

浮遊選鉱法によるキッシュグラファイト精製の試行

徳光直樹・工藤るり子*

Trial of Kish Graphite Purification by Flotation Process

Naoki TOKUMITSU and Ruriko KUDOH*

(2004年12月27日受理)

The application of flotation method to recover kish graphite from steelmaking plant dust was studied. Laboratory scale experiments were conducted using a self-made flotation instrument. The experimental conditions were as follows; dust weight 10g, water 300ml, air injection rate 1.5ℓ/min. Kerosene, 4-methyl-2-pentanol(MIBC) and 0.1% water glass were used as collector, frother and modifier respectively. The carbon content of the dust increased to 72-74% after flotation from 39.9% in the raw material. The carbon recovery was 82% in one step treatment. In the double flotation treatment of the dust carbon content increased to 80% and the carbon recovery was 77%. A static simulation model of the flotation process based on mass balance of carbon and impurities, which consist mainly slag and iron oxides, showed that a double or triple flotation treatment might be necessary and that more than 95% of carbon recovery rate and more than 5 of the ratio of carbon recovery rate and impurities recovery rate may be necessary for the economical flotation process.

1. 緒言

キッシュグラファイトは鉄鋼製造工程において銑鉄から晶出する薄片状の黒鉛であり、製鉄所では環境対策としてダストとともに集塵装置で回収している。キッシュグラファイトはダストとして回収されるので銑鉄、酸化鉄、スラグ、精錬フラックスなど多くの夾雑物を含んでおり、炭素分は重量比で30%程度である。回収物の一部は粉碎、不純物除去して黒鉛を回収し、耐火物混合用等の用途に使用されているが、大部分は燃料として焼却しているのが現状である。キッシュグラファイトは黒鉛としては液相から晶出する唯一の結晶であり、その結晶性は極めて良い。XRDによる解析により人造黒鉛を凌駕して高純度の天然黒鉛に匹敵するとの結果が得られた^{1),2)}。これからキッシュグラファイトは高温潤滑材やリチウム二次電池の電極材料等高級な用途にも適用可能性がある。高温潤滑材への適用にあたっては共存する不純物、夾雑物を完全に除去することが

重要である。

石炭や天然黒鉛の純度向上に浮遊選鉱法を適用することは古くから行われている³⁻⁵⁾。キッシュグラファイトから黒鉛を回収するプロセスも研究され、工業化されている⁶⁾。工業化されているプロセスは粉碎と浮遊選鉱、酸洗を組み合わせしており、最高98%程度の純度の黒鉛を生産している。しかし、この程度の純度では潤滑材としては不十分である。

本研究では、製鉄所回収ダストを原料とし、浮遊選鉱法をベースとして高純度のキッシュグラファイトを製造するためのプロセスの技術的可能性を検討することを目的として粉碎、浮遊選鉱条件の検討を小規模実験で行った。また、浮遊選鉱に必要なパラメーターの目標値を物質収支に基づくモデルにより求めた。

2. 実験方法

2.1 予備粉碎法

浮遊選鉱法で最終的に分離精製するためには、キッシュグラファイトと夾雑物を物理的に分離しておく必要がある。予備処理として粉碎強度の影響がある

* 秋田高専卒業生(現:九州工業大学)

浮遊選鉱法によるキッシュグラファイト精製の試行

かどうか、強度の異なる2種の粉碎方法で実験した。キッシュグラファイトに与える衝撃が小さい方法（ソフト粉碎）として、ボールミルを、衝撃が大きい方法（ハード粉碎）として高速回転ミルを使用した。

実験に用いたボールミルは、内径130mm、長さ130mmの高純度アルミナ製で高純度アルミナボール（直径20mm）、回転数80rpmである。粉碎時間は60minとした。高速回転ミルはいわゆるコーヒーミルで大阪ケミカル社製、内径60mm、回転数25,000rpmである。容器の空きスペースに付着した粉を混合するために、3sずつ3回、計9s粉碎した。

2.2 浮遊選鉱

1) 装置

500mlのステンレス製ビーカーに市販のプロペラ式攪拌機と空気吹き込み口を取り付けて小型の空気吹込式一槽型浮遊選鉱装置を自作した。空気吹き込みは市販の観賞魚用エアポンプと微細気泡発生器のセットを使用した。図1に概念図を示す。装置は試行錯誤しながら工夫を加えて改良した。例えば、攪拌機の回転方向を上昇流になる向きと下降流になる向きをテストし、下降流になるように回すべきであることを確認した。また、ビーカー底部に邪魔板を設けて攪拌による流れを乱し、気泡を含んだ渦が巻き込まれるようにした。これにより、実験中の起泡に成功した。

2) 条件

浮遊選鉱のための薬剤は石炭など炭素系の鉱石分離に通常用いられている薬剤を使用した。即ち、起泡剤としてはMIBC（4-メチル-2-ペンタノール）を、抑制剤としては水ガラス（ケイ酸ナトリウム）を蒸留水で0.1%に希釈したものを、捕集剤としては灯油（ケロシン）を用いた。浮遊選鉱条件は以下の通りである。試料10g、水300ml、攪拌速度1000rpm、空気供給速度 1.5 l min^{-1} 。実験は薬剤の量を変えて行った。

3) 試料

試料はC製鉄所の溶銑予備処理工程からダストとして回収したままのキッシュグラファイトを使用した。回収時期が違う2種類があり、それぞれ試料A（炭素純度34.4%）、試料B（炭素純度39.9%）とする。主な不純物はスラグ微粒子、銑鉄、銑鉄が酸化した酸化鉄である。

4) 実験方法

水と所定量の薬剤をよく攪拌した後、試料を入れてさらにしばらく攪拌しなじませてから空気を吹き

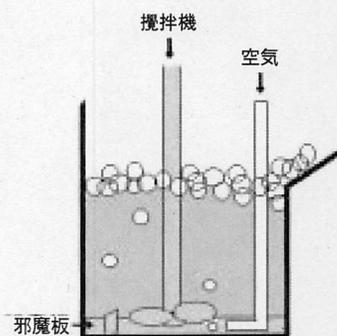


図1 空気吹込攪拌式一槽型浮遊選鉱機の概念図

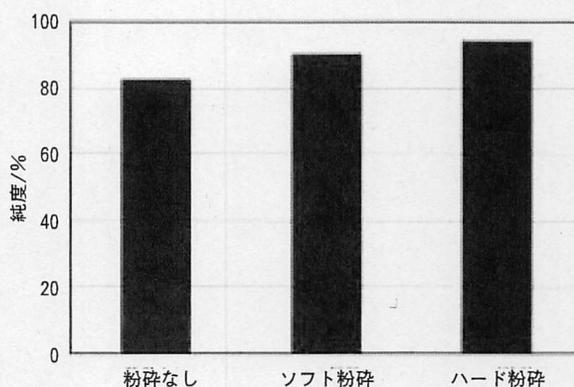


図2 粉碎強度の炭素純度への影響

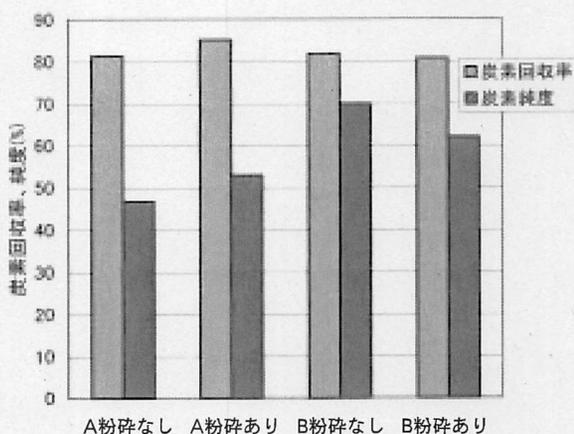


図3 粉碎の有無が炭素純度と炭素回収率に及ぼす影響

込んで起泡を開始した。水面上に浮き上がってきた泡沫（フロス）を葉さじや目の細かい金網でかきとり捕集した。新たに浮き上がってくる泡沫がなくなるまで実験を続けた。かきとった泡沫は蒸発皿に入れ、乾燥機で130℃×12時間乾燥させた。その後、マッフル炉を用い空气中で1,000℃×12時間加熱して炭素分を燃焼させた。燃焼時の質量減少分を炭素分として浮遊選鉱後の炭素純度を求めた。燃焼後の試料は赤く変色していた。これは試料中の銑鉄がFe₂O₃になったためである。しかし、試料中の金属鉄分量は少ないとみなして、これによる重量増（金属Fe分の43%に相当）は無視した。

3. 結果及び考察

3.1 粉碎強度の純度への影響

図2にボールミルによる粉碎（ソフト粉碎）と高速回転ミルによる粉碎（ハード）後に浮遊選鉱したときの炭素純度を示す。ハード粉碎の方がわずかではあるが純度が高い結果が得られた。このときの浮遊選鉱条件は起泡剤としてテレピン油を、捕集剤として灯油を大量に使用したものであり、フロスは形成されなかった。そのため、炭素純度は高かったが、炭素回収率が極めて低かった。以後の粉碎は高速回転ミルを用いて行った。

図3に炭素純度と炭素回収率に及ぼす粉碎の効果を示す。ここに炭素回収率は試料中の炭素重量（試料量×炭素濃度）と回収された炭素重量（乾燥後の回収重量×炭素濃度）の比である。粉碎の有無により試料AとBでは炭素純度が逆になっており、粉碎の効果はそれほどはっきりしなかった。炭素回収率についてもほとんど変化がなかった。走査型電子顕微鏡による観察では粉碎によりキッシュグラファイトは微細化しており、スラグとの分離も進んでいる。しかし、炭素純度にははっきりした差がなかった理由を次のように考えた。即ち、起泡剤（MIBC 1滴）と抑制剤（水ガラス30ml）の比率が最適でなかったため、あるいは水中における気泡の密度が高すぎたため、黒鉛だけでなく酸化物（スラグ、表面が酸化した銑鉄）も気泡に巻き込まれて浮上してしまったためであろう。

3.2 選鉱条件の影響

1) 水ガラスの量

図4に水ガラス量を変えたときの回収後の炭素純度を示す。試料Aを使用し、スラグの溶出によるpHの上昇を補償するため、塩酸でpHを2に調整し、10分間攪拌後に起泡剤を加えた。水ガラスなし

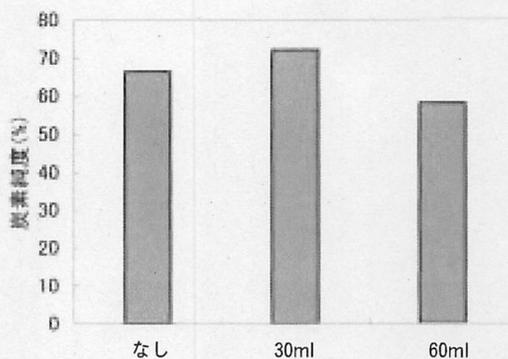


図4 炭素純度に及ぼす水ガラス添加量の影響

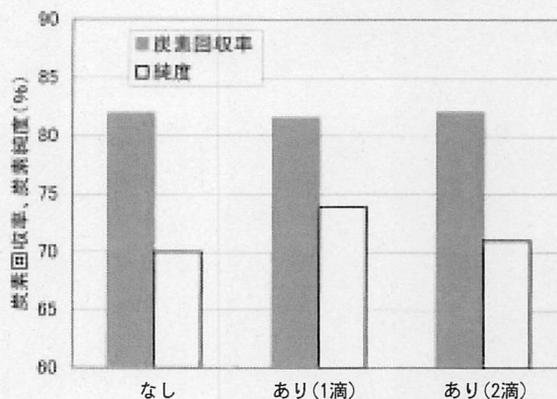


図5 炭素純度と炭素回収率に及ぼすケロシン添加量の影響

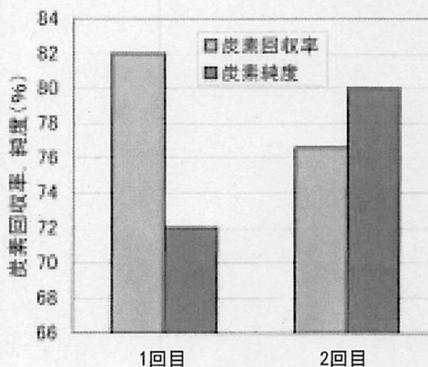


図6 浮遊選鉱の繰返しの効果

浮遊選鉱法によるキッシュグラファイト精製の試行

の場合に比べ30ml 添加では純度が少し上がった。しかし、60ml 添加ではかえって無添加よりも純度が低下した。これは水ガラスの過剰添加により、キッシュグラファイトとスラグ間の疎水性の差が小さくなったためと推定する。

2) ケロシンの量

捕集剤としてのケロシン添加量の影響を図5に示す。薬剤は水ガラス30ml, MIBC 1滴である。ケロシン添加1滴のときは炭素純度が向上したが、2滴では低下した。これはケロシンの過剰添加により、キッシュグラファイト同士が凝集してその間にスラグ粉末等の不純物を巻き込んでしまったためと考える。炭素回収率には差がなかった。

3) 浮遊選鉱の繰返し

浮遊選鉱を繰り返したときの炭素純度と回収率の変化を図6に示す。薬剤はMIBC 1滴, ケロシン1滴, 水ガラス30ml である。2回目は1回目に回収した試料を溶液だけ新しくしてもう一度浮遊選鉱したものである。回収率は82%から77%に低下し、炭素純度は72%から80%に向上した。

3.3 浮遊選鉱法の物質収支モデル

浮遊選鉱法においては目的物である炭素(キッシュグラファイト)が多く浮上回収され、不純物の浮上が少ないこと即ち、処理後の炭素純度が高く、炭素回収率が大きいことが望ましい。物質収支の観点から不純物の分離率及び炭素の回収率をプロセスパラメーターとして1段処理及び浮遊選鉱を繰り返す多段処理について簡単な物質収支モデルを作成した。浮遊選鉱後の炭素純度に及ぼす分離率、処理段数と炭素回収率の影響を図7-9に示す。

図7は初期炭素濃度が異なるときの一段処理後の炭素純度と不純物の分離率の関係を表したものである。ここに不純物の分離率としては浮上率比を次式により定義した。

浮上率比 = 原料中炭素の浮上率 / 原料中不純物の浮上率

浮上率比1では炭素も不純物も同じ比率で浮上回収されるので炭素純度の変化はない。浮上率比が大きいほど浮遊選鉱の効率がよいことになる。また、原料中の炭素純度は当然ながら高い方がよい。1段処理で炭素純度を33%から95%以上に上げるためには浮上率比30以上が必要であることが分る。これは炭素の回収率を考慮すると非現実的である。したがって、キッシュグラファイトの原料ダストの炭素純度30%程度から高純度の黒鉛を回収するためには多段処理が必要になる。しかし、浮遊選鉱における浮上

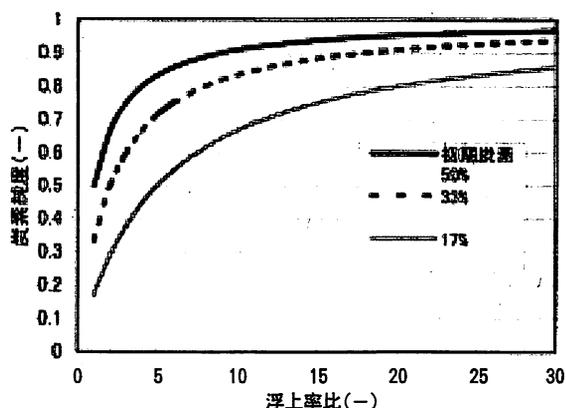


図7 1段処理物質収支計算結果—炭素純度

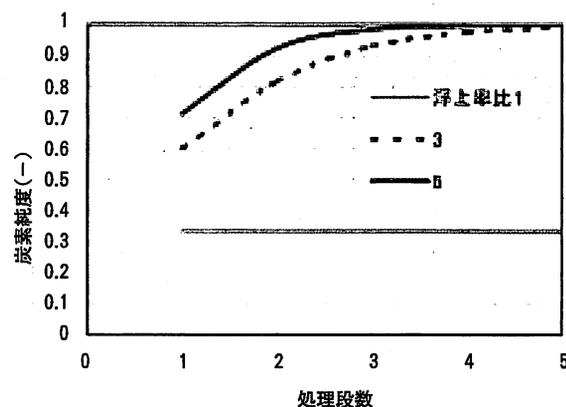


図8 多段処理物質収支計算結果—炭素純度

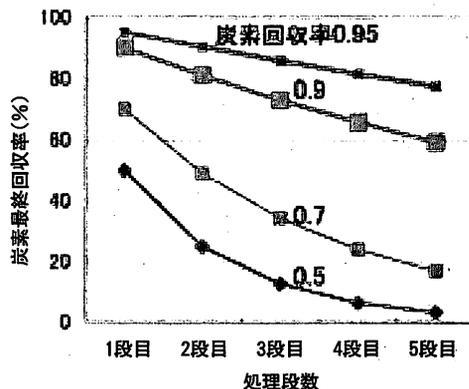


図9 多段処理物質収支計算結果—炭素回収率

率比は大きいほどよく、図7から最低でも5以上できれば10以上が望ましいことが分る。浮上率比10以上では純度に及ぼす影響が小さくなるので、1段での分離率向上を図るよりも多段処理で純度の向上を図ったほうがよいと考えられる。

多段処理においては炭素純度の向上とともに、炭素回収率の低下が問題になる。図8に処理を繰り返すことによる炭素純度の向上を浮上率比をパラメータとして示す。原料の炭素純度は33%である。これから浮上率比が5であれば2回の処理で炭素純度90%以上、3回では95%以上になることが分る。

処理を繰返したときに問題となる炭素回収率の変化を図9に示す。1段の処理における炭素回収率が90%であれば、3回では約70%にまで低下する。1段の処理における炭素回収率が95%であれば、3回でも約85%である。炭素回収率はプロセスコストに比例的に影響するので、1段の処理での回収率は95%程度が必要になる。

以上の物質収支シミュレーションの結果をまとめると次のようになる。

- (1) 原料ダスト中のキッシュグラファイト純度は高い方が望ましく、30%程度以上が望まれる。
- (2) 浮遊選鉱における95%程度にまでの純度向上には2-3段の多段処理が必要であり、そのためには炭素と不純物の浮上率比が5以上である必要がある。
- (3) 多段処理に伴う炭素回収率の低下を少なくするためには1段の浮遊選鉱処理における炭素の回収率を95%程度にまで上げることが必要である。

3.4 本実験におけるパラメータ値の推定

物質収支に基づくシミュレーションモデルで今回の実験結果における浮上率比と炭素回収率を推定する。今回の実験条件の中では最良に近い図5の結果では炭素回収率は82%程度であった。また、炭素純度は原料の39.9%から74%に向上した。これを図7にあてはめると浮上率比は5程度見積もられる。前節の考察と比較すると浮上率比については要求値の最低値に近い。しかし、炭素回収率は大幅に改善する必要がある。

3.5 純度キッシュグラファイト製造プロセス

今回の実験及びシミュレーションからみて浮遊選鉱法だけでは98%程度が限界であり、残留する不純物は酸洗一水洗により除去する必要があることが分

た。この場合、浮遊選鉱法は使用する酸の原単位を下げるための予備処理に相当する。不純物がスラグと金属及び酸化鉄主体であるので、塩酸で十分溶解できるであろう。酸洗のさい、黒鉛薄層中に介在する不純物や粉碎処理時に折りたたまれたキッシュグラファイト薄片中の不純物に酸を接触させることが課題である。黒鉛は強い疎水性であるので、界面活性剤を併用して疎水性を弱める工夫が必要になる。

したがって、99.9%程度の高純度キッシュグラファイト製造のためには、事前処理としての粉碎、粗精製としての浮遊選鉱、酸洗による精製の3段階プロセスが必要であろう。浮遊選鉱は数回繰り返すことが必要である。このプロセスはすでに工業化されたプロセス⁹⁾と基本的に同じである。したがって、既存プロセスの各工程における条件を見直し改善することで高純度キッシュグラファイトが製造可能と考えられる。例えば、本実験の浮遊選鉱気泡径は1, 2mmと大きかった。このため水面上に十分なフロス層が形成されなかった。薬剤の使用比率のバランスを改善することで微細な気泡を作り、それによってキッシュグラファイトに不純物粒子が巻き込まれる確率を低下させることができよう。これにより、炭素回収率も改善する可能性がある。

4. 結論

製鉄所ダストからのキッシュグラファイトの回収を目的として自製の小型空気吹込式一槽型浮遊選鉱装置を用いて分離実験を行い以下の結果を得た。

- (1) 一度の浮遊選鉱処理において炭素純度は原料の39.9%から74%に向上、炭素回収率は82%であった。
- (2) 炭素純度の変化から推定した浮上率比は5程度であった。
- (3) 浮遊選鉱の効率には気泡剤、捕集剤、抑制剤の量が影響する。
- (4) 物質収支に基づくモデルによると2-3段の浮遊選鉱処理が必要であること、その場合一回の処理における炭素回収率は95%以上が望ましい。

今後、気泡剤、捕集剤、抑制剤の種類と量を最適化し、さらに事前処理としての粉碎、事後処理としての酸洗条件に検討を加えて炭素回収率を向上させることが必要である。

謝辞

実験にあたり御教示頂いた秋田大学工学資源学部

環境物質工学科 柴山敦助教授と葛野栄一技官に感謝します。

参考文献

- 1) 泰良知：「キッシュグラファイトの結晶性評価と不純物解析」, 平成13年度秋田工業高等専門学校卒業論文 (2002).
- 2) 徳光 直樹, 泰良知：「黒鉛材料としてみたキッシュグラファイトのキャラクターゼーション」, 秋田工業高等専門学校研究紀要, 38(2003), pp.70-75
- 3) 高桑健：「選鉱工学 上・下」, 共立出版 (1957)
- 4) Nivedita Patnaik, S. K. Biswal, B. W. R. Murthy, and R. Bhima Rao; "Upgradation schemes on calcareous graphite ore beneficiation plant concentrate of Rajasthan, India: for use in refractory applications", WCR MARCH/APRIL (1999), pp.14-18.
- 5) K.A.Matis ed.; "Flotation Science and Engineering", Marcel Dekker, Inc. (1995)
- 6) Takahiro Ema, Akira Kitahara and Masaji Kitamura; "New Recovery Process of Kish Carbon", Proc. International Symp. on Carbon, (1990), pp.550-553.