

昭和16年10月25日發行

論 說

硫酸滓に関する研究 (第二報) 組織成分について

(日本鐵鋼協會第 25 回講演大會講演 昭 16. 4)

森 棟 隆 弘\*

STUDY ON PYRITE CINDER (II): ON THE MICROSCOPIC STRUCTURES OF PYRITE CINDER

Takahiro Morimune

SYNOPSIS:—In the present second report, pyrite cinder samples from Buzyun (Manchoukuo) and Syōwa Steel Works (Japan) were examined to determine the microscopic structures. Experiments were conducted concerning the reduction of the ore in hydrogen, the difference between MnS and FeS by making sulphur prints, magnetic intensity of some parts of cinders and magnetic separation, etc. It was found that the copper is contained as  $\text{CuSO}_4$ , covellite, chalcopyrite and bornite; the iron as ferrous oxide, hematite and magnetite; and the sulphur as FeS and pyrrhotite. From these results, it was presumed that there are four layers in pyrite cinders.

I. 緒 言

機械的選鑛の方面より著者<sup>1)</sup>は硫酸滓に関する研究を行ひつゝあつたが、現在云はれてゐる硫酸滓中の銅の形に関しては實驗結果より見て研究を行ふべき必要を感じた。即ち浮游選鑛では銅の酸化物又はそれと鐵の酸化物と結合せるものは浮游比較的困難であり、且赤鐵鑛等の鐵酸化物とこれ等との分離も困難であるべき筈なるに、銅の低下するのは、銅としては硫化物、或は黃銅鑛、斑銅鑛として存在すべきであるため、これに関する顯微鏡組織の研究に着手した。

本試料は燒滓なるため硬軟の部が存在すると同時に脆弱で且粉末であるため試料の檢鏡には諸種の方法を講じた。

組織の決定のために藥品による反應、色の變化、硫黃印畫、水素還元、濃酸に依る處理等を行つた。又この研究を補助するため硫化鐵鑛の焙燒、磁力選鑛、浮選産物の調査、磁力計に依る各部の磁化の強さ等を測り、又組織の化學分析を行つた。

要するに硫酸滓中の銅の形を決定する事は銅除去に對す

る根本的の方策を決定し得るものであるから、基礎的研究を必要とする。

II. 實 驗 試 料

實驗に用ひた試料は滿鐵撫順硫酸工場の連山硫化鐵鑛を燒いた硫酸滓及び昭和電工のものについて行つた。何れのものも塊鑛を 7~10mm に碎いて硫酸採取のための焙燒を行はれたものである(第1表)。

第 1 表 實 驗 試 料 分 析

|     | Fe    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | MnO   | S     |
|-----|-------|------------------|--------------------------------|-------|------|-------|-------|
| 連山滓 | 50.73 | 7.95             | 0.49                           | 2.45  | 2.42 | 0.067 | 15.88 |
| 昭和滓 | 57.73 | 7.20             | 1.77                           | 0.49  | 0.93 | 0.031 | 3.18  |
|     | P     | Cu               | ZnO                            | Pb    | Co   | 金屬鐵   |       |
| 連山滓 | 0.023 | 0.412            | 0.43                           | 0.635 | 0.16 | 1.42  |       |
| 昭和滓 | 0.125 | 0.571            | 3.18                           | 1.28  | 0.15 | 1.21  |       |

實驗に用ひた試料の中昭和のものは既に前報告で述べたが今度はこれに連山のものを加へた。これは品位としては中位に屬し Fe は 50.73% で、Si は 7.95% であるから低い方ではないが通常のものである。CaO, MgO 等は稍々高い。殘留硫黃は 15.88% と云ふ特に高い方に屬するが、硫酸滓としての特長を表はす點に於て好い試料と言へる。大體硫酸滓は十數個の試料について調べると殘留硫黃は平均 7% 位で昭和のものは寧ろ低い方に屬する。連山

\* 哈爾濱工業大學

<sup>1)</sup> 森棟隆弘: 鐵と鋼 26 (昭 15) 689

滓の隣は低い方で銅も 0.412 で低く極く少し下げ得れば良い鑛石と銅の點ではなる。Zn は 0.43, Pb は連山滓は 0.635, 昭和のは 1.28 を有してゐる。

### III. 焙焼法の分類

次の 13 工場に於て用ひた硫酸製造用の硫化鐵鑛の粉碎度から焙焼法を分類すれば次の如くなる。表で粉としたものは浮游選鑛に依り採取された硫化鐵鑛を使用したもの、粒は 7~10mm に碎き焙焼したもので假りに粒鑛焙焼と名付けた。塊は塊状のまま拳大で焼いたもの(第2表)。

第2表 焙焼原料分類

| 工場所在地 | 焙焼法 | 工場名     | 工場所在地 | 焙焼法 | 工場名  |
|-------|-----|---------|-------|-----|------|
| 撫順    | 塊   | 滿鐵      | 保土ヶ谷  | 粉   | 日本曹達 |
| 撫順    | 粒   | 滿鐵      | 連星    | 粒   | 日本鑛業 |
| 本溪湖   | 塊   | 本溪湖煤鐵公司 | 小松川   | 粒   | 三菱鑛業 |
| 大連    | 粒   | 滿洲化工    | 王子    | 粒   | 三菱鑛業 |
| 大連    | 塊   | 滿洲化工    | 昭和    | 粒   | 昭和電工 |
| 伏木    | 粒   | 日本鑛業    | 昭和    | 粉   | 昭和電工 |
| 沼垂    | 粒   | 日本鑛業    |       |     |      |

これに依り分類すれば塊鑛焙焼のもの 3, 粒鑛焙焼のもの 8, 粉鑛焙焼のもの 2 で, 粒鑛のものが大多数を占めるがこれは焙焼法の容易なため用ひられてゐるが, 原料の關係上次第に粉鑛焙焼になつて行く。

### IV. 顯微鏡試料製作法

主として使用した顯微鏡はライツのウルドロパーク顯微鏡でエキザクタを直接取り付け付けて鑛物の寫眞をとつた。

この外に倍率の低いものに對してはパンフオートを使用し尙低倍率のものに對してはライツの MM 型, 及びライヘルト大型顯微鏡を使用した。エキザクタは 85mm の距離を離して顯微鏡の上に直接取り付け付けたもので, シヤッターの振動は比較的大であつたが鏡臺の動きは無く, 油浸で 100 倍の對物レンズを使用したものゝ寫眞も好結果であつた。ライカを用ひればこのシヤッターの振動は少ないが良い顯微鏡の鏡臺のものなら, この方法の方が大きい像を得られ取り外しが簡単な點に利がある。

塊鑛の研磨は通常の鑛石のやうに研磨粉を用ひ水を加へ硝子板上で磨く時は, 燒滓が氣孔度が高い事と殊に核の内部が互ひの結合がゆるいために研磨で脱落してしまひ凹むために檢鏡し得ない。又殼の外側に氣孔多いため研磨の際脆く缺けて行く。これを防ぐためカナダバルサムで固定し

ようとしたが好結果が得られなかつた。試料中の粉の部分についても同様にカナダバルサムでの固定は粒の保持力が弱く研磨に耐へられなかつた。それがためベークライトワニスを使つた。これは次の成分のベークライトを作りそれをアルコールに溶かしたものである。即ち石炭酸 172, ホルマリン 170, アンモニヤ(比重 0.88) 6.5, 苛性カリ 15 の割合に混合し絶えず攪拌しつつ 130~140° に加熱しベークライト A を生ずればそれを少し冷しアルコールを加へて溶かす。これがベークライトワニスで, これを載物臺上に一二滴落しその上へ粉鑛を撒き自身の重さで沈ませそれを 135~145° の定温乾燥器中で温めるとベークライト C となり固まる。このワニスを使用する際濃度が高いと加温中氣泡を生じて結果を悪くするから, このベークライト C が粉鑛を研磨しても保持し得る程度迄アルコールを加へ稀釋して置く。これは鑛粒の保持力も強くベークライトの硬度も適當だし研磨には極めて好都合である。又塊の部分は同様に軟かく研磨で剝落する部分が多いからベークライトを滲み込ませ温度を加へベークライト C に變へ又或る程度磨くといふやうなことを繰り返しつつ研磨する。燒滓は一般に氣孔が高いからこのワニスを充分吸収し極めて強い組織となるから特殊な研磨機を用ひなくても好結果は得られる。

### V. 組織の判定法

#### 1. 硫化物の決定

硫化物を確めるためには種々の方法を使つた。先づ硫黄印畫は鐵に用ひると同様だが, たゞこれに用ひる印畫紙を浸すための硫酸は 2% 前後のものでは鑛物の氣孔の中へ吸収され, 薄くしか印畫紙上に表はれないから 8~10% の硫酸液を用ひ, 約 5mm 鑛物面に當てる。第 18 圖は連山滓に行つたものを擴大して寫眞に撮つたもので黑色の濃い部分は  $MnS$  で黑色のうすい部分は  $FeS$  で猶次の諸方法で確定された。

#### 2. $FeS$ , $MnS$ の決定

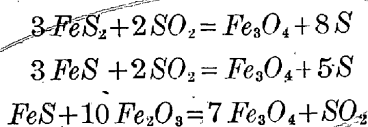
黄褐色か褐色をしてゐて稀硫酸を鏡下で加へると硫化水素を發生するために氣泡が發生するのが見られる。然し  $MnS$  との區別はこれが灰色だと言ふ丈では確定し難いから 1.0% のクロム酸液をかけると  $MnS$  は 5mm 位でひどく侵される。然し  $FeS$  は變りがない。又  $FeS$  は 1% エチルアルコール中で約 15mm で黒くなるが  $MnS$  は變らない。これ等の事を利用して  $FeS$ ,  $MnS$  を決める。

### 3. 水素還元法に依る組織の決定

管状電気爐へポートに試料を載せて入れ、水素を通じ、加熱して組織を決める方法であつて、試料は検鏡し得る程度に研磨したものをポートにのせ、水素ガスは含有酸素を充分除くために銅を加熱してある管内を通し、次に酸性ガスを除くため苛性ソーダで洗ひこれを五酸化磷で乾燥したものを使った。水素の通過量は毎時 200cc とし  $FeO$  を決定するため  $300^\circ$ 、 $FeS$  を決めるため  $600^\circ$  に加熱した。加熱時間は  $300^\circ$  迄は上昇時間 30mn、この温度で 30mn 保ち  $600^\circ$  のものは 1h で上昇させ 30mn その温度に保つた。 $300^\circ$  に加熱すれば  $FeO$  があると金属鐵となり、 $600^\circ$  では  $FeS$  は金属鐵となる。この方法で  $FeO$  も同時に決められる。

### 4. 磁鐵鑛

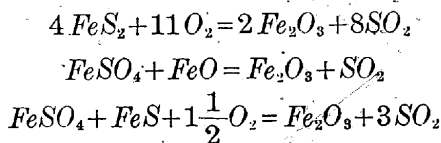
黒色であるが研磨すれば金属光澤を有するため反射光では白色に見える。條痕は黒色で鹽酸をかければウキドマンステツテン組織が出る。然しこれは判定容易で大概の場合手数をかける必要がない。これが焙焼の時生ずるのは次の化學式に依る。



即ちこの如く酸化が少ない場合に生成されるもので、焙焼についてみれば加熱の際外氣に觸れない部分に多い。

### 5. 赤鐵鑛

褐赤色を爲して居り簡単に顯微鏡のみで確定し得る。又これに鹽化第一錫液と鹽酸をかければ黒變する。この生成は次の反應に依る。



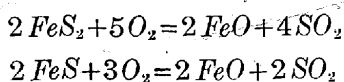
この反應は  $800^\circ$  迄では行はれない。

### 6. 褐鐵鑛

褐色を呈してゐて古い燒滓の表面に附着してゐるものもあるが極く少量である。

### 7. $FeO$

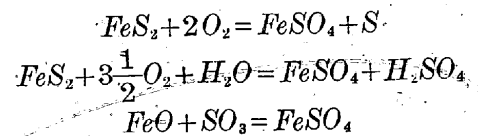
丸形又は結晶した粒であつて灰色乃至黒色であり、有機酸で腐蝕し砂皿上に暖めれば黒黄色となる。この生成は次の反應に依る。



### 8. $FeSO_4$

焙焼の良く行はれてゐないものは稀に硫酸鐵が生成して居る。核のやうに内部に出来てゐるものとしては連山滓にも少数見付け寫眞にも撮してある。昭和のものには核内に粒として混合したのを見付けたのみでその大きさも  $10\mu$  内外であつた。これは 1,500 倍で見たが一部赤鐵鑛を混じてゐたのみであつたが、連山滓のは定性分析の結果、鐵、硫黄の外に  $Al$  も混じてゐる。 $Cu$ 、 $Ni$ 、 $Co$  は無い。この色は青藍色で美しく硫酸銅に最も近い色をして居りただ青色が少し多いだけで區別し得られる。

猶これの生成する反應は



この  $SO_3$  は次の如く接觸反應で生ずる。



このやうに空氣の影響が  $FeSO_4$  の生成に關係が深い事が解る。又  $FeSO_4$  の分解開始温度は  $406^\circ$  が純なものであるから少くもこの燒滓は、焙焼の際この温度前後より内部が上昇しなかつた事を示し、従つてこれがあるものは燒き方の悪かつたものであると云はねばならぬ。

### 9. 銅藍 $CuS$

濃藍色を有してゐる事で明かに區別される。これは機械的に磁鐵鑛、赤鐵鑛の面に附着して居りその程度も軽いため研磨の際流出してしまふ。この大きさ  $5\mu$  内外である。

### 10. 斑銅鑛 $Cu_3FeS_3$

青藍色乃至赤紫色を有するので明かに判別される。結合状態も附着状態も前者と同様である。この大きさは  $5\sim 8\mu$  である。

### 11. 黃銅鑛

黄色の強い眞鍮色で自然金より稍々淡色で、核の中央に近く多いが核の外側へ向ふ程少なくなつてゐる。

硫化鐵鑛中の銅は黃銅鑛の形で存在するため、これの殘存するのは熱の影響がなかつたことを示すもので、中央に行く程多いのは中央がこの分解温度迄上昇しなかつた事を示すものである。この大きさは  $10\sim 20\mu$  である。

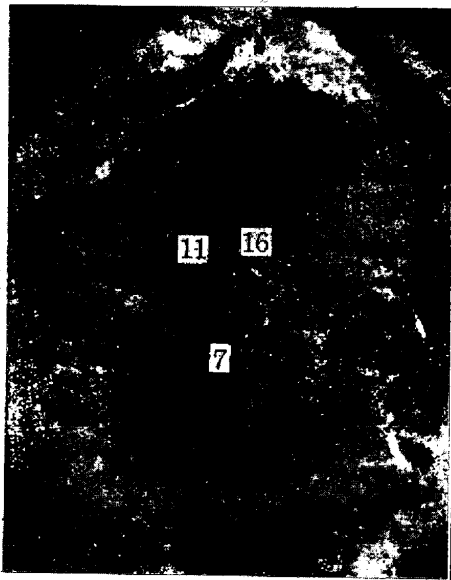
### 12. 硫酸銅

比較的鑛粒の周邊に近く存するもので、青藍色を呈し、集合して、組織を染めて居るやうな形で存在する。水溶性であることでも判定が出来る。

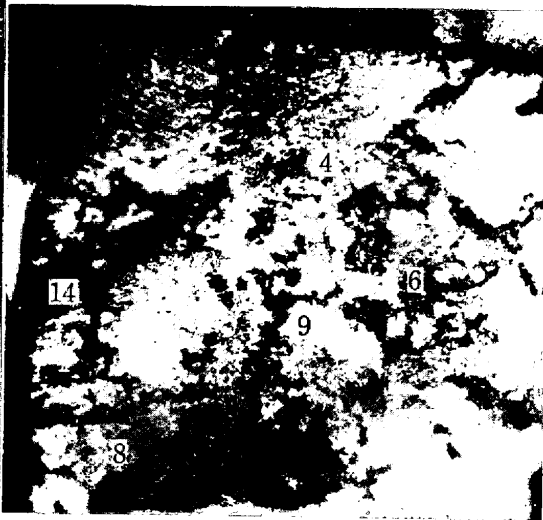
### VI. 顯微鏡組織

#### 1. 組織全般

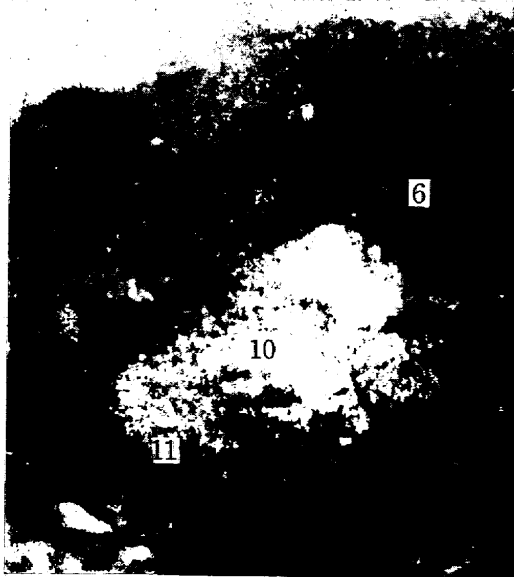
第1圖は撫順連山滓の研磨面について焙焼核の狀況を示したもので、この面は鑛粒の中央を切斷した。圖中の番號16は核で、11は核の外側を包む硫黄の層で、黄色をしてゐる。7は黒色であつて水素還元及び硫黄印畫に依り  $MnS$  であることが解つた。核の内部は主として硫化鐵で大部分は磁硫鐵鑛の形に逆變つたもので、それに磁鐵鑛及び少量の赤鐵鑛が混入して居る。核の外側は磁鐵鑛及び赤鐵鑛から成り、 $FeS$ 、 $MnS$  が混入して居る。又焙焼を受けたものであるから龜裂が多い。



第1圖 撫順連山滓 × 18



第2圖 連山滓 × 45



第3圖 連山滓 × 18



第4圖 連山滓 × 14

第2圖は連山滓の核の外側を寫したもので符號6は  $FeS$ 、9は磁鐵鑛で光澤が強い爲白色となる。8は赤鐵鑛で粒の外側程多くなり最外側では殆ど赤鐵鑛になつて居る。14は龜裂で  $FeS$  の近くの黒味の強い組織は  $MnS$  である。又硫酸銅は4の如く赤鐵鑛、磁鐵鑛の組織の内に1~3mmに部分的にこれらのものを染めたやうな狀態で出て居る。

第3圖は連山滓を手にて割つた時見出されたもので、研磨せずそのまま撮つた。内部の核を生ずべき處に青色の  $FeSO_4$  を生じて居た。定性分析の結果鐵は存在したが  $Cu$ 、 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Zn$  は存在しない。番號10がこれを示す。これに續いて硫黄の塊狀組織11があり、その附近に一部分褐鐵鑛になつた部分がある。又これ等の外側には6で示すやう

に比較的大きい褐黑色の  $FeS$  の集合したものがあり概してこの滓は燒けが不充分である。

第4圖は前圖と同様に割つたもので、核の黒色部13は硫化鐵を主體としたもので  $FeS$  ( $S$ )、即ち磁硫鐵鑛を主成分とするもので多少磁鐵鑛を混じて居る。赤鐵鑛は見られない。この核を包み約2mmの厚さの硫黄の層がある。6は  $FeS$  及び  $MnS$  で、地は赤鐵鑛と磁鐵鑛の混合物であるが外側程前者が多い。従つて何れの燒滓でもさうであるが外觀からは赤鐵鑛である。

第5圖は連山滓の核の一部及び硫

$27 \times 47 = 1269$

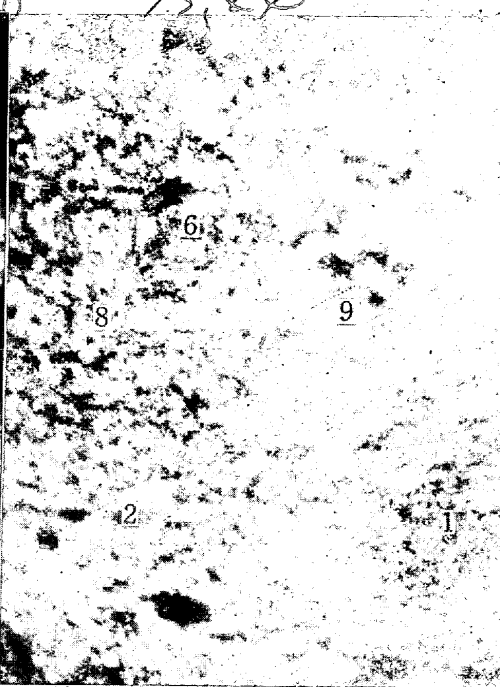


第5圖 連山滓 × 14

黄を示したもので16は核で、11は硫黄で白色環状に核を包んで居る。黒點は鐵及びマンガンの硫化物、核外は他のものと同様磁鐵礦及び赤鐵礦から成る。

第6圖は同試料の核の外側を撮り赤鐵礦、磁鐵礦の分布状態を見た。圖中6は赤鐵礦で9は磁鐵礦で核はこの右側にあることとなる。即ち核に近い程酸化焙焼を受ける場合が少ないから、始め磁鐵礦に硫化鐵礦が變り次第に赤鐵礦へ變つて行くことを示して居る。従つてこの兩者の分布は外側程赤鐵礦の含有される比率が大で、内側へ進む程磁鐵礦が増して居る。然し明瞭な區別は無く何れにも互に混合し合つて居る。6は  $FeS$  で2は濃藍色の銅藍で寫眞には白點として核の方へ向ふ程次第に多く分布して居る。1は斑銅礦で赤紫色でこの附近から核の内部に向つて擴がつて居る。

第7圖は昭和硫酸滓をカナダバルサムで固め核を研磨の際剝落しないやうにしたがこの結果は餘り好結果は得て居ない。但固めない場合は核内の粒子は研く際の水で全部取られて研くことが出来ないがこれで固めると多少は良いこととなる。一體に核は脆く外部は強い。即ち焙焼の過程に  $FeS_2$  から磁鐵礦の或る形に進んだ時礦物粒子相互の附着力は全く何れの硫酸滓でも無くなるが、猶焙焼が進み赤鐵礦或は磁鐵礦迄進むと又粒子は粉には成り易いが或る程度固まり、その途中のものよりは遙かに固くなる。これは硫化鐵礦を焙焼して見ると氣孔の多い全く海綿状になることから、 $FeS_2$  が  $Fe_n S_{n+1}$  に核内が變り一部は  $Fe_3O_4$  に



第6圖 連山滓核の外側 × 270

成り容積の縮小を來す爲核内は脆く、核外はこれが大部分  $Fe_2O_3$  に變る爲酸素を吸収して容積を増すことと、外部から礦物相互の重量に依り壓され焙焼中に固められるものと考へる。

圖で16は核で、1は斑銅礦、又4は  $CuSO_4$

存在する所で前



第7圖 昭和滓 × 14

試料と同様礦物を染めたやうに核内各所に  $2\sim 3mm^2$  の面積で散在する。6は  $FeS$  でその外側は  $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$  の層である。銅藍も各所に小粒で存在する。

第8圖は昭和の核の内部で焼けの不充分なもの、代表的のもので、四層に分れて居る。圖の左方が核の中心に成つてゐるのであるが、この層即ち17は硫化鐵礦が焼け残り散在して居るが未だ光澤及び結晶形を殘存して居る。次の層即ち6は  $FeS$  と硫化鐵礦、第3層は硫化鐵礦が主でそ



第8圖 昭和滓 × 14



第9圖 昭和核の中心 × 270

れに  $FeS$  が混入，第4層は  $FeS$  から出来てゐる。このやうに層が一定の順序とならないのは焙焼の際鑛石に龜裂が生じ部分的に焙焼が進んだものと考へる。然し何れにせよ焼きは不十分な焼滓である。

第9圖は昭和の焙焼核の中心部を撮つたもので，1は斑銅鑛，3は黄銅鑛で光澤を有する爲光つて寫つて居る。何れも組織内に散在するが，後者は核の中心に近づく程多い。地は  $Fe_nS_{n+1}$  で磁鐵鑛を混じて居る。又  $CuSO_4$  が各所に鑛粒を染めるやうに散らばつて居る。銅系統のものゝ量は顯微鏡的に見ても核の外側よりは餘程多く約2乃至3倍

である。

### 2. 核内の組織

第10圖は昭和の核の内部を確める爲針で取り出し，ベークライトで固め硝子板上で磨いたもので，硫化鐵鑛の燃えかけも残して居る。6は  $FeS$  又は  $Fe_nS_{n+1}$ ，8は  $Fe_2O_3$ ，17は残留硫化鐵鑛である。

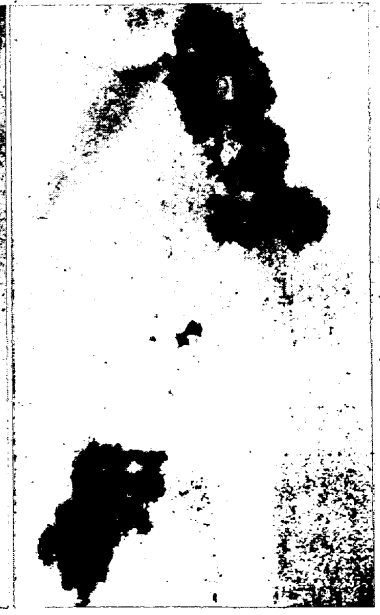
第11圖は上と同じ試料で針で取り出したものだが研磨して無い。1は斑銅鑛で寫眞では白點で見えるが  $Fe_nS_{n+1}$  の表面に附着して居る。18は紅礫石で硫化鐵鑛の脈石が焙焼温度が低いので變化せずそのまま橙黄色で残つて居る。



第10圖 昭和滓 × 360



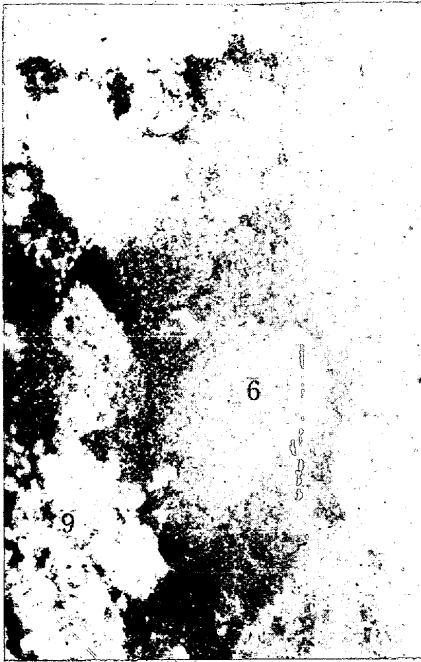
第11圖 昭和滓 × 450



第12圖 連山滓 × 180

5.1 × 25 = 127.5

53x27=1431



第13圖 連山滓 × 63



第14圖 連山滓 × 90



第15圖 連山滓 × 63

第12圖は連山滓の核の内部を取り出したもので、 $Fe_n S_{n+1}$ から成るが、9は磁鐵礦で一部分鐵の酸化物に迄變化し、1は斑銅礦を寫眞では小白點として附着して居る様子を示す。

### 3. $FeS$ の存在状態

第13圖は連山滓で6は $FeS$ でその中の小さい白點は $Fe_3O_4$ 、この球狀を帯びた $FeS$ の間の黑色部は龜裂で $FeS_2$ から硫黃を分離して行く時には一度容積が縮小する爲半熔融状態で凝集し、次に硫黃が全部除かれると9のや

うに $Fe_2O_3$ となるから容積が膨脹し龜裂を埋める。従つて赤鐵礦に變化したものは龜裂が $FeS$ に比して少ない。

第14圖は前圖の9の部分を書したもので、地は赤鐵礦に磁鐵礦を少量混じたもの、14は龜裂で、6は $FeS$ である。

第15圖の連山滓は6の部分 $FeS$ で、その上部の1附近の稍大形の白點は斑銅礦、4は硫酸銅が赤鐵礦を染めたやうに生成して居る所、8は赤鐵礦でその中の白色は磁鐵礦でこの中の小黑點は $FeS$ で組織全體に行き渡つて居

58x58=3364



第16圖 連山滓 × 90



第17圖 昭和滓 × 288



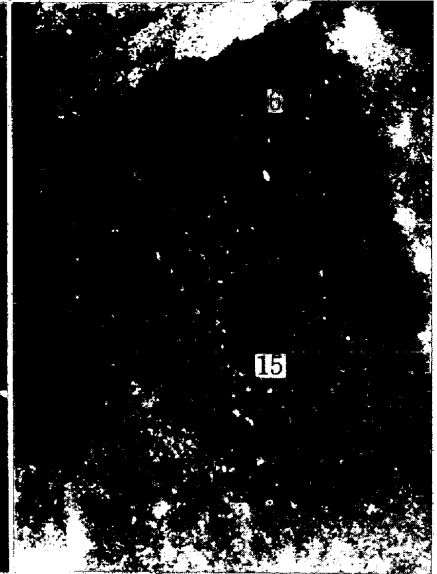
第18圖 連山滓サルファープリント × 18



第 19 圖 昭和滓の核の外側 ×360



第 20 圖 昭和滓 ×630



第 21 圖 昭和滓油浸 ×1350

る。従つて  $FeS$  の除去は硫酸滓では相當困難である。

第 16 圖は  $FeS$  の部分を擴大して見たもので 1 の下の白點は斑銅鑛、又各所にこれの存在が見える。3 は黄銅鑛で寫眞に數個見られる。

第 17 圖は昭和硫酸滓で、連山のものと同じく圓味を帯びた  $FeS$  を持つて居て、それは 6 で示されて居る。26 は石英、1 附近の白點は斑銅鑛、地は主として  $FeS$  から成りその内の小白點は磁鐵鑛である。

#### 4. 硫黃印畫

第 18 圖は連山滓の黑色部及び褐黑色部が不明であつた爲、硫黃印畫を行つたものでこれに依つて硫化物を決め得た。この試料は第 1 圖のものと同一で、これに依ると  $FeS$

は黒味が薄く現はれるが、 $MnS$  は黒味が強いことで判断される。隣が  $Fe_3P$  で存在すれば黄色に出る筈だがそれは出なかつた。圖の 6 が  $FeS$ , 7 が  $MnS$  である。

#### 5. 核の外周の組織

第 19 圖は昭和硫酸滓の核で無く外部に近い部分を針で取り出し檢鏡したもので、13 は  $FeS_2$  が未だ光澤及び結晶を少し残して居る。6 の附近は  $FeS$ , 1 の近くの  $FeS$  中の白點は斑銅鑛でこの寫眞中に猶一ヶ所有る。

第 20 圖は前圖と同様にその一部を取り出した。唯研磨して粒の一つを見る爲行つたので、6 は  $FeS$ , 粒の外側の 8 は  $Fe_2O_3$ , その中間は  $Fe_3O_4$  と成つてゐる。即ち一つの粒から見ると最外層は  $Fe_2O_3$  から成つて居て赤鐵鑛と見え



第 22 圖 昭和滓 ×360



第 23 圖 昭和粉焼滓 ×630



第 24 圖 昭和滓 ×225



ても内部に入ると磁鐵礦及び硫化鐵に成つて居ることが解る。これ等の結果硫酸滓には相當量の硫黄がある譯である。

6. 粉の部分の組織

粒鑛焙焼の場合生じた粉についても調べる必要があるので、それを取つて硝子板上に固めて磨いたもので、第 21 圖 6 及びその附近の黒點は  $FeS$ 、地は赤鐵礦、15 は氣孔で、又小白點は磁鐵礦である。

第 22 圖の地は赤鐵礦、それに磁鐵礦、 $FeS$  が内部程多く存在し、18 は紅簾石で附着して居るのが見える。

7. 粉鑛焙焼に依る硫酸滓の組織

第 23 圖のものは硫酸製造用原料として優先浮游選鑛を行つた硫化鐵鑛を使つたもので、原料の粒度は -300 メツシ位が大多數である。従つて焼いたものも粒が非常に小さい。焼滓は赤鐵礦に磁鐵礦が混じてゐるのは變りが無い。又組織の黒い部分は硫化物、1 は斑銅鑛である。

本焼滓は非常に小粒であるから銅の形、焙焼に依る變化等については尙研究を俟たねばならぬ。分析に依ると  $Fe\ 55.55$ ,  $Cu\ 0.556$ ,  $S\ 7.03$  であつて銅の高さは中位、硫黄の残留は比較的高い方であるが、顯微鏡的に見た所ではその他のものは餘り變りを認めない。又銅の附着状態も今迄の試料と同じに鐵の酸化物粒の表面に附着して居るやうに見える。

8. 選鑛産物

第 24 圖はパイン油、ニユウフロートを浮選劑とし、水素イオン濃度を 8.2 とし浮游したもので、粒は -150 メ

ツシである。

1 は斑銅鑛、3 は黄銅鑛、6 は  $FeS$ 、8 は赤鐵鑛である。即ちこの浮選で浮いたものは  $FeS$  を主體としたもので、それに斑銅鑛、黄銅鑛が混じてゐる。赤鐵鑛も磁鐵鑛もこの程度の粉碎では常に機械的に結合して居るから同時に浮くことは止むを得ない。然しこのやうな處理をして銅成分を取り去れば残部は比較的良い鐵鑛が残ることが知れる。然し今迄の組織で説明したやうに硫酸滓は一度熱を受けたが短時間でも冷却が早かつたものだから、組織の細かいために機械的選鑛法では判然たる結果は得られないが使用し得る程度迄は銅を低下し得る。即ち 0.3%  $Cu$  であるから良い品物を作る爲のものに對しては熔鑛爐に對して少量しか配合し得ないが、回轉爐に依りバセー法を行ふ時の報告<sup>2)</sup>に依るとこの程度のものを使用して居る。

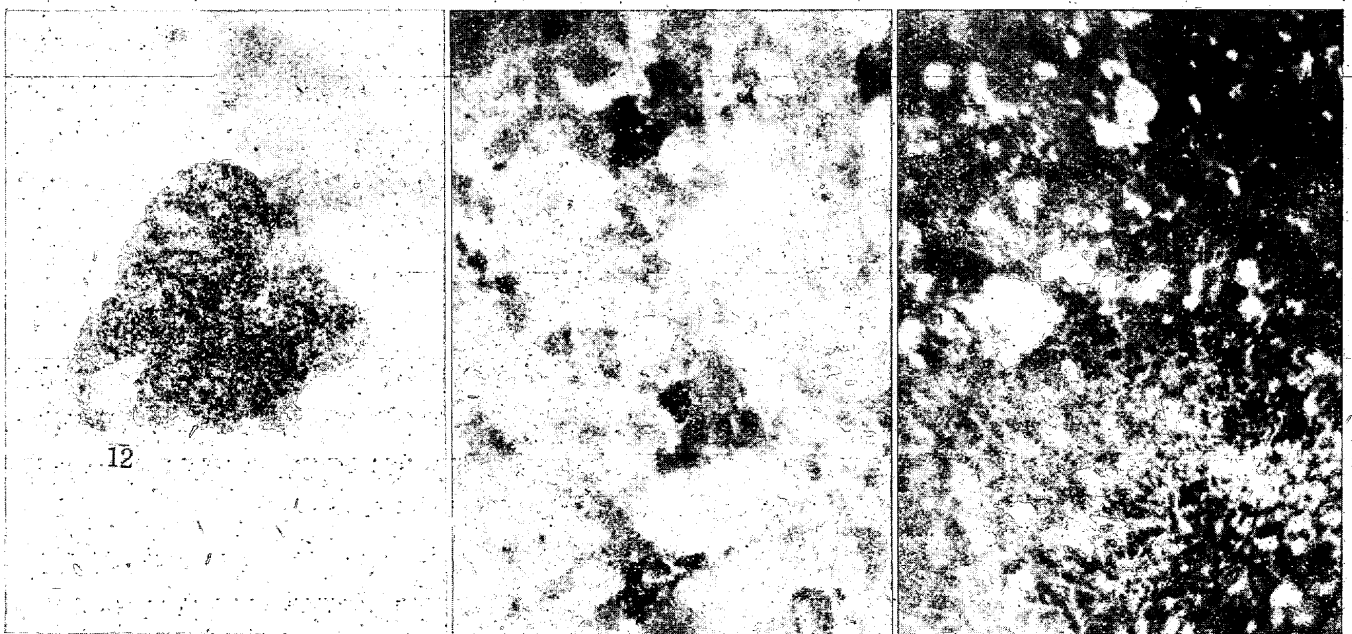
第 25 圖は瑪腦乳鉢で碎いたものを 1cm の距離に電磁石を置き 90.0 gauss の磁力で磁選したもので、これはその非磁性部分である。薄黒は赤鐵鑛、黒は  $FeS$ 、白は磁鐵鑛、12 は石英である。

これの磁性部分は黒色部が多く  $FeS$  と磁鐵鑛が多く、それに赤鐵鑛が混入して居る。

9. 濃鹽酸處理

第 26 圖は昭和滓の -150 メツシのものを濃鹽酸を加へ砂皿上で加温した不溶殘渣であつて、白色光澤のものは

2). 大原久之: 鐵と鋼 25 (昭 14) 831.

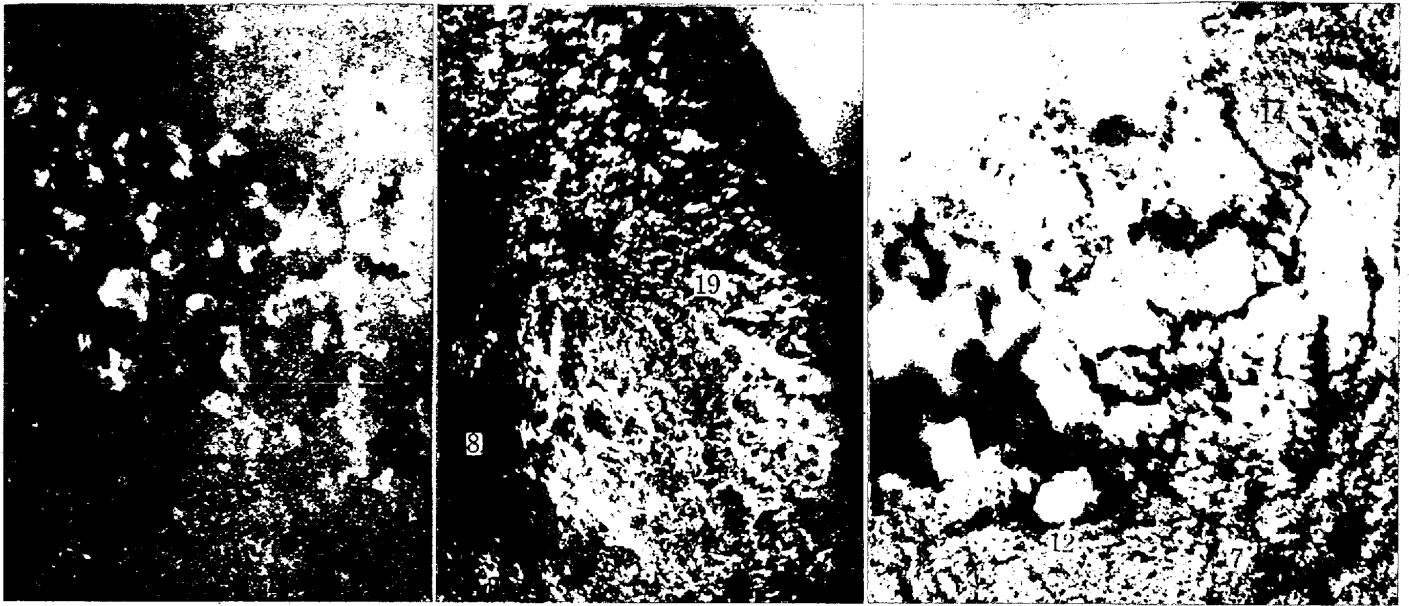


第 25 圖 昭和滓 × 315

第 26 圖 濃鹽酸處理殘渣 × 198

第 27 圖 不溶殘渣 × 198

5.5 × 26 = 1430



第28圖 不溶殘渣

第29圖 連山洋 ×54

第30圖 昭和洋 ×54

絹雲母であるが、それ以外黒雲母、白雲母がある。又白色の中には珪酸、アルミナがある。橙紅色の紅簾片岩もある。

第27圖は前圖のものを磁製ルツボで焼き鐵色のある部分を寫したもので、洗滌を充分行はなかつた部で、鐵の酸化物が濾紙の纖維を染めて居た爲灰が纖維狀に残つて居る。雲母、酸化アルミニウム、珪酸、紅簾片岩等は變化が無い。

第28圖は前圖のルツボ中より灰色の部分だけ取り出し乳白ガラス上で撮したもので、前者と同様雲母、珪酸、酸化アルミニウム等である。

此等焼いた殘渣は重量にして約10%ある。

#### 10. 水素還元

水素を通じつゝ、 $300^{\circ}$  に加熱して取り出した連山の試料は金屬鐵が生じたことから  $FeO$  が相當存在することが知れ、一方氣孔が非常に大となり、龜裂が生じ、残つたものは赤鐵礦が主でそれに  $FeS$  が混じり、 $SiO_2$  が散在する。昭和のものは同じく  $FeO$  は認められ、連山と同様氣孔も龜裂も大となる。 $600^{\circ}$  に水素氣流中で加熱したものは  $FeS$  が還元され金屬鐵になり、第29圖の如く金屬鐵(19)、赤鐵礦(8)、及び磁鐵礦となる。この金屬鐵は組織全面に涉つて存在し短かい紐狀を呈し、網目模様になつて居る。従つて  $FeS$  は焙燒核で無い部分にも相當稠密に含まれて居ることが知れる。

この水素還元により  $600^{\circ}$ 迄處理したものは核は殆ど消失し、唯磁鐵礦の存在量が多いことに依つてのみ知られる。又この組織中黒色の塊状のは  $MnS$  である。

第30圖は昭和のものであるが、金屬鐵は前者と同様全面に散在し、以前に  $FeS$  の存在してゐたことを示すが、

その他に猶黒色部分が残留し、 $MnS$  の存在することを示して居る。この  $MnS$  は  $900^{\circ}$  に加熱しなければ水素中でも還元されない。焙燒核はこれも殆ど消失して居る。又この温度では氣孔が  $300^{\circ}$  加熱のものより増し、龜裂も増して居る。圖で14は龜裂、12は石炭、7は  $MnS$  である。

### VII. 硫化鐵礦の加熱

足尾産硫化鐵礦の内結晶形の代表的のものを取り加熱して焙燒核の状態を見た。結晶形の良いものは純粹に近いものであるから、このやうなものを選んだので、これを顯微鏡で見ても他の礦物を認められなかつた。

加熱温度は  $800^{\circ}$ 、 $700^{\circ}$ 、 $600^{\circ}$ 、 $500^{\circ}$  の4つの場合に就き行ひ、管狀爐中に、ボードに載せて試料を置く。加熱時間は  $800^{\circ}$  のものは上昇迄2h、 $700^{\circ}$  は1h 45mn、 $600^{\circ}$  のものは1h 30mn、 $500^{\circ}$  は1h 15mnで上昇せしめ、上昇後30mn放置し、爐中冷却せしめた。

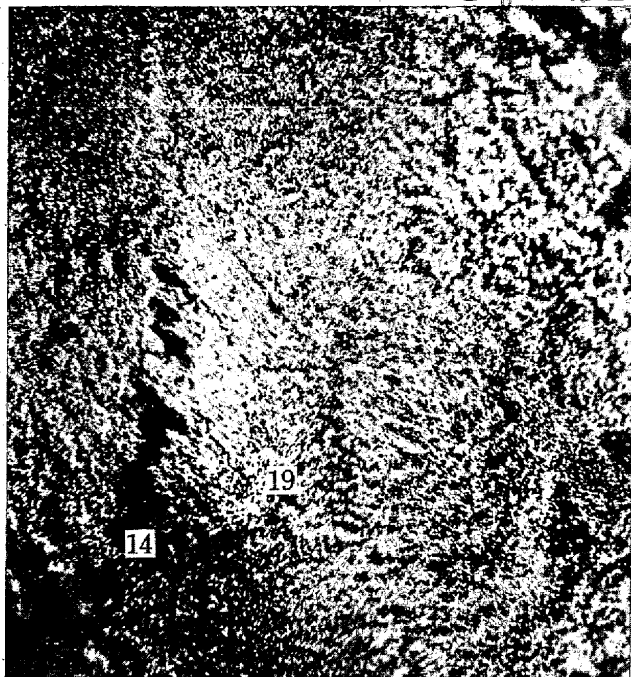
試料の形は約  $7mm^3$  とし、大きく割れたものは、この大きさ迄磨り減した。

加熱雰囲気は自身から發する  $SO_2$  ガス中で實際操業の如く行はせる爲、爐の管狀部の兩端に3mmの硝子管を入れ、その一方を僅か上部へ曲げ、多少内部のガスを排出し、一定壓力に保たせるやうにした。

$800^{\circ}$  に加熱したものは、核を生成し、その核は通常の硫酸滓の如く、赤鐵礦、磁鐵礦の混合層、及び  $FeS$  を主體とせる核である。唯通常と異なるのは  $SO_2$  の壓力の爲か、金屬鐵を混合して居る。分析に依ると金屬鐵は2.83%で

表面には略全面に涉つて存する。

第 31 圖は足尾の硫化鐵礦の焙焼したもので 19 の白色部は金屬鐵，地は赤鐵礦，14 は龜裂である。この金屬鐵を生ずる機構は明かでないが，一旦生じた  $FeS$  が  $SO_2$  で還元したものと考へるが，この點は研究を要する。



第 31 圖 足尾硫化鐵礦の焙焼 ×54

又各温度に焙焼したものについてその金屬鐵及び  $FeO$  を定量すると第 3 表の如き結果を得た。

第 3 表 焙焼硫化鐵礦の分析

| 焙焼温度  | 500   | 600   | 700   | 800   |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| $FeO$ | 10.21 | 21.88 | 36.10 | 58.34 |
| 金屬鐵   | 8.50  | 7.09  | 5.54  | 2.83  |

上表の金屬鐵の分析はウキルナー，メルク法で行つた。

### VIII. 電磁石に依る磁選

電磁石は全長 150mm の丸棒を U 字形に曲げ一端にコイルを巻いた通常のものだが，その巻数は 500 回，使用した線は 24 番線巻，6V の電圧で最大 3.1A 迄電流が通る。これで磁選を行ふ時は磁石を下向けに保持して吊し試料との間を 1cm の距離とし，試料はパラフィン紙を張つた臺上に一様に撒き，一定速度で磁石の下を動かして一定度合電磁石に着けば取り去る事とし，紙上の試料が磁石に飛び付かなくなる迄磁選を繰り返す。

この場合に於ける試料に作用する磁力の強さは第 4 表の如くなる。

第 4 表 電磁石の磁力の強さ

| 電流 A     | 3     | 2    | 1.5  | 1    | 0.5  | 0.3  |
|----------|-------|------|------|------|------|------|
| 磁力 gauss | 156.5 | 90.0 | 67.5 | 45.0 | 27.5 | 14.0 |

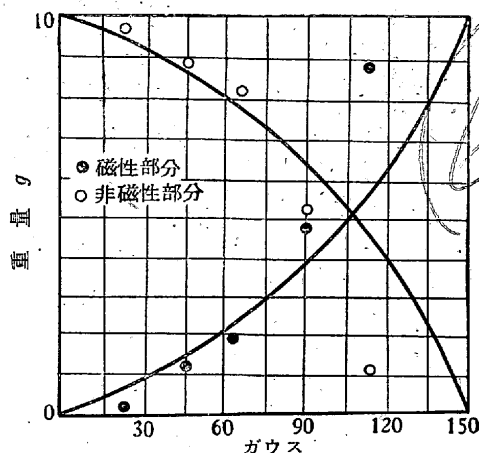
昭和の試料を -150 メツシに砕いたものを 10g づゝ取つて磁選した (第 5 表)。

第 5 表 磁選産物の重量

| 試料番號     | 22   | 23   | 24   | 25   | 26   | 27    |
|----------|------|------|------|------|------|-------|
| 使用電流(A)  | 0.5  | 1.0  | 1.5  | 2.0  | 2.5  | 3.0   |
| 非磁性部分(g) | 9.70 | 8.80 | 8.17 | 5.20 | 1.10 | 0     |
| 磁性部分(g)  | 0.30 | 1.20 | 1.83 | 4.80 | 8.90 | 10.00 |

即ち上表の如く 0.5A では磁性部分が非常に尠なく，それ以下の磁力では磁性部分を取る事は出来ない。

又 3.0A になると全部が磁性部分として附着して磁選の



第 32 圖 各種の磁力の強さに於ける分離

効果はない。

又上の磁選を行つたものゝ各を鏡下に見た観察は第 6 表で示す。倍率は 220 倍で行つた。各磁力の強さにより分けられたものは一概に言へば磁性部分が黒味の多い事である。これは鐵の硫化物が磁化され易いため磁鐵礦に伴ふためである。

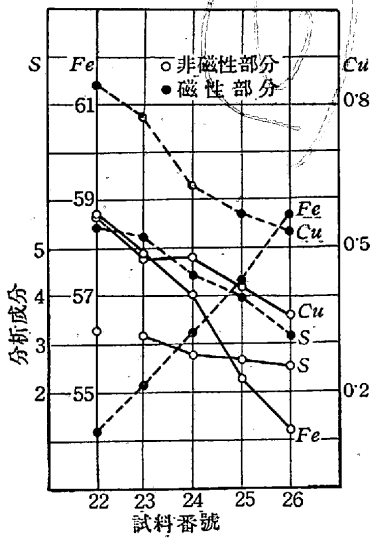
第 6 表 磁選物の觀察

| 試料番號 | 非磁性部分                   | 磁性部分                        |
|------|-------------------------|-----------------------------|
| 22   | 赤鐵礦，磁鐵礦，硫化鐵の大部。         | 黒色物多く磁鐵礦と附着し少量の赤鐵礦混入，斑銅礦あり。 |
| 23   | 主として赤鐵礦なるも，それに磁鐵礦混入。    | 主として磁鐵礦， $FeS$ でそれに斑銅礦混入。   |
| 24   | 主として赤鐵礦，それに磁鐵礦が混じ斑銅礦も認め | 黒色磁鐵礦中に $FeS$ ，斑銅礦あり。       |
| 25   | 赤鐵礦が主でそれに磁鐵             | 磁鐵礦，赤鐵礦が主でそれに $FeS$ ，斑銅礦。   |
| 26   | 赤鐵礦，磁鐵礦混入，斑銅            | 磁鐵礦，赤鐵礦混入，斑銅礦附着。            |

上の如き方法で磁選したものゝ分析は第 7 表に示された

第 7 表 磁選せるものゝ分析

| 試料番號 | 非磁性   |      |       | 磁性    |      |       |
|------|-------|------|-------|-------|------|-------|
|      | Fe    | S    | Cu    | Fe    | S    | Cu    |
| 22   | 58.53 | 3.18 | 0.545 | 54.33 | 5.30 | 0.827 |
| 23   | 57.99 | 3.08 | 0.486 | 55.31 | 5.06 | 0.783 |
| 24   | 57.18 | 2.88 | 0.480 | 56.28 | 4.44 | 0.656 |
| 25   | 55.38 | 2.61 | 0.435 | 57.34 | 3.30 | 0.582 |
| 26   | 54.32 | 2.58 | 0.372 | 58.69 | 3.19 | 0.554 |



第33圖 磁選結果

もので磁選によつて銅と硫黄はある傾向を持つて分けられるが確然と言ふ迄の差異は出ない。

次に瑪瑙乳鉢で昭和のものを微粉碎を行ひ單體分離を行はんとしたが、顯微鏡下で見ると尙磁鐵礦と赤鐵礦を微細に機械的に結合したもので到底分離は行ひ得ない事を知つた。

これの磁選は前と同じ電磁石で同じ條件の下に 156.5 gauss で行つた。中磁性のものは電流を切つた時に落ちた

第8表 微粉碎せるものゝ磁選

| 強磁性   |      |       | 中磁性   |      |       | 非磁性   |      |       |
|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|
| Fe    | S    | Cu    | Fe    | S    | Cu    | Fe    | S    | Cu    |
| 59.93 | 5.37 | 0.701 | 55.31 | 2.34 | 0.792 | 54.30 | 2.92 | 0.401 |

もの、強磁性は猶附着せるものである(第8表)。

### IX. 磁化の強さの測定

磁力計を用ひ昭和硫酸滓の篩別したものゝ各々について、連山滓の核の内と外とについて磁化の強さを測定した。磁力計は 20cm の眞鍮製コイルに 1mm の綿巻線を 140 回宛 8 層に巻いたもので、コイルの直径は 50mm である。従つて約 700 gauss の小型のものである。

磁力計は 1mm の棒状の磁石を作り、絹絲で吊し、振動を減らす爲石油で制動させるやうにしてある。

地磁氣の水平分力は哈爾濱の著者の實驗室では 0.246 で、試料は直径 2mm、長さ 5cm の硝子管に入れた。この測定は一定磁力の下即ち 350 gauss だけで測定を行つた。

第9表はその結果である。

第9表 篩別せる昭和硫酸滓の磁化の強さ

| 試料(メツシ) | -150  | 150~100 | 10~60 | 60~10  |
|---------|-------|---------|-------|--------|
| 磁化の強さ I | 67.42 | 79.69   | 89.89 | 134.84 |

即ち磁化の強さには大なる差は無いが、-150 メツシのものが 150~100 メツシのものに比べ分析より見ると前報に依り硫黄の含有量に差があるから  $FeS$  又は  $Fe_nS_{n+1}$  の含有量に依るものと考へる。同様に 100~60 のもの、60~10 のものも後者程硫黄の含有量が高いから同様の理由

に依るものである。又次に核の内外の磁化の強さを測ると第10表の如くなる。

第10表 連山滓の核内外の磁化の強さ

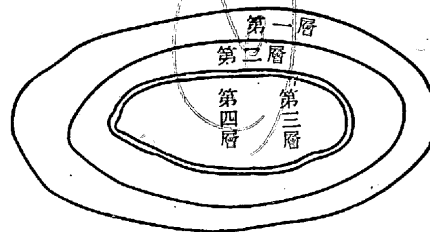
| 試料      | 第一層   | 第二層    | 核     |
|---------|-------|--------|-------|
| 磁化の強さ I | 45.75 | 205.81 | 89.54 |

表で第一層は核の最外部、第二層はその内側で核との間の層で磁鐵礦を主體として居るものであるから、第二層が I の値は最も高く、それに鐵の硫化物を主とし磁鐵礦を含む核が次ぐ。

以上第9、第10表で見た如く磁化の強さにも差があり、磁選に依り分離し得ることは明かであるが、甚だ粒が天然礦物に比べ非常に小さな爲、機械的結合を取り單體となす爲には少なくとも  $3\mu$  程度迄碎く必要があるので、磁選に依り經濟的に成立せしめることは困難であるが、粉碎度を或る程度にすることに依り相當程度の銅、硫黄を低下せしめ得ることは豫想される。然し硫酸滓は軟かく粉碎が容易であるから  $10\mu$  程度迄の粉碎即ち 1,120~2,240 メツシならばそれ程困難を感じないからこの成功も一概に不可能とは云へぬ。

### X. 焙燒核に達する考察

以上の實驗に依り粒礦焙燒に依る焙燒核、並にその周辺



第34圖 硫酸滓の組織

について組織及び各種の性質を調べたが、これを總括して考へると第34圖の如く、4層の組織から成ること

となる。

第一層は赤鐵礦を主體とし、少量の硫酸銅を混じ、斑銅礦は顯微鏡にて漸く認め得る程度で  $FeS$  は鏡下では見付け得なかつたが、水素還元を始めて金屬鐵に變化した爲存在を確認し得た。これは粒が非常に小で細かくこの層に一樣に分布して居る。又少量の磁鐵礦も混じてゐる。

第二層は赤鐵礦に磁鐵礦を混じたものが主體となり、それに  $FeS$  が第一層より多く混じて居る。こゝは内部へ向ふ程  $FeS$  及び  $Fe_3O_4$  を増して居るのが見える。銅は斑銅礦として混在して居る。

第三層は硫黄の高い層であつて、特殊な試料では硫黄のみの黄色の層となつて居る。然らざるも相當黄色を帯びて

居る。FeS は認められない。この層は焙焼の非常に良く進んだものでは、薄くて見分け難くなつて居る。

第四層は  $Fe_0S_{0.1}$  即ち磁硫鐵礦に迄變化したものを主體とした層で、硫化鐵礦が硫黄を發生し始める時一度熱の爲に細粉された状態迄成つたものを混じて居るのがある。銅はこの部分に多く集まり、斑銅礦として存在して居る。その存在する形は非常に小さい。黄銅礦はその中央近くに少量認められたが、硫酸製造の場合は焙焼法の進歩せる爲か、中央部に熱を受けない、即ち變化なき層は認められない。

以上の如く銅は主として斑銅礦として存在し、第一層に少量残留し、中央に至るに従ひ、斑銅礦を多く持つて居る。第四層の中央部には、硫化鐵礦の時の黄銅礦としてそのまま存在して居たものを一認めた。FeS は各層に渡り微細に廣く散在し、これを低下する方法は普通の選礦法では或る限度のある事を知らしめた。第一、第二層と第三、第四層との間の區別は、非常に明かで肉眼で見得る(第11表)。

第11表 昭和滓の各層分析

|     | Fe      | Cu    | S     |
|-----|---------|-------|-------|
| 第一層 | 58.72   | 0.243 | 2.87  |
| 第二層 | 59.85   | 0.422 | 4.79  |
| 第三層 | 42.02   | 0.010 | 49.90 |
| 第四層 | A 56.68 | 0.904 | 15.25 |
|     | B 59.32 | 0.696 | 8.25  |

Bは特異なものであつた爲分析を行つたもので、Aが通常のものである(第12表)。

第12表 連山滓各層分析

|     | Fe    | Cu    | S     |
|-----|-------|-------|-------|
| 第一層 | 55.65 | 0.070 | 6.30  |
| 第二層 | 58.37 | 0.082 | 10.21 |
| 第三層 | 10.15 | 0.009 | 75.35 |
| 第四層 | 66.56 | 0.416 | 36.44 |

此等2表で見られるやうに、第四層は非常に銅及び硫黄が高い。第三層はSを主體とする層だからSは高く、昭和は49.93、連山は75.35である。第二層はこれより硫黄及び銅が低く、第一層は猶この傾向が甚しい。

次に焙焼核生成の機構を考へるに、通常の場合銅硫化鐵礦のケルネルローステングに説明されるやうに、黄銅礦はFeSより熔融し易い事、又鐵が銅より早く酸化する事、銅が鐵より硫黄に対する親和力が大なる事等で、塊を徐熱すると酸化は先づ表面に起り、熱の爲硫黄の一部は昇華し、それが銅の酸化を妨げる爲内方へ向ひ、銅は移動するのである。又第二層と第三層、或は第四層との區別の明かなのは、第四層の表面、即ち第三層迄  $FeS_2$  の分解した硫黄が流出し、そこで酸化焙焼の空氣と接觸し、 $SO_2$ 、 $SO_3$  とし

て放出する。その爲この境界である第三層は未反應のまま残留したSにより明かとなるのである。

酸化焙焼の空氣が第三層迄進入する事を述べたが、この焙滓の氣孔度は非常に高く、通常の鐵礦では5~10%であるのに、これでは昭和で21.9%、連山で15.2%を示して居る(第13表)。

第13表 氣孔度

| 試料名 | 假比重  | 氣孔度  | 試料名 | 假比重  | 氣孔度  |
|-----|------|------|-----|------|------|
| 連山滓 | 2.95 | 15.2 | 昭和滓 | 2.88 | 21.9 |

従つて海綿程氣孔はないが、丁度そのやうに鑛石の内部迄通する孔があり、この事は前出の寫眞にも良く出て居る。従つて焙焼の時空氣は第三層の面迄達する事が出来る。このやうに氣孔が高いから、鑛石の比重は普通の鐵礦に比して小である。

次にこの焙焼核を銅精鍊に於ける核と比較するに Hofmann の書物に記されて居る銅高きものは、熱に依り作用を受けぬ層及び黄銅礦の多い層を持つて居り、最外部は同様の酸化第二鐵である。又最も長時間焙焼したものは内部に硫化物の高く、黄銅礦を集めた層を作る。然し銅の低い硫化鐵礦即ち焙焼後硫酸滓となるものはこれと比較し硫黄は略等しいが、鐵が高い爲に組織上にも諸變化あり、最外部には磁鐵礦を混じ、一方酸化焙焼の程度高き爲硫酸銅、銅藍を餘計に生ずる。従つて核に於ても焙焼は長時間行はれたものであるから、最後の階程に迄進んだものであるが、磁鐵礦高き第二層及び硫黄高き第三層を有してゐる。

## XI. 結 論

硫酸滓の組織を決定する爲に、各種の實驗を行ひ、次の結論を得た。

- 1) 顯微鏡にて銅としては、硫酸銅、黄銅礦、斑銅礦、銅藍、鐵として  $FeO$ 、赤鐵礦、磁鐵礦、又硫化物として  $FeS$ 、 $MnS$ 、磁硫鐵礦を認めた。
- 2) 天然鑛物に比べ組織は甚しく細かい。
- 3)  $FeS$  が組織全體に細かく散在す。
- 4) 硫黄印畫及び水素還元により  $FeO$ 、 $MnS$ 、 $FeS$  を容易に確認し得た。
- 5) 氣孔度高し。
- 6) 磁選に依り、銅は磁性部分に多少よく附着する傾向あり。
- 7) 硫酸滓の組織を全般的に見て次の四層に分類し得た。第一層赤鐵礦、第二層磁鐵礦、赤鐵礦の混合せるもの、第三層硫黄、第四層磁硫鐵礦。

[附記] 本實驗の分析は當學助手後藤靜男君に依り行はれたものである。同氏に對し感謝の意を表す。