天然における硫黄の分布

平 川 芳 彦*

Distribution of Sulfur in the Natural World

Yoshihiko HIRAKAWA*

Sulfur (S) is an element of 15th largely existed in earth's crust, 10th in universe, and 7th in human body. S circulates the environmental sphere in various chemical forms, but SO_2 in atmosphere is largely responsible by human burning of S contained fuels and minerals. Underground resources of S and production type of S differ country by country. S content in crude oil varies ranging from less than 0.1% to more than 5% in every oilfield. Large S content unexpected from biological source theory of oil origin might be explained by that melted mineral origin elementary S in underground has met and dissolved into highly aromatic or naphthenic fractions of crude oil and secondarily converted to S compounds. Though supply of S as fertilizer to fields has been decreased, but SO_2 has played an important role of natural supply of S to the earth, especially in highly populated metropolitan areas.

1. 天然における硫黄の存在量

硫黄のクラーク数は0.06で元素の多い順序で15番に当り、14番の炭素と16番の窒素の間に位置している¹⁾。ケイ素の原子数を1とした硫黄の地殻存在度は0.00339で13番に当り、12番のマンガンと14番のストロンチウムの間に位置している。地殻存在度の重量 ppm では硫黄は1,050で16番に位置し、15番のストロンチウムと17番の炭素の間に位置している²⁾。

天然を宇宙にまで拡大すると硫黄の宇宙存在度はケイ素原子数のちょうど半分で10番に位置し、9番の鉄と11番のアルゴンの間に位置している³⁾。これが人体構成原子数でみると多い順序に、水素、酸素、炭素、窒素、ナトリウム、カルシウムに次いで、硫黄はリンと共に7番目に多い元素で、その構成比率は0.13%である³⁾。

硫黄はまた、 H_2S 、 SO_2 あるいは硫酸塩などの形で大気中に存在するとともに、陸地、海洋を循環してい

る。その量は表1のとおり研究者によって大分差はあるものの、硫黄換算で年間2~3億tの硫黄化合物が循環していることとなる⁴⁾。この表中 Robinson と Robbins のデータを図示したのが図1である。この図の硫黄化合物の発生量中、汚染 SO_2 はその93%が工業活動の盛んな北半球からであり、陸地からの生物崩壊 H_2S も北半球が72%を占め、海洋からの生物崩壊 H_2S は北半球から発生するものが43%で、海水噴霧によるものも北半球では43%である。そしてこれら合計発生量では北半球が69%を占めている。大気中への硫黄化合物の循環量(発生量)2.12億tは、陸地や海洋への液滴や粉じん沈積、海洋の SO_2 ガス吸収および植物の摂取によってほぼバランスして消滅している。

一方大気中の硫黄化合物の平均濃度から計算した大気中の硫黄存在量は表2のとおり約180万tである⁴⁾。この量を前記循環量2.12億t/年で割ると、大気中における硫黄化合物の滞留日数は3日前後という数字がでる。

H_2S の発生は自然現象として陸地や沼沢、海洋における生物崩壊によるものや、火山活動によるものがあって、その量は硫黄換算で約1億t/年である。また人工的な化学処理や下水処理による発生量は300万t/年程度である。 H_2S は大気中の O 、 O_2 、 O_3 などによって酸化

* 日揮株式会社技術顧問 ()

* Technical advisor JGC Corporation ()

Table. 1 Circulation of Sulfur Compounds in Environmental Sphere (S equivalent, 10^6 t/y)

(Researchers)	Eriksson	Junge	Robinson and Robbins	Kellogg et al	Friend
Polluted SO_2	40	40	70	50	65
Biodegraded H_2S (land)	110	70	68	90	58
Droplet sedimentation (land)	} 65	56	70	86	86
Particle sedimentation (land)		15	20	10	20
Vegetation intake SO_2	75	70	26	15	15
Volcanic SO_2	—	—	—	1.5	2
Sea water sprayed SO_4^{2-}	40	—	44	43	44
Droplet and particle sedimented SO_2 (ocean)	100	60	71	72	71
Absorbed gaseous SO_2 (ocean)	100	70	25	—	25
Biodegrad H_2S (ocean)	170	160	30	—	48
Atmospheric transferred SO_2 SO_4^{2-}	-10	-30	+26	+5	+8
Sea water sprayed transfer	5	—	4	4	4
Atmospheric input-output total	365	315	212	183	217
Soil and fertilizer	10	} 25	11	—	26
Rock weathering	15		14	—	42
From rock sphere to river	55	70	48	—	89
From river to ocean	80	95	73	—	136

Fig. 1 Circulation of Sulfur Compounds in Environmental Sphere (S equivalent, 10^6 t/y)

されるほか、水中に溶解した H_2S も水中の O_2 や遷移金属イオンの存在によって SO_4^{2-} に転換され易く、現にそのような反応がバルト海や黒海で起っているといわれる。そして H_2S の大気中の滞留日数は2日と計算されている⁴⁾。

SO_2 の大気中への放出量は 1.46 億 t/年 (S 換算で

7300 万 t/年) でそのうち米国が 1/5 の 2860 万 t/年 (1966 年)、日本が約 1/10 の 220 万 t/年 (1962 年) を占めている。東京については 8.2 万 t/年 (1972 年) という数字もある⁴⁾。このような SO_2 の発生源としては、自然現象というよりも大気汚染現象によるものが多く、全世界の発生源別 SO_2 排出量は 表 3 のとおりである⁴⁾。

Table 2 Existing Quantities of Sulfur Compounds in Atmosphere

S compounds	Average concentration	Atmospheric reservoir total (S equivalent, 10 ⁶ t)
SO ₂	0.2 ppb	0.52
H ₂ S	0.2 ppb	0.99
SO ₄ ²⁻ (land)	1.5 μg/m ³ in the air of surface of earth	0.15
SO ₄ ²⁻ (sea salt-ocean)	0.77 μg/m ³	0.093
SO ₄ ²⁻ (sea salt-land)	0.19 μg/m ³	0.0087
SO ₄ ²⁻ total	—	0.25
Total S in atmosphere	—	1.8

Table 3 Exhausted Quantities of SO₂ by Sources(10⁶ t/y)

Sources	Total SO ₂	North hemisphere	South hemisphere
Coal burning	102	98 (96%)	4 (4%)
Oil burning	28.5	27.1 (95%)	1.4 (5%)
Copper smelting	12.9	8.6 (67%)	4.3 (33%)
Lead smelting	1.5	1.2 (80%)	0.3 (20%)
Zinc smelting	1.3	1.2 (90%)	0.1 (10%)
Total	146	136 (93%)	10 (7%)

SO₂ はガス体として植物に吸収されたり、海洋に吸収されたりするものもあるが、O、O₂、O₃ などによる酸化機構、固体や液体のエアロゾルへの吸収などによってエアロゾル化されて SO₄²⁻ となる。SO₂ はまた粒子状の Al、Ca、Cr、Fe、Pb、V などの酸化物が存在するとその触媒作用によって光のないところでも酸化される。霧や雲の中の水滴に SO₂ は溶解し、その中の O₂ により、特にある種の金属イオンの存在する場合には早い反応速度で SO₄²⁻ となる。ぬれた大地、植物、水田などではこの種の機構で反応が進み易い。SO₂ の大気中滞留日数は4日と計算されている⁴⁾。

2. 資源としての硫黄存在量と生産量

地下資源としての硫黄は、元素硫黄、金属硫化物、セッコウ、天然ガス中の H₂S、石油、タールサンド、石

炭、オイルシェールなどの中の有機硫黄化合物などの形で存在している。世界的な硫黄資源の統計は見当らなかったが、北米3国についての埋蔵量については表4のデータがある⁵⁾。なお石油中のS化合物については別途後述する。表4は不完全なものであるが約300億tを超えており、全世界では1,000億t以上の硫黄資源が存在することは確実であろう。

次にデータはやや古いが、1973年における全世界の硫黄生産量は表5のとおりである⁵⁾。本表では主として硫黄製造に使われた黄鉄鉱もS換算で示してある。なお国名は生産量の多いもののみを特記した。またわが国の生産実績は表6のとおりであるが、石油からの回収硫黄が逐年増加してきており、43年度以降硫黄鉱山は遂に閉山の止むなきに至っている。硫酸については45年度以降、生産過剰の回収硫黄の専焼による製造が開始されて

Table 4 Sulfur Resources Reserves in 3 North American Countries

(S equivalent, million long t)

	U.S.A.	Canada	Mexico	Total
Elementary S in Evaporites (Frasch)	200	—	80	280
Elementary S in volcanic rocks	30	—	5	35
Pyrites	100	25	25	150
Metal sulfides	100	35	25	160
Gypsum	7,200	—	—	7,200
H ₂ S in natural gas	15	140	—	155
S compounds in oil	255	5	5	265
S compounds in tar sand	10	40	—	50
S compounds in coal and oil shale	21,400+	—	—	21,400+
Total	29,310+	245	140	29,695+

Table 5 Sulfur Production of the World in 1973

(S equivalent, million long t)

	Elementary sulfur				Pyrites	Total
	Frasch	Recover	Mines	Total		
U.S.A.	7,605	2,416	—	10,021	212	10,233
Canada	—	7,290	—	7,290	55	7,345
Mexico	1,520	63	—	1,583	—	1,583
N. America	9,125	9,769	—	18,894	267	19,161
Lain America	—	11	129	140	—	140
France	—	1,775	—	1,775	—	1,775
W. Europe	—	2,419	79	2,498	3,122	5,620
Poland	3,051	—	434	3,485	—	3,485
U.S.S.R	—	1,821	2,264	4,085	3,400	7,485
E. Europe	3,051	1,944	2,698	7,693	4,133	11,826
Africa	—	46	—	46	398	444
West Asia	389	866	20	1,275	204	1,479
Japan	—	670	—	670	560	1,230
E. Asia & Oceania	—	802	137	939	1,836	2,775
Total world	12,565	15,857	3,063	31,485	9,960	41,445

Table 6 Sulfur Production in Japan

(S equivalent, 1,000 t/y)

(Fiscal year)	1970	1971	1972	1973	1974	1975
Elementary S, mined	108	43	11	0	0	0
recovered	270	376	566	692	707	808
subtotal	378	419	577	692	707	808
H ₂ SO ₄ , smelting exhaust gas	942	1,043	1,283	1,422	1,419	1,175
metal sulfides	1,277	993	709	559	567	414
desulfurization of exhausted gas	—	—	—	—	—	30
subtotal	2,219	2,086	2,092	2,081	1,986	1,619
Gypsum, desulfurization of exhausted gas	—	—	6	9	78	191
Grand total	2,597	2,505	2,675	2,782	2,771	2,618

おり、50年度にはこれに使われた硫黄は189,200 t に達している。従って硫化鉱の処理量は非鉄金属鉱の処理量増大による製錬排ガスの生産増加と硫黄専焼式硫酸製造のはさみ打ちに合って、逐年低下している。一方公害対策として設置された排煙脱硫装置からはその採用技術によって元素硫黄または硫酸として硫黄分を回収することも行なわれているが、需給バランスと処理の仕易さなどからセッコウの形で回収されるものが多く、その処分がセッコウ業界に大きな影響を与えつつある。

3. 石油中の硫黄分

原油中の硫黄分含有量は表7のとおり0.1重量%以下という低位のものから5重量%を越す高硫黄分のものである。なお国産原油はその生産量が微々たるもので問題にならないが、その硫黄含有量は八橋の0.34重量%から東山の0.55重量%までの範囲である。一方原油中の窒素分は最高でも0.5重量%程度であることから、

この硫黄分は石油の生産根源のみによるものではなく、高硫黄原油では二次的に硫黄分を取り込んだことを意味している。それは地質時代から生息していた微生物中の硫黄酸化菌や硫酸還元菌が原始大気中にすでに2%も含まれていたというH₂Sや⁹⁾地中の硫化金属、硫酸塩などを原料として元素硫黄を生成し、その触点は119℃であるから地熱によって溶融流動しているうちに原油に遭遇してその中に溶解した後、地中の金属塩を触媒とする地熱反応で種々の有機硫黄化合物に変化したと考えられるからである。

これは裏づけるデータとしてサウジアラビアのアブカイク原油についての留別硫黄分タイプ分析データが表8に示されている。原油蒸留操作によっても硫黄化合物の化学変化は起こるといわれているので、これがそのまま原状態を示すものでもなく、原油そのままの硫黄分測定値が1.30重量%であるにもかかわらず、留別硫黄分の集計が1.090重量%にしかならず、実験の下手

Table 7 Sulfur Content of Typical Crudes

	(wt %)
(Middle East)	
Abu Dhabi, Murban	0.15
Iran, Gach Saran	1.57
" Agha Jari	1.43
" Cyrus	3.68
Iraq, Basrah	2.08
Kuwait, Burgan	2.54
Neutral Zone, Khafji	2.99
" " Wafra	3.91
Qatar, Dukhan	1.29
Saudi Arabia, Abqaiq	1.30
" " Ain Dar	1.66
" " Berri	2.24
" " Khursaniyah	2.69
" " Safaniya	3.03
(Africa)	
Algeria, Hassi Messoud	0.15
Egypt, El Morgan	1.67
Libya, Sarir	0.18
Nigeria, Obagi	0.21
(Asia)	
Brunel, Seria	0.08
Indonesia, Minas	0.10
" Arjuna	0.12
" Attaka	0.07
P.R. China, Taching	0.04
(Europe)	
U.S.S.R., Tyumen	0.97
Norway, Ekofisk	0.20
(Canada)	
South Swan Hill, Alberta	0.11
Red Water, Alberta	0.55
Coleville, Saskatchewan	3.38

(U.S.A.)	
McArthur River, Alaska	0.08
Wilmington, California	1.40
West Delta, Louisiana	0.44
Sho-Vel-Tum, Oklahoma	0.19
East Texas, Texas	0.23
Kelly-Snyder, Texas	0.26
Wasson, Texas	1.80
Hawkins, Texas	2.19
(Latin America)	
Mexico, Poza Rica	1.77
" Ebano	5.38
Venezuela, Santa Rosa	0.09
" Bachaquero	2.68
" Boscan	5.54
" Tia Juana	2.07

Note : Compiled from *Hydrocarbon Processing*, 55, p. 73, Feb. (1976) and *Oil and Gas J.*, Mar. 29, p. 98-Jul. 5, p. 108 (1976).

際はあるようであるが、興味があるのは各留分における元素硫黄分に大きなでこぼこがあることである。因みにこの表の元素硫黄より右の硫黄化合物の比率はその留分に対する比率である。この表には各留分の炭化水素のタイプ分析が付いていないのでよく分らないが、元素硫黄含有量の多い留分は芳香族やナフテン炭化水素が多くて溶解度が高いためではあるまいか。H₂Sは溶存以外に蒸留操作によって生成することも考えられるが、その沸点から当然高沸点成分中にはほとんど含まれていない。メルカプタン類やその酸化生成物である二硫化物も中沸点のところが多い傾向がある。しかし一硫化物や環状硫黄化合物は重質留分に多く、その他に含まれるものの中には縮合チオフェン類が多く、チエノチオフェンのようなものも含まれているようであり、あるいは石油の動物根

Table 8 Distribution of Sulfur Compounds in Abqaiq (Saudi Arabia) Crude Oil

(S content, 1.30 wt. %)

Fraction (°C)	Total S (wt%)	Elem. S	H ₂ S	RSH	RSSR'	RSR' and Thianaph-thene	Thiophe-nes	Others	Total (%)
less 50	0.034	20.8	1.2	43.5	18.5	16.1		—	100.1
50~70	0.048	6.2	6.8	31.1	45.1	10.9		—	100.1
70~90	0.059	18.7	2.0	27.8	45.7	3.7	2.0	0	99.9
90~110	0.050	31.5	3.3	24.4	13.6	20.5	6.7	0	100.0
110~130	0.041	2.5	4.9	25.7	6.4	22.3	16.2	22.1	100.1
130~150	0.040	12.9	1.0	40.1	12.3	23.1	2.1	8.5	100.0
150~170	0.043	4.5	1.1	31.4	8.8	21.0	33.2	0	100.0
170~190	0.070	31.2	0.1	18.1	6.4	23.4	6.7	14.2	100.1
190~210	0.077	23.5	0.1	11.6	9.4	28.3	24.0	3.1	100.0
210~230	0.075	4.0	0	10.9	11.2	19.9	32.8	21.3	100.1
230+	0.553	3.6	0	1.1	4.2	8.4	2.7	80.0	100.0
Total	1.090	9.9	0.9	12.3	10.7	22.0		44.3	100.1

源説に関連して鉄硫黄蛋白質なども含まれているかも知れない。また硫黄の多い原油には往々にして V, Ni などの重金属分の含有量の多いことから、あるいはこれらの重金属を含んだポルフィリン構造中に硫黄分の結合したのも含まれているかも知れない。

いずれにせよ原油の平均沸点を 300°C とすれば、その炭素数は 15 位であるが、硫黄化合物の一般式としては $C_{10}H_{20}S$ 位に当り、その原油の硫黄分が 5% とすればそのような硫黄化合物が全石油分子の 31% 位を占めていることとなる。このように石油成分の 1/3 近くが硫黄化合物であって、その化学構造も重質になるに従って複雑になるので、脱硫は炭化水素成分に変化を与えないで行なうことは不可能である。

ところで輸入原油や重油の形でわが国へ持ち込まれた硫黄の量は表 9 のとおりである。こゝに非精製用原油とは発電用生だしや肥料製造用に直接使用される分である。この表よりわかることは石油業界が年々努力して硫黄分の少ない原油や重油の輸入に勉めてきたが、高度経済成長のためその輸入絶対量が増大したため、硫黄の総量も年々増大してきている。ところで表 6 のわが国硫黄生産実績中、石油に由来するのは元素硫黄としての回収硫黄と排煙脱硫による硫酸およびセッコウで、昭和50年度の S 換算合計は約 103 万 t であって、この他に製油所における H_2S 含有ガスのカセイソーダ洗浄による NaHS の回収があるがこれは量が知れているので、表 9 の年間

輸入量の約 1/3 がようやく何等かの形で回収されているに過ぎず、残りの 2/3 はほとんど燃料として SO_2 となって大気を汚染しているのである。

4. 肥料としての硫黄

生物の構成元素としての硫黄は、前述のとおり人体では 0.13% を占め、植物によっては 1% にも達するものがあるといわれるが、肥料について考える時、NPK については論じても S の重要性が忘れられているのではあるまいか。もっとも土壌中には金属硫化物や硫酸塩も相当多量に存在し、肥料としても硫安や過リン酸石灰の形で硫黄化合物が用いられている。そしてそれらの硫黄分は硫安で約 25%、過リン酸石灰で約 14% であるが、肥料としての硫黄分の認識がないので、わが国の場合昭和 30 肥料年度における硫安消費量が全窒素肥料消費の 65.3% であったものが 49 肥料年度には 27.1% に下っており、過リン酸石灰では 31 肥料年度に全リン酸肥料の 57.9% を占めていたものが 49 肥料年度には 15.3% に下っている。もっとも過リン酸石灰の他にも重過リン酸石灰その他硫黄分を含んだリン酸肥料がないわけではないが、最近ではリン安とか高度化成の比率が高まってその分だけ硫黄分が減っていると考えられる。

しかし図 1 からもうかがわれるように大気中からの硫黄分の供給も相当にあり、ある文献²⁾では土壌への硫黄の供給源は肥料によるものが年間ヘクタール当り 5~15

Table 9 Sulfur Contents in Imported Crude Oil and Fuel Oil in Japan

Fiscal Year	Crude Oil for						Imported			Total amount of Sulfur 10 ³ t.
	Refining			Non-refining			Fuel Oil			
	10 ⁶ kl.	Sulfur		10 ⁶ kl.	Sulfur		10 ⁶ kl.	Sulfur		
		wt.%	10 ³ t.		wt.%	10 ³ t.		wt. %	10 ³ t.	
1962	46.0	2.01	786	1.30	1.61	18	7.05	1.66	112	916
1963	67.2	2.02	981	1.64	1.62	23	7.86	1.67	125	1,129
1964	72.2	2.04	1,250	2.01	1.64	28	10.52	1.68	168	1,446
1965	85.1	2.04	1,376	2.51	1.64	35	12.32	1.67	197	1,708
1966	100.8	1.99	1,701	3.43	1.60	47	9.34	1.64	145	1,893
1967	121.0	1.94	1,995	4.17	1.56	55	11.32	1.60	172	2,222
1968	141.9	1.80	2,168	4.93	1.55	60	12.00	1.30	148	2,376
1969	168.6	1.67	2,393	6.05	1.34	69	13.20	1.68	210	2,672
1970	195.3	1.57	2,630	9.58	1.26	105	17.10	1.57	259	3,014
1971	211.4	1.56	2,860	12.96	1.03	115	15.51	1.25	183	3,158
1972	222.3	1.46	2,863	18.79	0.76	122	15.00	0.68	95	3,080
1973	263.9	1.42	3,208	24.23	0.46	94	13.21	0.29	35	3,337
1974	251.2	1.47	3,160	24.28	0.28	57	11.52	0.34	37	3,254
1975	239.9	1.47	3,015	23.58	0.18	36	8.09	0.30	23	3,074

Remarks: Based on the figures of Monthly Report of Petroleum Data published by Petroleum Association of Japan and The Petroleum Industry in Japan published by The Japanese National Committee of the World Petroleum Congress, and some figures not available from above publications are estimated.

kg であるのに対して、雨水が 15~20 kg 供給しているとのことである。表層土壌中の硫黄分は主として地中有機物の微生物分解による有機硫黄化合物であるが、多収穫農地ではこのような地中の有機硫黄化合物は枯渇してしまって再生はされない。5 年前の文献であるが⁹⁾、米国では 1962 年に硫黄分の欠乏している州が 13 州であったものが 1972 年には 30 州に増加したとのことである。植物成長のための他の硫黄源は大気中の SO_2 で、0.01~0.05 ppm (容量) の SO_2 を含む空気を用いて温室で木綿を栽培したところ、その吸収した硫黄分の 40% が空気中からのものであったという実験結果がある⁹⁾。しかしアルファルファでは 0.5 ppm 以上⁹⁾、稲では 20 ppm 以上の高濃度の SO_2 含有大気にさらすと¹⁰⁾、生合成が阻害される。 SO_2 として大地に供給される硫黄の量は都会と田舎で違っており、米国ミネソタ州ではミネアポリスで 112 kg/ヘクタール/年であったものが、大都会から約 1000 km 離れた田舎では 5.6 kg に過ぎなかった。また 1950 年代にバージニア州で 3 年間にわたって測定した結果では 18 kg で、他の南部 9 州では 5.6 kg であったが、ニューヨーク州イサカでは 55 kg、インディアナ州ラフアイエットでは 25 kg であった⁹⁾。とうもろこしと雑草はヘクタール当り 11.2 kg の硫黄分を含んでいるが、クローバー、アルファルファ、木綿などは 17~28 kg の硫黄を含んでいるので、肥料として硫黄を供給しなければ植物要求量の 20~50% の硫黄分しか自然からは供給

されない⁹⁾。

そのような事情と尿素が水溶性が高く則効性ではあるが長持ちしない肥料であるところから、尿素に硫黄をコーティングした SCU が TVA の肥料センターで開発され⁹⁾、わが国でも企業化の気運にある。しかし過リン酸石灰中の硫黄分はセッコウの形をしているのであるから、前述の排煙脱硫で回収されたセッコウも積極的に肥料としての利用を図るべきであろう。セッコウは水溶性も少なく、また石灰分は土壌酸性化を中和するのに役立つはずである。(昭和 52 年 1 月 14 日受理)

文 献

- 1) 理化学辞典, 1953 年, 岩波書店
- 2) " ", 第 3 版, 1974 年, 岩波書店
- 3) 大木幸介, 量子生物学, 昭和 46 年, 講談社 (ブルーバックス)
- 4) 鈴木伸, 石油学会誌, **17**, 1053, (1974)
- 5) "Chemical Economic Handbook", 780,000 2A-8B, April (1976 年), Stanford Research Institute
- 6) 井尻正二, 湊正雄, 地球の歴史, 第 2 版, 1974 年 岩波新書
- 7) Inform. Chim., **103**, (1971)
- 8) J. Platou, Hydrocarbon Processing, **51**, 86 July (1972)
- 9) E.J. Kamprath, Combustion, 16 (1972)
- 10) 谷山哲郎他, 日本作物学会記事, **38**, 598 (1969)

会員名簿頒布します

会員名簿が昭和 51 年末に完成しており若干残部がありますので、ご希望の方は下記によりお申し込み下さい。

頒 価 本会会員	1,500 円/冊 (送料共)
会 員 外	3,500 円/冊 (")

◎ご希望冊数に代金を添え (現金書留) でお申込み下さい。

申込先 106 東京都港区麻布台 2-2-12 三貴ビル内
有機合成化学協会 会員名簿係