

## 論 說

## 硫酸滓に関する研究 (III)

## 粉 塵 中 の 銅 に つ い て

(日本鐵鋼協會第25回講演大會講演 昭16.4.東京)

森 棟 隆 弘\*

STUDY ON THE PYRITE CINDER (III)  
ON THE COPPER IN THE POWDER CINDERS

Takahiro Morimune

SYNOPSIS:—The present paper examined the grain size and microstructures of the pyrite cinder powder as compared with the cinders of the size around 1cm and chemical formulae of the copper compounds in the cinder.

From the result of experiment, it was found that the powder cinder scarcely bears the roasting nucleus and that the copper does not remain as chalcopyrite nor as bornite, but is present as  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuS}$ .

## I. 緒 言

複雑貧鑛である硫酸滓に関しては既に多くの処理法及び研究があるが、著者は選鑛の方面より研究に入り各種の結果を得た。<sup>1)</sup>次に深き研究を行へば尙各種の脱銅法のある可きを知り、1cm内外の鑛石焙焼に依つて生じた焼滓につきその組織を調べた。<sup>2)</sup>

本報告では粉狀硫化鐵鑛焙焼に依り生じた焼滓並に前記鑛石の焙焼に依り生じた粉の組織を調べ、銅の形を決め、その粒の大きさ、顯微鏡下に於ける分析を行つた。

由來硫酸滓の焙焼は前報に述べた如く、その鑛石の大きさに依り3方法に分ける事が出来、その鑛石の大小は焙焼産物、特にその銅の形に著しい影響を與へるものであり、この理由としては多くの因子があるべしと考へられるが、主として冷却速度、焙焼空氣及び周圍のガスとの接觸及び鑛粒内部迄加熱が行はれるや否やにある。

此の如く焙焼に用ひる鑛石の大きさに依り、焼滓の銅の形に差異を生ずるが、銅の形を知る事は、その鑛石に對し浮游選鑛を適用すべきか又濕式處理に對して如何なる方法

及び藥品を取るべきかの方法決定に對して必要であり、本報告の目的も一に銅の形を知り根本的處理法を明かにしようとするにある。

## II. 實 驗 試 料

實驗に用ひた試料は次の7種のものであつて、昭和 II, 保土ヶ谷 II, 小松川 II のものは粉塵焙焼のものであり、他の4種は主として粉塵である焼滓から塊状のものを取り除けたものである。

第1表に見る如く松尾のものは銅が甚だ低く0.10%であつて、之は硫黃鑛を混ざる硫化鐵鑛を焼いたものであるからである。又朝鮮、連山、小松川等も次いで低く、0.2~0.3%であり、保土ヶ谷は少し高く0.36%、昭和 II, III のものが0.5%以上で稍々高い方に屬して居る。

珪酸は松尾のもの著しく高く、46%を有ち、小松川之に次ぎ、最も低いのは連山であるが、概して高く7%以上のものが多い。マンガン、アルミナ、マグネシアは低い石灰は稍々高く連山のものは10%を示して居る。

硫黃は概して高く、最も低いもので昭和 III 及び小松川の2%で、松尾及び連山は著しく高くその他のものも製鐵

\* 哈爾濱工業大學

第1表 硫酸滓成分

	Fe	Cu	SiO <sub>2</sub>	Mn	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	S	P	Ni	BaSO <sub>4</sub>	Co	PbSO <sub>4</sub>	ZnO	金屬鐵	FeO	水分
松尾	19.530	0.102	45.88	0.039	0.340	1.624	0.87	6.979	0.037	痕跡	痕跡	0.202	0.50	痕跡	0.439	7.17	1.45
保土ヶ谷(II)	59.625	0.363	8.33	0.007	1.036	3.136	0.91	5.304	0.030	0.034	0.75	0.225	0.21	0.80	0.673	6.26	1.68
朝鮮(II)	56.621	0.247	5.44	0.004	0.790	6.104	0.89	5.826	0.062	なし	0.35	0.177	2.73	0.40	0.715	5.79	1.75
昭和(II)	56.213	0.526	9.29	0.063	0.639	6.584	0.80	3.435	0.015	なし	0.69	0.101	1.19	0.35	0.631	6.71	2.02
昭和(III)	52.613	0.669	9.92	0.015	0.529	2.800	0.93	2.088	0.010	痕跡	0.85	0.167	0.25	0.37	0.770	5.49	1.00
連山(II)	48.412	0.315	4.68	0.061	0.375	10.304	1.82	7.722	0.032	0.008	0.22	0.008	3.10	0.81	0.421	4.60	2.64
小松川(II)	54.933	0.297	11.07	0.319	0.016	4.760	0.57	2.116	0.044	なし	1.17	0.120	0.56	0.90	0.652	5.56	1.88

原料としては高過ぎると云はねばならぬ。この硫黄は主として鐵及び銅と化合せるものであつて之等を適當に處理すれば自ら除去される種類のものである。燐は何れも低く、製鐵用として妨げとなる程存しない。ニッケルは保土ヶ谷、連山に僅かに含み、松尾及び昭和 III は痕跡だけ含み、他の試料には含有しない。コバルトは松尾には 0.2% あるが他は 0.1% 前後である。金屬鐵は何れも 1% 以下であるが FeS が燒滓中にあるから多少高く出てゐるかも知れぬが、顯微鏡下に於ける存在は確定されて居る。

又この鐵石にはバリウム、亜鉛、鉛、銀等を含むが、銀は痕跡程度より多いものは見られなかつた。バリウムは小松川のもので硫酸バリウムとして 1.17% 含み、他も或程度有つて居る。鉛は連山、朝鮮が高く、亜鉛は松尾を除き 0.4~0.9% (ZnO) であつて通常の鐵鑛に比し各種の元素を有して居るから複雑貧鑛として處理法は困難であるが、鐵に入りては優良元素となるものあり、副産物として取り得るものもある。

次に含有する硫黄に就て調べる爲、硫化物硫黄、水溶性硫酸鹽に就て分析を行つた(第2表)。

第2表 化合硫黄の分析

試料名	硫化物硫黄	水溶性硫酸鹽	硫黄に換算せる水溶性硫酸鹽
松尾	1.559	3.209	1.071
保土ヶ谷(II)	0.734	1.137	0.375
朝鮮(II)	1.154	1.014	0.335
昭和(II)	0.464	3.520	1.175
昭和(III)	0.061	1.399	0.467
連山(II)	0.093	1.029	0.343
小松川(II)	0.025	0.404	0.133

硫化物硫黄の分析は 1:1 鹽酸を加へ加温し醋酸カドミウムに吸収させヨードで滴定しチオ硫酸で逆滴定したものであるから、鐵の硫化物は分解して居るが、銅の硫化物は殆ど分解して居ない。従つて主として残留した硫化鐵の硫黄の價である。水溶性硫酸鹽は試料 2g を取りメチルオレンジの存在で 0.3% の遊離鹽酸存在の下に溶出せしめたも

のに鹽化バリウムを加へ定量した。この水溶性硫酸鹽として出て來るものは FeSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 等であるが主として FeSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub> である。

次に水溶性銅の定量を行つた。之は水溶性硫酸鹽と同様な方法で溶かし出し、アンモニアを用ひる比色法で定量した(第3表)。

第3表 水溶性銅

試料名	水溶性銅	CuSO <sub>4</sub> に換算	原鑛の銅に對する割合%
松尾	痕跡	—	—
保土ヶ谷(II)	0.174	0.436	47.93
朝鮮(II)	0.027	0.068	10.93
昭和(II)	0.436	1.095	82.88
昭和(III)	0.228	0.574	34.08
連山(II)	0.031	0.078	9.84
小松川(II)	0.233	0.584	78.45

即ち水溶性銅は昭和(II)小松川(II)のものは原鑛に對して 82% 及び 78% の如く多量に存するが、保土ヶ谷のものは約半分、昭和(III)は 34% である。その他は低く 10% 内外である。

此の如く燒滓に依り水溶性銅の量が著しく違ふが、焙燒の方面より見ると之の多い程焙燒が良く行はれてゐると見るべきであり、又之の高いものは概して原鑛の硫黄が低いことでもそれを知ることが出来る。

氣孔度測定は比重瓶を用ひ、使用液は水に濡れ難い性質の鑛石を交へて居るのでケロシンを用ひ、吸液重量を求め、爲には減壓瓶の中に 36h 比重瓶を入れ充分氣孔に液を滲み込ませて秤つた(第4表)。

第4表 氣孔度

試料名	松尾	保土ヶ谷(II)	朝鮮(II)	昭和(II)	昭和(III)	連山(II)	小松川(II)
氣孔度%	2.26	14.82	13.79	3.60	5.66	14.43	12.76

氣孔は松尾のものが最も低く 2.26%、連山が最高で 14.43% で、昭和 II, III 以外は總て 12~14% であるが、前報の粒狀のものに比して低いのは、焙燒の際の攪拌が前者より強い爲機械的破損及び鑛粒が小なる爲氣孔を保つ餘

地無く破壊して尙小粒となるため氣孔が低いのであると考へられる。

然し概してこの氣孔は普通鐵鑛の約3倍であるから還元に對して好都合のものと言へる。

### III. 篩分粒に清洗分粒

硫酸滓の篩分を行つて各粒群の重量を求め -250 メッシュのものはシェーネを用ひて清洗分粒を行つた。

篩分はタイラー標準篩を用ひ振盪機にて 5mm 搖動せしめたもので使用鑛石は乾燥試料 100g を用ひた。

次に 250 メッシュ以下のものをシェーネ式清洗分粒装置で分粒し粒群に分け顯微鏡で粒の大きさを測定した。之等の結果に就ては實驗の性質上多少の誤差は免かれぬ爲、得られた結果に對する百分率で表はした(第5表)。

第5表 分粒結果

粒の大きさ メッシュ mm	松尾	保土 ヶ谷	朝鮮 II	昭和 II	昭和 III	連山 II	小松川	
28	0.689	0.71	1.01	0.30	4.40	0.27	4.41	6.71
48	0.295	0.63	2.70	0.21	6.02	0.32	4.55	5.60
60	0.246	7.24	2.92	11.00	1.57	0.39	3.50	2.95
190	0.147	10.55	10.77	17.53	5.54	20.73	13.42	13.80
150	0.104	11.09	9.19	12.69	6.81	23.31	11.34	11.90
200	0.074	11.37	21.21	13.71	10.19	18.44	10.70	12.37
250	0.062	12.14	15.71	9.07	17.33	7.53	17.41	10.05
-250	0.062	46.27	36.49	35.49	48.14	29.01	34.67	36.62
0.028~0.062mm	5.40	12.05	6.70	5.36	2.37	20.16	5.76	
0.020~0.034	23.14	11.33	10.31	19.47	13.05	12.04	22.42	
0.011~0.021	14.91	7.91	9.48	15.28	10.04	1.57	6.69	
0.003~0.012	2.11	4.36	8.21	7.63	3.06	0.51	0.64	
0.001~0.004	0.71	0.84	0.79	0.40	0.49	0.39	1.11	

以上の結果から見ると松尾は+48迄は非常に少く、+250迄各 10% 内外づゝであり、-250 が 46.27% といふ多い數字を示して居る。之に略と似たものは昭和 II のもので之より尙粒が小さく、200~250 が篩分部分では最も多く 17% を示し、150~200 のものが 10.19% であるがそれ以上は 10% 以下の數を示して居て之が最も粒が小さい。水に依る分粒の部分は松尾、昭和 II の何れも略と似た傾向を示し、只後者は第4管に沈下したものが少し多いだけである。之等のものに比し少し粒の大きいものは保土ヶ谷、朝鮮 II、連山 II、小松川等であつて、保土ヶ谷は-150 が大部を占め朝鮮 II は概して一樣な小粒の群から成り連山、小松川も同様な傾向であつて、清洗分粒では連山 II、小松川が第 1、第 2 管が多いだけで何れも最も小粒が次第に低くなつて居る。昭和 III は之等試料中粒の最も大なる方に屬し +250 は 70.99% であるが清洗分粒で特に變つた値は示さない。

### IV. 顯微鏡に依る磁鐵鑛及び赤鐵鑛の分析

硫酸滓中の磁鐵鑛、赤鐵鑛その他の含有量を知る事は重要だが化學分析に依る適當な方法がないから顯微鏡に依つた。顯微鏡に依り鑛物の分析を行ふには各種の方法があるが本實驗には次の方法に依つた。

先づ定量せんとする研磨試料を鏡下に置き對眼レンズは方眼の微尺の入つたものを使い、縦及び横の線全部に就き鑛物を目測してその和を取る。同様の事を各鑛物毎に行ひ、何れも和を取り兩者の比を求める。之が各鑛物の面積比である。かくの如き事を試料の 2ヶ所で行ひ、粒が大きな場合には 2個の試料に就て行へば低い誤差で行へる。次に重量比を求めるには各鑛物の比重を乘じて百分比に直せば得られる。

本硫酸滓は分粒の項で示されるやうに粒が甚だ小さなものがあり、且成分が複雑である爲鏡下で見ても錯雜して居り、特に硫化鐵鑛の焙燒に依つて生じた赤鐵鑛及び硫鐵鑛を主成分とする爲、自然その中へ硫化鐵その他の鑛物が混入して来る。従つて先づその大部分を占める赤鐵鑛粒中の磁鐵鑛並に黑色、褐色鑛物を鏡下で定量する必要がある。

前述の如く粒が甚だ小であるからこの定量の對物レンズは 100 倍の油浸レンズを用ひた。先づ赤鐵鑛及び各種の鑛物全部を含む粒を對眼レンズの微尺で測定して和を求め、次に赤鐵鑛、次に磁鐵鑛の和を求め、殘部の FeS 並にその他の銅の硫化物から成る黑色並に褐色鑛物の面積比を求めた。之に比重を乘じて赤鐵鑛粒中の合分鑛物の重量比を得た(第6表)。

この場合磁鐵鑛の比重は 5.17、赤鐵鑛は 5.10 として求めた。

第6表 赤鐵鑛粒中の鑛物分析

檢鏡 成分	試料名						
	松尾	保土ヶ 谷	朝鮮II	昭和II	昭和III	連山II	小松川
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.17	13.77	31.74	15.64	15.08	17.70	20.19
Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	84.39	74.03	55.19	83.94	75.18	81.34	78.06
FeS	15.61	12.20	13.07	9.18	0.98	0.96	1.75

FeS は 4.81 として計算した。但この赤鐵鑛粒中には FeS は混じて居たが Cu<sub>2</sub>S は認められなかつた。又 FeO は鏡下で判別する事が困難であつたので Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の中にその値は入つて居る。

この結果から見ると赤鐵鑛粒中には必ず磁鐵鑛 FeS を混じて居り、磁鐵鑛は朝鮮 II が最高で 31.74%、最低が

松尾の 237% 他は總て 15% 前後である。FeS は連山 II は低い松尾、保土ヶ谷、朝鮮 II、昭和 II は高い。之は焙焼の不十分なる事を示して居り、従つて松尾を除き赤鐵鑛分が最も少い。

以上の操作に依つて硫酸滓中の赤鐵鑛粒の鑛物分布が知れたから、次に全試料の分析を行ふ爲に 22 倍の對物レンズと前と同様の 6 倍の方眼微尺入りの暗視野顯微鏡で測定を行ひ前と同様の方法に依つて赤鐵鑛粒の分布を知り、それに第 6 表の結果を入れて第 7 表の結果を得た。

第 7 表 顯 微 鏡 分 析

檢鏡成分	試 料 名						
	松尾	保土ヶ谷	朝鮮 II	昭和 II	昭和 III	連山 II	小松川
磁 鐵 鑛	20.2	10.70	25.38	12.06	14.85	12.56	15.89
赤 鐵 鑛	29.81	74.46	54.71	68.09	71.73	58.44	62.81
その他の鑛物	68.17	14.84	19.91	19.85	13.42	41.56	21.30

この測定の際その他の鑛物の欄は黑色の  $NiS$ ,  $Co_3O_4$ ,  $PbS$ ,  $Ni_2O_3$ ,  $Cu_2S$ ,  $CuS$ ,  $MnO_2$ , 又褐黑色の  $FeS$ ,  $MnS$ , 黄色の  $CdS$ , 白色の  $SiO_2$ , 金屬光澤の  $Fe_xS_{x+1}$ , 金屬鐵等であり、その一部は存在を確認され一部は豫想されるが、鏡下での判別は  $FeS$ ,  $Cu_2S$ ,  $CuS$  を除いては比較的困難であるので、之も含めて一緒にした。又重量に直す際の比重も以上の理由で 5.50 として求めた。従つて目的とする磁鐵鑛も赤鐵鑛も絶對の數字ではなく、多少の誤差はある事となる。

この結果から見ると磁鐵鑛は朝鮮 II が最も多く、25.38% で特に抽んで居り、他は概して 10~15% である。赤鐵鑛は保土ヶ谷、昭和 II 等が高いが、低いものでも松尾は例外であるが 54% 以上は持つて居る。その他の鑛物は連山、松尾等に高い。之は何れも S は高いが前者は CaO 及び Pb が高く、後者は  $SiO_2$  水溶性硫酸鹽が高いのに依る。

## V. 顯 微 鏡 組 織

顯微鏡組織の撮影及び判定法は前報告と同様であるが、試料はベークライトで固めて研磨したもののみを用いた。

第 1 圖は連山滓であつて、大きい鑛粒について説明すれば、薄黒の部分は赤鐵鑛、白點は磁鐵鑛、黑色の點狀及び線狀のものは  $FS$  である。この大きい鑛粒の右下の稍長い粒は  $Cu_2S$  から成つて居る。

粉狀の硫酸滓を 150 倍程度で見るとこのやうに大小多くの粒子を交へその各々が微細な組織を形造つて居る。

第 2 圖は昭和 (III) のもので、赤鐵鑛中に磁鐵鑛が點狀に混入してゐる。又この粒は氣孔が甚だ高く各所に紐狀

に出来てゐる。このやうな粒は特殊のもので、氣孔は餘程注意深く見なければ見られないのが普通である。

第 3 圖は昭和 III の磁硫鐵鑛と輝銅鑛及び硫酸銅を示すもので圖の上部のが前者である。白く光れる部分は研磨に依り光れるもので、焼けが不十分の爲  $FeS_2$  から  $Fe_nS_{n+1}$  に迄しか成らなかつたものである。下の  $Cu_2S$  中の光澤あるのは  $CuSO_4$  で之は黃銅鑛から變化したことを示してゐる。

第 4 圖は小松川焼滓の鑛粒中の磁硫鐵鑛の存在状態を示してゐるもので、多少大きい方の粒に屬する。このやうな粒はやはり特異なもので他には見られなかつた。圖で周邊の部分は  $Fe_2O_3$  が主でそれに  $FeS$  が混入してゐる。その内側の多少黒く白色部分を圍んで居るのは  $FeS$  の層で、内部の白の部分は磁硫鐵鑛である。この白の内の黒い紐狀のものは龜裂である。概してこの粒は今説明した如く核を形成してゐる。

第 5 圖は輝銅鑛が粉滓中に單獨で存在して居たもので、多くのものはこのやうに存在するが少數は赤鐵鑛と共に存在してゐる。要するにこれは黃銅鑛又は含銅黃鐵鑛が焙焼を受けて變化したものと考へられる。寫真で地は  $Cu_2S$  であるが白色部分は  $CuSO_4$  である。又少し大形の白點は  $Cu_2O$  で赤色を呈し圖の中部に 2ヶ所、下部に 1ヶ所認められた。

第 6 圖は朝鮮 (II) の焼滓中に見られたもので前圖と同じく  $Cu_2S$  と青色 ( $CuSO_4$ ) 部分とである。赤銅鑛も見られる。

第 7 圖は朝鮮 (II) のもので赤鐵鑛中に混入してゐる磁鐵鑛を示す。圖で見ると如く磁鐵鑛の小點は内部へ行く程増加して行く傾向がある。これは前報告の 1cm 内外のものと同様である。黑色のものは氣孔及び龜裂である。

第 8 圖は同鑛石の主として磁鐵鑛より成る粒を撮つたもので、白點は磁鐵鑛で、内部に 2ヶの圓があり、上のは赤鐵鑛より成り、下のは褐鐵鑛に變化してゐる。

第 9 圖は保土ヶ谷の赤鐵鑛及び磁鐵鑛を示したもので、黑色部は龜裂である。

以上の如く組織の主なるものは 9 種の寫眞に依り示されたが、銅の大多數は朝鮮、連山を除いて  $CuSO_4$  から成り、その存在は顯微鏡下で見ると  $Cu_2S$  の表面に生じたもの、一部に生じたもの、遊離して存するもの、 $Cu_2S$  の中に龜裂に沿ふ如く紐狀に入り込み  $Cu_2O$  と共存して居るもの等である。



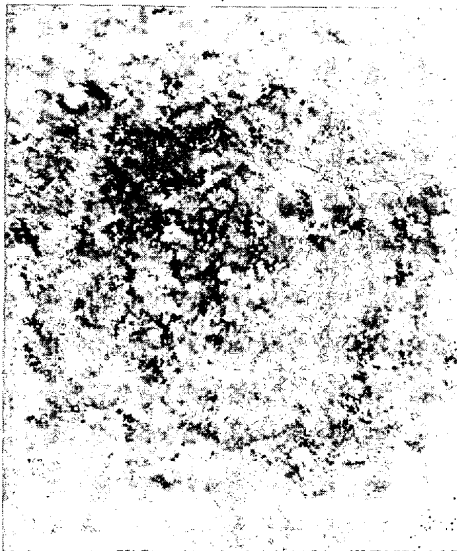
第1圖 連山 × 150



第2圖 昭和(III) × 400



第3圖 昭和(III) × 300



第4圖 小松川 × 160



第5圖 朝鮮(II) × 300



第6圖 朝鮮(II) × 300



第7圖 朝鮮(II) × 450



第8圖 朝鮮(II) × 450



第9圖 保土ヶ谷 × 450

又  $CuO$  は  $Cu_2O$  に變化したものを長時間  $500^\circ$  以上で熱するから顯微鏡的には判別困難ではあるが多少存在するであらうがその量は甚だ少ないものと考へる。

次に  $Cu_2O$  と  $FeS$  との反應で鍍と同成分のものが作られたり、 $CuSO_4$  と  $Cu_2S$  との反應で  $Cu_2O$  が出來、 $Cu_2S$  と  $Cu_2O$  で  $Cu$  が作られる筈であるが顯微鏡的には之等の反應で特に作られたと考へられる程多量のもの認められない。

## VI. 顯微鏡に依る鍍粒全般の觀察

鍍粒を研磨せずそのまま外部より220倍で見て鍍粒相互の存在状態並に附着状態を眺め、又銅が銅鍍石として如何なる状態に存在するかも併せて見た。

1. 松尾  $Cu_2S$  は細かく密に  $Fe_2O_3$  に附着混入して居て  $Cu_2O$  も少量存するが  $CuSO_4$  は見られない。磁鐵鍍も少量各所に見られる。 $FeSO_4$  は認められない。赤鐵鍍の量は磁鐵鍍に比し多い。

2. 保土ヶ谷  $FeS$  が相當密に混入して居る。 $Cu_2S$  は組織に密に混入し、その間  $Cu_2O$  がある。又これらの一部は硫酸銅に變化して居るのが見られる。又  $CO_3O_4$  らしい球状の黑色のものがある。

3. 朝鮮 II  $FeS$  が相當あり、稀鹽酸を加へると  $H_2S$  が相當出る。 $Cu_2S$  は分離して居る事が多い。 $FeSO_4$  は存在する。磁鐵鍍は甚だ多い。

4. 昭和 II 赤褐色の赤鐵鍍が主體で、青藍色の  $CuSO_4$  が多く藍黒の  $Cu_2S$  (輝銅鍍) 及びその内に赤色の  $Cu_2O$  (赤銅鍍) があり、又少量濃藍の銅藍がある。之等の銅化合物は他鍍物と分離して存在する。又褐黒の  $FeS$  は多く赤鐵鍍の一部として存する。 $FeSO_4$  は認め難い。又金屬光澤の  $Fe_3O_4$  及び磁硫鐵鍍を處々に認める。

5. 昭和 III  $Cu_2S$  と酸化鐵とは密着して混合する。 $FeS$  も相當密に  $Fe_2O_3$  に混入して居る。又  $FeSO_4$  もある。

6. 連山 II  $FeS$  多く、磁鐵鍍は少い。銅は  $Cu_2O$  として存する事が多く  $Cu_2S$  としては少い。又少量  $CuSO_4$  として離れて存する。 $Cu_2O$  は  $FeS$  に附着して居るのが多い。その他は變りないが白色鍍物が多い。

7. 小松川 銅は  $CuSO_4$  及び  $Cu_2S$  として大抵  $Fe_2O_3$  と離れて存する。 $FeS$  も多少存する。

## VII 粒状燒滓との組織の比較

硫酸滓に於ては粉状焙燒のもの及び焙燒に依つて生じた粉と、粒状のものとは組織の上に著しい相違がある。

即ち後者に於ては必ず焙燒核が生じ、赤鐵鍍に富める層、それに磁鐵鍍を混じた層、硫黄の析出する層、磁硫鐵鍍及び  $FeS_2$  との中間物を混じた4層に分けられるが、粉鍍では多少異り、假令核を生じてもそれは3層からなり赤鐵鍍、 $FeS$ 、磁硫鐵鍍から成り前二者が周囲を圍んで居て、第2層の代りに  $FeS$  がある事と硫黄の層がないと云ふ違ひがある。然しこのやうな粉鍍は極めて稀で、多くは全く核を作つて居ない。

次に粒の場合には  $FeS_2$  の光澤を失つた程度のもが見られるが、粉では必ず  $FeS$  に迄變つて居る。然し  $FeS$  が組織中に微細に入り込んで居る事は何れも等しい。

銅は粒の場合には黄銅鍍、斑銅鍍、硫酸銅、僅少の銅藍として入り込んで居るが、これでは硫酸銅、輝銅鍍、赤銅鍍、極く僅か銅藍として存し、黄銅鍍、斑銅鍍としては見られない。これは1cm内外の鍍石では、粉鍍に比し自然冷却も加温も影響が緩くなる事、爐中の  $SO_2$  及び  $SO_3$  に觸れる事が少い事。攪拌に依つても粉鍍程充分酸化焙燒を行ひ得ない事等に依つて銅化合物が核の中心へ移動して行く時間を與へられ、然も内部迄は酸化焙燒を受ける事が少いから、その儘黄銅鍍、斑銅鍍として残留するのである。

又組織は粉の場合には粒の場合より猶一層小であつて殊に生じた磁鐵鍍が著しく小さい。これは焙燒爐の各段で直ちに低くなる爐の温度と一致する事及び爐外へ出した時急冷されるからである。

## VIII. 結 論

- 1) 本實驗に用ひた硫酸滓粉は銅 0.102~0.669% のものである。
- 2) 硫化物硫黄は 0.025~1.559% である。
- 3) 水溶性硫酸鹽は最高 3.4%, 最低 0.4% である。
- 4) 水溶性銅は全銅に對し 9~82% である。
- 5) 鍍粒の大きさは +250 のものが概して 60% である。
- 6) シューネに依り清洗分粒して 0.004 mm より 0.061 mm に至るものを5つの粒群に分け、松尾及び昭和 (II) が特に粒の小なるを認めた。
- 7) 顯微鏡にて硫化鐵鍍より變化せる磁鐵鍍、赤鐵鍍並にその他の鍍物の定量を行ひ各含有量を定めた。
- 8) 本粉滓では銅は輝銅鍍、赤銅鍍、硫酸銅及び少量銅

藍として存在し、黄銅鑛、斑銅鑛としては認めず。

9) 鐵は赤鐵鑛、磁鐵鑛、 $FeO$ 、 $FeSO_4$ として存するも組織は著しく小である。

10) 輝銅鑛の存在状態は燒滓に依り遊離して存するものと赤鐵鑛、磁鐵鑛と附着して存するものとあり。

11) 赤銅鑛は輝銅鑛の一部に點狀に存するのみである。

12) 硫酸銅は廣く  $CuS$ 、 $Cu_2O$  と混在し又は單獨に存在する。

本報告を終るに際し試料作製を御引き受け下さつた中央試験所冶金課長馬場榮夫氏、又實驗中種々御教へを頂いた當學佐藤恒義教授に感謝の意を表し、本實驗に努力された當學助手レベデフ君に謝意を表する。

文 獻

1) 森陳隆弘：鐵と鋼 26 (昭 15) 689

2) " : " 27 (昭 16) 731

傾注式百吨平爐に於ける鑛石法に就て

(日本鐵鋼協會第 25 回講演大會講演, 昭 16. 4. 東京)

蜂 谷 茂 雄\*

ON THE PIG-ORE PROCESS IN THE TILTING SYSTEM  
100-ton OPEN HEARTH FURNACE

Sigeo Hataya

SYNOPSIS:—The Yawata Iron Works have intended to practise the pig-ore process in the 100-ton open hearth furnace being supplemented with the mixer for preliminary smelting.

However, owing to shortage of the capacity of the mixer, they are partly obliged to practise the ordinary pig-ore process by using the open hearth furnace alone. The author explained the pig-ore process by the parallel use of an open hearth furnace and a mixer, citing the actual operations with special reference to the control of slags which is necessary for the open hearth furnace smelting. Moreover, the author described the actual operation of redressing the hearth which plays the important role in improving the efficiency of the pig ore process, some points of improvement in the body of the open hearth furnace developed since beginning and informed experiences and results of using the mixed gas as fuel.

目 次

- I 緒 言
- II 設備概要
- III 平爐爐體築造上の改良
- IV 豫備精鍊式混銑爐作業
- V 平爐に於ける鑛石法に就て
- VI 平爐の爐床直し作業
- VII 混和ガス
- VIII 結 言

I. 緒 言

外國の屑鐵に依存して居た我國の製鋼業は一朝有事の際に逢着せんか非常な困難に陥るであらう事を豫想し我社に於ては昭和 6 年自製屑鐵のみを以て行ふ鑛石法を實施するために、新第一製鋼工場の建設を計畫したのであるがその建設を完成して作業を開始したのは昭和 10 年 4 月のことである。

然るに爾來國際情勢は急轉激變、今や殆ど世界を擧げて戰亂の渦中に投ずるに至り、米國は我國に對する經濟的壓迫の第一手段として遂に昨年秋屑鐵の全面的輸出禁止を斷行する事となり、嘗て吾々が危惧せし困難なる時局に直面するに立至つたのである。

茲に於てか我國製鋼業者は能率の如何を問はず、好むと好まざるとに拘らず、總ての平爐に於て鑛石法を實施せざるを得ない破目に陥り苦心して居るのである。

幸にして當工場は作業開始以來滿 6 年の時日を閱し多數先輩の眞劍なる努力により設備に於ても大體整備し、又技術に於ても相當の熟練を見るに至り目下屑鐵其他各種原料資材拂底による凡ゆる困難と戦ひながら、殆ど從來と變らざる能力を發揮しつつあるは、邦家の爲誠に欣快の至りである。

以下當工場傾注式百吨平爐に於ける鑛石法に就て略述する事とす。

\* 日鐵八幡製鐵所第一製鋼課