$ フィルター)、印加電圧:30KV、電流:15mAの条件で測定を行った。

4-2 結果と考察

試料の細孔構造を知るため、それらの比表面積、細孔容積および細孔分布を調べ、あわせて、X線回折の結果から結晶形も調べた。

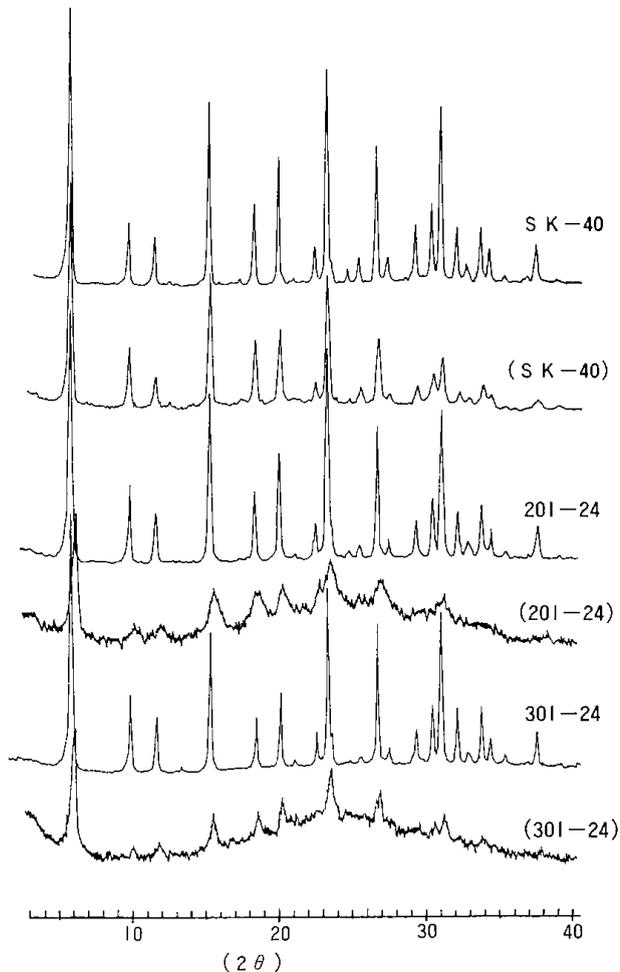
第4-1表に試料の物理性状を示した。試料は2-1で調製されたアルミン酸ナトリウムとコロイダルシリカとによって合成されたNaY型ゼオライト(No.61-24, No.201-24; 以下A法と記す)および天然カオリンとコロイダルシリカとによって合成されたNaY型ゼオライト(No.301-24, No.302-24; 以下B法と記す), 加えて対照のための市販NaY型ゼオライト(SK-40)であるが、その各々は3-1-1の方法によってHY型にイオン交換されたため、試料総数は10点である。

A法の試料のイオン交換率はNo.61-24の100%に対してNo.201-24では約半分の46%であり、大きく異なっている。また、B法の試料のイオン交換率も65~69%であり、ほとんどの試料にはイオン交換いあずからない成分が混在しているものと思われる。比表面積を調べてみると、A, B両法のNaY型試料は、おおむね市販ゼオライトのそれに近い比表面積を有している。

第4-4図にX線回折図を示した。この結果からみると、合成された試料は市販ゼオライトと同一のX線回折図を示していることから、それらはY型ゼオライト構造を備えているものと思われる。しかし、このNaY型をHY型にイオン交換した場合、市販ゼオライトの場合は僅かな比表面積の減少がみられ、X線回折図にも大きな変化がなく、イオン交換を行ってもY型ゼオライト構造は維持されているものと思われる。これに対して、A, B両法の場合、イオン交換によって大きな変化がみられた。すなわち、A法においては、イオン交換率の低い試料(No.(201-24))の比表面積は僅かな減少にとどまっているが、イオン交換率100%の試料(No.(61-24))では比表面積が約43%も減小し

第4・1表 試料の物理性状

試料番号	ゼオライト成分			比表面積 (m^2/g)	粒子密度 ρ_p (g/ml)	真密度 ρ_t (g/ml)	全細孔容積 (ml/g)	半径30Å以下の細孔容積(ml/g)
	Na	H	Y					
SK-40	1.0			1,003	0.511	2.392	1.539	0.63
(SK-40)	0.14	0.86		863	0.709	2.247	0.966	0.64
61-24	1.0			984				
(61-24)		1.0		563				
201-24	1.0			1,098	0.613	2.566	1.242	0.49
(201-24)	0.54	0.46		930	0.691	2.349	1.02	0.494
301-24	1.0			955	0.79	2.576	0.878	0.382
(301-24)	0.31	0.69		252	1.008	2.397	0.575	0.154
302-24	1.0			883	0.814	2.534	0.834	0.364
(302-24)	0.35	0.65		314	0.997	2.406	0.587	0.154

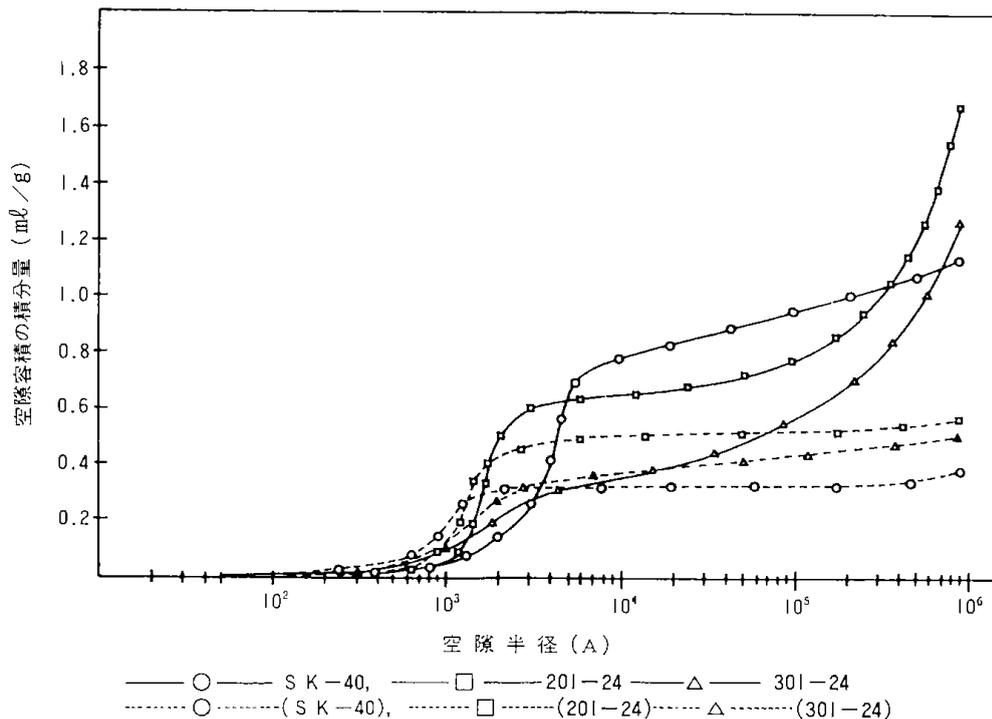


第4・4図 試料のX線回折図

た。また、B法においては、イオン交換率が69%および65%の試料(No.(301-24)とNo.(302-24))の比表面積はそれぞれ74%および64%で、A法で

みられるような大きな変化はなかった。両者のX線回折線の測定結果は市販ゼオライトの場合と異なって、イオン交換によってY型ゼオライトの特徴的な回折線強度が激減し、代って無定形構造によるブロードな回折線が現れた。

この結果をややマクロの見地から検討するため水銀ポロシメーター法によって細孔分布曲線を求めた。ここで、ことわっておかなければならないことは、ゼオライトの細孔は非常に小さく、その径はBET法の無限層式が適用できないほどである。このように小さい細孔を有する試料に水銀を圧入しても細孔径を測定することはできない。しかし、水銀は試料の粒子間や結晶クラスター間の空隙には圧入されると考えている。この考えに基づいて測定を行った結果を第4・5図に示した。前述したように、この図は粒子間の空隙率を示している。市販のY型ゼオライトは約3000Å付近に比較的鋭い孔径分布を持っており、この状態はHY型へのイオン交換によって孔径分布が約1000Å付近に移動(見かけ上、粒子径が増大したことになる)する他は大きく変わっていない。これに対してA法によるNo.201-24とB法によるNo.301-24とは共に 10^5 Å以上に大きな孔径分布を持ち、これはイオン交換によって消失している。一般に大きな粒子間の空隙は大きく、小さい粒子間のそれは小さい。この現象に基づけば、ここで合成された試料は市販のそれに比して異常に大きな粒子を含んでいると考えられる。この大きな粒子はイオン交換によって容易に破壊されていることから考えて、充分



第4・5図 空隙半径の分布曲線

に成長したゼオライト結晶ではなく未成熟なゼオライト構造のクラスターのようなものであろうと推測される。

前述した比表面積の大きな低下や無定形構造の発現などはこのクラスターの破壊によって引き起こされたと考えるならば実験結果をうまく説明できる。

第4・5図はもう一つの別の結論を示唆している。A法とB法との1000Å付近の孔径分布を比較してみると、A法の方が鋭く、市販のY型ゼオライトのそれに近い。これに対してB法の結果はややブロードであり、その容積も小さく、加えて、イオン交換による影響もあまり受けていない。換言すれば、粒子径に分布があり、個々の粒子は十分に多孔質となっていないとも言える。

このように、本研究で合成したY型ゼオライトは比表面積、細孔分布、X線回折法などによって多角的に検討した結果から考えると、Na⁺イオン(半径0.95Å)をこれよりも大きなNH⁺イオン(半径1.4Å)に交換し、これを400°Cで加熱分解してHY型ゼオライトを得る過程でその構造のある部分は容易に破壊されてゆくと結論できよう。また、合成方法の違いによる影響をみてみると、B法のように天然カオリンを原料とした試料には第2・1

表で示したAl³⁺、Si²⁺およびNa⁺イオン以外に他の金属イオンの混入していることが予想されるが、このような夾雑イオンのゼオライト構造成長への影響も推察されるところから、B法によるゼオライト構造の成熟度はA法によるそれに比して低くなっていると考えられる。

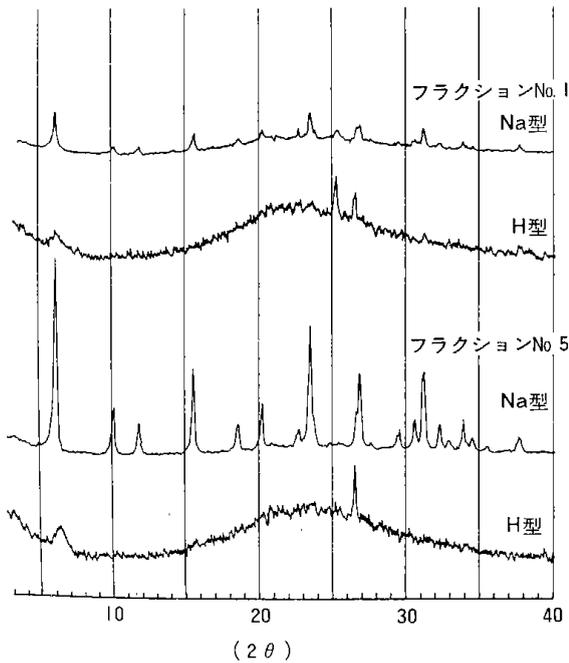
本研究の最終目標の一つは天然カオリンのアルミナ源としてY型ゼオライトを合成し、天然カオリンの付加価値を高めることにある。しかし、これまでの結果では、天然カオリンを原料としたB法によるゼオライト構造の成熟度は低い。その原因として、夾雑イオンのゼオライト構造成長への影響を推測したが、ここではイオン交換によって破壊されるゼオライト構造の粒子径分布を調べる目的で天然カオリンを用いて合成した試料(302** - 24)を分級し、その分布と各フラクション中のゼオライト構造の成熟度との関係を調べた。

すなわち、試料は沈降法によって6つの粒度フラクションに分け、分級されたNaY型試料をHY型にイオン交換した両試料の比表面積とX線回折線とを調べた。第4・2表に比表面積、第4・6図にX線回折の結果を示す。HY型へのイオン交換率は粒子径が大きいほど高くなっている。比表面積も同じ傾向を示した。HY型にイオン交換した

第4・2表 粒度別試料の物理性状

フラクシオン番号		1	2	3	4	5	6
粒度 (μ)		~2.8	~4.8	~8.7	~17.5	~42.9	42.9~
比表面積 (m ² /g)	Na型	121.2	287.1	419.9	489.9	551.5	660.1
	n*	1.29	1.19	1.12	1.12	1.15	1.09
	H型	35.5	27.7	54.3	73.3	108.5	61.3
	n*	2.18	2.18	1.58	1.66	1.61	1.58

※ nはBET有限層式のべき数(窒素ガスの吸着層の厚さ)を示す。



第4・6図 分級した試料のX線回折例

場合、比表面積は著しく減少した。とりわけ、フラクシオンNo.2とNo.6とは1/10以下に減少した。また、HY型の試料の比表面積をBET有限層式で求めたとき、得られたべき数(吸着層の数)はカチオン交換によって、やや大きくなっていることから、細孔径も拡大しているものと考えられる。

NaY型試料のX線回折図からは、6つのフラクシオン全てに未反応物と思われるSiO₂(d=3.34 Å)の回折線がみられた。また、No.1, No.2の両フラクシオンには無定形構造によるブロードな回折線がみられた。HY型試料では、全フラクシオンに無定形構造のブロードな回折線とSiO₂の回折線がみられ、Y型ゼオライト構造を示す回折線はほとんど消失していた。

以上のことから、本研究で合成されたNaY型

試料を沈降法で分級した場合、成熟度の低いY型成分は小さな粒子フラクシオンに多く、比較的成熟度の高いY型成分は大きな粒子フラクシオンに多く分布しているものと考えられる。

4・3 結論

これまでの結果をまとめてみると、天然カオリンをアルミナ源としてY型ゼオライトを合成した場合、それがNaY型である場合の分子篩効果は市販のY型ゼオライトに近い機能を有すると評価できる。しかし、これをさらに付加価値の高い用途、触媒に向けるためにはNa⁺イオンをH⁺イオンに交換し、強い固体酸を発現させねばならない。この酸強度分布は非常に密接にゼオライト構造に依存するため、イオン交換後のゼオライト構造について詳細に調べてきたが、これまでの結果では、高い評価を与えることはできなかった。しかし、試料を分級した場合、ある特定のフラクシオンにY型ゼオライトが濃縮されていることを知った。この方法は必ずしも定着したものではないが本研究のように天然品を半合成した場合、品質の低下は避けられない。このような系に対応できる1つの試みであろうと考えている。

参考文献

- 1) L. G. JOYNER, E. B. WEINBERGER, C. W. MONTGOMERY; J. Am. Chem. Soc., 67 2182(1945).
- 2) "Shokubai Kogaku Koza" by Y. YONEDA, Chijin Shokan, Tokyo, Vol.4, 68(1973).

お わ り に

本特別研究は当初4年間を予定していた。しかし以下の理由により1年間研究期間を延長した。すなわち研究の進展にともない、サンドアトリクションが予想以上に効果的であることが分ってきたので、この研究を実用化にむけてさらに推進するためこのプロセスを閉回路選鉱系に組み込むとともに規模を拡大した現地試験を実施するためであり、またカオリンを原料とするゼオライトの合成については、当初Y型ゼオライトの合成のみを目標としていたが、研究の途上において、合成洗剤に含まれるりんによる環境汚染が重大な社会問題としてクローズアップされてきたので、トリポリりん酸に代る新しいビルダーとして注目された微細なA型ゼオライトの合成を企画実行するためであった。研究の結果はすでに報告のとおり多大の成果を得、研究を完了した。

本研究を進めるに際し、計画および期間の延長等について深いご理解を給わった工業技術院総務部研究業務課に御礼を申し上げます。さらに鉱物の化学分析と性状の解明に御尽力下された室蘭工業大学開発工学科白幡浩志助教授に、閉回路選鉱法ならびにサンドアトリクション法に関する御助言を賜わった北海道大学工学部資源開発工学科高森隆勝教授、東京大学工学部資源開発工学科井上外志雄教授に深謝します。また試料ならびに調査に御便宜と御援助をいただいた近藤鉱業(株)近藤琇介氏、梶川貞三氏、伊久美俊雄氏、原子吸光分析に御指導を賜った当所第2部主任研究官緒方敏夫技官など関係各位に厚く謝辞を表します。

佐 藤 俊 夫

Studies on the water-recycling operation in kaoline processing and the advanced treatment of the related minerals for the effective utilization.

by Toshio.Sato, Itsuma Sekiguchi, Yoshiaki Yamaguchi,
Yoshinobu Ueda, Shogo Fujigaki, Takeshi Kotanigawa,
Mitsuyoshi Yamamoto and Katsuyoshi Shimokawa

1. Purposes of the research

The purposes of the present project research are as follow ;

- 1) Design, confirmation and evaluation of a closed circuit processing system (water recycling processing) of kaoline in place of the conventional open circuit processing system.
- 2) Enhanced production of high rank coating material for paper manufacturing from kaoline as a raw material with use of so called "sand attrition method" we developed.
- 3) Direct synthesis of A-, X- and Y- type zeolites from nonmetallic minerals, especially from kaolin as raw materials by mans of the hydrothermal synthetic method.

2. Abstract of the present paper

The present paper consists of an introduction, results (fourteen chapters) and a conclusion.

The introduction includes the current status, the purpose and the abstracts of the results of the present study.

The fourteen chapters on the experimental results are classified into two parts. One is associated with the water-recycling in kaoline processing pilot plants and another with the studies on the advanced treatment of kaoline and other minerals for the effective utilization.

Part 1 consists of ten chapters.

In the first chapter, we describe the mineral properties of the kaoline from Minami-Shiraoi mine, and, in chapter 2, the rapid determination of mineral composition by the x-ray fluorescence analysis.

In chapter 3, the results of several fundamental processing tests are described in relation to recover kaolinite as the paper-stock from kaoline ore.

Especially in this connection, in chapter 4, we describe the details of the settling behaviour of particles suspension and, in chapter 5, the characteristics of flow pattern in a settling pond.

In chapter 6, the analytical results on the processing plant operation in Minami-Shiraoi are described for comparison with the experimetal results of the present closed circuit processing system.

In chapter 7, we describe the results on the performance tests of each unit operation in our pilot plant.

In chapter 8, we mention the results on continuous water-recycling operation tests conducted for a long period at several conditions to determine the material balance in the system and the recovery and quality of kaoline concentration.

In chapter 9, we measure the time dependency of accumulation of paricular substances in a closed water-circuit and simulate the effect of accumulation on the separation efficiencies of the unit processes.

In the chapter 10, discussion and summarization are made on the realizability of the present water-recycling operation in kaoline processing plant on the basis of the experimental results mentioned above.

Part 2 consists of four chapters.

In the first chapter, we describe the results on the advanced attrition of kaoline with wet ball mill using glass beads for enhanced production of fine kaoline powder.

In the chapter 2, we describe the studies on the improvement of the effective utilization of kaoline by chemical treatments, that is to say, we investigate the best conditions to produce A-, X-, and Y-type zeolites from kaoline and other minerals by hydrothermal synthetic method.

In chapter 3, we describe the result on the catalytic activity test of H-type zeolites made from the Y-type zeolites we produced and compare with that of H-type zeolites made from Linde Y-type molecular sieve.

In chapter 4, we describe the result on the measurement of the pore distribution of the produced zeolites to be used as molecular sieving materials.

北海道工業開発試験所報告
第 28 号

昭和57年11月15日 印刷
昭和57年11月20日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電話 011 (851) 0 1 5 1
印刷所 正文舎印刷株式会社
札幌市白石区菊水2条1丁目4番27号
電話 011 (811) 7 1 5 1

REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT
LABORATORY, HOKKAIDO

No. 28 Nov. 1982

Contents

Part 1	Studies on the water-recycling operation in processing plants of kaoline ore.	(9)
Chapter 1	Mineral properties of kaoline ore from Minami-Shiraoi mine.....	(10)
Chapter 2	Rapid measurement of the mineral composition by x-ray fluorescence analysis.	(17)
Chapter 3	Fundamental experiments on the kaoline processing system.	(24)
Chapter 4	Particles behavior in a settling pond.	(43)
Chapter 5	Characteristics of flow pattern in a settling pond.	(64)
Chapter 6	Investigation and analysis of the plant operation in Minami-Shiraoi mine.	(75)
Chapter 7	Unit operation of the pilot plant.....	(89)
Chapter 8	Continuous water-recycling operation tests.	(122)
Chapter 9	Accumulation of particular substances and process simulation.	(148)
Chapter 10	Discussion and conclusion.	(178)
Part 2	Studies on the advanced treatment of the kaoline and other minerals by physical and chemical methods.	(185)
Chapter 1	Attrition tests of the kaoline with wet ball mill using glass beads.	(186)
Chapter 2	Syntheses of zeolites from alumino silicate minerals by the hydrothermal synthetic method.	(207)
Chapter 3	Catalytic activity as solid acid catalyst.	(222)
Chapter 4	Porous properties as molecular sieve.	(229)

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2-16-17-Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan