加圧熱水式硫黄製錬法の改良研究 (第1報)*

——液体硫黄および水に対する鉱物の濡れ性——

正 会 員 末 広 建 介**

Study on Improvement of Sulfur Extraction with Autoclave Method (1st Report)

——Wettability of Minerals against Molten Sulphur and Water——

Kensuke SUEHIRO

In extracting sulfur from ore by means of the autoclave method with superheated water under pressure, the yield of sulfur differs materially in accordance with ores used. For improving this method, the author made an examination on molten sulfur- and water-wettability of each sample of component minerals found in sulfur ores and classified which kinds of minerals were improper for extraction.

The results of sealed glass tube tests are summarized as follows:

- 1) Quartz, opal and many silicate rock minerals were hydrophilic and harmless for extraction.
- 2) As for clay minerals, some were harmful and some were not, viz., kaolinite, halloysite, fire clays, pyrophyllite, talc etc. were amphiphilic and harmful; while montmorillonite, muscovite, illite, saponite, allophane, diatomite etc. were hydrophilic and harmless accordingly.
- 3) Alunite, calcite, limestone, limonite, iron and aluminium hydroxides were amphiphilic, while gypsum, iron and aluminium oxides were hydrophilic.
- 4) Sulfide ores such as iron pyrite had affinity for sulfur and intermixed with sulfur, but did not hinder its agglomeration.

In further observation, there was a good coincidence between the results of the examination on samples whose components were known and those expected from these components.

1. 緒 言

加圧熱水式硫黄製錬法(蒸気製錬法)は普通の焼取法にくらべて多くの点で優れているが、鉱石の種類によって収率がいちじるしく影響され、ときには全然製錬できない場合もある。しかしこのような鉱石に含まれる鉱物のうちどのような成分が有害であるか、総合的に研究された報告はまだ見当たらないようである。部分的な報告では Fridman¹⁾は粘土、石膏が製錬に有害であるとし、また Maslenitskii²⁾は石英は液体硫黄に濡れ性を示さないが、石膏、方解石、粘土はいずれも濡れ性を有し硫黄の凝集をさまたげると述べている。わが国でも松島³⁾は吸着活性のあるカオリン、ベントナイトなどの粘土が有害であるとし、早瀬⁴⁾は蛋白石質粘土、カオリンなどが強く硫黄を吸着して製錬を妨害するという。また実際の運転でも粘土質の鉱石が一般に蒸気製錬に適しないことが経験的に知られている。

このように粘土鉱物は妨害物の第一に数えられているが、多数の粘土鉱物のうちいずれが有害であるかあき

かにされておらず、また多くの造岩鉱物についてもほとんど報告されていない現状である。

そこで本研究では蒸気製錬法を改良する目的で、まず硫黄鉱石中に存在する個々の鉱物の試料を求めて、その濡れ性を検討し、どのような鉱物が製錬に有害であるかをあきらかにしようとした。

2. 硫黄鉱石の成分鉱物

硫黄鉱石の成分は非火山性鉱床が比較的単純⁵⁾であるのにくらべると、わが国のような火山性鉱床ではかなり複雑なものが多い。硫黄地帯の岩石は火山ガスや温泉作用によって変質しているから、その中には母岩成分のほかに多量の蛋白石、あるいはカオリン、サポナイト、モンモリロナイトなどの粘土鉱物がみられ、また硫黄化合物としては硫化鉄鉱、明礬石が多く存在し、ときには重晶石そのほかの硫酸塩鉱物をともなうこともあるといわれる⁶⁾。

著者が生保内、沼尻、沼沢、武佐、湯沼、吾妻、硫黄島などの鉱山の特徴のある試料について化学分析、顕微鏡、X線回折などによる検討をおこなった結果でも、次のような鉱物の存在するのが認められた。すなわち粘土

* 昭和35年11月29日受理

** 財団法人 野口研究所

鉱物としては、カオリン、モンモリロナイト、セリサイト、パイロフィライト、珪藻土など、珪酸および珪酸塩造岩鉱物としては石英、蛋白石、長石、ガラス状溶融物など、また硫黄化合物としては硫化鉄鉱、明礬石など、そのほか少量の褐鉄鉱、赤鉄鉱などが見出された。

なおこれらの試料では母岩に含まれている輝石、長石などの珪酸塩鉱物が仮晶を残すのみで蛋白石化している場合が多かった。

3. 試料および試験方法

3.1 試料

試料としては前述の成分鉱物のほかに、結晶構造そのほかの点より濡れ性の比較検討に役立つと思われるものもくわえて、つぎの鉱物を選んだ。

粘土鉱物は非常に種類が多いがそのうちからつぎのものを使用した。カオリナイト (Drybranch, Geor*), ハロサイト (Spruce Pine, N. C.*), 木節粘土 (愛知), タルク (海城, 満洲), パイロフィライト (Robbins, N. C.*), 白雲母 (透明板状結晶), イライト (Fithiar, Ill.*), ベントナイト (Osage, Wyoming*), 鉄サポナイト (猿橋, 山梨), 鹿沼土 (栃木), 珪藻土 (ジョンズ, アンビル社, Calif.) など。

珪酸および珪酸塩造岩鉱物のうち、珪酸塩鉱物の種類も非常に多いが、結晶構造より少数の群⁷⁾にわけられるので、各群よりつぎのような試料を選んだ。石英 (水晶), 別府白土 (蛋白石), 橄欖石 (ネソ珪酸塩), 緑柱石 (ソロ珪酸塩・結晶), 普通輝石 (イノ珪酸塩・単鎖状・結晶), 普通角閃石 (イノ珪酸塩・複鎖状・結晶), 正長石 (テクト珪酸塩) など。

硫黄化合物としては黄鉄鉱 (結晶), 明礬石 (結晶), 石膏 (結晶), 重晶石 (硫酸バリウム沈殿) など。

その他褐鉄鉱, 酸化第二鉄, 酸化アルミニウムなど。

また以上の鉱物のほかに選鉱, 製錬工程を通じてオートクレーブにくるものとして炭酸カルシウム, 硫酸カルシウム, 鉄アルミニウムの水酸化物などが考えられるから, これらについても試験した。

試料は不純物の影響を少なくするため, なるべく純結晶をもちいることにし, 化合物も化学用純品をもちいたが, 粘土鉱物は純粋なものが得がたいので, あらかじめX線回折, 顕微鏡などによって不純物の種類を確め, またその量の少ないものを選んだ。

3.2 試験方法

ある固体が2種の液体のいずれによく濡れるかを知るために, 固体表面における両液体のなす接触角を測る方法があり, 石英面上における液体硫黄と水との接触角を測定した例⁹⁾もあるが, 蒸気製錬で一番問題とされてい

る粘土鉱物は微粉末状であるため, 直接接触角を測定することは困難である。

そこで著者はガラス製封管をもちいて, 高温加圧下で粉末試料の濡れ性を直接観察する方法をとった。すなわち外径2.5cm (肉厚2mm), 長さ約10cmのガラス製封管に化学用純硫黄粉末10gと試料粉末0.5gとの混合物を入れ, 純水10mlを加えて溶封し, 油浴中で140°Cに加熱する。硫黄が溶融してから封管を取り出し, 上下に数回激しく振盪したあと縦位置に静置して, 試料の移行状態と硫黄の凝集状況を観察した。この場合粗大な結晶試料も乳鉢で微粉砕して使用した。

もし試料が(1)親水性(W)ならば水中に移行するのみで, 硫黄は容易に凝集する。(2)親硫黄性(S)ならば溶融硫黄中に移行して製品の品質を低下させるが, 少量ならば硫黄の凝集には影響しない。しかしながら, (3)親水性と親硫黄性の両方の性質をもち, いわば両性的(WS)であれば, 試料は溶融硫黄と水との界面, すなわち球状硫黄の表面に集つて硫黄の凝集を妨害するのが観察されるから, これらの結果によつて試料の濡れ性を類別した。

さらにこの封管法を利用して硫黄の凝集状況の良否より, 試料の製錬におよぼす影響の程度を判定した。すなわち上述のように封管を振盪静置したとき, 硫黄が粒状のまま凝集せず有害であると考えられるものでも, 封管を縦軸のまわりに回転しオートクレーブ内と同様内容物に水平攪拌力を与えると, 硫黄粒子が互いに衝突して容易に凝集する場合がある。その結果を硫黄の凝集する程度によつてつぎの四段階に分けた。

- 1) E(非常によい): 試料が親水性で, 振盪後静置しただけでたちまち硫黄が凝集するもの。
- 2) G(よい): 静置しただけでは硫黄は粒状のままであるが, 攪拌すると完全に凝集するもの。
- 3) P(劣る): 攪拌すると硫黄はかなり凝集するが, なお一部は粒状のままに残るもの。
- 4) N(悪い): 攪拌しても効果が認められぬもの。

このほか実際の鉱石試料についても同様の封管試験をおこなつて, その成分と硫黄凝集状況との関係を検討した。この場合は試料鉱石中の硫黄分をいったん二硫化炭素で抽出除去してから, その一定量を取りふたたび化学用硫黄に混合して使用した。

4. 試験結果および考察

試験結果は第1表に示す通りであつて, 鉱物の濡れ性は文献とは必ずしも一致しない場合があつた。

粘土鉱物によくいわれているようにそのすべてが有害ではなく, 濡れ性はその種類によつていちじるしく相違するのがみられた。タルクやパイロフィライトのように

* API (American Petroleum Institute) の標準粘土鉱物。

第1表 種々の鉱物の液体硫黄および水に対する濡れ性

試 料 名	構 造 式	成 分 そ の 他	濡 れ 性	硫黄の凝集
カハ木	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	カオリナイト	WS	N
オロ節	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$	ハロイサイト+マイカ(少)	WS	NN
リイ		カオリン+モンモリロナイト(少)	WS	P
ナサ粘		タルク	WS	NN
イト土	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	パイロフィライト+石英(少)	WS	P
トク	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	板状結晶	W	E
ライ	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	イライト+石英(少)	W	E
トク	$K_x(Al, Fe^{III}, Fe^{II}, Mg)_y(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	モンモリロナイト	W	E
トク	$(Al_{1/3}Mg_{2/3})_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot W_{1/6} \cdot mH_2O$	サボナイト	W	E
トク	$(Mg, Fe^{II})_2(Si_{11/6}Al_{1/6})O_{10}(OH)_2 \cdot W_{1/6} \cdot mH_2O$	アロフェン+石英(少)	W	E
トク	$SiO_2/Al_2O_3 \approx 1$		W	E
トク	SiO_2	水	W	E
トク	SiO_2	蛋白石+石英(少)	W	E
トク	SiO_2	化学薬品	W	E
トク	$(Mg, Fe^{II})_2SiO_4$		W	E
トク	$Al_2Be_3Si_5O_{18}$	単結晶	W	E
トク	$Ca_4Mg_2FeSi_7AlO_{24}$	単結晶	W	E
トク	$Ca_2(Mg, Fe)_5Si_7AlO_{22}(OH)_2$	単結晶	W	E
トク	$KAlSi_3O_8$	正長石+石英(少)	W	E
トク	FeS_2	単結晶	S	E
トク	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$	結晶	WS	N
トク	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	単結晶	W	E
トク	$BaSO_4$	沈殿・化学薬品	WS	P
トク	$CaCO_3$	方解石単結晶	WS	NN
トク	Fe_2O_3		W	E
トク	Al_2O_3	化学薬品	W	E
トク	$Fe(OH)_3$	アルミナゲル	W	E
トク	$Al(OH)_3$	化学薬品	WS	E
トク		化学	WS	P

* 試料の産地は別記の通り。 少=(少量), W=親水性, S=親硫黄性, WS=両性, E=非常によい, G=よい, P=劣る, N=悪い。

疎水性といわれているものは両性的で、硫黄の凝集を妨害したが、ベントナイトのような膨潤性粘土や白雲母、イライト、鉄サポナイトなどは親水性で、硫黄には親和力を示さなかつた。鹿沼土のようなアロフェンを主成分とするものも親水性であつた。カオリン型の粘土は両性的であつたが、その種類によつて妨害力がことなり、カオリナイトやハロイサイトの試料は有害であつたが、木節粘土のように妨害力の弱いものもあつた。

石英、蛋白石、シリカゲル、珪藻土など珪酸よりなるものはいずれも親水性であつた。ことにシリカゲルは後述の活性アルミナとともに強い吸着剤であるが、文献の記述とは相違して硫黄に親和性を示さなかつた。

また前述のように各群から選んだ橄欖石、緑柱石、輝石、角閃石、長石などの珪酸塩造岩鉱物はいずれも親水性を示した。

明礬石は広く多くの硫黄鉱石に含まれているにもかかわらず、今日までその挙動は注目されていなかったが、試験の結果両性で強い妨害力があるのがわかつた。これ

に対し石膏は親水性で文献とは相違する結果を与えた。重晶石はわずかに凝集を妨害した。

石灰石は文献同様製鍊を妨害した。火山性の硫黄鉱石中にはみられないが、もし pH 調節の目的で添加されると、製鍊を妨害する危険性がある。

酸化アルミニウム(活性アルミナ)、酸化第二鉄などの酸化物は親水性であつたが、褐鉄鉱は両性であり、また水酸化第二鉄、水酸化アルミニウムなども弱いながら硫黄の凝集を妨害するのがみられた。

黄鉄鉱は疎水性で知られているが、本試験でもあきらかに親硫黄性を示し、溶融硫黄中に移行するのがみられ、それ自身硫黄の凝集を妨げるものではないが、黄鉄鉱の表面は酸化されやすいから、粉砕によつてあらわれる新しい面と古い面とが濡れ性を異にし両性的に行動することがある。また粉砕鉱石粒中にはほかの親水性鉱物と一体となつた片刃状のものがあり、やはり両性的の行動をとることがある。

以上個々の鉱物についてその濡れ性をしらべ、硫黄の凝集におよぼす影響を知ることができたが、さらにこの結果が実際の硫黄鉱石に適用されるかどうかを検討した。第2表のように成分のあきらかな鉱石について試験した結果、その成分より予想されるところとよく一致した結果を得ることができた。たとえば硫黄島の試料のように、蛋白石、石英、長石など親水性鉱物のみからなるものでは、硫黄が非常によく凝集するのがみられたが、ほかの鉱山の鉱石はカオリン、パイロフィライト、明礬石、パイライトなどの有害鉱物を含んでおり、その含有量の多寡によつて硫黄の凝集状態が影響されるのが認められた。このように封管法は定性的ではあるが、もし特徴のあるいくつかの鉱石について封管試験をおこなえば、そ

第2表 硫黄鉱石の濡れ性とその成分との関係

試 料 名	主 要 成 分 鉱 物	濡 れ 性	硫黄凝集
生保内:塊 鉱	蛋白石、明礬石、石英、長石(少)、カオリン(少)、黄鉄鉱(少)、赤鉄鉱(少)	WS	N
〃:沈殿鉱	カオリン、蛋白石、石英(少)、明礬石(少)	WS	N
沼 沢:塊 鉱	石英、蛋白石、長石、明礬石(少)、セリサイト(少)、黄鉄鉱(少)	W(S)	G
〃:粘土鉱	石英、蛋白石、明礬石、長石(少)	WS	N
沼 尻:塊 鉱	蛋白石、明礬石、石英、ガラス、黄鉄鉱(少)	WS	N
武 佐:沈殿鉱	石英、蛋白石、モンモリロナイト、カオリン、明礬石(少)	WS	N
鴻 沼:沈殿鉱	石英、蛋白石、明礬石、カオリン(少)、珪藻土(少)	WS	N
吾 妻:塊 鉱	蛋白石、黄鉄鉱、石英(少)、パイロフィライト(少)	W+S	G
硫黄島:塊 鉱	蛋白石、石英(少)、長石(少)	W	E

第1図 粘土鉱物の構造模型

の鉱山が蒸気製錬に適するものであるかどうか、おおよそその判定を簡単におこなうことができるという便がある。

以上の実験結果にみられるように鉱物の種類によって相違する濡れ性の問題について若干の検討を試みることにした。この問題は各方面から考究されており、たとえば化学結合の面から説明しようとするものがある⁹⁾。鉱物は主としてイオン結合と共有結合とからなり、酸化物のように主としてイオン結合よりなるものは親水性を、また硫化物のように共有結合ならば疎水性を示すとし、実験結果ともよく一致している。そして、種々の化合物のイオン性の度合を Pauling¹⁰⁾の方法によって求めることが述べられているが、珪酸塩鉱物のように複雑な構造のものになると、このような方法は必ずしも適用できない場合がある。珪酸塩鉱物は上述のように濡れ性も単純ではないから、単に化学結合の面からばかりでなく、原子間の配列の影響についても考慮する必要があると思われる。珪酸塩鉱物の一つである粘土鉱物の結晶構造は Pauling らが明らかにしたようにその大部分は層構造¹¹⁾をもっている。

たとえば、パイロフィライトやタルクは第1図のように2つの互に向いあつた Si-O 正四面体の六角網状層と、その間に Al-O(OH) のギブサイト層または Mg-O(OH) のブルーサイト層が介在するいわゆる三層格子よりなる。

この三層格子においてC軸に直角な面では Si-O 正四面体層の底面が外側に向い、またこの面では正四面体の頂点の酸素原子はすべて共有され Si-O-Si 結合をなし、

石英 (SiO₂) の場合のようにローンペアをもつ酸素原子が表面にあらわれることはないから、この面は疎水性であり、またC軸に平行な面では Al-O(OH)、あるいは Mg-O(OH) 層がみられ親水性であると考えられる。したがってこれらの粘土鉱物は単に疎水性とみるよりも両性的であると考えるべきである。ほかの三層格子型の粘土鉱物は上記の両粘土の構造を基本型として、第3表のように正四面体層の Si、あるいは正八面体層の Al または Mg の一部がほかの金属によって置きかえられたものと考えられる。そして、いずれの場合も置きかえることによって層格子内に電荷の不足を生じ、これを補うために層格子間に陽イオンがはいりようになるので (第1図) この面も親水性となる。したがってこれら置換型の粘土類はいずれも親水性と考えられる。

一方カオリン型の粘土鉱物は Si-O 層と Al-O(OH) 層の二層格子からなり (第1図)、Al-O(OH) 層の外側には OH 基が並んでいるから、この層面に直角なC軸の方向に極性を示し両性であると考えられる。このように粘土鉱物では構造から予想される濡れ性と実験結果とがよく一致するのがみられた。

ただカオリン型粘土鉱物では濡れ性が必ずしも一律でないのがみられた。カオリン型粘土の結晶構造は不整に

第3表 三層構造粘土鉱物の各層のイオン

粘土鉱物	四面体層	八面体層	層間位置	濡れ性
パイロフィライト	Si	Al	なし	両性
タルク	Si	Mg	なし	親水性
マスコバイト	Si(Al)	Al	K	〃
イライ	Si(Al)	Al(二価金属)	K(H ₂ O) ⁺	〃
モンモリロナイト	Si	Al(Mg)	K, Na, Ca, H ₂ O	〃
サボナイト	Si(Al)	Mg(Fe ²⁺)	K, Na, Ca, H ₂ O	〃

(a) 橄欖石 (b) 黄長石 (c) 緑柱石 (d) 輝石
(e) 角閃石 (f) 層状鉱物(粘土) (g) 正長石

第2図 珪酸塩鉱物の Si-O 骨格

なりやすい¹²⁾といわれており、実験結果によると結晶度の高いカオリナイトは強い両性で、結晶度の低い木節粘土は弱両性、さらに結晶が非常に不整で非晶質に近いといわれる鹿沼土は親水性を示すのがみられ、結晶度と濡れ性の間には何らかの関連性があるように思われる。

粘土鉱物以外の珪酸塩造岩鉱物の結晶構造の骨格は第2図にみられるように Si-O 正四面体のいろいろな結びつきがあるが、いずれの型にも粘土鉱物にみられるような有極構造は考えられない。実験結果でもいずれの珪酸塩試料も親水性を示した。珪酸鉱物についても同様のことがいえ、シリカゲルのような活性剤も親水性であった。

以上のように珪酸塩鉱物では濡れ性を結晶構造より一応説明することができたが、水酸化物、炭酸塩、明礬石などの硫酸塩になると必ずしも容易に説明できない場合がある。たとえば鉄やアルミニウムの水酸化物、炭酸カルシウムなどが油の乳化剤¹⁴⁾として知られており、また前記の実験結果でも両性的に働くのが認められたが、これらの結果では粘土鉱物の場合のような極性面を想定することができず、なお不明の点が多いのでこの問題の解明には一層の検討が必要であると考える。

5. 総 括

蒸気製錬法を改良する目的で硫黄鉱石の成分鉱物、そのほかの試料の液体硫黄および水に対する濡れ性を、封管を用いて検討し、どのような鉱物が製錬に有害であるかを明らかにした。その結果

(1) 粘土鉱物には有害なものとうでないものがあり、カオリナイト、ハロイサイト、木節粘土、パイロフィライト、タルクなどは両性で有害であるが、白雲母、イライト、モンモリロナイト、鉄サポナイト、鹿沼土、珪藻土などは親水性で無害であつた。

(2) 石英、蛋白石、シリカゲル、その他多くの珪酸塩造岩鉱物はいずれも親水性であつた。

(3) 明礬石は両性で有害であつたが、硫化鉄鉱は親硫性で硫黄中に混入するが、少量ならば凝集をさまたげない。

(4) 石灰石、褐鉄鉱、鉄およびアルミニウムの水酸化物、重晶石は両性であり、石膏、鉄およびアルミニウムの酸化物はいずれも親水性であつた。

(5) 成分のあきらかな鉱石についても同様の封管試験をおこなつて、その成分より予想されるところと一致する結果を得た。この方法は定性的であるが鉱石の蒸気製錬に対する適否を判定するに役立つことを知つた。

謝 辞

本研究にあつて試料を恵与し、いろいろ御教示下さつた東京大学岩生周一教授ならびに高橋浩氏あるいは関係諸鉱山の方々の御厚情に感謝の意を表する。

文 献

- 1) Fridman, S. E.: J. Chem. Ind. (U.S.S.R.), **15**, No. 12(1938); C. A. **33**, 3081.
- 2) Maslennitskii, I. N.: Ibid., **17**, No. 2, 33 (1940); C. A. **29**, 4903.
- 3) 松島知夫: 選研彙報 (東北大), **9**, 277 (1953).
- 4) 早瀬喜太郎: 鉱山学研究報告 (早大), **6**, 64 (1957).
- 5) Kirk, R. E. & Othmer, D. F.: Encyclopedia of Chem. Tech., **13**, 363 (1954).
- 6) 向山広: 鉱山地質; **8**, 77, (1958).
- 7) 須藤俊雄: 鉱物化学 II, 195 (1959).
- 8) 松島知夫: 選研彙報 (東北大), **13**, 147 (1957).
- 9) 桃崎順二郎: 鉱業会誌, **69**, 165 (1953).
- 10) Pauling, L.; 化学結合論 (小泉正夫訳), 75 (1942).
- 11) 須藤俊男: 粘土鉱物, 84 (1953).
- 12) 高橋浩: 高分子, **4**, 43, (1955).
- 13) 吉木文平: 鉱物工学, 36 (1958).
- 14) 伊勢村寿三: 実験化学講座, **7**, 239 (1956).