

硫化鉄鉱中に随伴する稀少鉱物の回収に関する研究 (第1報) : ホロベツナイトの塩化焙焼

その他(別言語等) のタイトル	Extraction from Rare Minerals associated with Pyrite (Part 1) : On the Chloridizing Roasting of Horobetsunite
著者	西田 惠三, 田中 章彦, 及川 弘, 川村 信一
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	3
号	1
ページ	7-15
発行年	1958-07-10
URL	http://hdl.handle.net/10258/3111

硫化鉄鉱中に随伴する稀少鉱物の回収に関する研究

第 1 報 ホロベツナイトの塩化焙焼*

西田恵三・田中章彦・及川 弘・川村信一

Extraction from Rare Minerals associated with Pyrite (Part I)
On the Chloridizing Roasting of Horobetsunite

Keizo Nishida, Akihiko Tanaka, Hiroshi Oikawa
and Shinichi Kawamura

Abstract

The pyrite from Horobetsu mine in Hokkaido is associated with rare mineral named "Horobetsunite", which is said to consist of Sb-sulfide and Bi-sulfide in solid solution.

We picked up this mineral in tiny sizes from pyrite blocks crashed, and chloridized them under passing chlorine gas (80 cc per min.) at various temperatures.

From these experiments, the following details were found.

These mineral pieces (-20~+32 mesh, about 0.8 gm) evaporate out in 10 min. at 350°C, and 45 min. at 300°C. At lower temperature they reduce their weight rapidly at first, and then more slowly with linear velocity. At 100°C, especially their weight increases at initial period of test, then decreases gradually.

Above observation indicates that these mineral pieces are chloridized at first into each chloride, and the Sb-chloride evaporates very rapidly, and at next period Bi-chloride follows, because of difference of these vapor pressures.

Accordingly, if we chloridize the Horobetsunite at proper temperature, we can separate the constituents from each other in the form of chloride, and under optimum condition probably extract them from pyrite.

I. 緒 言

北海道有珠郡壮ベツ村所在の幌別鉱山は、自然硫黄と硫化鉄鉱の鉱山として、古くから知られているが、この硫化鉄鉱床中に、蒼鉛；アンチモンを含む硫化鉱物が見出されることは、昭和 11 年に三井鉱山 K.K. の西脇氏が指摘しており、さらに昭和 23 年に早稲田大学の早瀬氏¹⁾

* 昭和 32 年 11 月日本金属学会北海道支部講演会において発表。

1) 早瀬： 鉱山地質，日本鉱山地質学会 Vol. 2, No. 6 (1952 年).

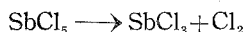
は、この蒼鉛；アンチモンの硫化物からなる鉱物を特に“ホロボツナイト”(Horobetsunite)と命名し、他に類例のない鉱物であることを発表した。同氏の研究によれば、ホロボツナイトは輝蒼鉛鉱(Bi_2S_3)と輝安鉱(Sb_2S_3)の単なる混合物ではなく、これら両者の固溶体であることを検鏡試験およびX線解析によつて確認した。すなわち、本鉱物は輝蒼鉛鉱；輝安鉱と同じ結晶系(斜方晶系)の構造を有し、しかも、その格子常数が両鉱物の中間にある。

ひるがえつて、これら蒼鉛；アンチモン金属は、単体鉱物としての産出の少ない我国の現状^{*)}では、これが生産量の増加は重要な課題であろうと考えられる。従つて、同鉱業所において、これら両種金属が同時に産出することが早くから注目されていた処であるが、その産状は、早瀬氏も発表している通り、特定の硫化鉄鉱床中にかすかに網状に走っているにすぎない。従つて、同鉱業所でも、これが回収は行なつておらず、硫酸製造用売鉱中に混入して、分散するにすぎない状態である。

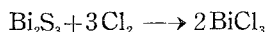
著者らは、かかる現況にかんがみ、これら稀少産出の鉱物から貴重な金属を回収する目的で本研究を行なつたのであるが、酸化物；塩化物の生成による蒸発に関する基礎的な研究の中、ここでは塩化物に関する結果を報告して、参考にとしたい。

II. 塩化焙焼

蒼鉛；アンチモン両種の硫化物に関するこれまでの各種工業的製錬法を見るに、その実際操作の困難およびその理論の不明確によるものか、いまだに塩化焙焼を行なつた例は少ない。1800年代にMitcherlich²⁾が発表している処によると、 Sb_2S_3 に Cl_2 ガスを通すことにより、 Sb と Cl_2 の親和力により三塩化物(SbCl_3)が出来ることがをのべており、又、多量に通じると、さらに五塩化物(SbCl_5)を生成するが、これは次式



に従つて分解して三塩化物になることをも示し、しかもこの反応が 140°C で始まり、 180°C で甚だしくなるとのべている。一方、 Bi_2S_3 に関しては、同年代にMuir; Eagles³⁾がのべる処によれば、次式

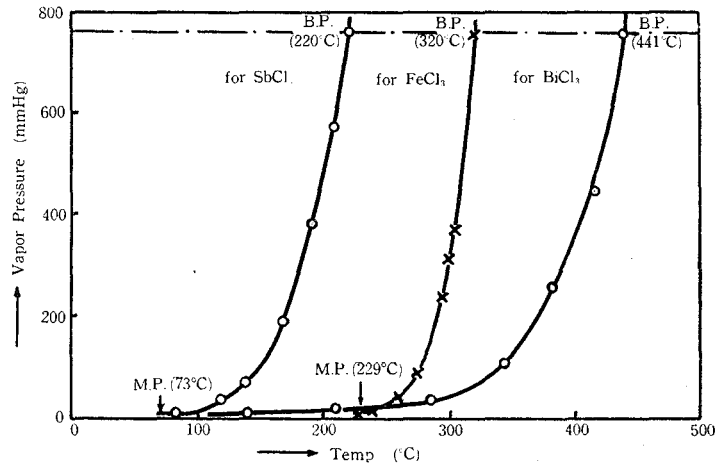


に従つて三塩化物(BiCl_3)が出来ることがを示している。

* 工業技術院地質調査所：日本鉱産資源概観(1956)によれば、1953年にアンチモンは321 ton(約107カ所の鉱山での総計)の産出があり、蒼鉛については、同年に約50 ton(4カ所の精錬所総計)の産出を見るにすぎない。

2) E. Mitcherlich: J. prakt. Chem., [1] 19 (1840), 455; 内海：“アンチモン”(無機化学全書IV-4)(丸善出版K. K.).

3) Muir; Eagles: J. Chem. Soc., 67 (1895), 90; 内海：“蒼鉛”(無機化学全書IV-5)(丸善出版K. K.).

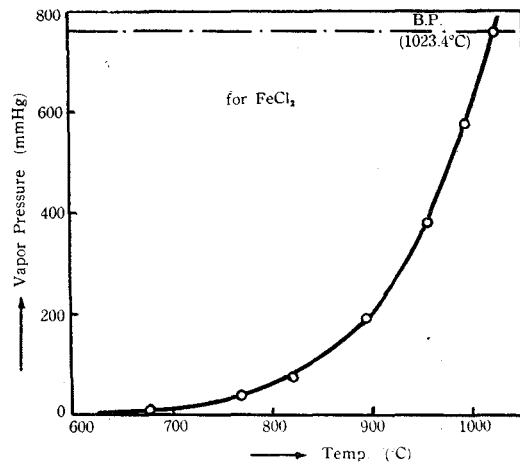
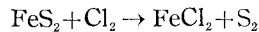


第1図 (a) 各種塩化物の温度-蒸気圧曲線

さらにまた、蒼鉛；アンチモンの三塩化物に関しては、文献⁴⁾によれば、第1図に示されるごとく、BiCl₃では融点：229°C；沸点：441°Cであり、SbCl₃については、同図に示したごとく、融点：73°C；沸点：220°Cである。

もちろん本鉱物は Bi₂S₃ および Sb₂S₃ それぞれの機械的混合物ではないが、これが塩化物となつた場合には、明らかに、それぞれの蒸気圧の差から単体分離が可能となることは想像出来る。

しかしながら、前述の産状からも分る通り、非常に低品位であつて、主体は硫化鉄鉱(FeS₂)である。しかして、これら鉱物を硫化鉄鉱と共に原料とする工業的見地に立つて考える場合、塩化焙焼における硫化鉄の挙動が問題となるであろう。Levy；Gray⁵⁾によれば、次式



第1図 (b) 塩化第一鉄の温度-蒸気圧曲線

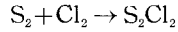
4) 佐野：日本金属学会誌，第3巻，第12号（1939）。

C. G. Maier：Dep. Inst. Bur-Mines, Tech. Paper 360, Washington (1925).

内海：“蒼鉛”（無機化学全書IV-5）；内海：“アンチモン”（無機化学全書IV-4），（丸善出版K. K.）。

5) Levy；Gray：“J. W. Mellor”，A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chem., Vol. XIV., p. 11.

の反応が 250°C で始まることを示しているが、ここで生ずる S も又 Cl₂ によつて次式



の反応を起して一塩化硫黄(S₂Cl₂)を生成することは明らかである。しかし生成した FeCl₂ は、さらに多量の Cl₂ ガスの流通により、FeCl₃ を生ずることも考えられる。鉄塩化物の蒸気圧は、前図に示す通り、FeCl₂ については、1,023.4°C の沸点を有し、BiCl₃ の沸点(441°C)においてはほとんど無視出来る蒸気圧を有するにすぎないが、一方、FeCl₃ に関しては、沸点(320°C)が低く、丁度、両塩化物の中間の温度に相当している。従つて、主体原料である硫化鉄鉱との分離は、もし焙焼が、塩化第一鉄のみを生成する様に行なわれるならば、明らかにこれを分離することが出来る。

これら焙焼によつて得られる揮発物は非常に純度が高いため、次の段階の電解精錬等を有利に行ない得ると考えられる。

問題は、これら蒼鉛；アンチモン硫化物の固溶体であると言われるホロベツナイトがいかなる条件において最も有利に塩化物に変えることが出来るかにある。

現在まで、かかる硫化物の塩化焙焼という例が少ないので、著者らは、先ず、最も手始めとして、一定流量(80 cc/min.)の Cl₂ ガス気流中で、各温度；各時間におけるホロベツナイトのみの重量変化を測定し、この結果を解析して、今後の研究の基礎とした。

III. 試料および実験方法

1. 試料について

ホロベツナイトは写真 1 に示すごとく、その外観は輝安鉱に類似しており、その大きさは最大 2~5 mm の長さを有し、巾約 1~0.5 mm 位で、これらは硫化鉄鉱床中に脈状に存在しているが、これを破碎後摘出することにより、単体分離を行ない、さらに -20~+32 メッシュに篩分け、これを二硫化炭素(CS₂)で十分洗滌したものを試料とした。この鉱物の分析結果は、早瀬氏によれば、第 1 表のごとく

第 1 表 原鉱の化学分析値

Bi	Sb	S	Fe	残 査	全 量
56.93	21.49	21.57	tr.	tr.	99.99%

Bi₂S₃:Sb₂S₃ = 70.03:29.97 ≈ 7:3 (重量比)

Bi₂S₃:Sb₂S₃ = 60.65:39.35 ≈ 6:4 (モル比)

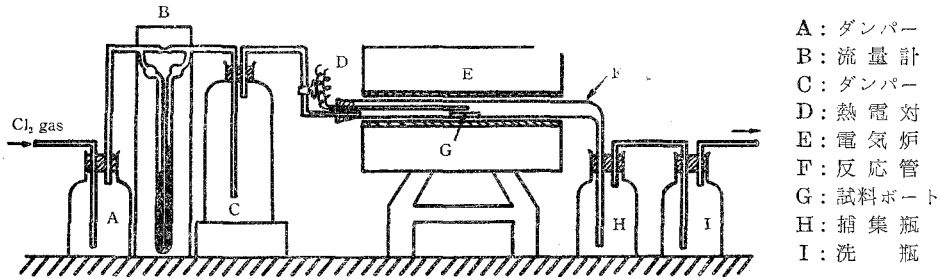


写真 1 ホロベツナイト粒子 ×95

であるが、時にはこれより幾分ずれることもある。

2. 実験方法

実験装置は第2図に示すごとく、直径23 mmφ、長さ560 mmの硬質ガラス管を用い、その一端は図のごとく絞り、これを捕集ビン(常温)に接続し、市販塩素ガスを直接導き、余剰Cl₂ガス(その他のガスも含む)をアスピレーターを用いて系外に放出した。

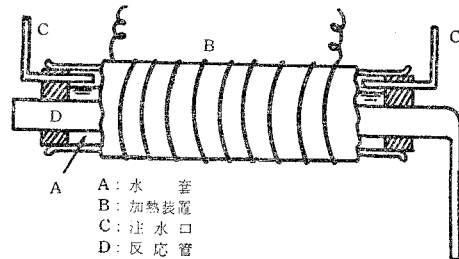


第2図 実験装置 (略図)

反応管中には試料を約0.8 g散布した硫黄定量用磁性ボートを置き、これにCl₂ガスを通した。

加熱装置は、150°C以上の場合には電気炉を用い、100°Cの場合には、特に第3図のごとき沸騰水套を用いて行なつた。温度測定は反応管内で行ない、水銀温度計で低温を、熱電対で高温を測定した。

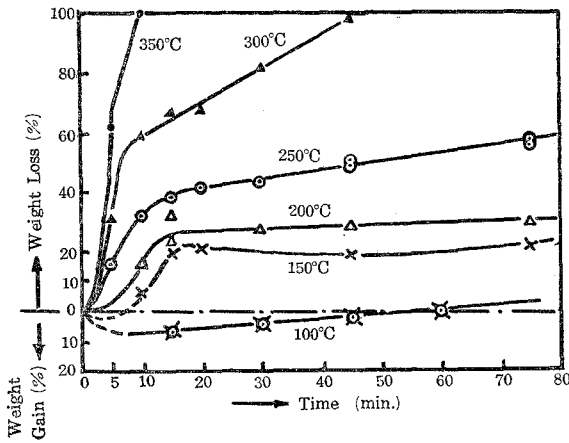
反応開始に当つては、低温度になるに従つて適当に試料の予熱を行なつた(100°Cの場合)。反応時間終了後、試料の入つたボートをデシケーター中で常温に冷却し、その反応前後の重量変化を測定した。



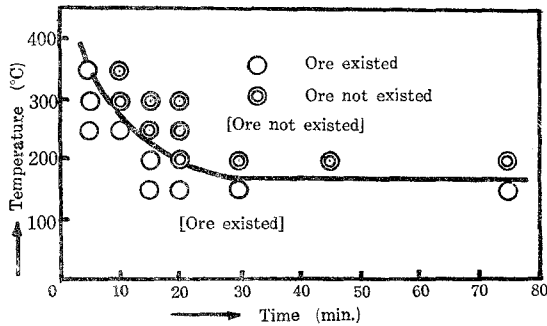
第3図 水套式加熱装置

IV. 実験結果

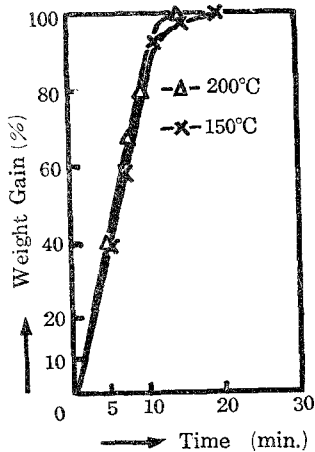
各温度における各時間での重量変化(%)を一括して示せば、第4図の通りである。これによれば、200°C以上の場合と、それより低温の場合とでは、明らかにその傾向が異なっている。特に、100°Cの場合には、最初から重量増加が認められる。また、300°Cの場合には、僅か45分で、350°Cの時には10分以内で完全に揮発してしまうことが知られる。150°C、200°Cおよび250°Cの場合には、大体15分位まで、急激な重量減少が最初に認められ、ついで、それ以後では、その減少がおそくなる。150°Cの場合には、逆に重量増加が生じている。もちろん、この場合にも長時間になれば重量減少が示される。300°Cでは、250°Cの時と同様の傾向が示



第4図 各温度における重量の時間的変化



第5図 各温度における試料の時間的変化



第6図 輝安鉱の塩化焙焼結果

されているが、その時間的変化は一層急激である。

なお、ボート中の残留物を観察するに、低温度；短時間ほど、その中に鉱物原形が多く、高温になるに従って、短時間でも原鉱物が消失して、淡黄色の物質に変化する。これらの変化を各温度；各時間について示せば、第5図のごとくである。

V. 輝安鉱の塩化焙焼について

ホロベツナイトの構成物質である輝安鉱(Sb_2S_3)について、比較のために同様の実験を行なつたが、これは、大きな輝安鉱結晶から破碎によつて完全物質を取出し、これをホロベツナイトと同様の寸法に篩分けしたものを試料とした。その結果は、わずかであるが、第6図に示した。これによれば、単体輝安鉱では150°Cにおいて20分以内、

200°Cでは15分以内で完全に揮発してしまう。ここで特に注目すべきことは、150°C；200°Cでの重量変化が非常に接近していることで、前記 Cl_2 の流速では、ホロベツナイトに比較して、非常に早く揮発することがわかる。

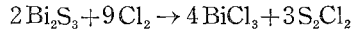
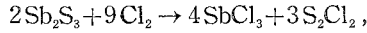
VI. 実験結果に対する考察

揮発物についての分析は、目下続行中で、その結果を得ないが、今一応、先の重量変化について考察することにする。

先の第4図を見るに、最初の短時間における曲線と、それ以後の曲線の二種の曲線が合成されていると見ることは、先の塩化物の蒸気圧の曲線より考えられることである。ただし、100°Cの場合には、温度が低いために、最初の曲線が極

端に長時間にのびたものと考えられる。

次に塩化焙焼の機構を考えると、単体としての Sb_2S_3 ; Bi_2S_3 が機械的に混合している場合は、お互いに関係なく、独立に塩化物の生成および揮発を行なうと考えられる。しかる時は、Sb, Bi 共に簡単に考えて、三塩化物として生成していると考え、次の過程が行なわれる：

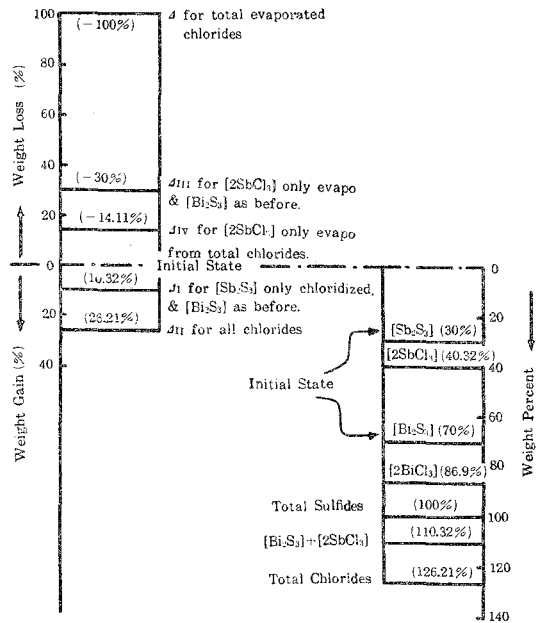


そして、これら塩化物がその時の温度で保持する蒸気圧と関連した大いさで、流通する Cl_2 ガスによつて運び去られることになる。しかして、上式のごとく生成した塩化物の中、 $SbCl_3$ は $BiCl_3$ にくらべて、はるかに蒸気圧が大であるため、 $SbCl_3$ の沸点 ($220^\circ C$) 附近ではもちろん、それ以下の温度でも、はるかに早く蒸発すると考えられる。

ただいまの場合、ホロペツナイトは両硫化物の固溶体であるため、単純な輝安鉱にくらべて、その中の Sb_2S_3 分の塩化物の生成がおくれ、その蒸発もおくれることは、先の実験結果 (第6図) と比較すれば明らかである。もちろん、その間に生成した $BiCl_3$ もその温度における蒸気圧に関連した重量変化を示すことは当然である。従つて、比較的高温で長時間反応後は、残留物はほとんど $BiCl_3$ と考えてよい。

今両者の中、1種類の硫化物のみを考える場合、先にのべたごとく、硫化物(固)→塩化物(固又は液)→塩化物(気)の二段階の反応過程において、第1段階終了のみでは、その分子量から考えて、当然重量増加が生ずる。ただいまの場合、一塩化硫黄 (S_2Cl_2) はその沸点が $137.6^\circ C$ であるので、この系から除外して考えてよい。これらの関係を一括計算図示したものが第7図である (原鉱は早瀬氏の結果を使用し、70% Bi_2S_3 , 30% Sb_2S_3 とした)。これによれば、 Sb_2S_3 のみが塩化物となれば 10.32% の重量増加、 Bi_2S_3 も共に塩化物になれば、26.21% 重量増加、また両塩化物の中、 $SbCl_3$ のみが揮発すれば、14.11% の重量減少となることがわかる。

従つて、塩化焙焼過程において、もし生成した塩化物の量が揮発塩化物の量



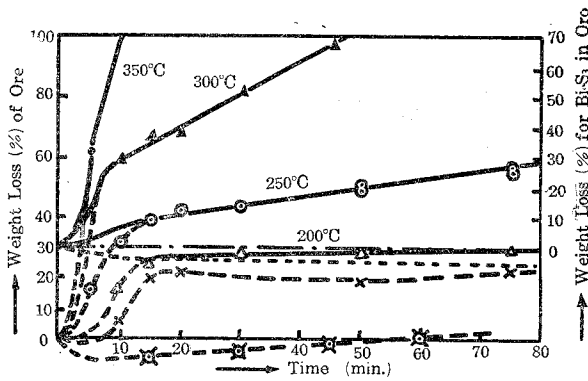
第7図 各種反応段階における重量変化

よりも大であれば、その重量変化は、最初より増加となり、その逆の場合には、最初より減少を示すことになる。

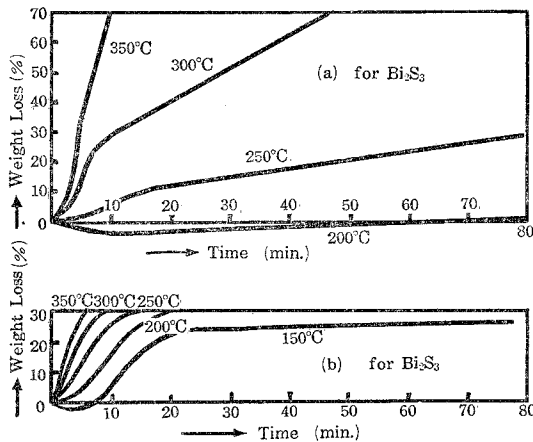
これらの考察にもとずいて、先の測定結果を見るに、200°C の反応では、先の第 5 図から、20 分ですでに全部塩化物に変化しており、またそれ以後の経過が直線的減少を示すことから、20 分以後の残留物中には SbCl_3 の残留が微量であると考えられる。この関係はさらに高温では一層明らかになり、ある時間が経過すれば、 BiCl_3 のみの蒸発曲線を示しているものと考えることが出来る。

一方、 Sb_2S_3 に関しては、原鉱物の原形が残留している以上、ポート内に残存していることは明らかであり、また先の輝安鉱の焙焼曲線とも類似すべきであるが、ただいまの場合には固溶体の一構成物質であるため、その経過はさらに遅緩された様相を示すであろう。

かかる推定のもとに、第 4 図について、原鉱物の 70% Bi_2S_3 から出発して (図では 30% 減



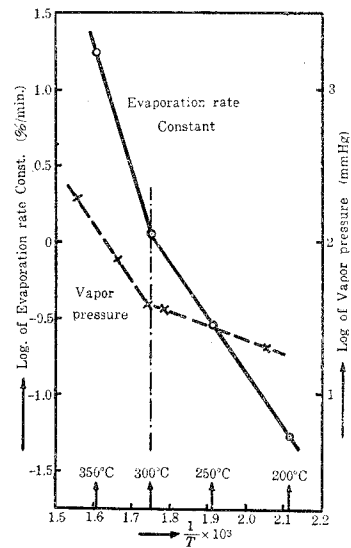
第 8 図 試料中の Bi_2S_3 分の重量変化推定曲線



第 9 図 試料中の Bi_2S_3 ; Sb_2S_3 分の重量変化推定曲線

量を基点として)、 $\text{Bi}_2\text{S}_3 \rightarrow 2\text{BiCl}_3$ の変化 (揮発をも含めて) を予想した曲線が第 8 図の実線のごとくなる。また、この曲線を用いて、 Sb_2S_3 分の変化を推定した曲線をも併記すると、第 9 図 (a), (b) のごとくなる。

また先の結果から、 BiCl_3 の揮



第 10 図 BiCl_3 の蒸発速度と温度との関係

発速度は各温度で大体一定と考えられるので、各温度での BiCl_3 の蒸気速度恒数 (%/min.) を求め、これを絶対温度の逆数に対して、対数値でプロットすると、第 10 図の実線のごとくである。これによれば、大体 300°C 附近でクニックが認められる。しかして BiCl_3 の蒸気圧曲線(第 1 図) から、これの対数値を同図に併記すれば、同図の破線のごとく示され、この場合にも、同じ温度で同様のクニックが示されている。本研究においては Cl_2 ガスの流速が一定であるので、当然その温度における蒸発速度はその蒸気圧と直接関係を有する筈であり、ただいまの結果にもその事実が示されている。ただし、 300°C 附近でこの曲線にクニックを生じていることに関しては明らかでない。

もちろんこの場合、兩種の塩化物が前述のごとく単純な三塩化物とは限らず、他の化合物の生成も考えられる。これは残留物あるいは蒸発物の化学分析によつて確定されることであるが、その場合でも、この傾向には変化を生じないであろう。

VII. 結 言

以上の重量変化の測定結果から考えるに、塩化焙焼によれば、比較的低温で簡単に、ホロベツナイトを塩化物として揮発させることが出来る。しかもごく低温で、例えば、 $150\sim 200^\circ\text{C}$ の範囲ではホロベツナイト中の蒼鉛；アンチモンの塩化物を生成させながら両者を分離することが出来る。また、硫化鉄鉱中に含まれるホロベツナイトについても選鉱によつてある程度の濃縮を行なえば、第 1 段階の温度、すなわち、 $250\sim 300^\circ\text{C}$ で、先ず、ホロベツナイト全部を蒸発し、さらに低温でこれから蒼鉛；アンチモンを分離することも可能となるであろう。

もちろん、本研究においては、試料の不足のため、特定の粒度、特定の Cl_2 ガス流速のみで行なつた結果であるので、さらにこれを實際的に有利に行なうためには、なお今後の研究によらねばならない。

終りに当り、本研究のために、試料提供その他種々の便宜を与えて下さつた幌別鉱業所長山口清治氏をはじめ、工務部長増子良男氏、辻山明宏氏の諸氏に、また塩素ガスを提供された幌別ソーダ工場長国分恒次氏に対して厚く感謝する次第である。また、本研究の實際的操作を受持つた工学士片山博君、ならびに金属工学研究室松尾正孝氏に感謝する。

なお、本研究は、文部省科学研究費によるものであることを附記して感謝の意を表する次第である。

(昭和 33 年 4 月 28 日受理)