

りん鉱石の選鉱

純粋のりん鉱石はフッ素リン灰石 (fluorapatite) で、その分子構造式は $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ であり、3 分子のリン酸カルシウムと 1 分子のフッ化カルシウムから構成された複塩である。各構成成分の含有率は P_2O_5 42.26%、 CaO 55.56%、 F 3.77% である。便宜上、フッ素リン灰石はその分子式が $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ と略されることが多い。

フッ素リン灰石の結晶構造中に構成成分の F^- 、 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} イオンはその結晶化学半径に近いほかのイオンとの間に置換作用を起こし、別のりん酸塩鉱物に変化することがよく起きる。例えば、 F^- は Cl^- 又は OH^- に置換され、塩化リン灰石 ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Cl}$) 又は水酸化リン灰石 (ハイドロキシアパタイト) ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{OH}$) となり、 Ca^{2+} は Na^+ 、 K^+ 又は Si^{2+} に置換され、 PO_4^{3-} は AsO_4^{3-} 、 SiO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 又は CO_3^{2-} に置換される。概して、置換反応が起きたりん鉱石はりん酸含有率が減少する。

また、りん鉱石はほかの粘土鉱物と複合結晶体を形成したり、他の鉱物に混ぜられて一緒に採掘されたりすることが多い。りん鉱石のりん酸 (P_2O_5) 含有量の多寡がその利用価値を決める。通常、 P_2O_5 含有量が 30% 以上は富鉱、20% 以下は貧鉱と大別される。 P_2O_5 含有量が 20% 未満の低品位貧鉱は大体難溶性のコロファナイト (collophanite) が多く、ほかの鉱物も多く混ざっているため、利用価値が低い。

肥料産業に於いて、りん鉱石の P_2O_5 含有量が生産コスト、生産効率に大きく影響を及ぼす。20% 未満の低品位りん鉱石を効率的に利用するために、りん鉱石から他の鉱物等、特に有害なマグネシウム系の鉱物を取除き、りん灰石やりん酸カルシウムだけを集め、 P_2O_5 含有量を 30% 以上にするように前処理する必要がある。この処理工程は選鉱と呼ばれる。

選鉱の手法は鉱物種の分子構造と結晶構造、理化学特性 (相対密度、浮遊度、磁気伝導性、導電性、熱安定性、色) 等の違いにより、物理的又は化学的方法を用いて、それらを分離するものである。

りん鉱石に含まれている鉱物種は主にりん酸塩鉱物、炭酸塩鉱物とけい酸塩鉱物の三つに大分される。概してこれらの鉱物は下記のようにその浮遊性に差がある。

1. アルカリ性媒質に於いて、りん酸塩鉱物がけい酸塩鉱物より浮遊度が高く、炭酸塩とほぼ同じである。
2. 酸性媒質 (硫酸又はりん酸) に於いて、りん酸塩鉱物の浮遊度が低い、炭酸塩鉱物の浮遊度が高い。けい酸塩鉱物も一定の浮遊度を表す。

その浮遊性の差異を利用して、不要な鉱物を沈殿させ、りん酸塩鉱物を浮遊させることにより、回収する選鉱法は浮遊選鉱法、逆にりん酸塩鉱物を沈殿させ、不要な鉱物を浮上させることにより、取り除く選鉱法は逆浮遊選鉱法と呼ぶ。

りん鉱石の選鉱はコストが安く、大量処理できる浮遊選鉱法を採用される場合が多い。表 1 は、りん鉱石の選鉱によく使われる方法を纏めたものである。

表 1. りん鉱石によく使われる選鉱法

りん鉱石種類	鉱物組成	選鉱法
りん灰石	フッ素リン灰石、ドロマイト、方解石、石英	アルカリ性媒質浮遊選鉱
グアノ	りん酸カルシウム、石灰石	アルカリ性媒質浮遊選鉱
けい酸質りん灰岩	コロファナイト、石英、少量の炭酸塩鉱物	アルカリ性媒質浮遊選鉱
カルシウム・マグネシウム質りん灰岩	コロファナイト、方解石、ドロマイト、少量のけい酸塩鉱物	酸性媒質逆浮遊選鉱
けい酸・カルシウム質りん灰岩	コロファナイト、炭酸塩鉱物、けい質、けい酸塩鉱物	アルカリ性媒質浮遊選鉱－酸性媒質逆浮遊選鉱
風化鉱石	コロファナイト、けい質、炭酸塩鉱物	水で擦り洗い、スラリー状のけい酸塩鉱物を分離する。
りん灰石と鉄の混合鉱石	フッ素リン灰石、磁鉄鉱物	アルカリ性媒質浮遊選鉱－磁気選鉱
りん灰石と石墨の混合鉱石	フッ素リン灰石、石墨、輝石、長石、	アルカリ性媒質浮遊選鉱

浮遊選鉱は粉碎、選別、精鉱脱水の三つの工程に分けられる。

一. 粉碎工程

粉碎工程は原石の種類、物性、選鉱要求に従い、まずその粉碎の流れを決め、機械設備を選定する。これらの要素の中には特に原石の物性が最重視されている。

原石の物性とは、原石の塊の大きさ、硬度、含水量、粘土物質の含有量（粘度に関連する）、粉碎性指数等である。

また、粉碎工程はクラッシャーを使い、原石を一定粒度の小粒原料まで破碎する工程とミルを使って小粒原料をさらに粉碎工程に大分される。通常、クラッシャーによる破碎は作業効率とエネルギー消費量がミルによる粉碎の1/3しかないため、作業性とコストの面から勘案して、破碎を多用することが有利である。

具体的な粉碎工程は下記の通りである。

1. 破碎： 破碎とは大きな塊を一定粒度の小さな塊まで砕くことである。通常2段破碎工程を採用する。一段目は、ジョークラッシャーを使って、大きなりん鉱石の塊を約50mmの塊まで砕く。二段目は、コーンクラッシャーやハンマークラッシャーを使って、りん鉱石をさらに15mm以下に砕く。クラッシャーの下に篩網を設置して、その破碎粒度を制御するいわゆる閉回路式を採用することが多い。しかし、含水量が高いまたは粘土物質含有量が多い原石の場合は篩網が塞がれやすく、作業性が悪くなることが多いので、篩網を使

わない開放式破碎も考えなければならない。この場合は、破碎後の原料粒度が粗くなることが多い。

2. 粉碎： 粉碎とは原料を選鉱に所要サイズの粒子まで磨くことである。通常、選鉱に使う原料粉の粒度が 200 メッシュ（75 μm ）の場合が多い。粉碎方式は原石の含水量により異なる。原石の含水量が 5%未満の場合は乾式粉碎を、含水量が 50%超の場合は湿式粉碎を選択する。含水量が 5~50%の場合は現場状況により、乾式又は湿式粉碎を選ぶ。

乾式粉碎はレイモンドミル、ボールミルがよく使われる。原料の塊が回転している鉄鋼製のローラーやボールによりすり碎き、粉々になる。長所としては、一回だけで 200 メッシュまでに粉碎することができる。生産効率が高い。エネルギー効率が良い。設備投資が少ない。欠点としては、騒音が高い。粉じん発生しやすい。作業環境が良くない。

湿式粉碎はビーズ（粉碎メディア）を利用するビーズミルが主流である。原料塊はミルの中に水流とビーズの固体流動により衝突し合い、次第に破壊され小さくなる。長所としては、粉じんがない。騒音が低い。できた製品がスラリー状で、そのまま浮遊選鉱に供することができる。欠点としては、設備投資が多い。生産効率が低い。エネルギー効率が若干劣る。粉碎後のスラリー水分がコントロールしにくい。

二. 浮遊選鉱工程

浮遊選鉱とは、粉碎された微細なりん鉱粉を水中に懸濁させ、選鉱剤を加え、掻き混ぜしながら空気を導入して、気泡を発生させ、水に対する濡れにくい鉱物の粒子だけを選択的に気泡に付着して浮上させ、別種の鉱物から分離する方法である。

選鉱剤は、捕収剤、起泡剤、抑制剤、pH 調節剤等から構成される。捕収剤（コレクター）は極性を持つ官能基と非極性部の炭化水素鎖が組み合わせる分子構造を持つ脂肪酸系物質で、所定の鉱物の表面に疎水性層を形成し、気泡に付着して浮上させる役割を有する。起泡剤は表面活性剤が多く、気泡を形成して、疎水性鉱物を付着して浮上させる役割を有する。抑制剤は親水性表面を有する鉱物の親水性を強化して、その沈降を加速させる。pH 調節剤は pH を調節して、選鉱剤の効果を最大発揮させる。

正浮遊選鉱法は、りん酸塩鉱物の浮遊性が脈石より高い特性を利用して、りん酸塩鉱物だけを浮遊させ、回収する手法である。即ち、浮遊したのはりん酸塩鉱物、選鉱槽の底に沈殿したのは不用の脈石である。この手法はアルカリ性媒質を使用し、りん灰石類の分離選鉱に適している。通常、けい酸ナトリウムを抑制剤、炭酸ナトリウムを pH 調節剤、脂肪酸類を捕収剤として使用する場合、粉碎後 200 メッシュ通過量が 70%以上程度のりん鉱石粉は予選 1 回、精選 1 回、最終選 1 回計 3 回だけで $\text{P}_2\text{O}_5 > 30\%$ の精鉱回収率が 90%超えることができる。

一方、逆浮遊選鉱法は、脈石の浮遊性がりん酸塩鉱物より高い特性を利用して、脈石を浮遊させ、排除して、選鉱槽に沈殿したりん酸塩鉱物を回収する手法である。不要な脈石

はほとんど炭酸塩鉱物の場合には適する。この場合は、酸性媒質を使用し、りん酸塩鉱物が沈殿するので、粉碎程度がやや粗く、60%が 200 メッシュ通過すればよい。また、スラリーを加温する必要なく、使う選鉱剤も簡単である。例えば、コロファナイトりん鉱石で、脈石が炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの場合は、硫酸を pH 調節剤、脂肪酸を捕収剤として使用すれば、 $P_2O_5 > 28\%$ 精鉱の回収率が 85%以上になる。ただし、硫酸が強酸性で、炭酸塩鉱物と化学反応を起こし、発熱して、選鉱用水の循環利用と排水に注意が必要である。また、設備に対する腐食性が高く、浮遊した脈石気泡の粘度が高く、濃縮・輸送・廃棄等に手間がかかる。

また、脈石がけい酸塩鉱物で、カルシウムとマグネシウムを多量含むりん灰岩は、りん酸塩類鉱物の結晶が細かく、他の鉱物結晶と混ざっていて、正浮遊選鉱法だけでは効率的な選鉱が難しくなる。正浮遊選鉱法を使う場合は、S シリーズ抑制剤、脂肪酸類捕収剤、高濃度の炭酸ナトリウム pH 調節剤を使用し、スラリーを 40~50°C に加熱してから選鉱すれば、 $P_2O_5 > 30\%$ の精鉱を回収できるが、回収率が 70~80% に止まり、効果が劣る。この場合は、正-逆浮遊選鉱の組合せが有効である。ただし、設備と薬品、運転のコストがかかり、採算性が悪くなる。

浮遊選鉱に使う選鉱槽の概略図は図 1 に示す。

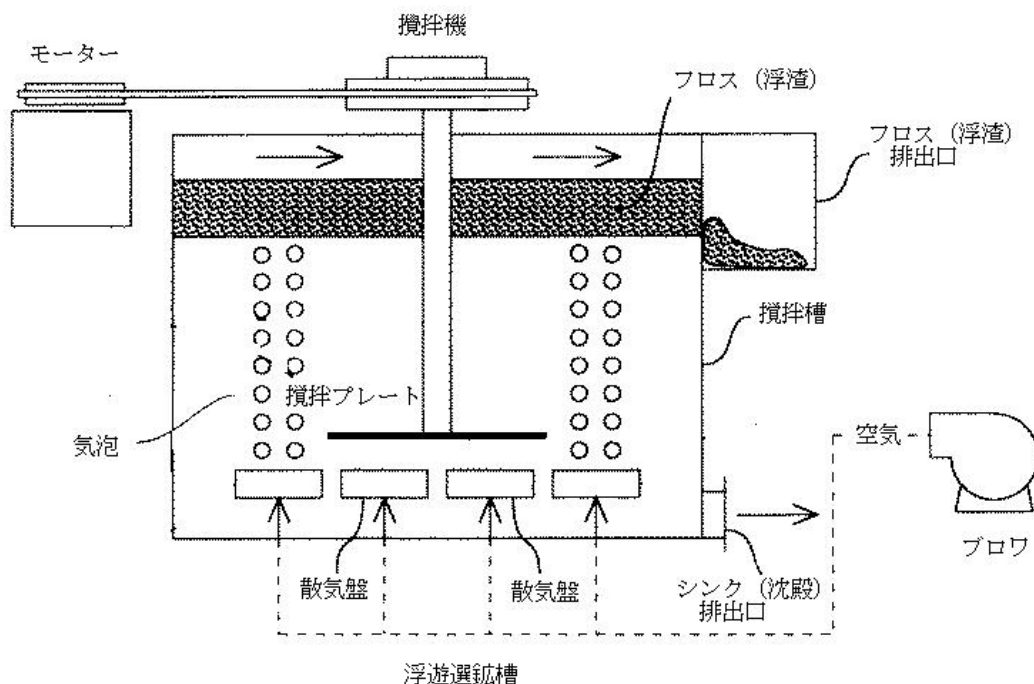


図 1. 浮遊選鉱槽概略図

三. 精鉱の脱水工程

選鉱で得られたりん精鉱はスラリー状で、りん酸肥料又はりん酸の原料として使用するには脱水する必要がある。但し、スラリーのまま原料とする場合もある。

りん精鉱の脱水は2段階脱水法と3段階脱水法に分けられ、客先の原料規格に応じて採用する。2段階脱水法は、1段階目は濃縮機による濃縮脱水で、2段階目はろ過機によるろ過脱水である。3段階脱水法は、2段階脱水法の2段階ろ過機脱水の後、もう1段階乾燥脱水を加える。

濃縮脱水機は重力を利用するものが主流である。その脱水は次のように行われる。まず、精鉱スラリーが凝集混合槽に高分子凝集剤と混合してからベルト濃縮機（図2）又は重力沈殿濃縮機（図3）に送る。スラリーが重力により液体と固体を分離して、固体は沈殿して水は上澄となり分離される。分離された液体は選鉱剤を含んでいるため、清澄して、再度浮遊選鉱工程に戻して、循環使用する。

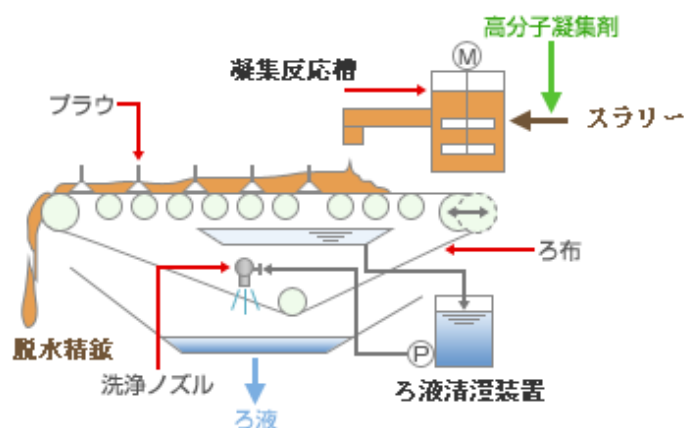


図2. ベルト濃縮機概略図

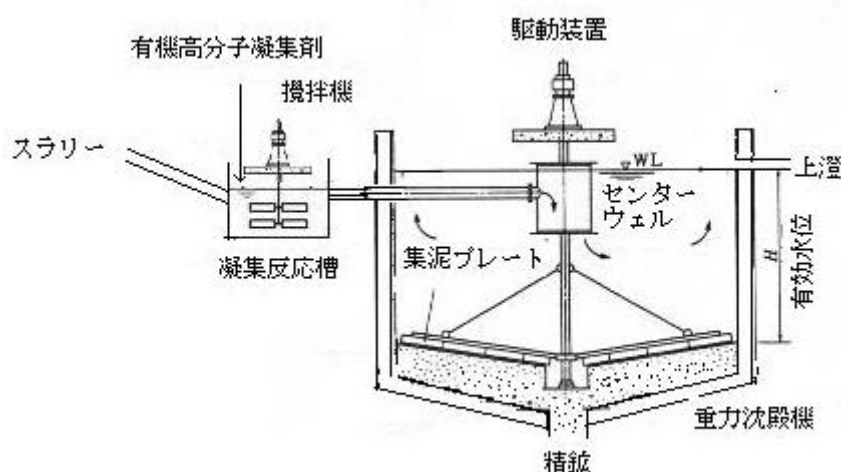


図3. 重力沈殿濃縮機

ろ過機による脱水はプレス脱水機（図4）が多用される。外部圧力を利用して、液体がろ布の穴を通過するが、固体粒子が穴を通過できないため、固体と液体に分離される。

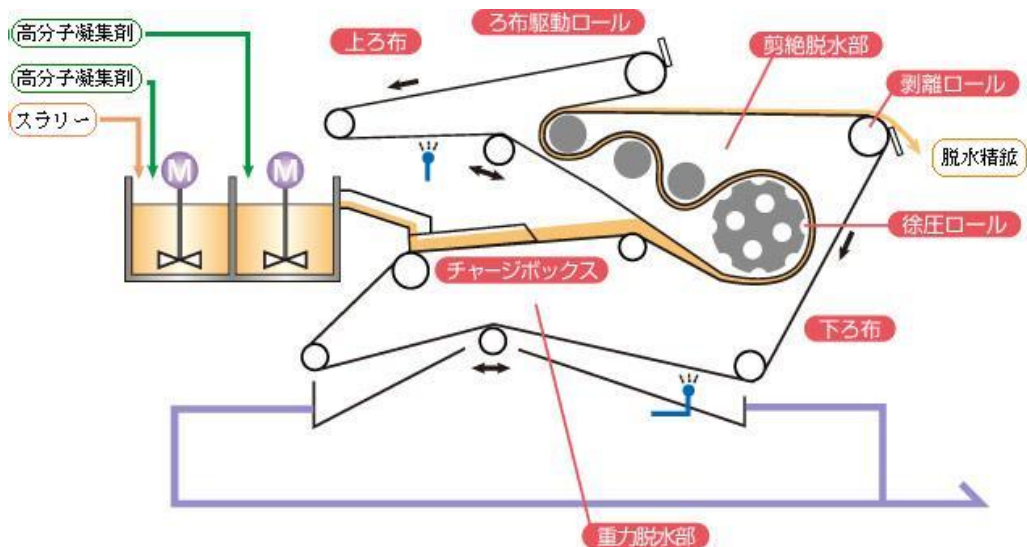


図 4. ベルトプレス脱水機

現在、生産効率を上げるために、濃縮脱水とろ過脱水を 1 台の脱水機で連続的に行うところが多い (図 5)。

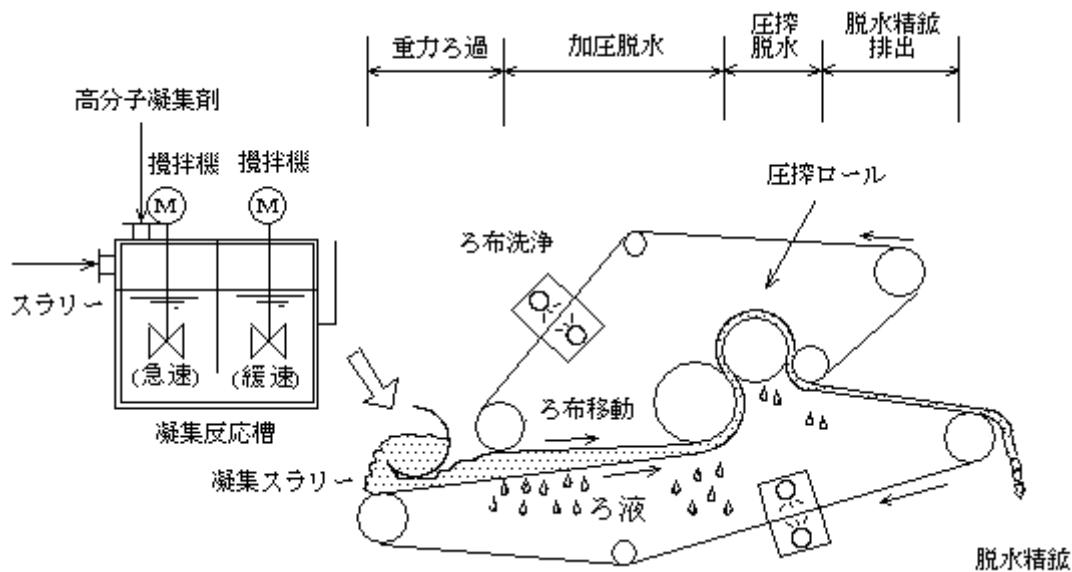


図 5. ベルトプレス脱水機

通常、2 段脱水法で得られる精鉱の水分率が 12~16% である。過りん酸石灰やりん安肥料の生産に支障がない。それ以下の水分率が必要な場合は加熱乾燥機を使用する。この場合は、粉じん発生の恐れがあり、集塵設備が必要である。