本邦炭中のゲルマニウム、 ガリウムについての考察

—昭和42年7月18日受理—

明治大学 稲垣 勝

I. 緒 言

本邦炭(亜炭を含む)中のゲルマニウム、ガリウムについては今までかなりの研究報告¹⁾があり、特にゲルマニウム資源として一時石炭類が注目された頃はこの方面の報告が多かった。これらの研究の多くは各地の石炭類中の含有量分布、炭田における垂直、水平分布などから、その存在状態ならびに起源について論議されてきた。今までの研究を総括してみると、ゲルマニウムの分布は炭層の上盤、下盤ぎわ10cm内外およびハサミなどの中に存在する飛炭に濃縮されていること、また灰分量、組織成分などとゲルマニウム含有量との関係から、ゲルマニウムは炭層が生成してから後、地下水などを媒体として炭層の外部から二次的に石炭類に濃縮されるに至つたものが大部分を占めるのであろうとの解釈が行なわれてきた。ガリウムについてはゲルマニウムほど研究がなされていないが、著者らの研究²⁾によれば、その存在状態はゲルマニウムと少し様相が異なっているようである。

今まで行なわれた柱状試料中のゲルマニウム定量分析、また灰分、組織成分あるいは重液選炭中の分析結果からのみで、石炭中の存在状態を推論することは不十分と考えて今回つぎのような実験を試みた。

著者は石炭類中のゲルマニウム、ガリウムの温水抽出、塩酸処理、弗酸処理および加圧アルカリ処理のような化学的処理を行なつてその挙動を調べ、その実験結果から両元素の存在状態などについて考察を行ない、今までの研究結果と比較検討した。

試料は柱状試料の揃っているものから、亜炭3種、石炭3種えらび、なおつぎの項でのべるように、柱状試料中から、特に両元素の含有量の多い部分および平均的な含有量の部分から、おのおの2個所の試料を採つた。

II. 実験方法および結果

1. 試料および試料調製

亜炭試料は3銘柄で、試料数は6個である。試料の

うちa)は上盤あるいは下盤ぎわの地下水の影響を多く受けたと考えられる個所で柱状試料からえらんだ。b)は柱状試料のうち、上、下盤から離れた中間的な部分からえらんだものである。

(i) 最上炭田中山炭 a), b)

(ii) " 天狗炭 a), b)

(iii) " 井出炭 a), b)

石炭試料は下記3銘柄で、試料数は6個である。a), b)は亜炭試料と同じような方針で柱状試料からえらんだものである。

(iv) 釧路炭田雄別炭 尺別炭 a), b)

(v) 佐世保炭田 松浦炭 a), b)

(vi) 茅沼炭田 茨沼田 a), b)

ゲルマニウム、ガリウム定量分析試料は亜炭、石炭ともに60 mesh以下に粉砕したものをを用い、温水抽出、塩酸、弗酸、加圧アルカリ処理には80 mesh以下のものをを用いた。

2. ゲルマニウム³⁾、ガリウム分析法⁴⁾

試料を粉砕して60 mesh以下にし、空気浴内で、105~110°C、約1~2時間乾燥する。この乾燥試料を正確に1~5gとり秤量し、磁製ルツボにいれ、conc. HNO₃ (比重1.38)を加えて試料全体をうるおし、湯浴上で乾涸する。ついでさらに少量のconc. HNO₃を注いで、ガスバーナーで加熱灰化し、灰の重量は秤量しておく。この灰を灰の約5~10倍量のNaOHとよく混合して、Ni-ルツボで加熱熔融する。冷却後溶解物に水50mlを加えて加熱し、内容物を溶解せしめ、ビーカーに移す。さらにNi-ルツボは10~20mlの水でよく洗い、洗液はビーカーの液に合する。H₂SO₄ (1:1)を加えて中和したのち、ほぼ同量のconc. HClを加えて蒸留フラスコで蒸留する。受器は2個連結し、受器におのおの10mlずつの水を加えておく。留液50mlに至れば、蒸留操作を中止し、受器の液を合して100mlのメスフラスコに入れ、蒸留水を加えて100ml (このときHCl濃度を滴定しておく)とす

る。この液を分液して 50ml メスフラスコにとり、0.04% フェニルフルオロン溶液、0.25% ポリビニルアルコール液を加え、HCl 濃度を 1.2N に調節して 30 分後に分光光度計を用い、510m μ の波長で比色定量を行なう。

(1) ガリウム分析法

試料の灰化は上述のゲルマニウム分析法の場合と同じ。灰の一定量 (0.1~1.0 g) を秤量し、これの 10 倍量の NaOH とともに Ni-ルツボで融解し、蒸留水 50 ml で抽出する。conc. HCl で中和したのち、さらに 6 N-HCl 濃度にする。ろ過し、沈澱を 6N-HCl で洗い、ろ液と合せて 250 ml とする。これを分析試料液とする。この液から 50 ml をとり、19% TiCl₃ 溶液 2ml を加えて、Fe⁺³ を Fe⁺² に還元したのち、6N-HCl を飽和させたエーテル 100ml で抽出し、ガリウムをエーテル層に移す。分液したのち、エーテル層をエーテル飽和の 6N-HCl 50ml で洗う。エーテルをフラス

コに移し、緩衝液 (PH 3.95) 50 ml を加えてエーテルを静かに追い出す。そののち、0.1% オキシシン溶液 5ml を加え、湯浴上で約 30 分間加熱する。室温に冷却したのち、この液を CHCl₃ 20 ml ずつで 2 回抽出し、抽出液を合して 50ml とする。この液について分光光度計を用い、波長 392.5m μ でガリウムの比色定量を行なう。

3. 温水抽出試験および結果

各試料をさらに微粉碎して 80mesh 以下にし、約 5 g をとり秤量したのち、逆流冷却器をつけたフラスコ内に蒸留水 300ml とともに約 5 時間加熱する。冷却後試料と液とをろ過分離し、さらに 2, 3 回温水で洗い、母液と洗液とを合し加熱濃縮して約 100ml にする。この液について上記の方法でゲルマニウムおよびガリウムの比色定量を行なった。その結果が Table 1 および Fig. 1 である。

Table 1, Fig. 1 から明らかなように、亜炭、石炭

Table 1 Ge, Ga content in coals & extraction percent of Ge, Ga with hot water

	Lignite & coal		Ge, in coal (γ /g)	Ga in coal (γ /g)	Ash (%)	Ge, Ga in extracted water		
						Ge (γ /g)	extracted (%)	Ga (γ /g)
Lignites	1) Nakayama	a)	36.0	2.2	6.8	2.0	5.5	—
	"	b)	1.5	7.2	15.9	—	—	—
	2) Tengu	a)	16.8	6.4	21.4	1.2	7.1	—
	"	b)	1.0	3.9	8.0	—	—	—
	3) Ide	a)	20.5	14.5	13.2	1.4	6.8	—
	"	b)	1.5	13.3	8.6	—	—	—
Coals	4) Shakubetu	a)	16.5	2.1	7.3	2.0	12.1	—
	"	b)	2.0	3.2	9.4	—	—	—
	5) Matuura	a)	15.0	9.5	12.9	2.1	14.0	—
	"	b)	1.5	5.6	9.8	—	—	—
	6) Kayanuma	a)	10.2	3.5	20.1	1.4	13.7	—
	"	b)	1.5	5.5	22.3	—	—	—

Fig. 1 Ge, Ga content in lignite & coals extraction percent of Ge with hot water

12種の試料のうち、a) 試料 (上、下盤ぎわ 10cm 以内の柱状試料でゲルマニウムの比較的多く含まれているもの) ではゲルマニウムが温水抽出されており、その抽出率は 5.5~14.0% の範囲にあるが、b) 試料では温水抽出液にはゲルマニウムが検出されてこない。また、a) 試料では上記のように亜炭、石炭とも、ゲルマニウムが温水抽出されるが、石炭の方が亜炭より抽出率が平均して大きい。これらの実験結果を考察してみると、ゲルマニウムの多い上、下盤ぎわの a) 試料中のゲルマニウムは地下循環水中のゲルマニウムが炭質に吸着されているが、比較的容易に温水処理でそ

の一部が離溶されるとみなされ、なおこのさい、亜炭の方が石炭よりゲルマニウムの抽出率の小さいのは、亜炭炭質が石炭炭質よりゲルマニウム吸着能が大きいと推定される。また、b) 試料中のゲルマニウムが亜炭、石炭にかかわらず、ゲルマニウムの温水抽出されないのは、含有されているゲルマニウムが a) 試料のようにかんたんに吸着されたものが少ないと解釈すべきであろう。ガリウムについては、いずれの試料も温水処理で抽出されていない。

なお、ガリウムはゲルマニウムと異なり、a) 試料よりも b) 試料に多く含有されている結果が出ている。

4. 塩酸および弗酸による脱灰炭中のゲルマニウムおよびガリウム

石炭中のゲルマニウムはその石炭の灰分量と密接な関係があり、通常灰分の少ない部分に多い結果が報告されているが、これは物理的な重液選炭によつて灰分の多い部分と少ない部分とに分け、ゲルマニウム含有量の分析が試みられた。しかし、このような比重液による灰分の少ない部分をとつても、灰分の除去にはまだ不十分な点が多い。それで著者は化学的処理による脱灰をつぎのような方法で行ない、それぞれ脱灰炭中のゲルマニウムおよびガリウムの定量分析を行なつた。

まず、塩酸処理では、脱灰処理としては不十分であ

Table 2 Ge, Ga content in deashed coals

Lignite & coal			Deashed coal treated with HCl		Ash (Original coal) (%)	Deashed coal treated with HCl Ash (%)	Deashed coal treated with HCl, HF		Deashed coal treated with HCl, HF Ash (%)	
			Ge (γ /g)	Ga (γ /g)			Ge (γ /g)	Ga (γ /g)		
Lignites	1)	Nakayama	a)	18.0	2.0	6.8	7.2	18.9	2.0	0.6
		"	b)	1.2	7.2	15.9	14.5	1.2	8.0	0.9
	2)	Tengu	a)	9.0	6.4	21.4	20.1	10.8	7.2	1.8
		"	b)	0.8	3.9	8.0	6.8	0.8	3.7	0.4
	3)	Ide	a)	10.2	14.5	13.2	12.1	11.3	14.6	1.0
		"	b)	1.0	13.3	8.6	7.5	1.0	13.0	0.5
Coals	4)	Shakubetu	a)	8.2	2.1	7.3	6.2	8.6	2.0	0.9
		"	b)	1.6	3.2	9.4	8.1	1.6	3.0	0.8
	5)	Matuura	a)	7.4	9.0	12.9	11.5	8.1	9.1	1.2
		"	b)	1.2	5.0	9.8	8.2	1.2	5.0	0.6
	6)	Kayanuma	a)	5.1	3.5	20.1	19.0	6.2	3.8	2.2
		"	b)	1.3	5.5	22.3	20.5	1.3	6.2	2.4

Table 3 Loss percent of Ge, Ga in coals by treated with HCl

Lignite & coal			Loss % Ge	Loss % Ga
Lignites	1) Nakayama	a)	50	—
	"	b)	20	—
	2) Tengu	a)	40	—
	"	b)	20	—
	3) Ide	a)	49	—
	"	b)	30	—
Coals	4) Shakubetu	a)	50	—
	"	b)	20	—
	5) Matuura	a)	49	—
	"	b)	20	—
	6) Kayanuma	a)	50	—
	"	b)	13	—

るが、塩酸処理によるゲルマニウムの除去をみるために、20% HCl 溶液と約 100 ml と約 2 g の試料とを逆流冷却器をつけたフラスコで約 3 時間加熱し、ろ過水洗後その塩酸脱灰炭中のゲルマニウムおよびガリウムを定量した。また、この塩酸脱灰炭をさらに 40% 弗酸で処理して、塩酸弗酸脱灰炭中のゲルマニウムおよびガリウム含有量、脱灰炭の灰分を定量した。その結果が Table 2 である。Table 1, 2 より塩酸処理によるゲルマニウム、ガリウムの loss を Table 3 にまとめた。

Table 2, 3 より認められるように、塩酸処理による灰分の減少は原炭の灰分の 10% 内外にすぎず、脱灰率は小さい。しかしながら、Table 3 によれば、塩酸処理によつて、原炭中のゲルマニウムは 13~50% の範囲で失なわれている。塩酸処理による亜炭、石炭の

炭種による差異は認められないが、試料 a), b) では a) の方が b) よりも約 2 倍近い率で損失が大きい。このことは上, 下盤ぎわの試料中のゲルマニウムは、炭層中央部の試料より塩酸処理で抽出されやすいことを示している。ガリウムについては、塩酸処理に

よる損失はほとんど認められなかつた。

つぎに、弗酸によるゲルマニウム、ガリウムの挙動を Table 4 にまとめた。Fig. 2 は弗酸処理によるガリウムの損失率を图示したものである。

弗酸処理によつて、いずれの試料も脱灰率は高く、

Table 4 Ge, Ga content in deashed coal by treated with HCl, HF

Lignite & Coal		Deashed coal treated with HCl (Ash free)		Deashed coal treated with HCl, HF (Ash free)		Loss % by treated with HF	
		Ge (γ /g)	Ga (γ /g)	Ge (γ /g)	Ga (γ /g)	Ge (%)	Ga (%)
Lignites	1) Nakayama a)	19.3	2.3	19.3	2.1	—	10
	" b)	1.4	8.6	1.4	8.1	—	5
	2) Tengu a)	11.0	8.0	11.0	7.4	—	7
	" b)	0.8	4.1	0.8	3.8	—	8
	3) Ide a)	11.6	16.3	11.8	14.8	—	9
	" b)	1.0	14.3	1.0	13.1	—	8
Coals	4) Shakubetu a)	8.7	2.2	8.7	2.1	—	5
	" b)	1.7	3.4	1.6	3.2	—	6
	5) Matuura a)	8.3	10.1	8.2	9.3	—	8
	" b)	1.3	5.4	1.3	5.1	—	7
	6) Kayanuma a)	6.2	4.3	6.2	4.0	—	5
	" b)	1.6	6.9	1.6	6.5	—	6

Fig. 2 Ga loss percent by treated with HF

灰分はすべて 3 %以下に減少している。しかし、灰分の減少にもかかわらず、ゲルマニウムの損失はほとんど認められない。これは弗酸処理で除去される石炭類中の鉱物質にはゲルマニウムが含有されていないと解釈しようと思われる。これはまた a), b) 両試料とも同様な結果を示している。これに反して、ガリウムは、弗酸処理により、5~10% 内外の損失が認められる。これは弗酸処理によつて除去された鉱物質中にガリウムが幾分伴われ同時に損失されたものと考えられる。

5. 加圧アルカリ処理炭中のガリウム

ガリウムはアルミニウムにイオン半径が近似し、アルミニウムと随伴していることは一般に地球化学的研究からも広く認められているが、このことを確認するため、弗酸処理で除去できないアルミニウム系の灰分を除去するため、つぎにのべる実験を試みた。

ガリウム含有量のわかっている茅沼炭 (灰分 6.4%, Ga 10.2 γ /g) 約 10 g を試料として、15% NaOH 溶液 100ml とともにオートクレーブ中にて 180°C, 3 時間反応せしめ、反応終了後、水洗、10% HCl 溶液洗滌、さらに水洗した加圧アルカリ処理脱灰炭についてガリウムの定量分析を行なつたところ Ga 3 γ /g はであつた。これは原試料中のガリウムの約 70% 近くの減少である。なお、このさいの脱灰炭の灰分は 0.3% であつた。このことはガリウムは炭質と結合したものであり、二次灰分に由来したと解釈されやすい。

Ⅲ. 総 括

本邦炭のうち亜炭、石炭試料合計 12 種をえらび、今まで柱状試料の垂直分布から、ゲルマニウム、ガリウムの存在状態について考察されてきた事項につき、さらに詳しく検討するため、温水抽出、塩酸、弗酸処理、加圧アルカリ処理などを行ない、垂直分布試料においても、また亜炭、石炭の炭種別によつても両元素の存在状態に幾分の差異のあることをつぎのように認めた。

(i) ゲルマニウムにおいては、上、下盤ぎわ試料は温水抽出で離溶されやすく、また塩酸処理ではかなりの量が溶出される。しかし、柱状試料の中間層のものではその溶出量はいずれの処理でも前者ほど著しくない。このことは盤ぎわの試料中のゲルマニウムは炭層の外部から地下循環水などによつて濃縮されたといつてよいだろう。また、亜炭は石炭よりもゲルマニウムの溶出量は少ない。これは亜炭が石炭よりゲルマニウムの選択吸着能が大きいと考えられる。弗酸処理により、亜炭、石炭とも脱灰率は大きい、ゲルマニウムの損失はほとんどない。弗酸で溶出される鉱物質中にはゲルマニウムがほとんど存在しないことを示している。

(ii) ガリウムは上記のゲルマニウムの石炭類中の存在状態と異なり、柱状試料においても垂直的分布か

らみられる濃縮の差異は認められず、温水処理、塩酸処理での抽出はほとんど行なわれず、むしろ脱灰率の大きい弗酸処理、加圧アルカリ処理で大きく溶出される。

このことは、ガリウムはむしろ石炭類中の鉱物質と密接に結合していると解釈した方が無難のようである。以上のことは石炭類中の両元素の抽出にある示唆を与えることと思われる。

文 献

- 1) 竹田榮蔵 他, ゲルマニウム, 274 (昭和31年)
- 2) 稲垣 勝 他, 炭研, 9, 161 (1958)
- 3) 稲垣勝 他, ゲルマニウム, 158 (昭和31年)
- 4) I. A. Sheka, The Chemistry of Gallium 276 (1966)

Some Considerations on Germanium and Gallium in Japanese Coals

by Masaru Inagaki

(Meiji University)

SYNOPSIS:—The contents of Ge and Ga were determined by the colorimetric analysis with 12 samples taken from different columns of 3 lignites seams and 3 coals seams in Japan.

Samples a) were taken from the top or bottom of coal seams, and samples b) were from the middle of coal seams.

The contents of Ge of samples a) were greater than that of samples b), but the same phenomena cannot be found in the contents of Ga.

12 samples were treated with hot water, hydrochloric acid, hydrofluoric acid and sodium hydroxide solution under pressure.

About 5~14% of the Ge content in samples a) was extracted with hot water, but Ge in sample b) was not extracted.

Ge in samples a) of coal treated with hydrochloric acid was lost.

It is probable, therefore, that the presence of Ge in lignite more firmly retained than in coal.

13~50% of Ge in lignites and coals treated with hydrochloric acid was lost.

Ga in coals was not extracted with hot water or hydrochloric acid. But about 50% of Ga in coals treated with hydrofluoric acid or sodium hydroxide solution under pressure was lost.

The Author suggests that Ga was associated with the adventitious mineral matter than the pure coal substance.