非鉄製錬における新しい硫黄固定法

増 子 昇* 柳ヶ瀬 勉**

1. ま え が き

銅、鉛、亜鉛などの非鉄金属は、原鉱石中では硫化物の形で存在する。したがってこれらの金属の製錬産業は同時に硫化物の硫黄から硫酸を製造する産業を兼ねている。硫化鉱中の硫黄はすべていったん空気酸化して、亜硫酸ガスとして分離したのち硫酸に転化される。このため現状では非鉄金属の生産量に何倍かの係数をかけるとそのまま非鉄製錬出の硫酸になるという単線的な技術体系が硫黄資源産業と非鉄金属産業とを強く結びつけている。

このような堅い結びつきは両者の需給が順調な場合にはお互いに大きな利益をもたらすが、いったんずれがおこると双方に大きな負担をかけることになる。特にオイルショック以後の硫黄資源産業の推移の中で、非鉄製錬出の硫黄の一部を硫酸、石膏以外の形で回収することによって、硫黄資源需給に対処する柔軟性を持つことへの期待が大きくなってきた。非鉄製錬で処理する硫黄のうち、たかだか10%以下を硫酸や石膏とせずに単体硫黄として回収できれば、製錬産業全体としての弾力性は極めて大きなものとなるのである。

ところで硫黄の回収形態を現行方式とは異なったものにするということは、とりまなお製錬技術の原理的変更を意味する。1977年4月に日本鉱業会では「新しい硫黄固定法研究委員会(委員長 柳ヶ瀬 勉)」を発足させ、1981年3月までの4年間、この単体硫黄回収型の製錬技術について産学共同の研究を行なった。同時に文部省科研費総合研究(A)でも「製錬硫黄の新しい固定法」研究を1979、1980年にわたって行なった。これらの共同研究活動を背景にして、硫黄固定技術という側面からみた新しい非鉄製錬技術を紹介するのがこの解説の狙いである。

* 東京大学教授；生産技術研究所
 ** 九州大学教授；材料開発工学専攻
 Urgent Needs of New Sulfur Recovery Processes for Nonferrous Metallurgy ; Noboru Masuko*, Tsutomu Yanagase;** (*Institute of Industrial Science, The Univ. of Tokyo, Tokyo ; **Dept. Materials Science and Technology, Kyushu Univ. Fukuoka)
 1981年3月10日受理

1981年6月にはこれらの共同研究の報告書が作成されることになっているので、個別技術により深い興味を持たれる方は是非それを御参照頂きたい。この解説も、ものの考え方の説明に重点をおいているので、文献の引用は行わない点を予めお断りしておく。

2. 非鉄製錬における硫黄問題

硫黄資源産業に関係のある物質とその硫黄含有量を表1に示した。この表から、もしも原料が純粋な鉱物ならば、銅、亜鉛、鉛の各1トンの生産によって硫酸がそれぞれ約3、1.5、0.5トン生産されることがわかる。現実の精鉱の組成は表2に示したような値で、特に亜鉛精鉱、鉛精鉱は硫化鉄鉱を含有するため硫黄の回収量は多くなる。すなわち現実には銅、亜鉛、鉛各1トンの生産量当り硫酸がそれぞれ3、1.8、0.9トン程度生産される。

次に図1にわが国における硫酸生産量の推移と原料の変遷を示した。硫酸原料として「硫化鉱」という場合に

表1 硫黄資源関連物質の硫黄含有量。

物質名	化学式	式量 (g·mol ⁻¹)	硫黄含有量 (%)
硫酸	H ₂ SO ₄	98.08	32.7
無水石膏	CaSO ₄	136.14	23.5
半水石膏	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O	145.15	22.1
二水石膏	CaSO ₄ ·2H ₂ O	172.17	18.6
黄鉄鉱	FeS ₂	119.98	53.4
黄銅鉱	CuFeS ₂	183.51	34.9
閃亜鉛鉱	ZnS	97.45	32.9
方鉛鉱	PbS	239.25	13.4
単体硫黄	S	32.06	100

表2 製錬原料精鉱の分析値例。

	銅精鉱(%)	亜鉛精鉱(%)	鉛精鉱(%)
Cu	29	—	—
Zn	0.2	53	7
Pb	0.1	1.5	57
S	29	31	20
Fe	28	7.5	5

図1 硫酸生産量推移。

は黄鉄鉱(パイライト), 磁硫鉄鉱(ピロタイト)などの硫化鉄鉱を意味し, 非鉄製錬原料は含めない。非鉄産業出の硫酸は製錬ガス原料として区別される。図で硫黄とあるのは石油精製で回収された単体硫黄を意味する。

1955年から1965年にかけてのわが国における硫酸原料の主役は硫化鉱であった。このころから1973年のオイルショックまでの間は硫酸需要の増加に対して非鉄金属生産量の増加が上回ったために硫化鉱は次第に圧迫され, 1967年を境いに主役の交替がおこっている。1970年以降は回収硫黄からの硫酸製造が硫化鉱の没落に拍車をかけた形になっている。

硫化鉄鉱は単独で生産されるものの外に, 金属鉱山の副産物として必ず随伴して産出される。従って硫化鉄鉱の消長はそのまま国内の金属鉱山の消長を代弁しているものとみてよい。かつては高い資源自給率を誇った非鉄金

属もオイルショック後はすっかり衰退してしまった姿がここに表われている。

1975年の硫酸需要の急激な減少は非鉄製錬産業に大きな痛手を与えた。この時の経験が硫黄固定の複線化によって, 柔軟性を備えた製錬技術の多様化へのニーズを生み出したとも言える。1978年からは次第に硫黄資源の需給も落ち着いてきたため, 製錬法の原理的転換は焦眉の急ではなくなった。

図2は1978年度における数字をもとに, 大きくまとめた, わが国の硫黄資源の流れ図である。数字は[万トン/年]単位で表わした硫黄分の流れを意味し, カッコ内の数字はそれぞれ関連物質の量を示している。

現在海外からわが国に持ち込まれる硫黄資源の総量は原油に付随したものが圧倒的に多い。原油の硫黄含有量は産出国によってまちまちであるが, 将来原油の平均硫黄含有量は増加して行く傾向にあることは間違いない。現状では平均1.5%程度で約380万トンの硫黄が輸入されている。環境科学的には大気放出量としては年間約110万トン程度が理想とされている。回収硫黄および排脱石膏として回収されている量が約170万トンであるので現在でも約100万トンの潜在資源があることになる。これは将来非鉄製錬硫黄と競合することになる。長期的にみると硫黄問題への対応は重要な課題である。特に基礎研究の分野で詰めておくべき課題は数多く残されている。

3. 製錬ガスの還元

現行製錬体系から排出される亜硫酸ガスを還元して単体硫黄にすることは技術的には容易である。まず第1に考えられる還元剤は化石燃料である。石炭, 石油, コークス, 天然ガス等いずれも還元剤として使用可能である。硫酸市場がなく, 化石燃料の還元剤が安価に入手できる場合には採算が可能で, すでに工業的な実施の経験

図2 1978年ベースのわが国における硫黄資源の流れ図(硫黄換算: 万トン単位)

もあるが、現在稼働しているものはない。この方法の採否は技術以外の他の外的因子によって決定される。現状のようなエネルギー価格では採算的に不可能である。

製錬ガスは表3に示すように亜硫酸ガス濃度が薄く、酸素を過剰に含んでいる。還元を行なうにはこの亜硫酸ガスの分離濃縮が必要である。この濃縮もまた技術的には解決されているが、コスト的にはかなり高価である。企業の技術者達の試算によると、たとえば硫酸や石膏の需要が全く冷えて、硫酸タンク容量以上の金属生産ができなくなったとしても、還元して単体硫黄にするよりは、石膏の形にして廃棄する方がまだ経済的であるとしている。もちろん石灰石資源の浪費という別の問題が残される。

表3 製錬廃ガス組成の例。

金 属	プロセス	SO ₂ 濃度 (%)	O ₂ 濃度 (%)
鉛	焼 結	5~7	5~10
亜鉛	焙 焼	12~14	1~3
銅	自 溶	10~14	1~3
銅	反射	1~3	1~5
銅	転 炉	5~10	5~12

製錬ガス中の亜硫酸ガスの還元剤としてもう1つの可能性がある物質は硫化水素である。還元反応は次のクラウス反応で示される。

この方法は、もしも硫化水素の価格を零評価できる場合には経済的にも可能性があると試算されている。零価格の硫化水素源としては重油脱硫で生ずる硫化水素を利用する場合と硫化水素発生型浸出反応を利用して非鉄製錬技術の内部で硫化水素を製造する場合とが考えられる。後者については次の節で解説する。

硫化水素源が確保されたとしても、表3のような組成の製錬ガスに対してクラウス反応がうまく適用できるかどうかについてはまだ検討の余地が多分に残されている。特に気相のクラウス法では次の困難が予想される。(1)原料中の亜硫酸ガス濃度が低い。(2)ガス中の酸素を分離しなければならない(酸素が共存すると硫化水素を余分に消費することになる)。(3)浮選剤に起源する炭素や鉱石からの揮発重金属成分などが触媒を被毒する。(4)十分な還元率、回収率を得るのが難しく、クラウス反応装置の廃ガス処理が必要となる。

一方、最近になってクエン酸水溶液やリン酸水溶液のように pH の広い範囲にわたって緩衝性を示す多価の酸基をもつ塩溶液にいったん亜硫酸ガスを吸収させたのち、硫化水素を吹きこんで単体硫黄を回収する方法が発明され、排煙脱硫などではすでに使用実績がみられるようになってきた。

この方法は製錬ガス処理に利用された例はまだないた

めに、技術的にも基礎化学的にも検討を要する事項が多く残されている。しかし恐らく酸素との分離を行わずに直接亜硫酸ガスの吸収を行なえる上に吸収後の亜硫酸ガスの濃度は基準値以下に下げられる可能性がある点で大いに魅力がある。また廃ガス中の濃度の変動に対しても許容度が高い利点がある。

筆者の一人(増子)は製錬ガス処理による利用の可能性を確かめるために、次の5つの課題を中心に研究を行なった。(1)SO₂ 負荷量と吸収液の pH との関係、(2)生成する単体硫黄の粒度および性状、(3)液相中でのクラウス反応の進行経路、特に多チオン酸などの低原子価硫黄化合物生成との関連、(4)原料ガス中の酸素による硫酸塩副生反応の速度およびその抑制、(5)製錬ガス中の微量重金属元素の影響などである。いずれの点でも本法の適用を不可能にするような障害は見当らず、原理的には十分可能であるとの結論を得ている。

製錬ガスの還元による単体硫黄回収にとって恐らく可能な唯一の道は直接吸収法を使った湿式クラウス法であり、技術的試験を行なうべき今後の課題となる。

4. 硫化水素発生による硫黄分離

硫化物中の硫黄を空気酸化によって金属成分と分離することが現在の非鉄製錬技術の共通にもつ特徴の1つである。これに対して空気酸化以外の硫黄分離プロセスを含むものを新しい硫黄固定法に基づく製錬プロセスと呼ぶことができる。原理的に古くから知られているものでも現在使われていないものはこの分類に含める。

新しい硫黄固定法の中で注目されるものの1つに硫化水素として硫黄を分離する方法がある。現行法と同じように気相として硫黄を分離する点で多くの実用上の利点と考えられる。この方法の基本は水溶液中での酸溶解反応である。

MS としては ZnS, PbS, FeS, MnS, BaS, CaS などの溶解に適用できる。

水溶液中での酸溶解によらない方法としては、次の水素還元、水蒸気酸化などの反応が考えられるが

基礎研究のデータによると、平衡硫化水素分圧が低くて恐らく実用化は無理である。反応が起るといことと反応が使えるということの間には大きな差がある。

方鉛鉱(PbS)は硫酸溶液中で容易に硫化水素生成がおこるが、反応生成物が PbSO₄ の固相であることが難点である。塩酸系でも浸出速度は速いのだが PbCl₂ の溶解度が低いのが難点である。

閃亜鉛鉱 (ZnS) は塩酸系ならば 373 K (100°C) 以下でも可能であるが、硫酸系では高温、高濃度の硫酸を必要とする。硫酸系でも 373 K (100°C) 以下、硫酸濃度 200 kg/m³ (200 g/l) 程度、硫酸亜鉛 40 kg/m³ (40 g/l) 程度で速い速度で浸出できれば使える可能性が大となる。

この酸溶解反応の反応性は鉱石の成因、固溶不純物、選鉱履歴、粉碎履歴などに大きく依存する。塩酸浸出では溶液中に共存する塩化物イオンの濃度が大であるほど反応速度大となるが、亜鉛イオンの濃度が大になるほど反応速度は低下する。これらの因子は硫化物表面での反応速度が律速であり、物質移動の問題ではないことを示唆している。このため何らかの添加剤、何らかの前処理によって浸出反応の実用化を計る希望が残されている。

塩酸浸出では塩素ガスの循環利用のサイクルをどう組むかが 1 つの技術的な鍵となる。筆者の一人 (増子) は先に次のような組合せを提案したことがある。

(塩酸浸出)

(塩化物電解)

(塩酸および単体硫黄回収)

(全物質収支: (6) + (7) + (8))

原理的には (9) のように ZnS を金属亜鉛と単体硫黄にするという単純な物質収支となる。しかし電解で生成した Cl₂ を H₂S の酸化に使うってしまうということは後述するように Cl₂ にとっても H₂S にとってもあまり有効な使い方とは言えない。硫化水素は他のプロセスで生成した亜硫酸ガスの還元を利用すべきであり、このような自己完結型のサイクルにしてしまうのはもって体ない。しかし (9) の達成のために (6), (7), (8) のようなサイクルを組むということは、新しい硫黄固定技術におけるものの考え方の 1 つの原型を与えることになる。

黄銅鉱 (CuFeS₂) の硫黄を硫化水素発生型で始末することはあまり簡単なことではない。還元焙焼、中性焙焼などの前処理や還元剤を加えた浸出法によって分解することは可能であるが、直接酸分解することは不可能である。全硫黄のうち最低 25% は Cu₂S として固定される。この硫黄は酸化する以外には分離できない。銅の回収には現行の乾式法が最良とされる。前節で述べた非鉄製錬産業内部で硫化水素を製造する場合の対象鉱石は閃亜鉛鉱 (ZnS) と磁硫鉄鉱 (FeS) ということになる。後者の磁硫鉄鉱の利用は銅を含まない塩化鉄溶液の有効利用を考えることが 1 つの鍵となる。

閃亜鉛鉱の処理に関しては別に興味ある方法を東大の後藤らが検討している。ZnS の直接蒸溜とでも呼ぶべき方法で次の反応を骨子とする。

CaS から H₂S を回収するのは CO₂ のような弱酸で可能となる。19 世紀のルブラン法ソーダ工業において反応残渣である CaS 黒灰からの硫黄回収に使われたチャンス法 (A.M.Chance: 1887 発明) と呼ばれる反応である。将来希望が持てる方法である。

この方法の変形として次のようなカーバイドによる直接蒸溜も考えられている。

反応原料の CaC₂ のコストが最大の問題点であるが、技術的には十分使える反応である。

5. 単体硫黄の直接生成

新しい硫黄固定法のもう 1 つの方法は直接単体硫黄を生成させる方法である。硫化物中の硫黄を過剰空気十分に酸化させると高温では亜硫酸ガスとしての気相分離がおこるが、ごくゆるやかな酸化条件では硫黄ガス (主に S₂ 分子) としての気相分離がおこる可能性が熱力学的に示唆されている。この場合の酸化剤としては H₂O や SO₂ などが考えられる。ZnS や FeS を対象とした場合には現実に単体硫黄の回収がおこることが確かめられているが、収率よく回収するための条件は狭い範囲に限られ、技術的には実用はできない。

水溶液を媒体とする浸出反応の場合には、このゆるやかな酸化で単体硫黄を製造する方法は使える反応となる。

硫酸溶液中での閃亜鉛鉱の処理に対しては、カナダのシェリット・ゴードン社が次の反応式による酸化浸出反応の実用化プラント建設に成功している。

新しい硫黄固定法による製錬の唯一の工業的実施例である。

この方法では反応速度を上げるために、オートクレーブで硫黄の融点 (392 K (119°C)) 以上に反応温度を上げる必要があるのだが、この場合には生成した硫黄が溶融して未反応粒子の表面を覆い、反応速度を急激に低下させるという難点があった。シェリット社の研究者達は表面活性剤を用いて生成硫黄が鉱石表面にぬれないようにしてこの困難を克服した。

副産物 (金、銀等) の回収、電解工程で害を与える上に通常の浄液工程では除去が難しい Cl⁻, F⁻ などのハロゲン化物イオンなどの混入が技術的難点として残されている。焙焼工場、硫酸工場などの付帯設備が不要であるので、現行法の一部分をこの方法でおきかえたり、生産拡張時にこの方法を採用するといった形での利用にも好都合である。

図3 Zn-S-H₂O系の電位-pH図。

図3はZnS-H₂O系の電位-pH図である。式(12)の単体硫黄生成型の浸出は、空気中の酸素の酸化力を利用して(II)の領域(斜線で示した)で溶解を行なうことを意味している。この反応の駆動力は図中に(12)の矢印間の長さで示される。これは自発的におこる反応である。浸出で生成したZnSO₄の水溶液は固相の硫黄と分離したのちに次式の電解反応によって亜鉛とされる。

この反応の駆動力(理論分解電圧)は図3の中で(13)の矢印間の長さで示される。式(12)と式(13)を加えると結果としては先に式(9)で示したものと同一になる。直接式(9)を行わせると駆動力は図3の(9)のように少なくてすむ。この式(9)の反応は硫化物の直接電解として実験室規模では実施可能な方法であるが、大規模工業としては望みが少ない。大量処理では無駄を承知で式(12)、式(13)の組合せにたよることになる。

前節の式(6)の反応は図3の(I)の領域(非酸化性、強酸性)で硫化水素発生型の浸出を行なうことにある。硫化水素は気相として分離したのち式(7)によって塩素ガスと亜鉛とを得る。この際に必要となる駆動力を(7)の矢印間の長さで示した。折角これだけの電気エネルギーをかけて製造した塩素ガスを硫化水素ガスの酸化に消費するということは、丁度(8)で示す駆動力分の損失を意味する。

もしも硫化水素をアノード復極剤とすることが技術的に可能ならば電解反応は式(7)に代って次の式(14)となる。

これは式(9)と同じ内容であり、(8)に相当する分だけ省エネルギーとなる。工業技術として成功させるためには克服すべき電解技術上の困難が多い。

以上のように単体硫黄生成型のプロセスも、硫化水素発生型のプロセスの時と同じように亜鉛製錬に対する適用の可能性が多い。銅、鉛精鉱でも原理的には可能であり研究例は多いが、まだ基礎データの蓄積が不十分であるといえる。

6. 硫黄資源の適正循環と非鉄製錬

非鉄製錬における硫黄処理法は今後とも亜硫酸ガスとして分離したのち硫酸もしくは石膏として固定すると言う現行法が主流を占めて行くであろう。しかし一方で硫黄需給と金属需給のずれを調整するに足るだけの、せいぜい10%程度の部分については単体硫黄として固定するという複線的な処理技術について準備して行くことが必要となるであろう。

このためにはまず直接脱硫で生ずる硫化水素を亜硫酸ガスの還元に使用することで総合的な市場調整が行なえるような道を開くのがまず第1に考えるべきこととなる。

図4に硫黄化合物間の反応熱を示した。硫化水素は亜硫酸ガスまでの燃焼を考えると極めて大きな発熱量となる。また外部から少々のエネルギーを加えることで単体硫黄と水素が回収できる希望がある。単純に単体硫黄にしてしまうのは少々の熱回収を行なったとしてももったいない使い方である。しかもこの回収硫黄から製造される硫酸が製錬硫酸を圧迫することになる。

硫黄資源の中間産物としての亜硫酸ガスと硫化水素ガスがそれぞれ独立に処理されるのではなくて、全体の硫黄需給に応じて、両者の反応により単体硫黄の形にすることを考え、適正な資源需給を計ることが必要となる。

ここで単体硫黄の市場を考えてみる。現在全世界的規模では米国を始めとしてフラッシュ法の鉱山硫黄が年間1000万トン以上生産されているのであるから、わざわざ独自の地下資源を汲み出すことをやめれば、世界規模での回収硫黄市場は十分に確保できる。環境対策上どうしても副次的に生産されるもので需給をまかなった上で、不足の分を1次資源で埋め合せると言うことは今後の必然的な方向と言うべきで、このことにかけてはわが国は先進国である。狭い国内の需給ではなくグローバルな観点での硫黄資源適正循環を考えるときに貯蔵、輸送の点で好都合なのは単体硫黄である。

さらに現在世界的には単体硫黄の利用研究は盛んに行われている。硫黄-アスファルト舗装材、含硫黄コンク

図4 硫化水素の利用系統図(1 kJ=4.184 kcal)

リート、断熱材としての硫黄発泡体、厚紙などへの含浸材、など軽量、耐薬品性、絶縁性などを見込んだ大量消費用途が研究途上にある。

もしも零価格の硫化水素が他産業から入手できない場合には、非鉄製錬産業内部で硫化水素経由もしくは直接単体硫黄とする固定法が必要となる。また将来技術立国を目指して海外へ技術を売ような場合でも1つの大きな必要条件となることが予想される。

化学的性質からみて、もっともこの方向の技術開発に

適しているのは閃亜鉛鉱の処理であるが、将来は硫化銅鉱についても何らかの方法が可能になるであろう。すでにその萌芽となるプロセス原理については研究が行われており、今回の文部省科学研究費総合研究にもいくつかの基礎研究の発表がみられる。

状況の変化に対応して原理的に変更を迫られている非鉄製錬技術の一断面として硫黄問題に関する解説を行なった。この4年間の産学共同研究に参加された大学および企業の方々に深く感謝の意を表する次第である。

◆学協会だより(1)◆

中性子照射効果についての国際会議
(International Conference on Neutron Irradiation Effects)

時：1981年11月9日～13日

所：アメリカ合衆国アルゴンヌ国立研究所

内容：金属、半導体、セラミックス、核融合炉用磁性材料における中性子照射効果およびそれに関連するシミュレーション照射など。

照会先：Mrs. Diane M. Livengood
Materials Science Division Argonne
National Lab.
9700 South Cass Avenue Argonne, IL
60439 U.S.A.