

古くて新しいバリウム

Barium, an Old and New Element

島田 武夫

Takeo SHIMADA

1 はじめに

バリウム (Ba) に初めて出会いましたのは、学生時代で、塩化バリウムのラベルの貼られた試薬ビンでした。第6周期でアルカリ土類に属し、原子量が137と重く、硫酸バリウムになると水にほとんど溶けないので、硫酸根の定量に使うと教わりました。入社して、それが苛性ソーダなどの製造で脱硫剤として使用されている他、花火、光学ガラス、ブラウン管など多くの分野に使用されていると聞かれ、大量に生産されているのには驚かされたものであります。また炭酸バリウムはコンデンサーやフェライトの原料として、あるいは硫酸バリウムは胃の検査に使用されるようになり、ますます価値の高い元素であると認識致しました。

私が亀戸工場に着任したのは1970年4月でした。当時の亀戸工場は鉛丹、リサージ、芒硝、珪酸ソーダ、ハイカル、スーパータイト、そして炭酸バリウムをはじめとするバリウム塩類と、その工程で発生する硫化水素を使用してつくるリトボン、チオ尿素、硫化ソーダ、また2次品として高純度炭酸バリウムや水酸化バリウムも製造していました。

このうちバリウム塩類はフローシート(図1)に示すように重晶石(硫酸バリウム)をオイルコークスで還元して硫化バリウムとし、これを水に溶解して、塩化バリウムは塩酸と、硝酸バリウムは硝酸と、炭酸バリウムはソーダ灰と、硫酸バリウムは芒硝と反応して製造していました。原料の重晶石は、秋田県の同和鉱業(株)小阪鉱山で採掘された黒鉱といわれる銅鉱石選鉱の最後の工程で産出します。一般の重晶石は不純物としてストロンチウム(Sr)をパーセントオーダーで含むため、コンデンサー用

としてつくっている特号炭酸バリウムには使えないので、Srの少ないインド産出の鉱石を使っていました。これらのバリウム塩の製造工程では塩化バリウムと硝酸バリウムでは硫化水素が発生し、炭酸バリウムと硫酸バリウムでは硫化ソーダが副生します。硫化水素は発生のごく一部は、チオ尿素の原料に使用しますが、ほとんどは苛性ソーダに吸収して最終的に硫化ソーダになります。硫化ソーダは当時製紙産業においてクラフトパルプをつくるときのチップの蒸解用として需要がありましたが、値段がたいへん安いものでした。副生硫化ソーダは、煮詰めてフレーカーに掛け固形の製品としますが、炭酸バリウムと硫酸バリウムから生成する硫化ソーダは、濃度がたいへん薄く、副生液の循環使用により濃度を上げる試みもしましたが、燃料費が高く、採算が合わないものでした。また硫化水素は人体に有害であり、臭気が強く、街なかの工場で操業を維持することはたいへんでありました。一方炭酸バリウム、光学ガラス、カラーテレビ、フェライト、コンデンサーなどの急速な発展で、バリウム塩の需要は大きく伸びつつありました。そのような状況のなかで、バリウム塩の製造工場を当時重晶石を購入していた同和鉱業小阪鉱山に建設する話が持ち上がり、建設のプロジェクトが発足しました。

2 新規バリウム事業の計画

このように新規のバリウム塩製造工場は、同和鉱業(株)との合弁会社を設立し、小阪鉱山に建設することが決まりましたが、原料転換によるコストダウンと副生する硫化物の有効利用が最も重要な課題でありました。当時の小阪鉱山では、地山から出る、主成分として硫化銅を含

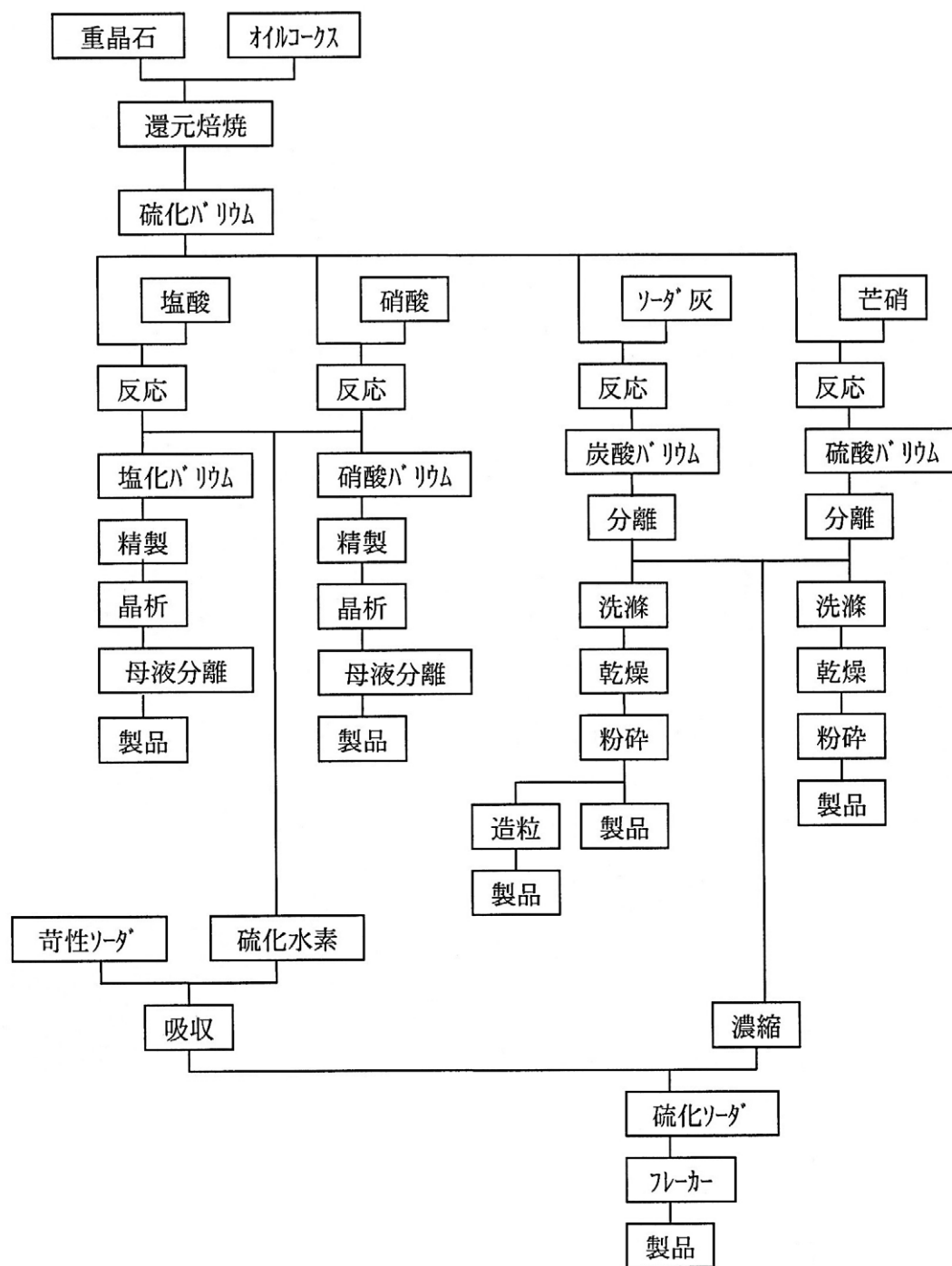


図1 亀戸工場のバリウム塩製造フローシート

む黒鉱と称する鉱石から金属銅を精錬する事業をしていました。この鉱石を微粉碎して選鉱工程に導かれますが、この選鉱工程に於いて亜硫酸ガスを使用しますので、バリウム工程で発生する硫化物を硫黄にすることになり、そのため、バリウムの製造工程では、硫化水素として副生させることが必須の条件でありました。また鉛の精錬において使用する硫化水素そのものも必要でありました。更にコスト面からも炭酸バリウムと硫酸バリウムは、それぞれ炭酸ガスと硫酸を原料とするものに切り替える必要がありました。そこで新規製造法の開発のため、1973年

4月、同和鉱業(株)と共同で新工程開発チームが発足し、当社の松原部長を頭に私も研究開発に参加いたしました。このプロジェクトの基本的テーマとしては

1. 電子材料であるチタン酸バリウムの素材として、酸化チタンとの反応性が従来のソーダ灰法炭酸バリウムと変わらない炭酸ガス法特号炭酸バリウムの開発
2. ブラウン管のX線遮蔽材料としての粒状化可能な炭酸バリウムの開発
3. 体質顔料やプラスチックの充填剤として使用出来る沈降性硫酸バリウム(沈バリ)の開発

4. 連続晶析法による塩化バリウムの製造
 5. 副生する硫化水素の安全対策上と省力化のために全製品の反応工程の連続化
 6. 副生する硫化水素の精製(脱水分)
 7. 硫化水素の硫黄への転換法の開発
- でありましたが、同時に工場建設のための亀戸工場の技

術資料の整理と新規設備の設計という大きな仕事がありました。

次に工場の生産規模については電子材料の発展、プラスチック充填剤、X線造影剤などの需要の拡大を見込み表1のごとくなりました。

表1 生産量の比較

中間品・製品名	亀戸工場		新規工場	
	生産量 (t/m)	製造方式	生産能力 (t/m)	製造方式
硫化バリウム	1200	キルン還元焙焼	2000	キルン還元焙焼
塩化バリウム	450	パッチ晶析	1000	連続晶析法
硝酸バリウム	130	パッチ晶析	100	パッチ晶析
炭酸バリウム	600	ソーダ灰法	600	炭酸ガス法
特号炭酸バリウム	200	インド鉍使用 ソーダ灰法	300	硫化バリウム精製法 炭酸ガス法
硫酸バリウム	150	芒硝法	300	硫酸法

3 硫化バリウムのスケールアップ

硫化バリウムは、微粉の重晶石とオイルコークスを混合し、ロータリーキルンで還元焙焼させてつくりますが、新工場のキルンの直径、長さ及び勾配、そして適正なロードエリア(キルン内の原料容積)をどうするかが問題でした。先ず設計基準を亀戸工場の古いキルンの数値とし、表1の新工場の生産規模を賄うキルンの大きさは、PBレポート(第二次世界大戦後米国がドイツの化学技術について行った調査の報告)に記載された重晶石焙焼キルンの直径及び長さとの関係式及び John H. Perryn の Chemical Engineer's Handbook (p1608~1612, McGRAW-HILL BOOK, 1950) や経験などを参考にして、キルン内の滞留時間及び勾配、回転数は同一として算出しました。しかしロードエリアは亀戸工場では増産のため10%というオーバーロード運転をしていましたので、度々フラッシングというキルン内の未反応の原料が一度に大量流出してしまうことがあり、この数値を何%にするかが問題でした。設計では、安定操業時のロードエリアに合わせて6%とし、滞留時間を同一としました。

なお生成した硫化バリウムは、シクナータイプで連続的に温水で浸出・分離し、ろ過後、各バリウム塩類の原料として配布する設計になりました。

4 ガス法炭酸バリウムの開発

硫化バリウムの溶液は、水酸化バリウムと水硫化バリ

ウムが当量に含まれますが、この溶液に炭酸ガスを導通すると先ず水酸化バリウム分と反応して、微細な炭酸バリウムが沈殿します。一方、溶液は、水硫化バリウム分が次第に増え、その後、水硫化バリウム分との反応が主体となり、炭酸ガスの反応速度が低下し、炭酸バリウムの結晶は次第に成長して針状ないし棒状の粗大な結晶になって行きます。硫化バリウム溶液に、パッチ法で炭酸ガスを導通する方式では、反応系に微量の糖類や多価アルコールを共存させることで、微細で純度の高い炭酸バリウムを得ることが出来ることが分り、特許を出願していますが、装置効率が低いこと、発生する硫化水素が漸続的であるため、連続法の開発に全力を挙げることになりました。

連続法で先ず考えることは、攪拌混合型反応槽に硫化バリウムの液を連続的に供給しながら炭酸ガスを導通する方式で、炭酸バリウムは、連続的に沈殿して行きますが、これを継続して行くと、滞留時間分布に従って炭酸バリウム結晶が次第に生長して行き、10 μ m以上の砂状の沈殿になってしまいます。これでは結晶に入り込んだ硫黄分を除去することが困難になる他、造粒も出来なくなります。結晶に入り込む硫黄分を後工程で除去するためには、反応時の結晶はサブミクロンとし、後工程のアルカリ溶液中で熟成し、結晶を再編成することで適正な粒子径に成長させながら不純物を吐き出すことが必要であります。連続沈殿法では、この結晶を如何に小さくするかがポイントになります。

前述の通り、硫化バリウムの前半等量は、反応速度が

速く微細な沈殿が生成しますので、硫化バリウム溶液と炭酸ガスを、例えばスタティックミキサーのような配管式反応装置に並流で流すことによって反応初期に多数の核を発生させ、続いて残りの溶存バリウムを炭酸ガスで反応させるようなことが必要であります。しかしこの反応で後半の反応において炭酸ガスと等量の硫化水素が発生して、反応配管中ではガスの体積が大部分を占め、炭酸ガスの分圧と pH の低下により反応速度が下がるため、現実的には配管はたいへん長くなり、さらに生成する炭

酸バリウムに付着性があるため、メンテナンスにも問題がありました。一方、前田さん（現バライト工業（株）小阪工場長）が担当して、小さな反応槽を多段にして槽内の滞留時間を少なくすることを試みました。効果はありましたが、想定した均一な微細結晶までには行かず、また段数を増やすことは実操業では種々の問題があり、断念いたしました。そのような状況のなかで軟質塩ビ管をスパイラル状にした反応装置の提案がされました。

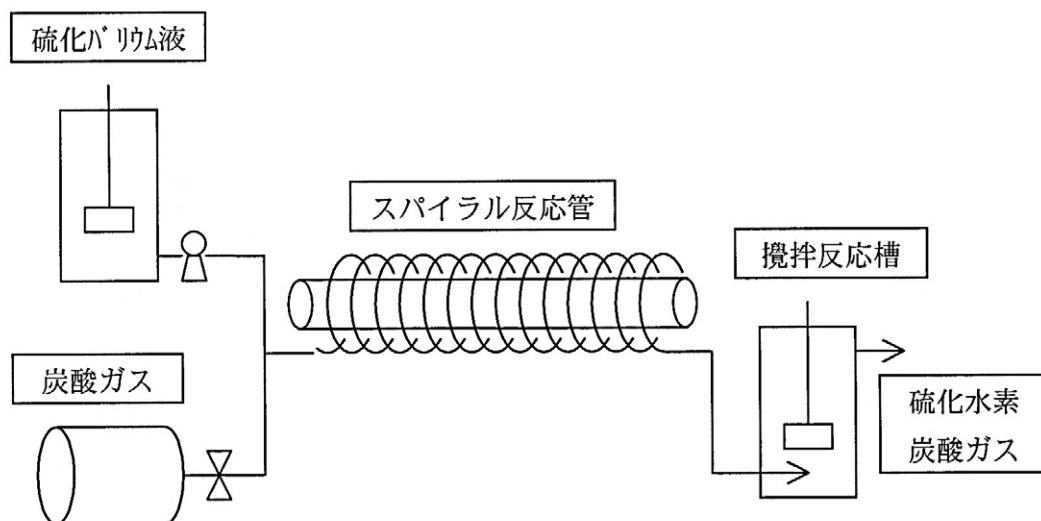


図2 スパイラル反応の装置

この装置で反応しますと、反応液はスパイラルの下部に溜まり、通過出来なくなった反応ガスがある圧力以上になると、反応液を一挙に押し出すパルスの流れとなります。このように脈動しながら液とガスが先に進み、反応が進行して行くことが分りました。また軟質の樹脂が沈殿の付着性を防ぐ材料として適していることも分かり、実用的な装置が可能であると判断して工業化への技術検討が始まりました。

しかし前述のように後半の反応速度が遅いため、スパイラル反応機のみで反応を完結することは難しく、反応管の長さを200mにしても反応率が95%に達しませんでした。この長さでは、装置容積やメンテナンスの点で現実性がないので、スパイラルを短くして未反応Baが残留する液を攪拌槽に導入し、反応を完結させるようにしますと、攪拌槽での滞留時間が長くなり、スパイラルの長さに反比例して粒子径が大きくなります。我々は実機に近い規模で数多くの試験を行い、結局、生成する沈殿の粒子が、アルカリ熟成後、不純物が限度以下で、粒子径が1μm以下に留まるように長さを調整することにし、現在の反応装置が出来上がりました。

5 電子材料用特号炭酸バリウムの製造技術の開発

セラミックコンデンサーのチタン酸バリウムは、現在当社でもつくっていますが、当時はその原料である炭酸バリウムの段階で出荷していました。メタチタン酸バリウム (BaTiO_3) は、純粋系では5～120℃でペロブスカイトの正方晶系構造となり、歪曲して高い誘電率を持ち、コンデンサーとして使用されています。この温度はキュリー温度（結晶相転移による比熱、誘電率、磁性変化温度）といって純粋なチタン酸バリウムでは120℃ですが、これにSrが入ると、その温度が混入量とともに下がって実用性や信頼性がなくなってしまいます。コンデンサーメーカーは、この温度を一定にすることが必要で、Srの混入を一定限度以下としています。しかし小阪鉦山から産出する重晶石はSrが高く、還元焙焼で硫化物となり、水に溶解してしまいますので、硫化バリウムの溶液にストレートで入ってきてしまいます。したがって前述のように亀戸工場では、電子材料向けには特別にインド鉦石を使っていました。

当時の松原部長の発案で硫化バリウム溶液の水酸基の一部を硫化水素で中和し、水酸基／水硫化イオンの比を1よりわずかに下げた溶液から硫化バリウムを晶析させると不純物であるSrを含まない硫化バリウムが晶析することが分り、冷却式晶析法により同和鉱業の重晶石から特号炭酸バリウムをつくることが可能になりました。この方法の開発は、低コストの原料を使うことが出来るほか、バリウム塩全体の工程が単純化された意味でも大きな成果があったと思っています。

反応装置は、一般炭酸バリウムと同じスパイラル反応装置を使うこととしました。粒子の形状や大きさについては、酸化チタンとの反応性、生成するチタン酸バリウムの結晶の大きさ、そして誘電率などに影響し、従来と同じかそれ以上の性能が求められましたが、評価の技術がないので、当時導入されたばかりの走査型電子顕微鏡で数多くの実験の写真をとり、形状と大きさについて最適反応条件を探しました。何回かのユーザーテストで確認をとり、装置設計と反応条件の設定を致しました。

6 沈降性硫酸バリウム（沈バリ）

照明器具カバーの光散乱性樹脂に使う粒子径の大きいADグレードは別にしまして、体質顔料或はゴムや樹脂の添加剤として使われる一般グレードの沈バリは、粒子径と白色度の要求が厳しく、従来は、硫化バリウム溶液と

芒硝溶液の反応でつくられていました。しかし新工場では、前述のように硫酸で中和し、硫化水素を発生する方式が好ましく、硫酸中和法を開発することになりました。この反応は強酸との反応であり、通常反応では、硫化バリウムから硫黄が析出して、生成物が黄色になってしまうという問題がありました。硫化バリウム溶液と硫酸の反応で生成する硫酸バリウムは、 $0.1\mu\text{m}$ 以下から $10\mu\text{m}$ 程度までの粒径で、鱗片状、紡錘状、球状などいろいろな形状のものが出来ませんが、商品としては芒硝法で出来る $0.5\mu\text{m}$ 前後の球状のものが要求されていました。

連続法では、反応槽に水を張り、硫化バリウム溶液と硫酸を当量に注入すると瞬間的に反応し、硫酸バリウムと硫化水素が生成します。硫化水素はガスで気相に放出しますから、系内は溶液中の水分だけが残りますので、常に水系の中で沈殿が生成することになります。この結果、直接濃硫酸を使っても、酸化還元反応が起こり難く、硫黄がほとんど析出しないことになります。前述の前田さんや若いうち退職した飯野昭さんなどの研究の結果、攪拌反応槽の滞留時間を出来るだけ少なくし、水系の硫酸イオンの濃度と温度を厳密に制御することにより、生成する硫酸バリウムの形状や種々の粒子径の沈殿を自由につくることが出来ることが分り、さらに反応後、アルカリ溶液で熟成させることにより白色度の高い製品が得られることが分かりました。また微量なFeイオンが製品を着色することが分り、硫酸の品質が重要でありました。

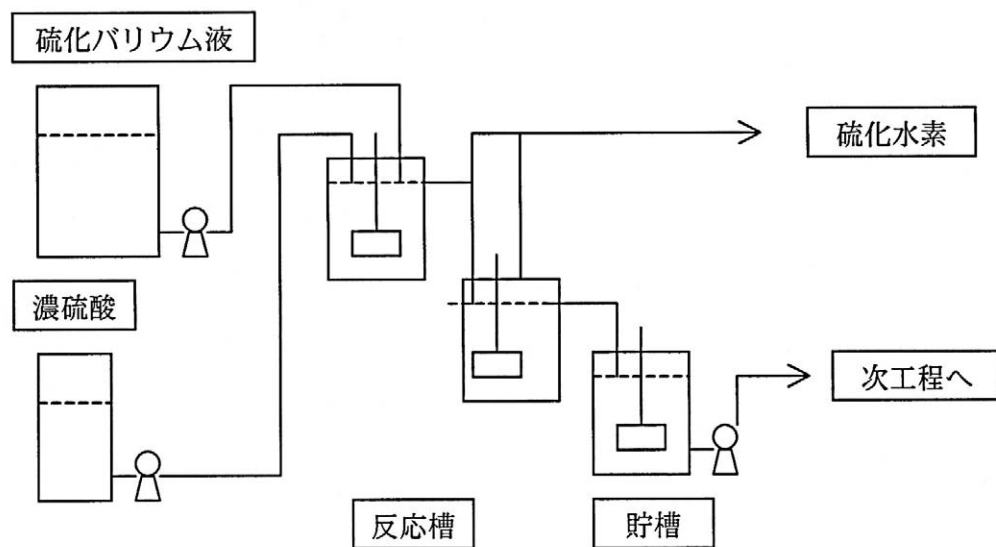


図3 連続式硫酸法沈降性バリウムの実験装置

7 塩化バリウム

塩化バリウムは硫化バリウムと塩酸を反応させ精製して不純物を除去し、この溶液を煮詰めて塩化バリウム2水塩の結晶を得るわけですが、亀戸工場では、バスケットタイプあるいはカランドリアタイプと呼ばれるバッチ式蒸発晶析法によりつくられていました。新規工場では、生産規模の大幅アップと省力化を図るため多重効用式連続晶析法を導入することとしました。

この結晶は鱗片状であり、遠心分離するとき、残留液分を出来るだけ除去するため、十分に時間をかける必要があります。そこで遠心分離の方法は、従来通りバスケット型のバッチタイプとしました。製品の粒子径はユーザーでの使い勝手に影響与えないためと工程をスムーズに立ち上げるために、亀戸工場の製品と同じ粒度分布をもった結晶にすることを前提にしました。そこで大幅なスケールアップと連続晶析法を採用するため、技術開発を急ぐことになり、当時から晶析理論の大家でありました早稲田大学の豊倉教授にお願いしてその指導を仰ぐことになりました。担当はまだ入社数年の精鋭の青木さん

(現取締役化学品事業本部長)で、晶析の基本から取り掛かることになりました。

塩化バリウムの過飽和液から塩化バリウム2水塩の結晶が析出するとき、原則的には単位時間の核発生数と、核が適正な粒子径へ成長して行く速さの関係がわかれば、設定した結晶の大きさまで成長させるに必要な、結晶槽における結晶の滞留時間が求められます。この場合、結晶槽における結晶の懸濁密度が影響しますので、その関係を求める必要があります。

晶析の実験は豊倉教授の指導で行われ、実験スケールは1Lとし、図4に示したような完全混合型晶析装置で行われました。詳しくは報文などを見て頂きたいと思いますが、過飽和液のフィード時間と定常状態における粒子の大きさ、および結晶の数を測定して核発生数と成長速度を求めました。核発生数と成長速度の関係は、豊倉教授により理論的に求められるようになりました。(編集委員会注：CREATIVE No.1 P.3に豊倉先生のくわしい解説があります)これに懸濁密度を加えた3者の関係を線図に表わされ、この線図から生産量に見合った装置の大きさを求めることが出来ます(図5)。

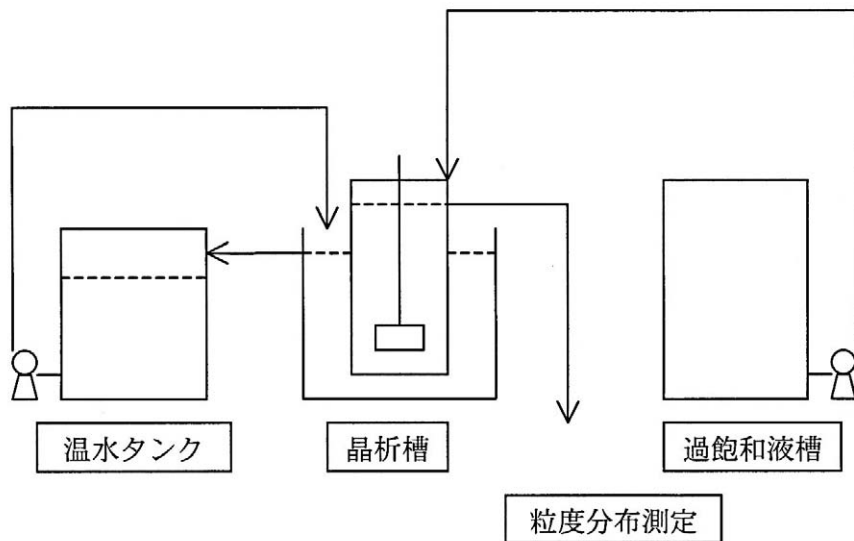


図4 結晶析出の実験装置

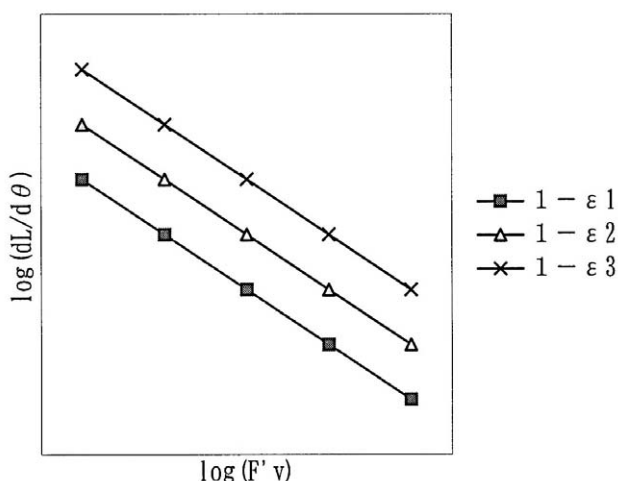


図5 結晶核発生数 ($F'v$) と線成長速度 ($dL/d\theta$) と懸濁密度 ($1-\varepsilon$) の関係

※結晶核の発生数 $F'v$ と線成長速度 $dL/d\theta$ の関係は両対数グラフで直線関係で表され図5のようになる。懸濁密度 ($1-\varepsilon$)：晶析槽内の結晶の全容積/懸濁液の全容量。

実際の装置では、適正な懸濁密度におけるスラリーの混合状態や攪拌機による結晶の破碎など、2次核発生の問題があり、装置の性質によりアウトプットの結晶の大きさが変わってきますので、実際装置と同型のパイロット装置により試験を行い、先のピーカー試験の結果と晶析線図上で技術的に照合し、実設備の設計を行いました。しかし実際の操業になりますと、設計の粒子径より大きな結晶となって遠心分離機が異常振動し、操業が継続できない状況となり、操業を一時中断せざるを得ない状況となりました。結晶を小さくするために、種添加法など試みましたが大きな効果はありませんでしたので、共存するCaやSrイオンの濃度で相図をずらすことにより過飽和度を上げ、目的の粒子径の結晶を連続晶析させることに成功しました。なお蒸発缶は3重効用としましたので、フィード側の蒸発缶の操作温度が高温となるため、材質が心配されましたが、特に問題にはなりませんでした。

8 硫化水素の処理

各工程で発生する硫化水素は、精製ラインを通して水分を除去した後、ホルダーに蓄えますが、前述のように鉬山の精錬で、金属イオンを硫化物として固定するために硫化水素のまま使用される他、浮選工程で使用する亜硫酸ガスをつくるため、硫黄にして供給することになりました。硫化水素は、ご存知のようにわずかな濃度でも人体に大きな影響があり、空気と混合し、着火すると爆発して亜硫酸ガスを発生するものですから、工場で多量

に取り扱うことには、たいへん神経を使います。そこで硫化水素のラインは、空気の混入を防ぐため、配管系はわずかなプラス圧力とし、硫黄にする工程は、湿式とすることになりました。硫黄の析出反応は、亜硫酸ガスと硫化水素を混合して、酸化還元反応させる所謂湿式クラウス法で行うことにし、発生する硫化水素の1/3を燃焼し、水に溶解して亜硫酸水とし、この液を反応槽に入れ、自吸式攪拌機で硫化水素を自吸し、連続的に反応させる方式としました。

実験室では、数多くのテストを繰り返し、特に問題はなさそうでした。しかしこの湿式反応は複雑であり、実際の工程となると硫黄の析出のほか、チオン酸類や多硫化物が生成して時間とともに蓄積され、反応槽の後工程で徐々に粘性の高い硫黄を析出させ、系内のいたるところに付着してトラブルを起こしてしまいました。実操業における反応系の温度や反応が大過剰の亜硫酸系の中で進行することも1つの原因ではなかったかと思っています。そこで硫化水素の1/3を燃焼し、生成した亜硫酸ガスが硫化水素と反応し硫黄が析出する乾式クラウス法へ切り替えました。装置、操業とも単純であり、順調に操業出来るようになりました。その後、鉬山の採掘が中止となってクラウス法を廃し、燃焼した亜硫酸ガスはそのまま硫酸の製造ラインに合流するようになりました。

9 おわりに

新工場の試運転は、各工程順に水運転から入りましたが、真冬の運転となり、時にはマイナス15℃まで気温が下り、配管の水が凍ってパイプが破裂するトラブルなど、水の取扱がたいへんでした。しかし本操業は、亀戸工場の現場の方々の応援により、立ち上がりからほとんど順調に推移し、短期間に予定の生産量を達成することが出来ました。続いてNaを含まない炭酸バリウムの開発や超微粒の硫酸バリウムなどを開発して生産量を増やして行き、フル生産となりました。その後、前述のように、鉬山の採掘が中止となりましたので、重晶石は中国から輸入することになり、粉碎して使うようになりましたが、キルンの操業や製品の品質には特に問題はありませんでした。こういう新方式の導入や操業については、よく苦労話があるものですが、現場の作業者がたいへん良くやって頂いたので、これはというトラブルはありませんでした。しかし建設時に第一次オイルショックに見舞われ、建設費用は初期の計画の2倍以上となり、その後の経営に大きな重荷を背負うことになりました。

バリウムは近年電子産業の発展とともにフェライト磁石やコンデンサーなど、ますます重要な元素となりました。

今や PC や数 10 g のコンパクトな携帯電話を始め、あらゆる情報機器は、Si 半導体と共にセラミックスコンデンサーなくしては成り立たない時代になっています。端末機器によっては、1 台で数百個使われ、これからの動画時代には、ますます数多く使われてゆくものと思います。このようにバリウムは、金属の焼入れ、脱硫剤、光学ガラス、浸炭剤、顔料、X 線造影剤、花火材料用などに使われるたいへん古い化学品でありながら、最近ではコンデンサーを始め、超伝導材としても研究され、新しい素材として世の中に貢献しているのを思うときたいへん感慨深いものがあります。

当時のバリウム開発の思い出は尽きないものがあります。近くの十和田湖にピクニックに行ったり、山を散策したり、温泉やスキー大会や釣りなど楽しい思い出も多く、5 年という短い期間ではありましたが、今でも私の人生の多くを占めています。

最後になりましたが、関係者の皆さんにはたいへんお世話になりました。この機会を借りまして厚く御礼申し上げます。



著 者
氏名 島田 武夫
Takeo SHIMADA
元専務取締役

文 献

本稿を書く上で参考にした文献を挙げておきます。

- 1) 特許公告番号 S 54-35480 微細で反応性の高い高純度炭酸バリウムの製造法.
- 2) 特許公告番号 S 51-22200 炭酸バリウムの連続製造法.
- 3) 特許公告番号 S 51-31040 高純度炭酸バリウムの連続製造法.
- 4) 特許公告番号 S 51-35598 高純度炭酸バリウムの製造法.
- 5) 特許公告番号 S 54-23874 硫酸バリウムの製造法.
- 6) 特許公告番号 S 54-23875 硫酸バリウムの製造法.
- 7) 特許公告番号 S 54-23876 硫酸バリウムの製造法.
- 8) 豊倉・青山共著 化学装置設計操作シリーズ 3 「晶析」化学工業社.
- 9) 青木 社内報 「晶析装置のスケールアップについて」.
- 10) 島田, 青木; S 59 年 11 月 1004 委員会資料「晶析装置のスケールアップについて」.