

# 硫化鑛の焙焼法

—化学工業原料の研究 その2—

東 畑 平 一 郎 (應化)

一國の化学工業の盛衰の如何はその硫酸製造量によつて知られるとはよく引用される言葉である。現在ナイロンとかヴィニル樹脂など華やかな化学製品がもてはやされているが、最も地味な、縁の下を力持てる基礎化学工業である硫酸製造を軽視することはできない。この二世紀にまたがる長い歴史の中に、硫化鑛の焙焼にも次々に新しい考案が試みられ興味深いいくつかの問題が現われている。

## 1. 緒 言

硫酸の製造は重要な化学工業であり、遠く錬金術師の時代にまでさかのぼる古い歴史をもつ工業である。わが國では硫酸消費量の大半を占めるのが化学肥料工業であつて(第1, 2表参照)戦後肥料増産がさげられるにつれ硫酸生産力の回復が強力に推進された。硫酸は周知のように硫黄源を燃焼させて  $\text{SO}_2$  とし、これを酸化して生成する  $\text{SO}_3$  を水に吸収させて製造されるが、硫黄源

第1表 本邦硫酸需給状況(単位千噸)

年次	生産高	消 費 高			
		硫 安	過燐酸	人絹・スフ	其 他
昭 5	1,100	200	500	35	250
10	2,208	672	763	220	550
12	3,267	1,002	905	500	800
14	3,511	1,220	860	500	950
16	3,133	1,357	558	465	750
18	2,385	1,002	315	139	785
19	1,596	793	118	80	834
20	477	250	19	20	225
21	917	664	180	30	243
22	1,489	887	480	53	240
23	1,947	1,289	608	67	221

(昭 24. 6 資源協会調)

としてわが國はもつぱら硫化鑛に依存するにもかかわらず、その増産対策は比較のおき忘れられた形であつた。ために輸送事情の逼迫にともなう硫化鑛の不足と品位低

下が一時肥料増産の大きい隘路であつた。最近に至つて硫化鑛需給もようやくアンバランスを脱し硫酸工業の原料面には明るい見通しが立てられている。しかし硫化鑛は化学工業の最も重要な原料の一つであるだけに、價格制その他行政上の問題のみならず、その生産と利用には多くの技術的な問題を持つている。以下硫化鑛とその焙焼法について一般的な紹介を行い、特に焙焼法の最近の進歩について述べたい。

第2表 最近の米國硫酸需給状況<sup>(1)</sup>

(単位千ショートン)

年次	生産高	消 費 高			
		肥 料	化学藥品	石油精製	纖維工業
1946	8,651	3,020	1,760	1,000	556
1947	9,930	3,515	2,000	1,065	610
1948	10,225	3,650	2,070	1,070	650

(註 1 ショートン 0.907 噸)

## 2. 硫酸工業に於ける硫黄源

硫酸工業の硫黄源としては古くはもつぱら硫黄が用いられた。硫化鑛焙焼の技術は 1830 年頃フランスにおいて實用化されたがその頃は硫黄による方が經濟的であつて硫化鑛は餘り利用されなかつた。しかるに 1838 年ナポレオン政府が世界の硫黄産額の大部分を占めていたシシリイ島の硫黄の專賣權をマルセイユの一會社に與えたためその價格は應當り 5 lb. から 14 lb. に引上げられたそこで當時硫酸の主な消費者であつたルブラン法によるソーダ灰製造業者達は競つて硫化鑛の利用を研究した。まもなくシシリイ硫黄の專賣は廢止されたが、スペインの含銅硫化鑛の開發にともなつて硫化鑛は次第に廣く用いられるに至つた。米國では 20 世紀のはじめごろはスペインの硫化鑛によつていた。第一次世界大戰でその輸入が杜絶したがその頃テキサス、ルイジアナ兩州でいわゆるフラッシュ法(地下 200 米程度に數十米の層を成して埋藏されている硫黄に過熱水を注入して熔融し壓縮空氣で地上に噴出させる方法)が企業化されたためその

後主として硫黄を用いていた。1948年の例<sup>(1)</sup>では硫黄80.5%、硫化鐵11.8%、製鍊ガス7.6%となつている。製鍊ガスとは硫化銅鐵、閃亜鉛鐵、硫化鉛鐵等から金屬の製鍊を行う際の廢ガスである。わが國の四阪島における有名な煙害事件以來これから副産的に硫酸を製造する方法が研究され實施された。井華鑛業四阪島製鍊所その他で、年産約10萬噸の硫酸が製鍊ガスから製造され、また日新化學で發煙硫酸用に小規模に硫黄を用いる外はわが國では97%迄硫化鐵を用いている。<sup>(2)</sup>

### 3. 硫化鐵

硫化鐵とは金屬硫化物を主成分とする鑛石の總稱であるが慣用的には硫黄の利用を主目的とする硫化鐵鑛をいう。従つて本稿でも主として硫化鐵鑛について述べる。硫化鐵鑛はマーカーサイト(白鐵鑛)、パイライト(黄鐵鑛)ピロタイト(磁鐵鑛)の三種があるが、前二者は $\text{FeS}_2$ を主成分とし天然には主にパイライトの形で産出する。パイライトは“愚者の金”とよばれ分布の廣い鑛物で、不純物としては脈石の外に銅、亜鉛、鉛等の金屬の硫化物、砒素、石炭等を含むが硫黄源としてはなるべく純粹なものが望ましい。わが國は世界有数の硫化鐵産出國であるが第3表に見るように戦後一時非常な減産を示した

第3表 本邦硫化鐵生産量(單位千噸)

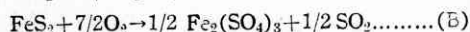
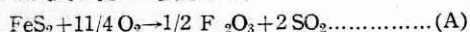
年次	松 尾	柵 原	其他鑛山	總 計	輸出
昭 5	23.5	197.6	331.3	552.4	
10	251.1	422.0	665.4	1,338.9	69
12	523.0	496.3	909.6	1,928.8	134
14	476.4	496.4	1,080.4	2,053.2	111
16	521.5	423.8	1,187.6	2,132.9	111
18	234.4	397.5	901.1	1,533.0	110
19	135.4	352.0	228.9	716.2	76
20	56.5	83.6	233.5	373.6	6
21	157.9	242.2	217.5	617.6	
22	252.2	287.5	371.6	911.3	
23	359.2	326.9	534.3	1,220.4	

(通商産業省調)

松尾(松尾鑛業)は埋藏量1億2千萬噸といわれ、<sup>(3)</sup>最大の生産量を持つが主として土硫黄と低品位マーカーサイトの混合物でS分約35%(内25%程は遊離硫黄)である。柵原(同和鑛業)はS分49乃至50%のわが國最高品位の鑛石を産し埋藏量約750萬噸<sup>(4)</sup>である。なお全國の硫化鐵鑛山数は50餘、平均品位は約40乃至41%である。

ピロタイトは $\text{FeS}$ 中に $\text{FeS}_2$ が固溶體の形で入つたものと考えられ一般に $\text{Fe}_7\text{S}_8$ に近い成分を持ち銅鐵にともなつて産出されることが多く赤銅色を呈する。パイライトに比較してS分少く焙燒が困難でしかも貯藏中に自然酸化し易いのでわが國では現在では硫黄源としては

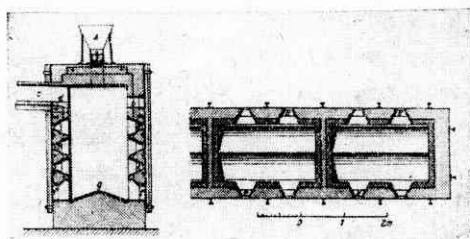
用いない。ピロタイトは河山(日本鑛業)を中心として中國地方に多い。パイライトを空氣中で $400^\circ\text{C}$ 以上に熱すると次式に従つて反應する。



温度が高い程(A)の反應が多く $400^\circ\text{C}$ でも(B)は約10%に過ぎない。<sup>(5)</sup>筆者等はパイライト焙燒の新しい基礎理論を近く發表する豫定である。<sup>(6)</sup>なおピロタイトの焙燒については第一學部矢木教授等の最近の研究がある。<sup>(7)</sup>

### 4. 硫化鐵の焙燒法とその裝置

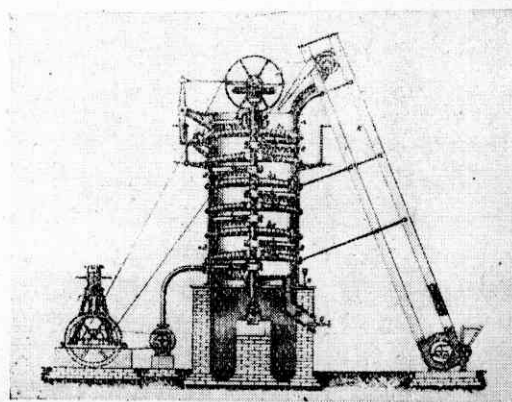
(1) 塊鑛爐 焙燒工場で使用される硫化鐵は大體1種以下のものを粉鑛、それ以上のものを塊鑛とよぶ。塊鑛を處理する爐を塊鑛爐といい、硫化鐵利用の初期にはもつぱらこの形式が使われたが現在もなお慣用的に一部で使用されている。第1圖のフライベルガー爐は時に貧鑛の處理、銅鑛その他の豫備焙燒に適する。これを改良



第1圖 フライベルガー爐

した英國式塊鑛爐はロストルを備えわが國では多木製肥別府工場、日室水俣工場等にある。この種の爐は鑛石及び燒鑛の移動を人力で行うもので次に述べる粉鑛用マレトラ爐と共に人力爐とよばれる。

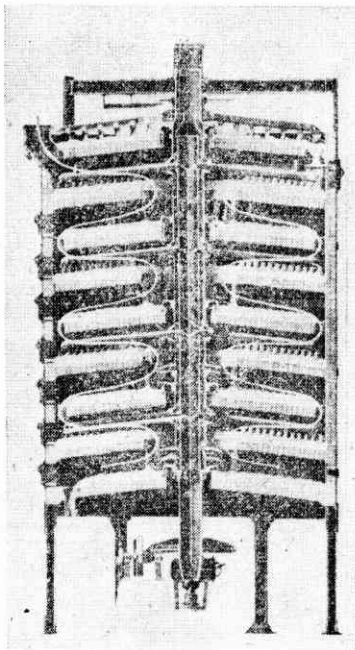
(2) 機械爐 粉鑛を處理する爐としてはフランスで發明されたマレトラ爐が一時歐洲において盛に用いられた。これは數段の棚を設け人力で順次下段に鑛石を送りながら燒く爐で現在は用いられない。人力爐では鑛石を移動させる時仕事口を開かねばならぬので不要の空氣が



第2圖 マクドウガル爐

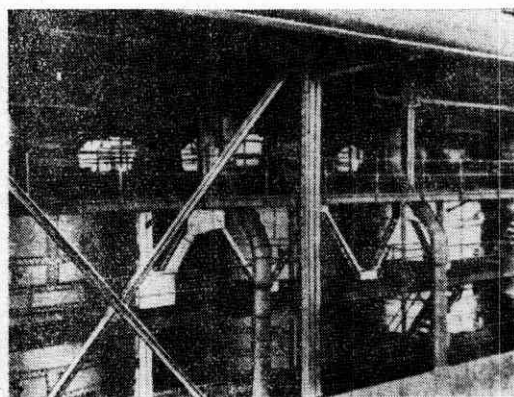
流入し焙焼が均一に行われない。其處で均一な焙焼ができ労力費の節減ができる機械爐が粉鑛用として發達した。機械爐の最初のものは 1868 年建設されたマグドウガル爐で<sup>(8)</sup>その後種々の改良型が現れたが現在普及しているのはヘレスホフ爐及びウェツジ爐である。ヘレスホフ爐は直立圓筒形の鐵板に耐火煉瓦を内張りし内部に 4 乃至 16 の棚段を備えその中心に中空鑄鐵製の攪拌機が回轉している。

攪拌機軸の内部より圖に示すように空氣が入り燃焼に必要な酸素を供給するとともに軸を冷却して腐蝕を防ぐ。鑛石は最上段で乾燥され順次下段に移動しつつ燃焼する。ウェツジ爐はベスレーム爐ともよばれ攪拌機の軸が非常に太く直徑 1 乃至 2 m もあり耐火煉瓦で保護されていることが特徴で爐の操業を中止せずに攪拌機の腕を取換える



第3圖 ヘレスホフ爐

ことができる。わが國では殆んどヘレスホフ型を用いておりウェツジ型を用いるのは宇部興産のみである。機械爐の操業は鑛石の品質によつて異なるが一般に爐ガス中の



第4圖 ヘレスホフ爐外觀

亜硫酸ガスと酸素の濃度を適當に保ち残留硫黄を可及的少くするよう鑛石の送込量、空氣の流入量を調節せねばならぬ。作業条件の一例は第4表参照。

(3) 酸素焙焼法<sup>(9)</sup> アンモニア合成用の水素を電解法で得ている硫安工場では空氣中より窒素分離を行う際

第4表 ヘレスホフ爐作業条件比較

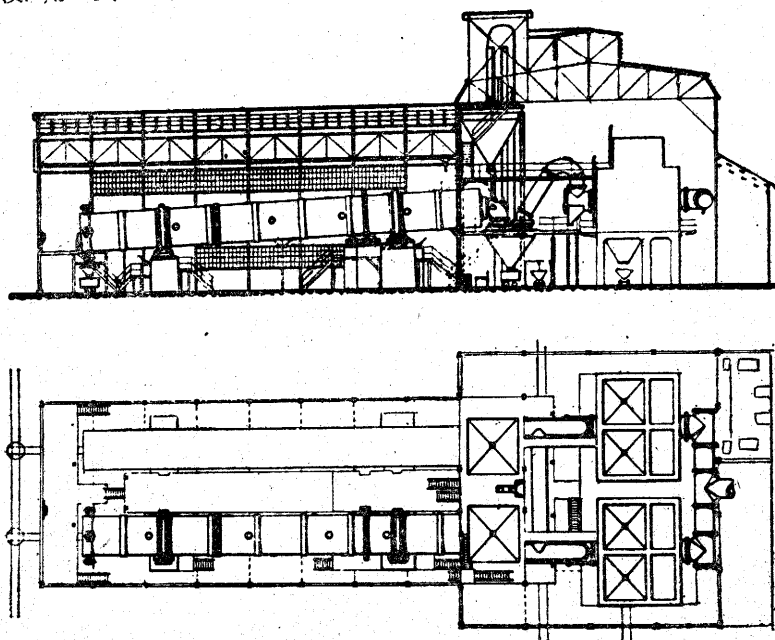
	普通操業	半酸素式	全酸素式
爐ガス中の $\text{SO}_2$ 濃度 %	7~8	11~12	25~30
" $\text{O}_2$ 濃度 %	8~10	8~10	8~10
最下段の $\text{O}_2$ 濃度 %	21	27~35	50
爐内平均温度 $^{\circ}\text{C}$	600	650	650
" 最高温度 $^{\circ}\text{C}$	830	870	870
" 最低温度 $^{\circ}\text{C}$	350	450	500
残留硫黄 %	2.5	1.0	1.2
鑛石粉碎度 分目篩	2	3	3
實動能力 吨日	20	25	25
鉛室 1 米 <sup>3</sup> 當りの硫酸量 kg	30	45	67
酸素使用量 米 <sup>3</sup> /吨 (100%硫酸)	—	150	450

生ずる酸素を含めて硫安 1 吨當り約 300 立方メートルの酸素が副成する。この利用法の一つとして酸素焙焼法がある。元日窒興南工場では副成酸素の 9 割を硫化鑛焙焼に使用したが現在わが國では一部で試験的に行つている程度である。米國でも硫黄の燃焼に酸素を用いる試みがある。<sup>(10)</sup> 酸素焙焼法とは機械爐で焙焼を行う際空氣と酸素の混合氣體または純酸素を用いる方法で前者を半酸素式後者を全酸素式とよぶこととする。

半酸素式の場合は最下段のガス濃度が  $\text{O}_2$  30% 前後になるよう空氣との混合比を調節し、全酸素式の場合は過熱を防ぐため發生するガスの一部を冷却し中間段に循環させる。第4表に示すように普通の焙焼法より  $\text{SO}_2$  濃度高くその後の硫酸製造工程に適當な程度酸素を加えて  $\text{SO}_2$  と  $\text{O}_2$  との比を調整する。酸素焙焼法は爐ガスの  $\text{SO}_2$  濃度高く硫酸製造装置のいわゆるインテンシブ操業を可能にすること、爐の能力を増すこと、鑛石の粉碎度が低くてよいこと、残留硫黄を減少し得ること等の利點を持つが一方操業が複雑となること、爐内温度が高いため損耗故障の多いこと等の難點がある。しかし電力の不足が今日硫安増産を妨げており酸素の利用は延いては電力の全面的な活用を意味し硫安のコスト引下げにも寄與するであろう。以下に述べるロータリーキルン式または Flash roasting における酸素の利用は鑛石の品位が低い場合以外には過熱の恐れがあるため考えられないが、特殊な場合として亜鉛鑛または銅鑛を微粉焙焼する際酸素を用い發生熱で直接熔融を行ういわゆるフラッシュ・スメルティングは最近カナダで實用化された。<sup>(11)</sup>

(4) 回轉爐 セメント焼成爐に似たロータリーキルンも硫化鑛焙焼に使用される。主にドイツで發達しカウフマン、ルルギ等の諸型がある。鑛石は爐の回轉にともない内壁に取付けられた搔上げ板で搔上げられ上部から落下しつつ次第に爐の下端の方向に移動する。機械爐に比べて焙焼温度が高く燃焼効率も良好である。過熱のため鑛石が爐壁に熔融附着することを防ぐため燒鑛の一部を冷

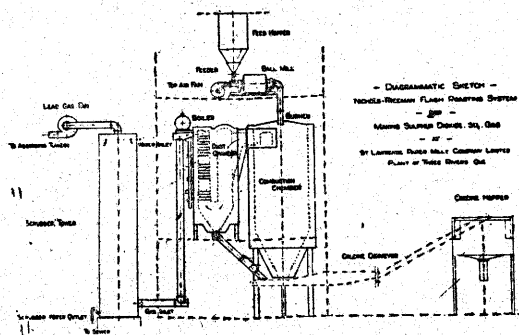
却し原鑛に混じて再び爐内に送ることもある。わが國では日東化學八戸、日鑛日立、三菱化成黒崎、日新化學新居濱に用いられている。



第5圖 ロータリーキルン (ルギ式)

(5) Flash roaster Flash roasting は急速焙焼法とでも譯すべき比較的新しい焙焼法でボイラーにおける石炭燃焼法と比較して塊鑛爐が手焚式、機械爐がストーカー式とすればこれは微粉炭燃焼式に相當する。主としてカナダの亜硫酸パルプ會社で研究され發達した方法で高濃度の  $\text{SO}_2$  が得られるから時に亜硫酸の製造に適している。最初の工業的装置はカナダの Quebec に 1929 年建設され、以後パルプ工業のみならず硫酸製造殊に硫化亜鉛鑛の焙焼に米國では廣く用いられている。

第6圖は 1932 年 Quebec に建設された Nichols-Freeman 式 Flash roaster (12) (13) (14) である。ボールミル



第6圖 フリーマン式 Flash roaster

で微粉碎 (200 メッシュ以下) された鑛石は一次空氣とともに反應爐に入り爐の下部から入る二次空氣と接觸しながら下降し燃焼する。この装置で 5 分 50% のバイライ

トを焙焼すれば濃度 12% の  $\text{SO}_2$  が得られる。Flash roaster の別型は Trail 式とよばれ Consolidated Mining and Smelting Co. (Trail, B. C.), (15) Tennessee

Copper Co. (Copperhill, Tenn.)

(16) 等に操業されている。これは機械爐の上二段と最下段を残して中間の棚段を取除き上段を乾燥段、下段を燒鑛捕集段としその中間を燃焼室としたもので鑛石はまず乾燥段に入り微粉碎用ボールミルを通つて一次空氣とともにインゼクターで燃焼室内に噴射される。ガスは熱交換器、廢熱ボイラー、サイクロン脱塵機、送風機、ゴットレル收塵装置を経て鉛室に導かれる。わが國では戦争中元日鑛鑛南浦製鍊所で Trail 式により硫化亜鉛鑛後には含銅バイライトを處理した。現在同式により三井鑛山三池製鍊所が硫化亜鉛鑛の焙焼を行い、東洋高壓砂川工場が Nichols-Freeman 式によりバイ

ライトの焙焼を行つている。機械爐に比較して本法の利點は同一容積の爐で數倍の能力を持つこと、貧鑛を利用し得ること、殘留硫黃が少いこと、微粉鑛を焙焼し得ること、廢熱を利用し得ること等であるが、缺點として装置が複雑で故障が多いこと、特に燒鑛が爐内やガス通路に燒結し易くまたガスの含塵率が非常に大きいのでダスト除去に費用がかかること等があげられる。Flash roasting の成否は有効な微粉碎機の發達とガス中のダスト除去法の進歩とにまつところが大きい。後者に關してに濕式サイクロン脱塵機 (17) Musgrave Aerodynamic Dust Collector (18) その他 (19) の最近の研究は一つの示唆を與えるものであろう。

(6) Fluidization (20) による焙焼法 Fluidizing roasting は浮遊焙焼法とでもいうべき最も新しい焙焼法である。Fluidization とは元來接觸反應において微粉狀の固體觸媒をガス中に浮遊させて行かう方法で、かかる觸媒を流動觸媒とよび、戦時中よりスタンダード石油會社の技術者達を中心として大いに發達し固體氣體反應の種々な場合に應用される一つの重要な單位操作になりつつある。その著しい例は石油のクラッキングで既に大規模に實用化されている。(21) これを非接觸反應に應用することは既に有名な Winkler 爐等に一部行われていたが、最近粒子の浮遊濃度の比較的高い場合を取扱ういわゆる dense phase fluidization の發達にともない種々の反應に應用されている。(22) (23) 硫化鑛焙焼への應用としてはカ

ナダにおいて1947年のはじめ頃から10~15 吨/日の能力で金を含んだ硫砒鐵礦の豫備焙焼が行われている。(24)

第7圖のように浮遊選鑛を経て硫砒鐵礦の微粉を爐の下部から送入し、多數の孔を穿つた底部から入つて上方に向う空氣中に浮動させて焙焼を行う。燒鑛は中間に設けた取出口から流れ出る。この方法の特色は浮遊床 (fluid bed: 圖の施點部分) 中で固體微粒子は十分混流状態にあるため温度を定常に保つことができたその調節が比較的容易であることで、相當大きい装置でも十數度以内の温

第7圖 Fluidizing Roaster

度範圍に浮遊床全體を保つことが可能であるといわれている。これは現在實用化されている Flash roaster で部分的な過熱が起り鑛石の熔融を生じ易いのに比べ注目すべき點である。非接觸反應で Fluidization を用いて最も成功している例は石灰石の煨焼で日産100 吨の裝置が運轉されているが、硫化鑛の焙焼にも近い將來にその程度の裝置は實用化されるものと思われる。なお前項及び本項で述べた微粉鑛の焙焼に際しては粉體爆發の可能性を一應考慮せねばならないが、此の點に關しては東洋高壓砂川工場における實驗の結果パイライトは考え得る實際の條件下では粉體爆發の危險性を持たぬことが明かにされた。(25)

## 5. 結 言

一工業單位の裝置の能力が次第に大きいものが要請されることは化學工業發展にともなう自然の趨勢である。焙燒爐もその例にもれない。わが國の硫酸工場では上述のように少數の例を除きヘレスホフ爐を使用するがヘ

レスホフ爐の能力は高々一基 30 吨止りであつて、最近來朝した米國の硫酸専門家の意見にまつまでもなく、微粉鑛焙焼を積極的に検討する必要がある。經濟安定本部の作成した5ヶ年計畫によれば昭和28年度の硫化鑛生産目標は224.3萬吨となつている。硫化鑛の供給は今日こそ順調であるが産業の振興とともに早晚不足をまぬかれない。従つてポーベ調査團の勸告中にもある製鍊ガスの接觸法による利用を促進し、また米國では既になりに利用されているピロタイトの焙燒技術を確立すると同時にパイライトのより有効な焙燒に留意せねばならぬことはいふまでもない。

わが國の硫酸工業は歴史の古い基礎化學工業であるだけに技術的な面で封建的な消極性が残つてゐるようである。その打破の意味からも、もつと多くの新しい優秀な技術者がこの地味なしかもきわめて重要な分野に進んで入り込んでほしいものである。筆者は硫化鑛微粉焙燒の理論的研究を行つてゐるが各位の御助力をお願いしたい。なお種々資料をいただいた硫酸協會技術部長南晴二氏に感謝の意を表する。

## 文 献

- (1) Chem. Eng. 56, '49
- (2) 安本資源調査會地下資源部會第4小委員會報告 June, '49
- (3) 藤田, 硫酸 1, No. 9, 11, '48
- (4) 森, 硫酸 1, No. 3, 9, '48
- (5) Schwab, J. Am. Chem. Soc. 69, 2588, '47
- (6) 福田, 東畑, 吉田, 渡邊, 日本化學會第3年會講演 Apr., '50
- (7) 矢木, 高木, 未發表私稿 Sept. '49
- (8) Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd I, 474 ff.
- (9) 南, 鹽業懇話會講演, Oct. '47
- (10) Kastens and Hutchison, Ind. Eng. Chem. 1340 '48
- (11) Schlechter, Eng. M n. Jour. 150, 112, '49
- (12) Goddard, Pacific Pulp and Paper Ind. 13, '39
- (13) Jentz, Pulp and Paper of Canada 61, '35
- (14) U.S.P. 2,030, 627 U.S.P. 2,056, 480
- (15) Trans. Am. Inst. Min. and Met. Eng., No. 132, '36
- (16) Fairlie, Sulphuric Acid Manufacture, p 119, '36
- (17) Musgrave Co., Ind. Chem. No. 9, 622, '48
- (18) Smith, Heating and Ventilating, June, 67, '48
- (19) 渡邊, 川端, 第二工學部大學院報告, '48
- (20) Ind. Eng. Chem., June, A Symposium, '49
- (21) Murphree, J. Inst. Petroleum, 33, 608, '47
- (22) Kalbach, Chem. Eng., 54, Jan. 105, '47
- (23) Kalbach, *ibid.* Feb. 136, '47
- (24) Kite, *ibid.* Dec. 112, '47
- (25) 硫酸協會第二回北海道地區委員會 Nov. '48

## 速報 28

### 渦ポンプの流動解析

(ウエスコポンプの特性に關連して)

石原 智 男 (機械)

ウエスコ・ポンプの作用は流體摩擦 (粘性または亂れ) によるものとされている。しかし、それでは實際よりも低目の特性しか説明しえないようである。筆者は回轉板に附された凹凸がターボ式回轉ポンプ羽根車と同様な作用をして揚水をおこなうものと考えた。すなわち、凹部にある流體は、遠心力によつて外方に押し出されて主流に運動量をあたえ、再び下方から凹部

に吸込まれるとした。

その流動解析として、粘性流體の二次元流れについて、一面から運動量をもつた附加流れを押し込み、他面からこれを抽き出したときのポンプ作用を求めた。その結果、附加流れを加えることによつて、高性能のポンプ作用がえられた。さらに、羽根車凹部の流體摩擦をも考慮して、綜合特性を求めた結果、ウエスコ・ポンプの特性を説明することができた。

したがつて、現用のウエスコ・ポンプの作用が上記のようなものであるならば、より高性能にするための改良が考えられよう。筆者は、その流れの状態からみて、このような型式のポンプを渦ポンプと假稱した。