

# 磁硫鐵鑛利用に關する研究 (第 1 報)

## 粉鑛の焙燒及びそのガスについて

(第 4 回日本工學會鐵鋼部會, 第 23 回日本鐵鋼協會講演大會講演 昭 15. 4)

森 棟 隆 弘\*

### STUDY ON THE UTILIZATION OF PYRRHOTITE (I). ON THE ROASTING OF CRUSHED ORES AND GASES THEREFROM.

Takahiro Morimune

**SYNOPSIS:**—The author tried to roast the crushed pyrrhotite to use the cinder as an iron resource, and also tried to learn why the ore can not be used as a sulphuric acid resource. In these tests, the author roasted the ore by passing definite volumes of air and the oxygen-rich air, and also tried roasting in the thermobalance, and analysed the gases therefrom. We obtained the following results:—

- (1) Almost all sulphur dissociate at temperatures below 900°C, but when we used the oxygen-rich air it dissociated at the temperatures 100°~200°C lower.
- (2) When we roasted the ore in the thermobalance, we observed the dissociation of sulphur at temperatures from 150° to 1020°C, but for pyrite it was 400°~650°C.
- (3) Pyrrhotite cinder contains the high iron, the low sulphur and accompanies some cobalt and nickel.
- (4) In the analysis of roasting gases we found that the sulphur dioxide concentration is equal to that of pyrite, but the SO<sub>3</sub> is higher.

#### 目 次

- I. 緒 言
- II. 實 驗 試 料
- III. 焙 燒 反 應
- IV. 焙 燒 實 驗
  1. 粒の大きさを變化せる焙燒
  2. 空氣に酸素を附加せる焙燒
  3. 熱天秤に依る酸化焙燒
- V. ガ ス 分 析
- VI. 結 論

#### I. 緒 言

磁硫鐵鑛は硫化鐵の一種であつて、鐵と硫黃との割合は産狀に依り變り一定のもので無いから  $FeS(S)_x$  又は  $Fe_nS_{n+1}$  として  $n=6\sim 11$  で表はされる。Allen<sup>1)</sup> はこれについて實驗を行ひ  $FeS$  と遊離硫黃との混晶であることを證し、その混溶する量は 7% 以内であることを示した。化學式で表はすと  $Fe_{11}S_{12}$  の場合が最も多いが、 $Fe_8S_9$  から  $Fe_{16}S_{17}$  の範圍で各種のものがある。産出は結晶を成す場合には普通六方晶系であるが、稀に高温で産出され斜方晶系のものもある。多くは粒狀か塊狀であり、磁性を有して居る。

\* 哈爾濱工業大學

本研究は之等磁硫鐵鑛を焙燒後製鐵原料として、又これに含有せらるゝ硫黃は硫酸製造用として利用せられ得るやの目的を以て行つた實驗で、粉碎鑛について空氣量、焙燒時間、粒の大きさを變ぜるものについての焙燒、酸素附加の空氣を用ひた焙燒、熱天秤に依る變化及び硫化鐵鑛との差異、發生せるガスの分析等について行つた。

本鑛石は日本及び滿洲に多量に産出せられるものであるから利用の途を求めることの必要なことは言を俟たない。

#### II. 實 驗 試 料

本實驗に用ひた試料は奉天省達陽縣第 5 區河欄溝村歪石砬子屯に産するもので、金屬光澤不透明で眞鍮黃を帯びた黑色、條痕黒、硬度 5、比重 4.61、弱磁性であつて成分は第 1 表のやうなものである。

第 1 表 分 析 表

Fe	S	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	Cu	As	Ni	Co
60.05	38.35	1.80	0.54	0.59	痕跡	0.081	0.0774	痕跡	0.0375	0.18

又磁硫鐵鑛の諸分析例<sup>2)</sup>を見ると第 2 表の如きものである。

以上の如く磁硫鐵鑛は鐵、硫黃の他にニッケル或はコバルトを含み且これが多量のものもあるが、本實驗の試料はコバルトを稍々含み、銅、ニッケルが低い種類に屬する。

第 2 表 各地の磁硫鐵鑛分析例

産 地	S	Fe	Co	Cu	Ni
Schreibersshau	38.56	61.33	0.29	—	—
Pallanza	38.75	60.59	0.63	—	—
Bodenmais	38.45	61.53	—	—	—
Tavetschthal	36.35	63.15	—	—	—
Schneeberg	39.10	61.77	痕跡	—	—
Freiberg	38.88	60.18	—	痕跡	—
Uto	38.22	60.91	—	—	—
Kongsberg	38.89	60.20	—	—	—
天籠鑛山 a)	32.84	47.76	0.50	3.35	9.27
天籠鑛山 b)	—	—	—	12.97	11.84
天籠鑛山 c)	—	—	3.25	16.68	13.76
Sudberry	38.91	56.39	—	—	4.66
Hilsen	40.27	56.57	—	—	3.16
Gap. Mine Pa.	38.59	55.82	—	—	5.59

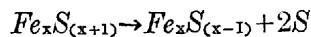
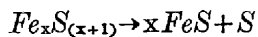
又化學式も  $Fe_{11}S_{12}$  の通常のものに屬してゐる。砒素が非常に低いことも亞硫酸ガス利用の際に好都合であることが知れる。

組織は一様な磁硫鐵鑛の中に網狀に硫化鐵鑛が割れ目に沿つて存し、所々に石英及び炭酸鹽がある。黄銅鑛は各所に 1mm 前後の大きさの結晶として散在して居り、ニッケル、コバルトは低い爲にその鑛物は認められなかつたが、砒素の低いことから大多數は硫化物即ち硫鐵ニッケル鑛、ポリデイマイト鑛、硫コバルト鑛等として存することが想像される。又赤鐵鑛は塊狀になつて少量見られる。以上のやうに少量の各種の鑛物を混へて居るが、分析成分にも示されるやうにこれ等は少なく實驗に好都合な試料である。

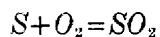
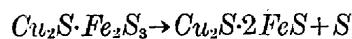
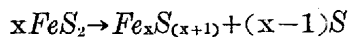
### III. 焙 燒 反 應

焙燒反應は各種の元素が含まれて居るから複雑であるがこれらの内、鐵、硫黃、銅相互間及びガスに関するもののみを記載すれば次の如し<sup>5)</sup>。

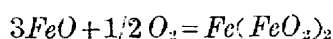
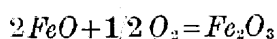
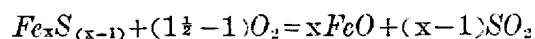
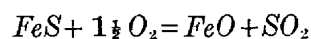
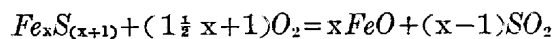
即ち解離の場合は



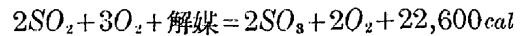
又含まれる硫化鐵鑛及び黄銅鑛は次の如く解離する。



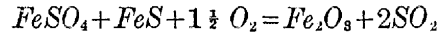
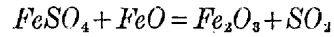
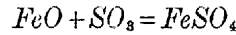
次に酸化が進んだ時には次のやうになる。



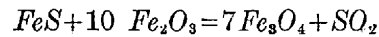
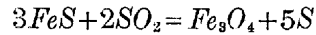
又無水硫酸の生成は



$FeO$  は次の如く酸化され硫酸第一鐵になり諸反應を経て  $Fe_2O_3$  となる。



酸化が少ない時は  $FeS$  は  $Fe_3O_4$  となる。



即ち上述のやうな諸反應が行はれるものと豫想され終局の産物は  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeO$  であるがこれについての顯微鏡的觀察は目下續行中である。

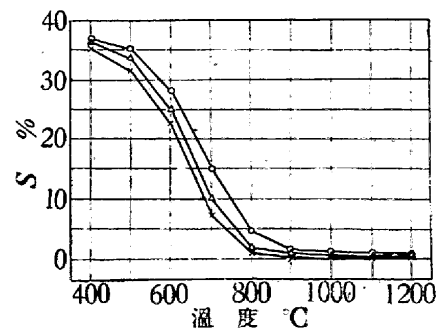
### IV. 焙 燒 實 驗

焙燒試料の大きさは -150, 100~150, 60~100 メツシ等の粉鑛のみについて行ひ、空氣通過量を 100cc/h, 300cc/h に變化し、溫度の上昇は 100°C/h の割合とした。猶通過空氣に對して酸素を附加した實驗も行つた。

使用試料は 0.5g でシリット管狀電氣爐中ポート上で加熱したもので、分析は硝酸カリと炭酸アルカリで熔融する方法に依り溶解し全硫黃量を求めた。猶送入空氣は 4l を以てガスタンクと同様のものを作り送入容積は上部の水槽に目盛を付け、水の減少により測り得る如くし、空氣は苛性ソーダで炭酸ガスを取り、濃硫酸で乾燥せしめて送つた。又所要溫度に於て 30mn, 60mn, 90mn 保持して分析を行つた。

#### 1. 3 種の粉碎鑛の焙燒

第 1 圖は上述の方法に依り -150 メツシの鑛石につき行つた結果で、空氣の通過量は 100cc/h の割合とした。本實



第 1 圖 -150 メツシ鑛石の焙燒 空氣通過容積 100cc/h  
○……30mn 保持, △……60mn 保持, ×……90mn 保持

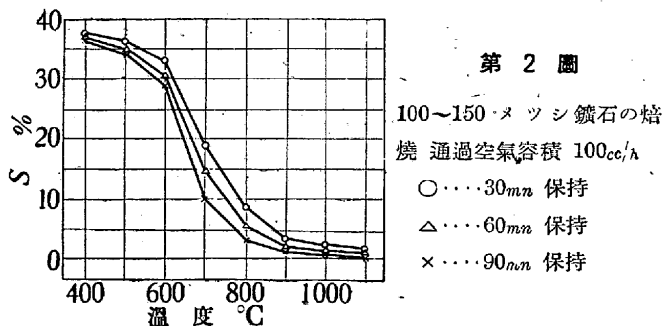
驗の結果 38.35% S の本鑛石は 400°C に於て 30mn 保

持のものは 36.517%, 90mm 保持のものは 35.019% に下り, 800°C に至る間に略大多數の硫黄を解離し, 特に 600°~800°C の間が硫黄の除去される度合最も著しく, これに次ぐものは 500°~600°C の間であつて 800°~900°C に於てはこの空氣送分量では既に概略硫黄無き爲反應は著しからずして分析は 0.926~0.909% を示す. それより 1,200°C に至る迄徐々に硫黄は減少し, 90mm 保持のもので最低 0.418% S となる.

次に保持時間との關係を考ふるに, 30mm 保持のものに比し, 60mm, 90mm 保持のものは常に硫黄が低く, 又 60mm 保持のものが 30mm 保持のものに比し特に硫黄の低下が著しい. これはポート上の鑛石の脱硫が比較的上部が早く行はれる爲で下層のものは比較的空氣に觸れ難い爲と考へられる.

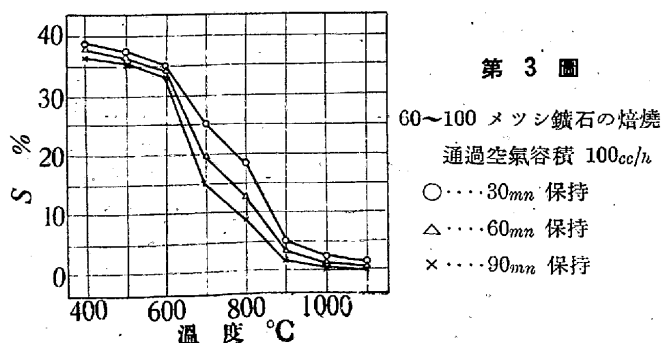
又徐々に温度を上げつゝ焙焼したもの即ち此の程度の温度上昇では硫黄が除去される爲焼結を起すことが無いが, 温度を急激に上げると焼結を起す.

第2圖は 100~150 メツシ鑛石の焙焼であつて, 空氣量



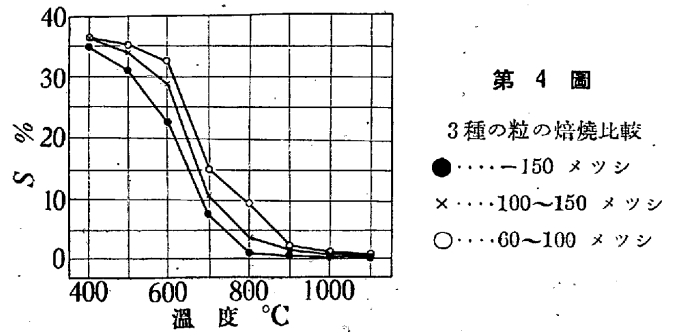
は前者と同様である. 最も反應の著しいのは 600°~800°C であるが, 900°C, 1,000°C に於ても猶相當硫黄の除去されるのが見られる. これに依り除去せられたものゝ分析で 1,100°C, 90mm 保持のものでは 0.657% 硫黄である. 即ち本粒大では猶長時間且送入空氣量を多くする必要があることが知れる.

第3圖は 60~100 メツシの鑛石を同様な條件で焙焼し



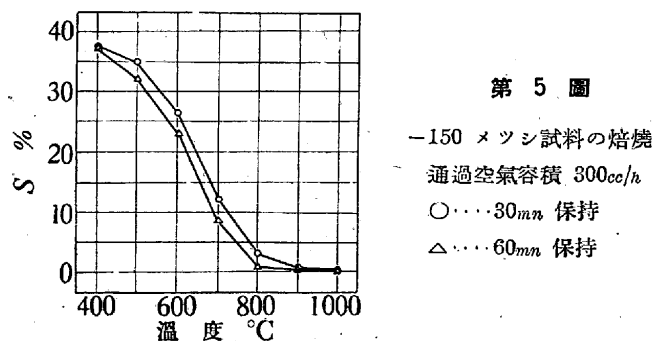
たものであつて, その結果より見ると脱硫は前者より猶悪く, 900°C に至り始めて大多數の硫黄を除き得, 1,100°C に於ても猶 0.702% の硫黄を残してゐる. 即ち第2圖の場合の如く猶良好なる硫黄の解離に對しては粒の小なることゝ多量の空氣を必要とする.

第4圖は第1, 第2, 第3圖の 90mm 保持のものを



比較したものであつて, それに依つて見ると, 400°C に於ては3者の差は少いが, 500°C, 600°C と差は著しくなる. 600°C と 700°C の間は3者共比較的脱硫がよく進むが, 800°C になると, 150 メツシのものは, 大多數の脱硫を終るが, 他の2者は 900°C に於て大多數の硫黄の解離を終り, 以後は徐々に硫黄を減少し, 1,100°C に於ては分析成分からは著しい差異は認められないが, 製鐵原料として之をみる時は, 良否の差がある.

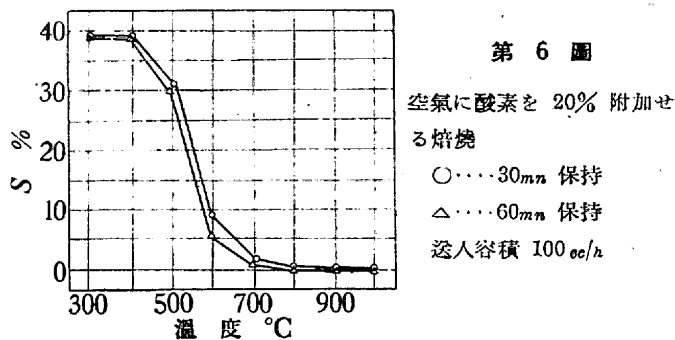
第5圖は 150 メツシのものに就て空氣通過量を 300cc/h としたもので, 前3者に比べて脱硫は著しく進み, その結果は略々 30mm 保持のものが, 第1圖の 60mm 保持のものに近く, 60mm 保持のものは, 90mm 保持のものに略々等しい. 最後に残留せる硫黄も甚だ低く, 30mm 保



持のもので 0.094%, 60mm 保持のもので 0.087% である. 又この場合に於ては, 1,000°C に於てこの結果を得られた爲, それ以上高温に焙焼する必要を認めなかつた.

## 2. 空氣に酸素を附加せる焙焼實驗

第6圖は空氣に酸素を 20% 附加したもので, 通過容積は 100cc/h とした. 酸素は瓶より出し前以て濃苛性カリ

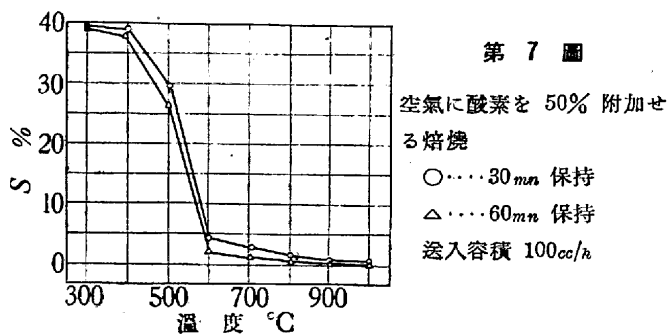


液、濃硫酸及び無水磷酸とを通過せしめ、前述のタンク内に於て混合したものである。之に依ると 800°-30mn で充分硫黄を下げ得るから、空氣のみに比べて、約 100° 低温で同結果が得られる。これに依ると 1,000° に於て 30mn 保持のものは 0.069% S, 60mn 保持のものは 0.056% S のやうに非常に残留量が少い鐵鑛が得られる。

硫黄の解離状態を見ても 500° 乃至 600°C の間に、最も著しく行はれ 700°C に於て大多數の硫黄は解離される。

第 7 圖は 50% 酸素を附加した焙焼であるが、前者より尙 100°C の低温即ち 600°C で大多數の硫黄を取る事が出来る。これに依る場合は 600°C に於て、硫黄は 2.660%, 900°C に於ては 0.095% に下り、1,000°C に於ては 0.057%, 60mn 保持のものは、0.042% S に迄下る。

酸素を附加した空氣に依る焙焼は要するに通常空氣の場合よりも、焙焼の進行が低温に於て行はれ、且残留物の硫黄が低いといふ特徴を持つて居る。カルアキン及びロスカレフの研究<sup>7)</sup>に依つても酸化の速度は大部分ガス相の酸素

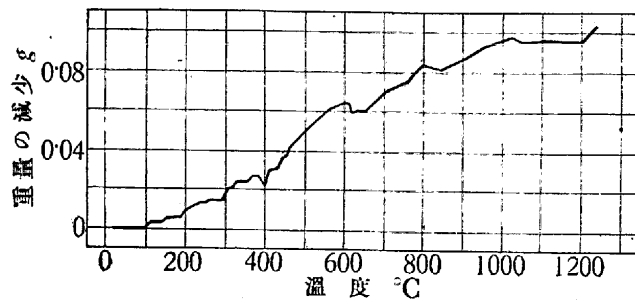


濃度に依る。然しながら空氣に酸素を多くしたものは FeS の酸化に對しては甚しい影響があるが、Cu<sub>2</sub>S の酸化に對しても、相當な影響がある事を認めてゐる。又同氏<sup>8)</sup>等は ZnS の酸化に於ても著しい差異を認め、酸化進行時間を 40 乃至 50% 縮少し得ると發表して居る。

### 3. 熱天秤に依る酸化焙焼

熱天秤に依つて酸化焙焼の行はれて行く状態を觀察し、硫化鐵鑛との差異に就て、又その着火點等の事に就て調べ

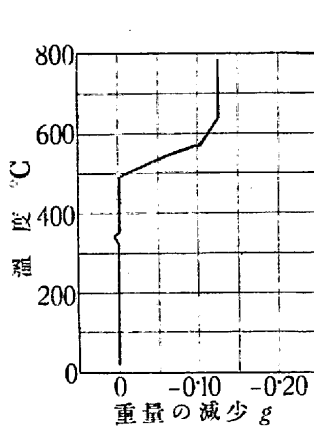
た。この焙焼の場合爐は管狀シリット爐を用ひ、爐の下部を石綿を以て閉し、上部は皿を支へる線が動き得る程度の孔を開けられたもので、皿は硫黄が白金を傷める虞れがあるので、アルミナ製のルツボを削つて作った。試料は -150 メツシの鑛石を 0.3 乃至 0.5g 使用し、温度の上昇は 100°C/h とした。第 8 圖の磁硫鐵鑛の場合をみるに 110°C の水分の蒸發に依る重量の減少を過ぎ 150°C より



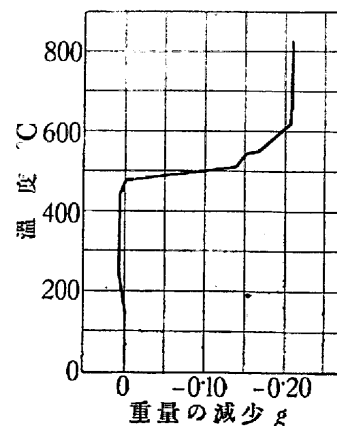
第 8 圖 磁硫鐵鑛の熱天秤に依る變化 (奉天省)  
試料 0.3g -150 メツシ

次第に減量し、600°C 迄は硫黄の解離速度は大で、それ以後は徐々に行はれ、1,020°C 迄その現象が續く。以後は鐵の變化と考へられる。

又之を通常の硫化鐵鑛の場合と比較するに、第 9 圖の新潟縣のものに於ては 490°C より急激に硫黄は解離し始め、630°C に於て停止する。又第 10 圖の小坂のものに就てみれば 430°C よりこの反應は行はれ、630°C で停止するが、曲線は磁硫鐵鑛の如く複雑でなく、極めて簡單であ



第 9 圖 硫化鐵鑛の熱天秤に依る變化 (新瀉縣)  
試料 0.3g



第 10 圖 硫化鐵鑛の熱天秤に依る變化 (小坂)  
試料 0.4g

つて、その着火點も前者に於ては 490°C、後者に於ては 430°C であるが、本磁硫鐵鑛に於ては、此の如く明かならず、強ひて着火點を云へば 150°C と云はざるを得ない。又終了温度は 1,020°C であつて、反應期間が、著しく長い。この事が磁硫鐵鑛を硫酸製造原料として、使用せしめ得ない主な原因を作るものと考へられる。

以上熱天秤に依る結果より考へるに、硫化鐵礦に於ては焙燒は 650°C 迄の温度で行はれて居りそのガスを硫酸製造に使つて居るが、磁硫鐵礦を用ひるとすれば、焙燒時間を長くし、送入空氣量を大とし、爐温も多少高くなる必要を認める。従つて硫化鐵礦に混入しては使へない。世界に於て磁硫鐵礦を硫酸原料として用ひないやうであるが、Wyld の硫酸製造の書物<sup>9)</sup>に McDougall の實驗に依るとこれが可能なる旨記載されてゐるが、本實驗に於ても粉礦を用ひ加熱時間を長くすれば良いことが知れる。

次に第1圖の 90mm 保持のものを顯微鏡で見れば第3表のやうな狀況である。

第3表 焙燒鐵礦の顯微鏡的觀察

焙燒溫度°C	顯微鏡に依る觀察
200	認め得る變化なし。
300	極く少し $Fe_2O_3$ に變化せるも殆ど全部は元のまゝ。
400	多少 $Fe_2O_3$ に變化せり。
500	$Fe_2O_3$ 次第に増加す。
600	$Fe_nSn_{n+1}$ は減少し $Fe_2O_3$ を増す。
700	$Fe_nSn_{n+1}$ は著しく減少す。
800	$Fe_nSn_{n+1}$ は點狀に残る。
900	$Fe_nSn_{n+1}$ は僅かに認め得る程度残り、一部 $Fe_3O_4$ に變ず。
1,000	$Fe_2O_3$ は相當量 $Fe_3O_4$ に變化す。
1,100	$Fe_2O_3$ 及び $Fe_3O_4$ より成る。
1,200	$Fe_3O_4$ は益々増加す。

今迄の實驗に依り燃焼に關する實驗は終つたが、焙燒後の鐵石の全分析を行へば第4表の如くなる。この試料は 1,050°C にシリット式マツフル爐内粘土ツボで長時間焙燒したものである。

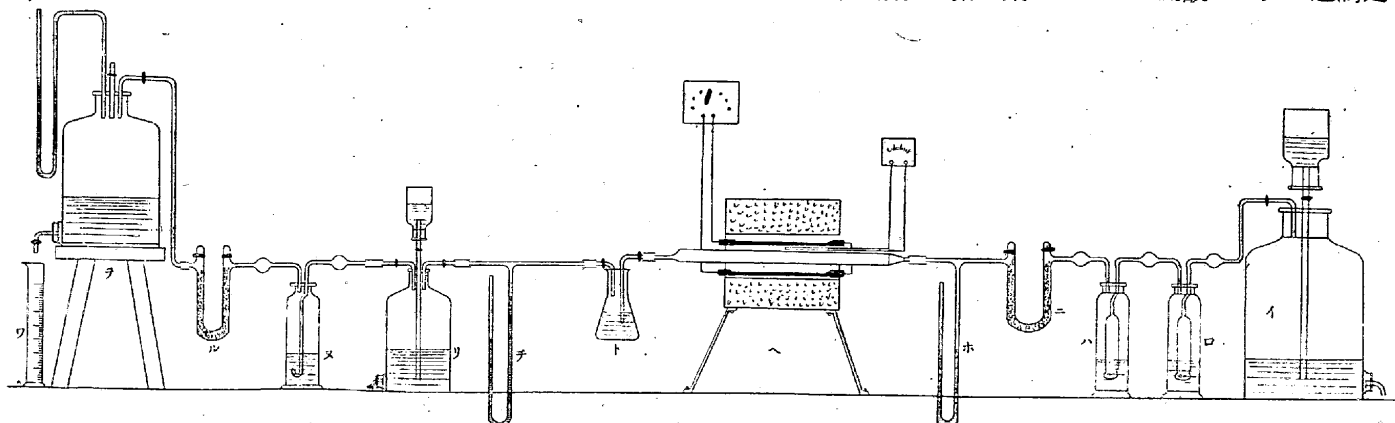
第4表 焙燒殘渣分析

Fe	SiO <sub>2</sub>	S	Cu	Ni	Co
67.54	2.90	0.065	0.129	0.0894	0.220

即ち褐黑色を呈し、鐵は非常に高く、コバルトを相當量含み、ニッケルも少量含むから優良な製鐵原料となる。

## V. ガス分析

磁硫鐵鋼を焙燒する時に發生するガスは  $SO_2$  及び  $SO_3$  であつて、その濃度及び發生量は硫化鐵礦に比して何れが大であるか、又  $SO_3$  の發生量は硫化鐵礦と比して差異あるや否やに關してガス分析を行つた。温度は常温より 1,200°C に到るものであつて、空氣を送りつゝ焙燒を行ひ發生するガスの  $SO_2$  及び  $SO_3$  を定量した。幸ひに本鐵石は砒素は痕跡しか含んで居ないから、硫酸製造に使用するとしても觸媒を害する事は殆どないと考へられる。本實驗に於てはガスの發生開始温度は既に 100°C に於ても認められ 1,200°C 迄續いた。實驗装置は第 11 圖に示す如きものであつて、(イ)は硝子製空氣送入用恒壓タンクで上の水槽には目盛をつけ、その水の減少に依つて送り込んだ空氣容積を知る。下の空氣槽は 5l 瓶である。(ロ)飽和苛性ソーダ液を入れた洗瓶で空氣中の  $CO_2$  を取る。(ハ)濃硫酸を入れた洗瓶でこの空氣を乾燥する。(ニ)鹽化カルシウムで更に乾燥する爲の U 字管、(ホ)壓力計で水柱の差に依り爐内の壓力及び(イ)のタンクの空氣容積を正確に計る補助をなす。(ヘ)加熱爐で試料はボートに乗せられ、石英管の中にある。温度は加熱管内の温度を測定した。管の左端にはガラス綿が入れられ、ガスの塵を取る。(ト)  $SO_3$  の吸収瓶で 50cc の三角フラスコを用ふ。  $SO_3$  は 50°C で凝結するからこのやうに爐に接近させる。(チ)壓力計であつて水柱の差に依つて爐より後の部分の壓力を知る。これは多少減壓しないと、爐内の壓力は 1atm とならない。(リ)容量 1l の瓶で作つた高壓タンクで、瓶には目盛をつける。中の水は表面約 2cm は流動パラフィン<sup>10)</sup>を入れ  $SO_2$  の水に吸収されるを防ぐ。(ヌ)沃度液を入れた洗瓶で  $SO_2$  の定量用で、この沃度液は 1/10 N であつて、これに  $SO_2$  を吸収させ澱粉を指示薬としてチオ硫酸ソーダで逆滴定し



第 11 圖 ガス分析装置

て定量する。(ル) 鹽化カルシウムを入れた U 字管で出たガスを乾燥させる。(ヲ) 亞硫酸ガス除去後の空氣容積測定瓶で壓力計及び水の送入口がある。(ワ) メスシリンダで壓力計を水平にするに要する水の排出量を測り、これより空氣容積を知る。

實驗操作は (イ) のタンクの上の水槽に水を充し、空氣を栓を開いてタンク内から送り出し始める。それと同時に爐には通電する。(リ) のタンクは爐から送られたガスを一定時間貯へるものだから使用前は瓶の上部迄水を充し、ガスが送られるにつれて下の口から水を流出させ、(チ) の壓力計は水柱の差を 10.9 cm とすると爐内の壓力は常壓となる。この状態で焙焼を續け、(リ) のタンクへ空氣と SO<sub>2</sub> を貯へこれを一定時間後取り出して (ヌ) の沃度液 (12g 沃度, 15g 沃度カリを 1l に溶かしたもの) 20~30cc を入れた洗瓶の中を徐々に通し、チオ硫酸ソーダ規定液で逆滴定して SO<sub>2</sub> を定める。この沃度液の中には重炭酸ソーダ<sup>11)</sup>及び飽和醋酸ソーダ<sup>12)</sup>液を加へる。前者は遊離 HI を中和し、且 SO<sub>2</sub> の吸収を容易にする。後者は NO<sub>2</sub> ガスによる酸化防止の爲である。この洗瓶の中へはタンク内のガス全部を送る事となるから、その容積は (ヲ) のタンクで (ワ) のメスシリンダに水を流出させ、上の壓力計を水平にさせ、その目盛を見れば正確に空氣の容積を知る事が出来る。

本實驗に用ひた試料は -150 メツンのもの 1g, ヨード液は 20~40 cc, 毎 100°C を上昇せしめる時間を 55mn とし、その間空氣を 300cc 送つた。測定溫度に達すると空氣を止め爐の出口のコックを閉ぢ 5mn で測定を終了せしめる。

(リ) の吸収瓶は 98% 硫酸を用ひたもので、その吸収率<sup>13)</sup>は 25~30°C の 98% 硫酸を使用する時 99.5% であつて SO<sub>2</sub> は吸収瓶の重量の差から知る事が出来る。

次に SO<sub>2</sub> はヨード消費量から計算して重量で得られるがこれを標準狀態のガス容積に直すには (1) 式を用ひた。

$$\frac{SO_2 \text{ 重量}}{0.0032} \times 1.114 \times \frac{\text{氣壓}}{760} \times \frac{273.1}{273.1 + \text{溫度}} = SO_2 \text{ cc}$$

.....(1)

但本實驗の際の溫度は 20.1°C, 氣壓は 744.6mm であつた。猶 0.0032g の SO<sub>2</sub> が占める容積は標準狀態で 1.114cc である。

又 SO<sub>2</sub> に混じた空氣容積は (オ) 及び (ワ) にて求められた値を標準狀態に直したもので、SO<sub>2</sub> の比率は發生せる

第 5 表 ガス分析結果

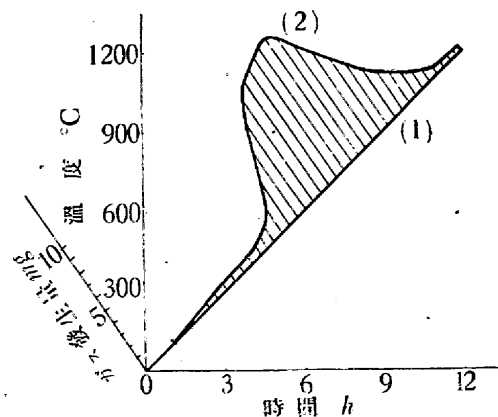
測定溫度 °C	SO <sub>2</sub> 重量 (g)	SO <sub>2</sub> 重量 (g)	發生せる SO <sub>2</sub> cc (標準狀態)	SO <sub>2</sub> に混ぜ る空氣 cc (標準狀態)	SO <sub>2</sub> %
100	0.000063	0	0.0200	311.74	0.0064
200	0.000513	0	0.1632	312.21	0.0522
300	0.002599	0.0038	0.8259	313.07	0.263
400	0.004836	0.0270	1.5367	310.25	0.492
500	0.009277	0.0601	2.9479	310.75	0.939
600	0.00513	0.0602	19.2282	311.77	5.809
700	0.095351	0.0958	30.2992	311.78	8.857
800	0.105787	0.0853	33.6158	313.52	9.683
900	0.057581	0.0296	18.2974	313.02	5.522
1,000	0.025997	0.0168	8.2610	312.95	2.571
1,100	0.002053	0.0052	0.6524	314.07	0.207
1,200	0.001254	0.0010	0.3985	311.70	0.128

SO<sub>2</sub> 容積及び亞硫酸ガスに混じた空氣容積とより求めたものである。

この實驗の結果から見ると 100°C より既に少量のガスを發生し、それが 500°~900°C に於て著しく、1,200°C に至つても猶極く少量發生を續けて居る。又この SO<sub>2</sub> を標準狀態に於ける比率にすると最大は 9.6% の SO<sub>2</sub> を發生し最小は 0.0064% であつて、ガス發生容積も 800°C が最も著しく、700°, 600°, 900°C がこれに次ぎ何れも 5% 以上の SO<sub>2</sub> を持つてゐる。

SO<sub>2</sub> の發生は 300°C の測定に於て見られ、1,200°C 迄續いて居る。最大は 500°~800°C に於て表はれて居る。唯本實驗では SO<sub>2</sub> の發生量が硫化鐵鑛等の 1% 前後であるに比し著しく大であつて、比率に直せば最大は 7~8% である。この理由については未だ追及して居ない。

第 12 圖は溫度、時間、亞硫酸ガス發生量曲線であつて、第 5 表の結果を用ひた曲線である。即ち (1) は溫度-時間



第 12 圖 溫度-時間-亞硫酸ガス發生量曲線

曲線であつて、(2) は亞硫酸ガス濃度曲線である。従つて 2 曲線に挟まれる内部の面積はガス量を示す。

## VI. 結 論

磁硫鐵鑛の3種の粒につき空氣及び酸素を附加せる空氣を通じつゝ酸化焙焼を行ひ、又熱天秤による焙焼中の變化を見、且發生するガスの分析を行ひ次の結論を得た。

1. 本實驗に用ひた試料は最も廣く存在する  $Fe_{11}S_{12}$  のものである。
2. 本鑛の組織は一様な極く少量の黃鐵鑛及び石英を混じ、分析に認め得られる銅は黃銅鑛の小結晶とし散在する。
3. 本鑛は 0.18%  $Co$ , 0.0375%  $Ni$  を含有す。
4. 空氣の存在に於ける焙焼に依り 900°C 迄にて殆ど大部の硫黃を解離し、その傾向は粒の小なる程著しい。
5. 空氣に酸素 20~50% 附加せる焙焼に依り硫黃の解離溫度を 100°~200°C 低下し得る。
6. 熱天秤に依り焙焼中の變化を見るに比較的低温よりガスは發生し高温に迄續き、硫化鐵鑛の狭い溫度範圍で發生するのとその趣を異にする。
7. 焙焼後の殘渣は鐵品位高く、殘留硫黃は低く、コバルト、ニツケルを含み優良なる鐵鑛石である。
8. 一定量の空氣を送りつゝ焙焼せる時に生じたガスは硫化鐵鑛の場合と同じく  $SO_2$  及び  $SO_3$  であるが、 $SO_3$  の發生量はそれに比し大である。

9.  $SO_2$  の發生は 500°~900°C に於て著しい。

10. 本鑛石は焙焼爐の操業を變へることに依り硫酸原料として使用し得る見込あり。

終りに本研究に對し種々御教へを頂いた九州帝大教授井上克巳博士、當學佐藤恒義教授に感謝の意を表し、一部の實驗に従事した戴思錫君の努力を謝す。猶實驗試料の御寄贈を頂いた滿洲鑛業開發會社に對して謝意を表す。以上

## 引用文獻

- 1) E. T. Allen: Amer. Journ. Science (4) 33, 168, 1912
- 2) E. T. Allen: Amer. Journ. Science (4) 433, 188, 1917
- 3) Dana: A System of Mineralogy 73 頁
- 4) 小林治夫: 地質學雜誌 昭 15, 443 頁
- 5) E. Hentze: Sintern, Schmelzen und Verblasen sulfidischer Erze und Hüttenprodukte 161 頁
- 6) 同上 63 頁
- 7) N. P. Diev, Yu. V. Karyakin & A. G. Loshkarev: J. Applied Chem. (U. S. S. R.) 11 (1389~1397) 1938
- 8) 同上 12 (188~95) 1939
- 9) W. Wyld: Sulphuric Acid & Sulphur Dioxide, Vol. I, 72 頁
- 10) 松井, 大木, 織田: 工化, 1307, 昭 8
- 11) W. Wyld: Sulphuric Acid & Sulphur Dioxide, Vol. I, 472 頁
- 12) W. Wyld: 同上 475 頁
- 13) F. D. Miles: The Manufacture of Sulphuric Acid (Contact Process) 250~251 頁

## 蘭 印 の 鑛 産 資 源

上治寅次郎: 鑛業界, 31 (昭 16) 2 號 29 (製鐵技術總覽第 1 號より) 蘭印の鑛産資源は 30 種以上にも亘るが、その主要なものは、石油、石炭、錫、ボーキサイト、ニツケル鑛等である。然し全般的に見て未開發のものが多い。之は一は和蘭政府の閉鎖主義に原因する。

**石油** 1938 年に於ける産油量は 6,200 萬バレルで之は同年世界産額の 3%, 近年に於ける獨逸 1ヶ年の消費量に相當する。主要産地はスマトラ、ボルネオ、ジャバ、セラム等の順で、セラムの例外を除けば何れも第 3 紀層より産する。大略 3% のガソリンを含有すると云はれてゐる。

**石炭** 現在殆ど海外依存から脱却した。1938 年の産額約 140 萬 t, 主要産地はスマトラ、ボルネオ、ジャバの順で、埋藏量約 10 億 t と云はれ、此の中スマトラは 4 億 t, ボルネオは 5 億 t と云はる。炭層は凡て第 3 紀層中に發達し、厚きは 12 m に及ぶ。炭質も概して良く特に、スマトラ産のものには 5000~8000 kcal の良質無煙炭がある。

**鐵** 未開發のものが多いが埋藏量は大約 40 億 t と云はる。主要なものを挙げるとセレベス島ラロナ鑛床の 10 億 t, ボルネオ島スンゲイドウア鑛床の 17 億 t, スマトラ島ランボン鑛床の 1 千萬 t, セブク島の 30 億 t 等であつて、50% Fe 前後の品位のものも多く、就中ラロナ鑛床のものは少量の Ni を含有すると云はる。

**錫鑛** 馬來半島は世界第 1 の産錫地帯である。蘭印地方も亦その産額に於ては世界有数の地位を占めており、特に本地方錫産額の 2/3 を占めておると云はれるバンカ島の埋藏量は實に 2 千萬 t と推定されてゐる。鑛石は母岩たる花崗岩中の鑛脈より得られるものと、砂錫との 2 種類あるが約 90% は砂錫より採取され、品位は 2~4% である。因に 1938 年に於ける年産は約 21,000 t である。

**ボーキサイト** 馬來半島の先端に近きピンタン、パタン等の諸島及びバンカ島に産し、埋藏量 1,000 萬 t と推定される。鑛石は淡褐の粘土で 50~53%  $Al_2O_3$ , 2.5~8.0%  $SiO_2$  程度のものであつて普通 2~7 m, 稀に 30m の厚きを有すると云ふ。

**ニツケル鑛** 熱帯地方の過鹽基性岩地方には岩石の露天化によりニツケル鑛を産する可能性がある。セレベス島では橄欖岩中にこの種の鑛床コララが発見され、平均品位は 2.5~3.0% で、稀に 10% のものもあり、獨逸クルツプ系の會社で採掘計畫が進められてゐると云ふ。