

硫黄製錬の基礎的研究 (第1報)

加壓過熱水処理法に就いて

松 島 知 夫*

Fundamental Research on Sulfur. (I) On the Extraction of Sulfur by Autoclave Method. By Tomoo MATSUSHIMA

In our country the production of sulfur has been generally carried out by the method which is connected with the distillation of sulfur from ore. On the other hand, the method called an autoclave method has partly been carried out to extract sulfur by super heated water under pressure. Between these two methods, the latter process is troublesome because the mechanism of extraction of sulfur from ore is incomprehensible.

From this point of view, experiments were carried out to give a conclusion on the effective factors of autoclave method. For the purpose of understanding the fundamental phenomenon of this method, two kinds of samples containing various concentration of sulfur were prepared as follows: The native ore was not used. Sample I was the mixture of sulfur flower and profitable screened silica particles. It corresponded to silicious sulfur ore in a very simple case. Sample II was sulfur flower mixed with active bentonite or kaolin to represent muddy sulfur ore. These samples were treated by super heated water under pressure in an autoclave.

Main conclusions obtained from experiments are as mentioned below:

(I) Extraction of sulfur always proceeds in the part, showing the stirring effect under its suitable condition, but it is also affected by the shape and fixing position of stirrer in an autoclave.

(II) Extraction temperature should be held below 150°C, but higher than the melting point of sulfur. This may be thinkable from the fact that the irregular high viscosity range exists above 150°C.

(III) In further experiments, Sample II is compared with Sample I under the same condition. It is recognized that the extraction of sulfur from Sample II is remarkably retarded, while Sample I shows comparatively good extraction over the wide range of its sulfur concentration. Then the addition of surface active agent such as polyoxethylene sorbitan oleate is useful in improving the extraction of sulfur from Sample II. This may be considered to be fundamentally the change of interfacial phenomenon by addition of such agent.

(IV) Effect of pulp density for samples is checked by the addition of CaCl₂ solution. Experiments are carried out under atmospheric pressure because this solution raises the boiling point up to the melting point of sulfur.

The effect of pulp density is not shown when the extraction of sulfur proceeds from the loose heap of sample under slow stirring.

The author recognizes that it is necessary to understand the physicochemical interfacial phenomenon between molten sulfur, superheated water and gangue for the illustration of these results.

(Received Dec. 3, 1953)

1. 緒 言

我國の硫黄製錬は主として焼取法に依て操業されて居り一部では蒸氣製錬法が行はれて居る。斯る製錬法^{1)~3)}は諸外國と異り^{4)~6)}獨自のものであるが之は主として硫黄鑛^{7) 8)}の成因に依

選鑛製錬研究所報告 第182號

* 東北大學選鑛製錬研究所

1) 今井長治, 中條盛芳: 日鑛, 53 (1946), 261.

2) 鑛業便覽. 丸善出版社 (1949), 974.

3) 硫黄の需給と製錬. 産業科學協會 (1952), 39, 73~86.

4) Mellor, J. W.: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. 10 (1930), 15.

5) Herman Frash 法: U. S. P. 461,429; 461,430 (1891); 799,642; 809,127 (1897); 108, 319 (1911).

6) Shearon W. H. Jr. and J. H. Pollard: Ind. Eng. Chem. 42 (1950), 2188.

7) 日本鑛業總覽. 日本書房 (1940).

8) 木村 正: 硫酸, 5, No. 5 (1952), 17; 5, No. 6 (1952), 19; 5, No. 7 (1952), 14.

るもので更に鑛石の品位と性狀とが製鍊に際してその處理能力と收率とを左右して居る。

特に燒取法では鑛石の硫黄品位が 20% 以下では經濟的に好ましくなく且土狀鑛の場合は岩鑛に比較して處理が困難とされて居る。然し大規模な鑛山を除いても硫黄鑛の品位が 20% 程度のものは無盡藏に存在すると言うも過言でなく、又土狀鑛も多く存在し更に地理的には温泉地、風致地區に産出されるものも少なくない事は見逃す事の出来ない問題である。

他方蒸氣製鍊法^{9)~12)}に就いても今迄多くの方法が試みられている。一般に蒸氣製鍊と呼ばれるこの方法は鑛石に過熱水蒸氣を送り硫黄を蒸溜又は溜出する方法と加壓下過熱水で鑛石を處理し硫黄を抽出する方法とがある。

従て蒸氣製鍊法の目的は燒取法と異つて硫黄鑛石を硫黄の熔融溫度附近の溫度で過熱水蒸氣又は過熱水で處理し硫黄を脈石と分離し抽出するものであるから次の様な利點が考えられる。

即ち (1) 鑛石の水分を除く必要がない。(2) 製鍊に要する熱量は蒸氣又は熱水を循環して利用出来る。(3) 浮游選鑛^{13~15)}を併用する事に依て低品位鑛の利用が出来、従て製鍊時の處理能力も増加し又殘滓から硫黄の回収を計る。(4) 煙害問題がない。等幾多の利點が挙げられる。それにも拘らず實際には種々の困難が伴つて満足すべき方法が少い。その原因の一つとして特に鑛石の性狀が製鍊を左右すると廣く言はれて居る。

著者は此點に注目して先づ蒸氣製鍊法の中特にオートクレーブ法と呼ばれる加壓過熱水處理法に就いて二、三の基礎的實驗を行い考察を加えた。本報告はその概要を述べる。

2. 實 驗 方 法

オートクレーブ法では通常鑛石を加壓下過熱水で處理する際に攪拌を併用し硫黄を脈石と分離し抽出するものである。従て斯る製鍊法の基礎的研究として先づ微粒の硫黄と珪石粒との混合試料を調製し之をオートクレーブ内で硫黄の熔融溫度以上の任意の溫度で加壓下過熱水で攪拌を行いつゝ處理した。更に處理後の試料に認められた現象を定量的に表示し考察を加えた。

a) 試 料 硫黄鑛では硫黄 20% 前後を含有するものを低品位鑛と稱して居り、又浮游選鑛に依る經濟的な收率を考えた場合の精鑛品位は硫黄 60% 程度と言はれる。従て實驗の目的に使用せる試料の硫黄含有量は 20, 40, 60% を基準とした。又硫黄鑛石はその成因により硫黄の鑛染せるもの、交代せるもの、或は複合鑛染交代せるもの等種々存在し製鍊に際して當然處理の難易も豫想される。然し硫黄と脈石とが單體分離した場合が最も處理が容易であると考えられるので岩鑛に就いては沈降硫黄と石英粒との混合試料を調製して實驗を行つた。

實驗に使用した硫黄は市販の沈降硫黄で平均粒徑は $1 \times 0.5 \mu$ 程度であり石英粒は石英塊を粉碎し鹽酸で鐵分等を溶出後水洗乾燥し更に篩分けしたものをを用いた。石英粒の大きさはタイラー標準篩で -65+100, -100+150, -325 メッシュを選んだ。即ち本實驗では硫黄と脈石と過熱水との間の界面現象が考えられるので斯る現象を考察するには試料の堆積層内に於ける比重差の分離或は抽出された硫黄に石英粒の沈降又は混入に依る汚染等の影響はさけるべきである。然し之等の點を考慮して試料を調製する事は困難である。後者に就いては熔融硫黄中への石英粒の沈降に關して定性的にニュートン或はストークスの式を用い之に一定のレーノルズ數を與えて計算¹⁶⁾すると

9) 鑛業情報。(仙臺通産局鑛山部) 343, No. 1 (1952).

10) 田代三郎: 硫酸, 6, No. 2 (1953), 59.

11) J. P. 1018 (1952).

12) J. P. 7706 (1952).

13) 日鑛, 67 (1951), 627. (Mining Mag, 85 (1951), 217. 抄録.)

14) J. P. 1017 (1952).

15) 日鑛, 69 (1953), 177. (抄録.)

16) 計算に必要な數値は次の文献より求めた。

Kellas, A. M.: J. Chem. Soc. 113 (1918), 903.

Farr and McLeod: Proc. Roy. Soc. 97 (1920), 80.

又ストークスの式 $R = \frac{v \dot{\sigma}_0 d}{g \eta}$ $v = \frac{\dot{\sigma} - \dot{\sigma}_0}{18 \eta}$ ($R=0.2$)

ニュートンの式 $R = 51 \sqrt{\frac{d(\dot{\sigma} - \dot{\sigma}_0)}{\dot{\sigma}_0}}$ ($R=1,000$)

を用ひて計算した。

第1圖の如き値を得る。又熔融硫黄と過熱水と石英との間の界面張力の大きさに就いては知られて居ないが、熔融硫黄の表面に浮き得る石英の最大粒¹⁷⁾を求めると正立方體として0.56cm(120°C)となりストークスの式より求めた値は遙かに小さい。以上の計算は何れも實際の問題に對しては定性的なものであるが一應之等を考慮して上述の如く篩分けした石英粒を使用した。

b) 實驗裝置及び操作 實驗に使用したオートクレーブは内徑 20cm 内容積 12 l で耐酸の目的で鉛の内張りが施してある。上蓋に攪拌用の水冷シャフト、壓力計、安全弁、溫度計裝入管が付いて居る。壓力計の耐壓限度は 35 kg/cm² で水の蒸氣壓は 200°C で約 15 kg/cm² であるから實驗の目的に充分である。又耐壓の目的で溫度計の裝入管が肉厚の爲溫度の指示は内部溫度に對し遅れを生ずるが壓力計の指示は鋭敏で之を補うのに有用であつた。

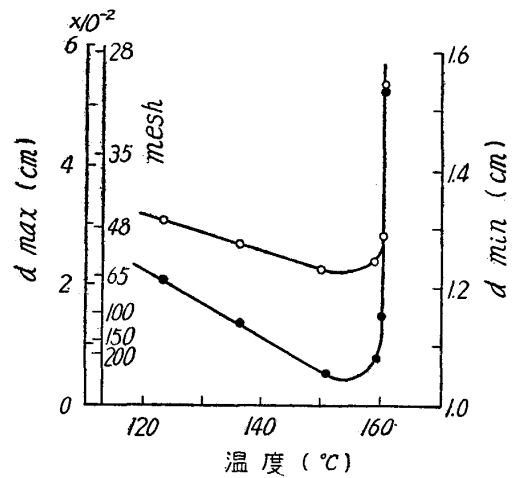
釜は部分的の過熱をさける爲側壁をニクロム線で加熱した。又溫度計の固定部で示す溫度と壓力計の指示とから求めた溫度では 130~180°C の範圍で約 ±5°C 以内で一致したが壓力計の精度を考慮するならば釜内の溫度は均一と見做してよいと考えられる。

試料は1回の實驗に 50g を使用した。之を硬質硝子試験管(内徑 3cm, 高さ 22cm)に充填する。試料を試験管に充填する際、上部から自然落下させると石英粒の粗い場合には硫黄の濃度分布が不均一になるので注意して行つた。更に一定の固體濃度とする爲蒸溜水 50g を添加する。水を加える際注意すべき事は試料を攪拌或は振盪すると硫黄の著しい疎水性の爲硫黄粒と石英粒との分離が認められるので次の如き方法を試みた。試験管内に試料を充填後水を添加し之を減壓容器内に置き徐々に排氣する。然る時充填層内の氣泡は水中を通つて排出される。氣泡の發生が止んだ後器内を常壓に戻す時は水は速かに試料の層内に浸透して行く。斯る方法で層内の濃度分布を一様に保つ様に注意し良い結果を得た。

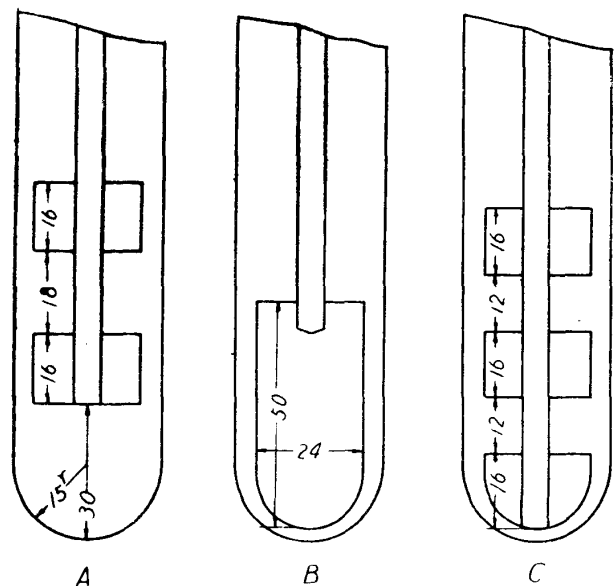
次に之を純アルミ製架臺に固定し豫め水を加えて豫熱沸騰せる釜内に静置し上蓋を施し實驗溫度に達したならば一定時間攪拌を行い試料を處理する。攪拌の目的に使用した羽の形狀は第2圖に示すA, B, Cの3種類である。

3. 實驗結果及び考察

上述の操作で實驗を行うと實驗後の試料の堆積層の高さは試験管の内徑との比を求めると硫黄 20~60% の試料では約 2~1.7 となる。又處理後の試料は硫黄と石英粒との混合層から層の下方に硫黄が抽出され又層内では粒狀化する現象が認められた。抽出された硫黄は試料に含有する硫黄量との重量百分率で示し之を抽出率とし又粒狀化した硫黄の中



第1圖 熔融硫黄中え珪石粒の干渉落下(單一粒の沈降)に就いて溫度と粒徑(d)との關係
 ·-○-○- d_{max}. Re=0.2 Stokesの法則
 ·-·-·- d_{min}. Re=1,000 Newtonの法則



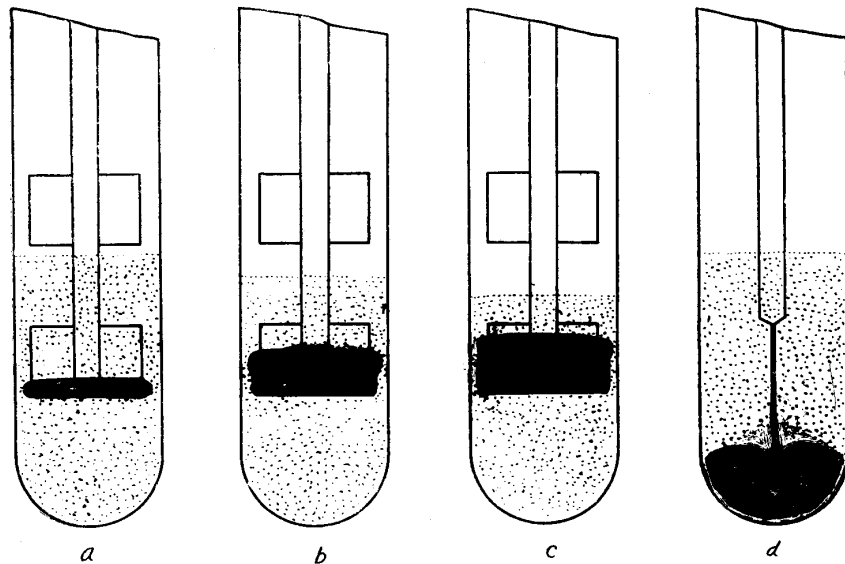
第2圖 羽の形狀

17) 液面に浮き得る固體粒の大きさは正立方體として簡單に $d = \sqrt{\frac{4\gamma}{(\delta - \delta_0)g}} \cdot \sin \alpha$ 且 $\sin \alpha = 1$ と假定した。

イラー篩の 48 メッシの篩上を採り抽出された硫黄に加え上と同様に重量百分率を以て之を實收率として示す。次に行つた實驗の結果を各項目に従て述べる。

a) 羽の形狀の硫黄の抽出に及ぼす効果 第 2 圖に示す形狀及び寸法の羽を使用し溫度 140°C, 1 hr, 廻轉數 30 rev/min の條件で試料を處理した結果に就いて述べる。

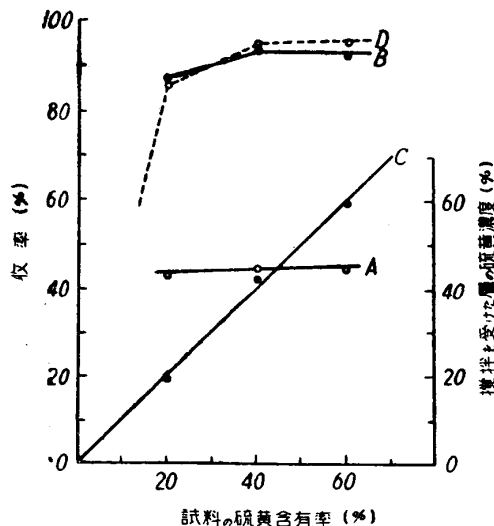
一般にオートクレーブ法と呼ばれる操業では加壓下過熱水で鑛石を攪拌しつゝ處理すると熔融硫黄は釜の底部に凝集する事が經驗的に知られて居る。従て始め硫黄が試験管の底部に溜出するものとして硫黄 60% 含有試料を基準にとりこの硫黄が 100% 溜出するものとして第 2 圖の a に示す位置に羽 A を置き實驗を行つた。この結果硫黄の抽出状態は第 3 圖の a, b 及び c に示す



第 3 圖 抽出硫黄の状態

下部の塊：抽出硫黄
 羽の下層：SiO₂ と粒狀化 S との混合層
 a, b, c: 羽 A
 d : 羽 B

如く硫黄の試料中への配合量が 20, 40, 60% とその濃度を増加するに従て大塊となり又注目すべき事は攪拌の効果の認められる羽の位置に抽出された事である。之の結果を第 4 圖に示す。即ち硫黄の抽出率は試料中の硫黄含有量に關係なく略一定の様に見え又實收率も大きい事が知られる。然しながら第 3 圖で示す羽を境として分けられる 2 層の中攪拌の効果の認められ硫黄の抽出された層にのみ注目してこの層の硫黄濃度（又は他の層でもよい）を求めると第 4 圖に併示する如くこの層内の硫黄濃度は試料



第 4 圖 試料の硫黄含有量と収率との關係

140°C, 1 hr. 羽 A. 30 rev/min
 試料 - 65 + 100 mesh SiO₂ と混合
 A: 抽出率
 B: 實收率
 C: 攪拌を受けた層の S 濃度
 D: 攪拌を受けた層からの S の抽出率

の硫黄含有量とよく一致する事が認められる。従てこの層内の試料のみが攪拌の影響を受けたものと考えてこの層のみに注目して抽出率を求めると同第 4 圖破線の如き傾向を取り試料の硫黄含有量の増加に従て抽出率は増加すると考えられる。この傾向は後述の實驗結果と良く一致する事が認められた。

以上の事から羽 B を使用して試料の底部から上部まで一様に攪拌して實驗を行つた。この場合は第 3 圖の d に示す如く硫黄は底部に抽出されるのを認めた。然し試料の硫黄含有量が高くなり硫黄 60% の試料では羽の兩側に非對稱に抽出される。これは羽の形狀及び攪拌の力と方向との作用に基くものと考えられる。

更に羽 C を使用した場合には第 5 圖に示す状態で硫黄の抽出が認められた。

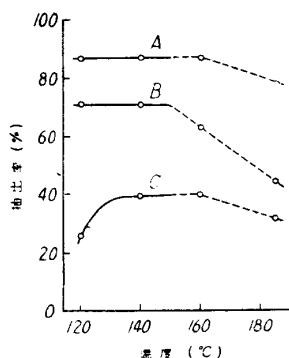
羽 B 及び羽 C に依て得られた實驗結果は後述の實驗と關聯して述べるが以上の 3 種の羽を使用した場合認められた共通の現象として硫黄は攪拌の効果

のある部分に抽出された事である。又羽 C に依る時は抽出率及びその状態が最も安定であつたので後の実験には多く之を使用した。

b) 温度の影響 硫黄はその粘性が異常性を示し 120~150°C の間では正規溶液の如く低下し又この温度を越えると異常に増加し約 190°C では數萬倍の値を取る事が知られて居る。又表面張力も温度の上昇と共に低下の傾向を取るものであるから加壓過熱水處理の温度にも制限があると考えられるので處理温度の影響を調べた。

試料は -65+100 メッシュの石英粒に硫黄を配合し 20, 40, 60% 含有量に就いて 1 hr, 30 rev/min の條件で一定温度で處理した。

豫備實驗の結果羽 C を用いる時は硫黄の異常粘性帯では抽出された硫黄の定量が困難であつた爲羽 B を使用した。實驗結果を第 6 圖に示す。120~140°C では硫黄 20% の試料を除いては抽出率に變化は認められないが 160~180°C では何れも抽出され



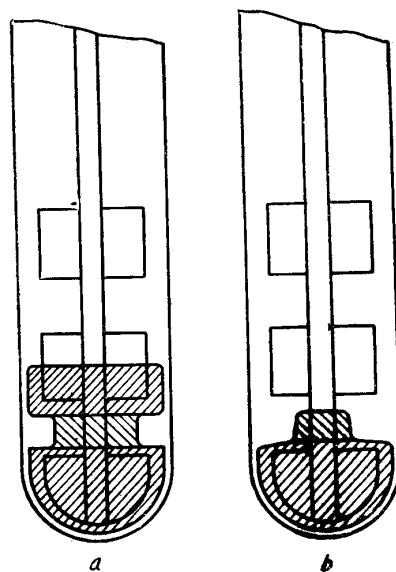
第 6 圖 處理温度と抽出率との關係

1 hr. 30 rev/min. 羽 B
 { A : 60% S -65+100 mesh SiO₂ 混合試料
 { B : 40% S " "
 { C : 20% S " "

150°C 以下に保つ必要がある。

c) 時間の影響 前項 b) と同一試料で羽 B を用い 140°C, 30 rev/min の條件で時間を變化し抽出率及び實收率に及ぼす影響を調べた。第 7 圖に實驗結果を示す。

第 7 圖から硫黄 40, 60% の試料では短時間で一定の抽出率及び實收率を示す事が分るが硫黄 20% の試料では之等に比較して可成り時間がかかる。従て大略の目安として石英粒の全體積と硫黄との體積比を取ると硫黄 20, 40, 60% の試料の順に約 3/1, 1/1, 1/2 となり攪拌に依て硫黄の凝集が起る際硫黄含有量の低い程即ち石英粒が多い程同時に分散される傾向を生ずるのでこの場合には抽出率も低く又時間もかかるものと考えられる。この事に就いては後の實驗にも關聯して硫黄の抽出率が硫黄 40% の試料 (即ち石英粒と硫黄と



第 5 圖 抽出硫黄の状態

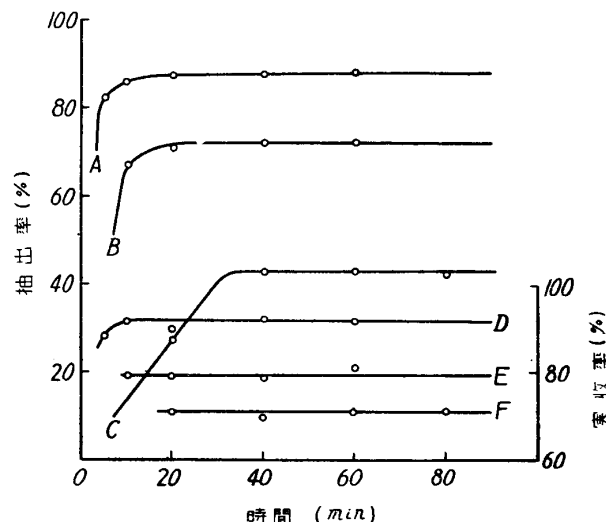
{ 140°C. 1 hr. 30 rev/min
 { a : 60% S 試料
 { b : 40% S 試料

た硫黄は 10~15% の石英粒を含有する。

分析から石英の重量を差引いた硫黄量か

ら抽出率を求めると第 6 圖の破線の如き傾向を示し抽出率は低下する。斯る抽出率の低下は硫黄の異常な粘性の増加と更に温度の上昇に依る表面張力の低下に基づくものと考えられる。又 160~180°C で得られた硫黄は所謂弾性硫黄と呼ばれる黒褐色のゴム状の硫黄で羽から剝離する事が困難でこの爲時効して結晶化した後羽から剝離して定量した。

上述の結果から處理温度は硫黄の異常粘性を避け



第 7 圖 處理時間と收率との關係

140°C. 30 rev/min. 羽 B

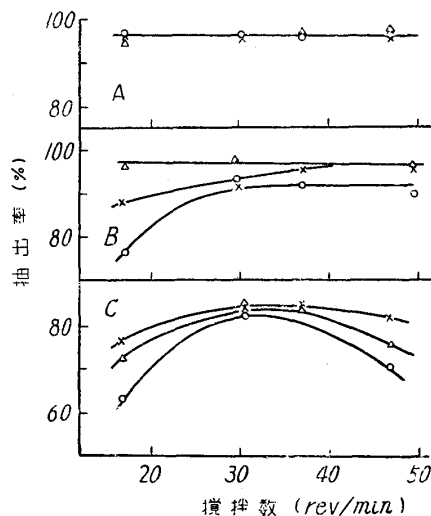
抽出率 { A : 60% S -65+100 mesh SiO₂ 混合試料
 { B : 40% S " "
 { C : 20% S " "
 實收率 { D : 60% S " "
 { E : 40% S " "
 { F : 20% S " "

の體積比(=1/1) を境として急激に變化する事からも考慮すべき事と思はれる。

d) 攪拌の効果 前項 a) の實驗から羽の形狀に依り抽出率が變化する事が知られたので更に同一の形狀の羽に於ても攪拌の條件に依り抽出率の變化が豫想されるので更に攪拌の効果に就いてその影響を調べた。

羽は先の實驗で最も良好な状態で硫黄を抽出した羽 C を使用し廻轉數は 16, 30, 36, 46 rev/min と攪拌の速度を變化して實驗を行つた。之を終端速度で示すと 120, 220, 270, 340 cm/min である。更に攪拌速度の變化は同時に石英粒の大小とも關係して抽出率に影響を及ぼすと考えられるので試料としては硫黄に -65+100, -100+150, -325 メッシの石英粒を配合せるものを選んだ。

第 8 圖は 140°C, 1 hr で試料を處理した結果である。實驗の範圍で選んだ攪拌の條件では硫黄 60% の試料は石英粒の大小に關係なく抽出率は安定した一定値を示す。又硫黄 40, 20% の試料



第 8 圖 攪拌條件の變化の抽出率に及ぼす影響

140°C, 1 hr.
 A: 60% S 試料 ○ -65+100 mesh SiO₂ 配合
 B: 40% S " × -100+150 " "
 C: 20% S " △ -325 " "

は攪拌の條件の變化に依り抽出率が變化し又石英粒の大小に依つても變化する事が認められる。斯る抽出率の變化は攪拌の緩やかな場合には硫黄と石英粒との分離が促進されず又速やかな場合には硫黄も亦分散される傾向をとるものと考えられ適當な羽の形狀と攪拌の力とを選べば抽出率を良好に保つ事が出来ると言えよう。

更に硫黄 40, 20% の試料の抽出率と石英粒の大小との關係は硫黄 40% の試料では -65+100, -100+150, -325 メッシの石英粒の順に石英粒の細い程抽出率が高く又硫黄 20% の試料では -65+100, -325, -100+150 メッシの石英粒の順に抽出率が高くなる。従て硫黄 40, 60% の試料に就いては選んだ攪拌の條件の下では石英粒の細い程抽出率は高くなるものとする硫黄 20% の試料の場合には石英粒の大小に依て抽出率に反轉を示す事になる。

この理由に就いては更に検討する必要があるが c) 項で述べた如く硫黄と石英粒との混合試料では兩者の體積比は硫黄含有量が 60, 40, 20% の順に 2/1, 1/1, 1/3 と變化し硫黄 20% の試料では著しく硫黄が石英粒中へ分散されて居る事が分る。従て硫黄含有量の高い試料は攪拌を適當に選ぶとその界面張力の大きさに基いて細粒をもスライムとして混入する事なく水中へ移行せしめる傾向が強いと考えられる。又抽出處理の後固化した硫黄塊の表面が石英粒の細粒なもの程平滑である事からも考えられる。それに反し硫黄の含有量の低い場合には攪拌の遅速即ち攪拌力の大小に従い餘り石英粒が大きければ界面に於ける平衡を保ち難く、又餘り小さければ硫黄の凝集が妨げられるものと考え、石英粒の大きさも關係しその大小に依て抽出率に反轉を示す事が考えられる。

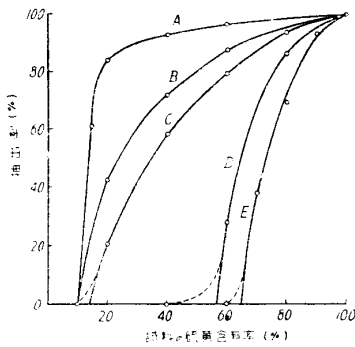
e) 試料の硫黄含有量と抽出率並に實收率との關係 試料の硫黄含有量と抽出率及び實收率との關係を第 9 圖及び第 10 圖に示す。之等は何れも 140°C, 1 hr, 30 rev/min の條件で試料を處理した結果である。

抽出率は何れも試料中の硫黄含有量が増加するに従て拋物線的に増加する事が認められた。

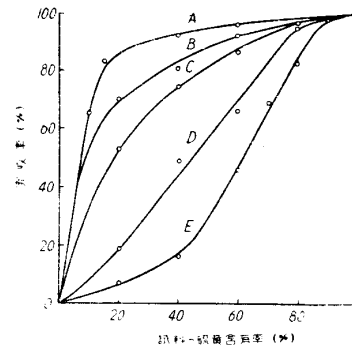
尙一般に懸濁液を作り又活性吸着劑として知られて居るベントナイト或はカオリンと硫黄との混合試料を調製して實驗を行つた結果は第 9 圖及び第 10 圖に示す如く硫黄と石英粒との混合試料に比較して著しい抽出率及び實收率の低下が認められた。

蒸氣製鍊では沼等から産する泥狀鑛は殆ど處理が困難とされて居るので更に硫黄と石英粒との

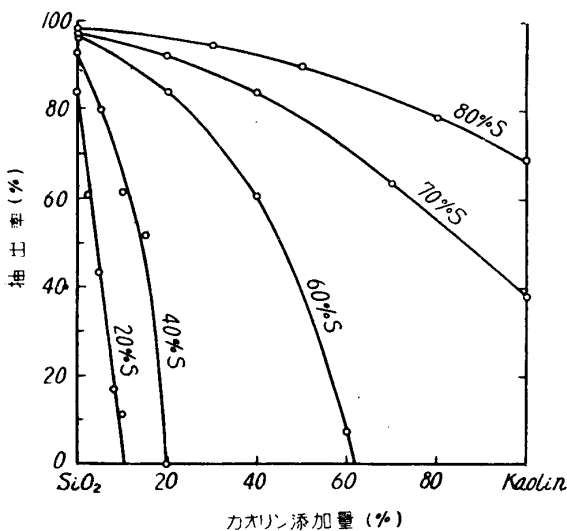
混合試料に最も抽出率の低い値を示したカオリン (B) を添加してその影響を調べた. 之の結果を抽出率及び實收率に就いて第 11 圖及び第 12 圖に示す. 即ち一定の硫黄を含有する試料に就いて



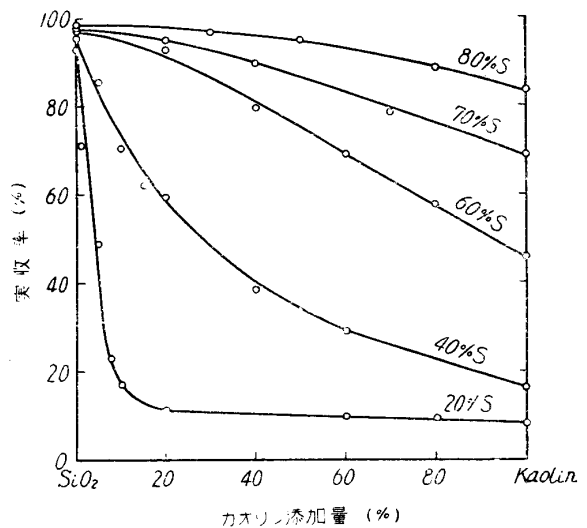
第9圖 試料の硫黄含有率と抽出率との関係
 A : 羽C. -100+150 mesh SiO₂ 混合試料
 B : 羽B. -65+100 " "
 C : 羽C. Bentonite " "
 D : 羽C. Kaolin A " "
 E : 羽C. Kaolin B " "
 140°C. 1 hr. 30 rev/min



第10圖 試料の硫黄含有率と實收率との関係
 140°C. 1 hr. 30 rev/min
 記號 A.B.C.D.E 第9圖に同じ



第11圖 S-SiO₂ 混合試料に Kaolin 添加の影響
 140°C. 1 hr. 30 rev/min. 羽C
 -100+150 mesh SiO₂ 混合試料



第12圖 S-SiO₂ 混合試料に Kaolin 添加の影響
 140°C. 1 hr. 30 rev/min. 羽C
 -100+150 mesh SiO₂ 混合試料

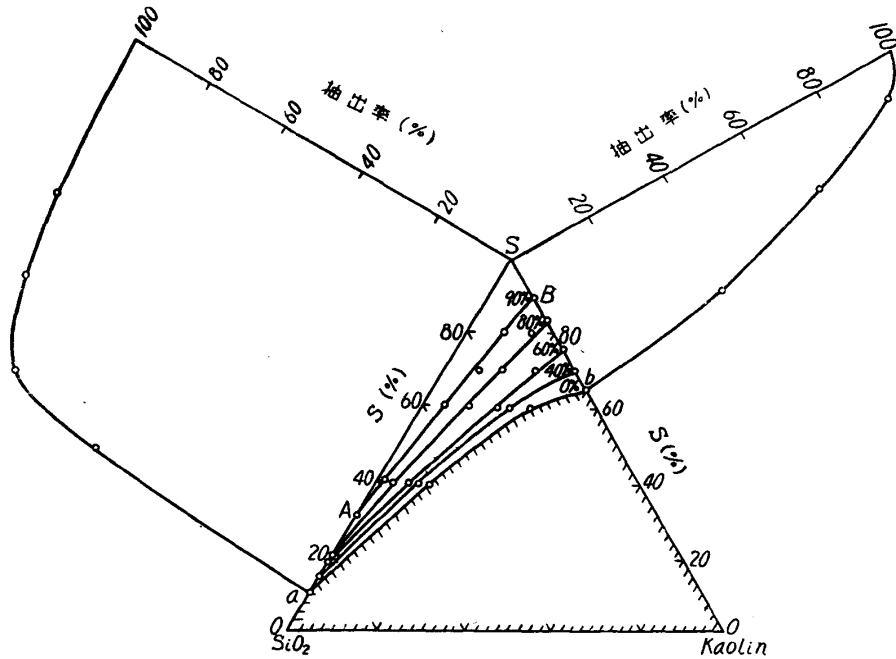
石英とカオリンとの配合率と抽出率及び實收率との関係を求めると実験結果からは硫黄 70, 80% の試料はカオリン添加の全域に亘つて抽出が認められ硫黄 60% 以下の試料ではカオリンの添加の増加に従つて抽出の全く認められない点が見出される.

此の傾向は實收率に就いてもよく見出される. 即ち第 12 圖から明な如く試料中の硫黄含有量の低い程少量のカオリンの添加に依て實收率が急激に變化する. 斯る著しいカオリン添加の影響は實驗では 40% と 60% との硫黄含有試料を境として認められた.

更に以上の結果を明かにする目的で硫黄, 石英, カオリンの三元系として硫黄の抽出率の範囲を示すと第 13 圖の如くなる. 即ち硫黄と石英, 硫黄とカオリン及び硫黄と石英とカオリンとの種々の配合試料に於ける同一条件での實驗結果から得られた抽出率曲線上の一点から一定の抽出率と配合率とが求められ, 又硫黄と石英及び硫黄とカオリンとの配合試料から抽出率が 0% の點は各々の曲線が硫黄含有率を示す軸を切る點を以て示す事とする.

之より抽出率は第 13 圖に示す範囲で求められる. 即ち抽出率が 90% 以上の範囲は S-A-B で示されこの範囲内で硫黄, 石英, カオリンの三成分の濃度が定まれば抽出率は 90% 以上を期待

出来る。又抽出が全く行はれない範囲は SiO_2 -a-b-Kaolin の範囲で示され、この範囲内では三成分の如何なる濃度の配合に對しても抽出は行はれない。又以上の結果から硫黄の含有量の低い



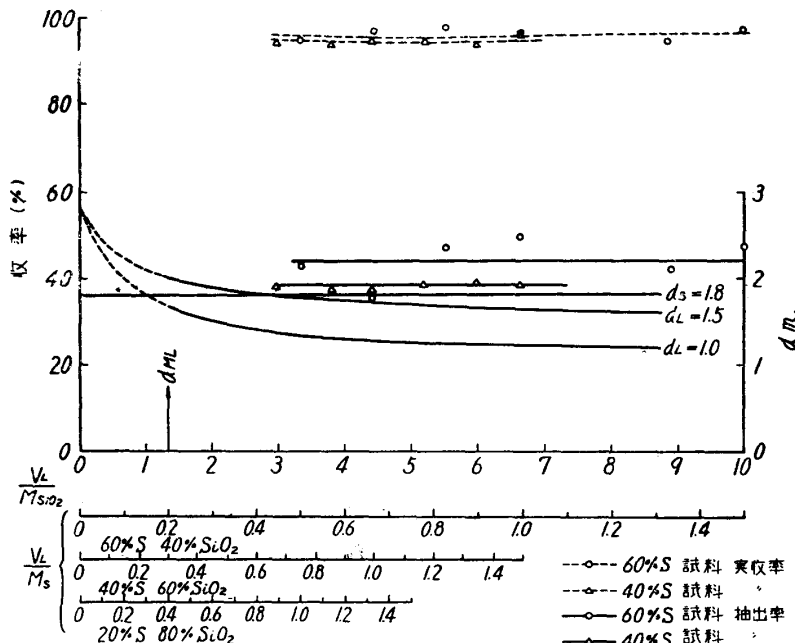
第13圖 S- SiO_2 -Kaolin 混合試料の抽出範囲の決定

{140°C. 1 hr. 30 rev/min. 羽 C
 { SiO_2 粒 -100+150 mesh 混合

試料程少量のカオリンの添加に依つて抽出率が低下する事が知られた。

f) 固體濃度の影響 試料に對する液の添加量を變化してその抽出率及び實收率に及ぼす影響を求めた。

前述の實驗に使用したオートクレーブは裝置の構造上實驗の前後では一定の液量に保つ事が困難であつたので鹽化カルシウム溶液を調製しその沸點上昇を利用して常壓下で實驗を行つた。液の比重は $d_{L-\text{CaCl}_2} \approx 1.48$ (130°C) で沸點は 140~143°C であり之を試料に對する添加液とした。實驗は 130°C, 20 min, 30 rev/min の條件で行つた。



第14圖 添加液量と抽出率、實收率との關係

實驗結果を第14圖に示す。即ち横軸に添加液量 (V_L cc) と試料の重量 (M_s g) との比をとり、縦軸にはその收率を示す。又本實驗では實收率は抽出した硫黄に20メシの篩上の粒狀硫黄を加えたものと試料中の硫黄との重量百分率を以て示す。

以上の實驗では硫黄60%の試料では著しく抽出率の變動が大きい。この原因の中最も大きな影響を與えたと思はれるのは豫備實驗で硫黄を鹽化カルシウム溶液中で熔融し振盪すると分散し粒狀となり時間の経過と共に融合し難く

なる事から硫黄含有量の高い試料程汚染され融合し難くなり、その結果抽出の状態の變動が激しかったものと考えられる。

以上の実験結果からは試料を加圧下過熱水で処理せる場合と同様攪拌の効果のある部分に硫黄の抽出が認められたが添加液量の變化の影響は認められない。

然し乍ら攪拌の條件を適當に選ばば石英粒を液中に一定の固體濃度に保つ事が出来る。斯る場合には硫黄の抽出に際し懸濁液の比重も關係すると思はれるので次の如く考えた。

即ち液の見掛比重の變化は硫黄が完全に抽出されたものとする添加液量と固體粒の全量とのみ關係して求められる。第14圖に於て添加液の容積と石英粒の總重量との比 V_L/M_{SiO_2} を横軸に取り縦軸に見掛比重を取ると同圖の曲線が得られる。これは添加液の比重 $d_L=1$ 及び 1.5 に就いて示したものでこの場合石英粒が稠密に充填されその空隙部を過不足なく液が充した場合を見掛比重の最大限界値 d_{ML} とすると $d_L=1$ 及び 1.5 の液では $V_L/M_{SiO_2} \doteq 1.33$ で $d_{ML}=1.75$ 及び 2.0 の値を取る。即ち水を添加液とすれば $d_L=1$ で 140°C 前後に於ける熔融硫黄の比重 $\doteq 1.8$ より常に見掛比重の小さい値が得られ、又鹽化カルシウム溶液を添加液とし $d_L \doteq 1.5$ 程度に選ぶならば熔融硫黄の比重より大なる見掛比重の液も得られる事になる。又以上では試料中の石英粒に就いて求めたものであるから當然硫黄含有量の異つた試料では液の見掛比重が異なる。この關係は第14圖の横軸下段の異つた硫黄含有試料に示される添加液量と試料の重量との比 V_L/M_s の値と縦軸の見掛比重とから示される。

従て硫黄 20, 40, 60% の試料では $V_L/M_s=1$ と置くと $d_L=1$ の液では見掛比重は 1.38, 1.30, 1.22 となり又 $d_L=1.5$ の液では 1.77, 1.71, 1.65 の値を得何れも硫黄の比重より軽い事が分る。

然し本実験の如く攪拌が比較的緩かで石英粒が液中に懸濁されず硫黄と石英粒との混合堆積層から硫黄の抽出が行はれる場合には見掛比重は最大限界値 d_{ML} に近い値を取るものと考えられ添加液を増加した場合には水層と堆積層との二層に分れるもので熔融硫黄と石英粒と浸潤せる液との間の界面張力に基いて硫黄の抽出が行はれると考えられ添加液量にはこの場合關係ないと思はれる。

又攪拌の條件を適當に選んで一定の固體濃度に保つものとするれば熔融硫黄より比重の大なる石英粒を懸濁させるに必要な力は比重の小なる硫黄に對しても之を分散させるのに効果的に作用し硫黄の抽出は行はれ難くなる。この理由の一例として既に実験の範圍で選んだ攪拌の條件下で攪拌の速度が大となると抽出率が低下する事からも認められた。

g) 界面活性剤の効果 以上の実験結果から硫黄の抽出は硫黄と過熱水と石英粒間の界面張力に基くものと考えられこれ等の高温高壓下の物理化學的な基礎実験の必要がある。然し定性的にも硫黄の表面張力は同溫度に於ける水の表面張力より大であり、又石英の水に對する親水性と硫黄の疎水性の著しい差異を考えるならば硫黄とカオリンとの混合試料に認められた低い抽出率も界面現象の變化に依て改められると考えて界面活性剤の効果に就いて実験を行つた。

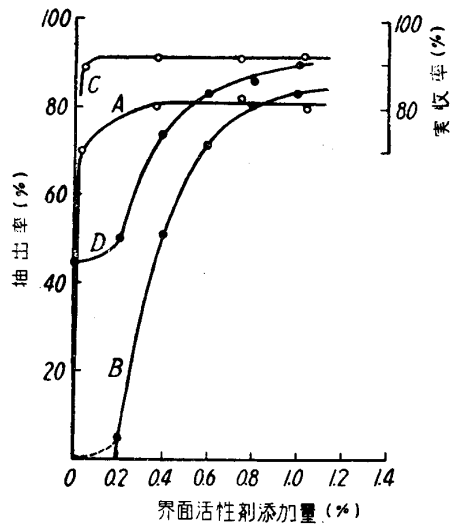
カオリン、ベントナイトは一般に懸濁液をつくり吸着力に富むものである。従てこれ等の混合試料で認められた低い抽出率及び同一硫黄含有試料に認められたその差異は吸着能の大小及びその粒度或は懸濁液の比重が關係すると言えよう。

実験では水溶性界面活性剤として P.O.E.S. Oleate (八惠化學工業製) 及び三井化學製 (組成不定高級アルコール) を使用した。又試料は最も低い抽出率を示した硫黄 60% を含むカオリン (B) との混合試料である。

実験結果を第15圖に示す。之より界面活性剤の添加に依て抽出率及び實收率の増加が認められた。これはカオリンの親水性が増加し界面の變化に基くものと思はれるが界面活性剤の種類に依り一定の限度がある事が認められた。

4. 總 括

硫黄蒸氣製錬の中加圧過熱水法に就いて基礎的実験を行つた。実験結果を總括すると次の如く



第15圖 界面活性剤の抽出率に及ぼす影響

抽出率 { A: 界面活性剤 P.O.E.S. Oleate
(八恵化学工業製 ユシコーゲン 800)
B: " (三井化学製高級アルコール, 成分不定)

實收率 { C, DはA, Bに対応する
試料: 60% S-Kaolin 混合試料
140°C. 1 hr. 30 rev/min

る事を認めた。又硫黄、石英粒、カオリンの混合試料では硫黄含有量の低い試料程カオリンの影響を受け硫黄の抽出が低下する事が知られた。

(4) 試料の固体濃度の影響を鹽化カルシウム溶液を用いその沸点上昇を利用し常壓下実験を行った結果実験の範囲内で選んだ攪拌下では硫黄は石英粒との混合堆積層から抽出され添加液量に關係しない事が分つた。

(5) 硫黄とカオリンとの混合試料に界面活性剤を添加する事に依て抽出率の増加を認めた。

以上の実験結果から熔融硫黄と過熱水及び脉石との間の界面張力の物理化学的な考察が必要である。之に就いては次報にゆずる。

終りに臨み本研究は文部省科学研究費の補助に依る事を附記し、且終始御指導鞭撻を賜つた小野健二研究所長並に界面活性剤を御惠與下され且有益な御助言を頂いた山崎太郎助教授及び実験に終始協力された佐々木良夫君の各位に對し厚く感謝致します。

なる。

(1) 試料を加壓過熱水で処理した場合硫黄の抽出は羽の形状位置及び攪拌の條件に依て異なるが攪拌の効果のある部分に硫黄の凝集を認めた。又硫黄含有量の低い試料は攪拌の條件に依り硫黄の抽出が左右され易い。

(2) 硫黄の抽出が硫黄、過熱水及び脉石間の界面張力に基くとすると處理温度の變化の検討が必要であり、又硫黄が異常粘性を示す事からも適當な温度を選ぶべきである。実験結果から150°C以下に保つ必要を認めた。

(3) 以上の試料は主として硫黄鑛の中岩鑛を對照として脉石を石英粒とし硫黄と單體分離せるものとして混合試料を用いた。更に泥狀鑛として吸着活性性能の強いベントナイト、カオリン等との混合試料を用い実験を行い之等の試料では硫黄の抽出が著しく阻害され