

論 說

硫酸滓に関する研究 (V)
焙焼中に起る諸變化について

(日本鐵鋼協會第 28 回講演大會講演 昭 17. 10 於東京)

森 棟 隆 弘*

STUDY ON THE PYRITE CINDER (V)
ON THE CHEMICAL AND PHYSICAL CHANGES IN ROASTING

Takahiro Morimune

SYNOPSIS:—In view of knowing some changes of iron, copper and sulphur during roasting, the author tried to make roasting with a thermo-balance, microscopic observation in roasting, magnetic separation at different roasting temperatures and quantitative analysis of copper and iron soluble in water and acids.

目 次

- I 緒 言
- II 實驗試料
- III 硫酸滓成分の熱天秤に依る酸化焙焼
- IV 各成分の焙焼中に起る變化の顯微鏡的觀察
- V 焙焼に依る磁性の變化
- VI 燒滓を焙焼せる場合の水溶銅及び酸溶銅、並びに水溶鐵、酸溶鐵
- VII 熱天秤に依る各種硫酸滓の酸化焙焼
- VIII 顯微鏡寫眞
- IX 結 論

性質を推定した。

II. 實 驗 試 料

實驗に用ひた試料の一部は鑛物、一部は化學藥品でその内鑛物のものゝ産地は第 1 表に示されるもので、何れも結晶が良く、顯微鏡的にも純粹のものである。

第 1 表 實驗試料鑛物の産地

試料名	産地
黄鐵鑛	新潟縣北蒲原郡赤谷
黄銅鑛	秋田縣北秋田郡阿仁
斑銅鑛	栃木縣足尾
赤銅鑛*	ソ 聯 産
輝銅鑛**	ソ 聯 産
閃亜鉛鑛	滿洲濱江省小嶺
方鉛鑛	滿洲安東省青城子
赤鐵鑛	東邊道大栗子溝

上表以外の硫酸銅、硫化銅、酸化銅、酸化第二鐵、四三酸化鐵、硫酸第一鐵、硫酸第二鐵、硫化鐵等は國產藥品の化學純のものである。

III. 熱天秤に依る酸化焙焼

本多式熱天秤を用ひ、感度は 0.015g の變化に對し 1mm 目盛が動く様にした。試料は細粉にし 0.2g 使用し、試料

* ** 此の兩種の鑛石は ロシア 式工業大學當時の鑛物實驗室に陳列せられて居たもので産地不詳である。

I. 緒 言

現在迄は常溫に於ける燒滓の諸性質を調べたが、焙焼中の變化を知ることは、處理上極めて必要なことであるから、本報告に於ては、今迄の實驗で知り得た各種の硫酸滓を構成する成分を酸化焙焼して、その性質を見、100°C 毎に變化を検査して、それがまとまつて燒滓と成つた場合の焙焼中に起る變化を知る爲の基礎とした。

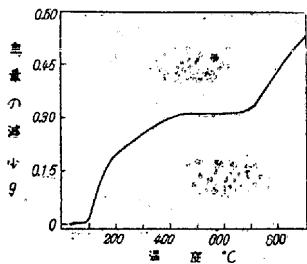
次に實際の燒滓について焙焼を行ひ、鐵及び銅の水溶性、酸溶性について調べ、銅及び鐵の變化を明かにした。猶各成分を熱天秤で焙焼した結果は、各々著しい特長を有するので、それを基として各硫酸滓を焙焼してその成分並びに

* 哈爾濱工業大學

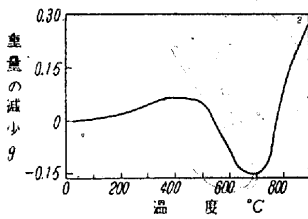
を載せる坩堝はバツタシイを切つて作つたものを使い、その上に試料を薄く擴げた。この坩堝は多少重量の變化はあるから、補正曲線を作つて補正したが、これと試料との反應は無かつた。

次に示す酸化焙焼に依る重量變化の曲線は、試料 1g についてのもので、この曲線に依り各成分鑛物、又は化合物の加熱中の變化を知り、顯微鏡的觀察と合せて焙焼中の變化を調べた。

第1圖は硫酸銅を加熱したもので、通常の硫酸滓に於ても屋外に放置せられる間に、數日で3分子程度の水を持つ様になると考へ得られる。その變化を見るに 90° 附近で重量を減少し始め $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ となり、160° 附近で無水物と成る。次に 670° 附近で分解し、 $2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$ と成ることが顯微鏡上黄褐色を呈することで知られ、710° 附近よりそれが分解し、 SO_3 を發生し CuO を生じる。



第1圖 硫酸銅

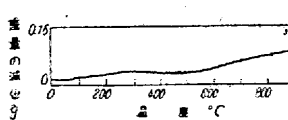


第2圖 黄銅鑛(新潟縣)

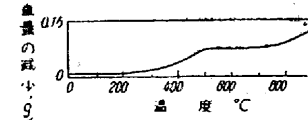
第2圖は黄銅鑛を酸化焙焼した曲線で、350° 迄重量の減少を見るが、それ以後次第に重量を増し、670° 附近迄それが続き、以後急速に減量する。350° 迄の減量は吸濕水の放出、少量の赤銅鑛、輝銅鑛の生成であり、それ以後の増量は硫酸銅の生成であり、500° 附近から亞鐵酸鹽の生成が認められる。670° よりの減量は、主として生成した硫酸銅の分解に依る CuO の生成に依る。

第3圖は輝銅鑛を加熱したもので、曲線上著しい變化は無いが、鏡下に見ると、300°C 附近から CuSO_4 を生じ、それが猶高温で分解し、800°C 附近では CuFe_2O_4 と CuO となる。

第4圖は赤銅鑛 (Cu_2O) のもので、250° から少し減量し始め、460° からは緩やかに減量し、740° から曲線の角度は少し急となる。これは 400° 附近で少し CuO を生じ始



第3圖 輝銅鑛(ソ聯)

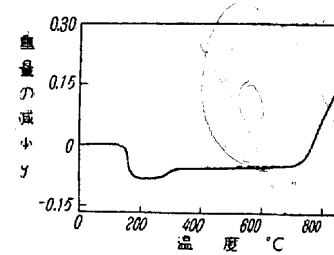


第4圖 赤銅鑛(ソ聯)

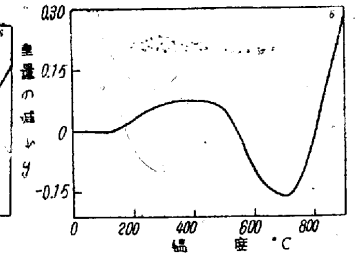
め、それが 640° 迄餘り變らないが、それから急に CuO に全部が變つた爲にこの様な曲線を示す。

第5圖は CuS で 140° より増量し始め、470° で止まり 680° 迄は極めて僅か減量し、以後は著しく減量する。これは 140° 附近より硫酸銅を生成し、以後は第1圖と同じく硫酸銅の變化を通り、最後は CuO と成る。

第6圖は斑銅鑛の焙焼曲線で、500° 迄は鏡下で餘り變化



第5圖 CuS

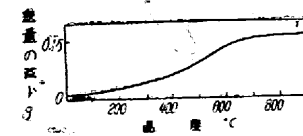


第6圖 斑銅鑛(栃木縣)

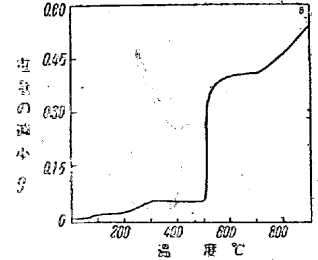
を見られないが、600° で輝銅鑛、亞鐵酸銅、硫酸銅を生成したことが見られ、これに依る増量と考へる。以後は黄銅鑛と同じ経路を辿るものと考へる。

第7圖は CuO で 200° 附近で少し Cu_2O を生じるが、それは餘り増さず、700° 附近で又全部 CuO と成る。常温に於ける CuO と 900° に加熱したものでは後者が著しく光澤が増し、黑色も増し、結晶性もある。

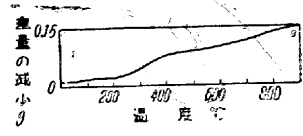
第8圖は黄鐵鑛で顯微鏡的に純粹のものを選んだ。既に 200°C 附近から少量の硫黄が離れ、300°C より 500°C に至る重量變化の無い部分は、硫酸鐵の生成が曲線に加はる爲で、550°C のものを鏡下で見ると、 $\text{Fe}_n\text{Sn}_{n+1}$ 及び Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 の生成が見られ、それは磁性を有してゐる。次に 590°C 附近より急激に硫黄が取れ Fe_2O_3 を主とし、 $\text{Fe}_n\text{Sn}_{n+1}$ 、 Fe_3O_4 及び FeS を少量混じたものと成る。又 500°C の始めでは猶組織中に極めて小點として光輝ある FeS_2 を残してゐる 700°C よりの變化はこれ等硫化物の分解に依る減量が主で、それに Fe_2O_3 の加熱に依る少量の減量が加はつたものである。



第7圖 CuO



第8圖 黄鐵鑛(秋田縣)



第9圖 赤鐵鑛(東邊道)

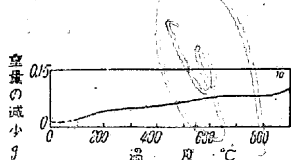
第9圖は東邊道大栗子溝の富鑛を焙焼したもので、減量

は吸湿水及び結晶水の除去で又マアタイト即ち Fe_2O_3 と Fe_3O_4 との中間物で磁性を有するも、條痕は黄褐色、磁鐵礦より光澤を有する點等で判定し得るもの及び磁性無き鏡鐵礦が生成して居る。この光澤あるものは $400^\circ C$ 附近から生成が見られ $800^\circ C$ に於ても未だ残留してゐる。この現象は化學純な Fe_2O_3 を熱した場合にも見られた。

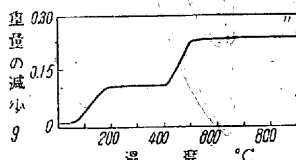
第 10 圖は化學純な Fe_3O_4 を加熱した場合のもので、緩やかに減量を續け、 $800^\circ C$ で全部が Fe_2O_3 になる。

第 11 圖は化學純の硫酸第一鐵で、 $80^\circ C$ 附近よりの減量はそれに依り一分子の結晶水のものとなり、 $420^\circ C$ 附近よりの減量は硫酸鐵が分解し、 $Fe_2O_3 + 2SO_2$ となり。 $500^\circ C$ のものは顯微鏡で見ると純粹の Fe_2O_3 と成つてゐる。

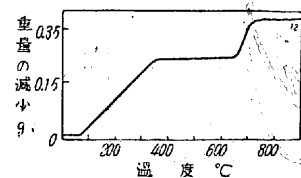
第 12 圖は化學純の硫酸第二鐵で、 $350^\circ C$ で無水物となり、 $660^\circ C$ から分解して SO_2 を發し Fe_2O_3 となる。



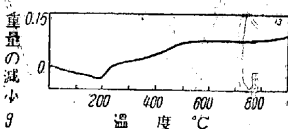
第 10 圖 Fe_3O_4



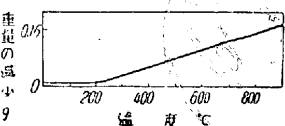
第 11 圖 $FeSO_4$



第 12 圖 $Fe_2(SO_4)_2$



第 13 圖 FeS

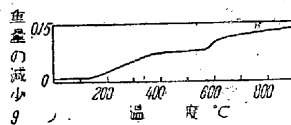


第 14 圖 $CuO + Fe_2O_3$

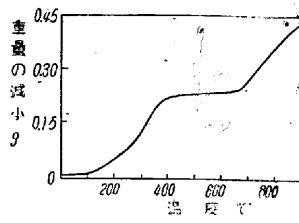
第 13 圖は化學純の FeS で、比較的低い温度で硫酸鐵を生じ、 $200^\circ C$ 附近は組織中に赤褐色の Fe_2O_3 を生じる爲の減量であるが、その後も FeS の焙焼は餘り進まない。 $800^\circ C$ 迄焙焼したものでも鏡下で見ると核を呈し粉の外部は Fe_2O_3 に成つてゐるが、内部は變らないで FeS のまゝ残つてゐる。

第 14 圖は CuO と Fe_2O_3 を重量 1:1 に混合して焙焼した場合、亞鐵酸鹽を生じるが、その際熱天秤上に重量の變化が表はれるか、如何かを見るために行つたものであるが、別に重量の著しい變化は無く、 900° 迄緩やかに減少したのみであつた。

第 15 圖は方鉛礦を熱した曲線で、燒滓中には 0.2~3.1% の $PbSO_4$ を含むが、これは方鉛礦であることを認め得たので焙焼した。それを見ると $550^\circ C$ 附近迄は徐々に減



第 15 圖 方鉛礦(安東省)



第 16 圖 閃亞鉛礦(浙江省)

量し、それから $600^\circ C$ 迄急な減量があるが、それは SO_2 を出し PbO と $PbSO_4$ を一部生成する爲である。

第 16 圖は閃亞鉛礦の焙焼曲線で、 $90^\circ C$ 附近から硫黃が取れ始め、 $400^\circ C$ 附近で水平に近い曲線が $660^\circ C$ 迄續く。これは $ZnSO_4$ の生成であり、 $680^\circ C$ より曲線の急昇は $ZnSO_4$ の分解であつて、次の反應が行はれる。即ち $ZnSO_4 = 3ZnO \cdot 2SO_2 + SO_2$ で、 $675 \sim 770^\circ C$ で完了する¹⁾。

又これは $770 \sim 850^\circ$ の間で次の如く²⁾ 反應を完結する。
 $3ZnO \cdot 2SO_2 = 3ZnO + 2SO_2$ 、従つてこの部分でも試料の重量は比較的急に減少して行くこととなる。

次に磁硫鐵礦も常に含まれるが、これを焙焼した場合には、前報告³⁾ に述べた様に比較的低温から硫黃が分離し始め、緩やかな然も比較的一様な重量減少が行はれ、次第に Fe_2O_3 を増して行く。

IV. 各成分の焙焼中に起る變化の顯微鏡的觀察

硫酸滓の成分を成す各種の礦物、又は化合物を空氣中で加熱し、その變り行く状態を見る爲、 $100^\circ C$ 毎に試料を作り、ペークライトワニスで固め⁴⁾ 檢鏡した。この目的は主として銅化合物、黃銅礦、班銅礦等が焙焼を受けた時、即ち硫酸滓を焙焼した時、如何なる形になるかを知る爲の基礎的資料となるものである。又これ等に従つて硫酸鐵、殘留黃鐵礦の變化を知ることも、濕式處理に對して必要な爲である。

V. 焙焼に依る磁性の變化

前報告⁵⁾ にも述べた通り、硫酸滓はそのまゝでも相當磁性を有し、各種の電流で磁選別して見ると、弱い場合はその一部が取られるが、強くなるに従ひ磁性物が次第に増し餘り強くない磁力で遂には全部が附着する様になる。これは各成分が錯雜し、互に附着し合ひ、然も組織は天然礦物に比しては急冷されたものであるから細かく、單體分離は到底不可能であり、従つて磁性あるものが極く少量あれ

第2表 各種化合物及び鑛物を焙焼せるもの、顯微鏡に依る觀察

焙焼温度 °C	CuSO ₄	Cu ₂ S	CuS	Cu ₂ O	CuO	CuFeS ₂	Cu ₃ FeS ₄
100	薄い青色、部分的に白色のものあり CuSO ₄ ・H ₂ O*の形のものなり。	金屬光澤、茶銅黒褐色で原鑛と變りなし。	始めと餘り變りなきも黒に青味を少し帯ぶ。	赤褐色にて變化なし	黒に褐色を少し帯びて来る	變化なし	變化なし
200	白色となりその中に少し青色のものあり。肉眼的には従つて薄青 CuSO ₄ の無水物なり。	多少黒味を増す。大粒の内部はそのまゝだが小粒は光澤ある Cu ₂ S と黒褐色のものが點狀に交はり合つて CuSO ₄ も少し生成してゐる。	變化なし	變化なし	多少焙焼の如き傾向を示し極く少し Cu ₂ O を混ぜず	輝銅鑛を部分的に生じ Cu ₂ O の赤色は角の部分に少し生ず	同 上
300	同 上 CuSO ₄		青味を増す CuSO ₄ を少し生成	變化なし	褐色少し増し Cu ₂ O は同程度	概して光澤減り Cu ₂ S, CuO は少し増す。又相當光澤は青味を増し、粒の大部に CuSO ₄ を生ぜるもあり	同 上
400	白色結晶、薄青のものなし。 CuSO ₄	CuSO ₄ は増加、輝ける Cu ₂ S の面積は相當せまくなる	白色結晶 CuSO ₄	CuO を極く少し生じ始む。	變化なし	外側は斑銅鑛となり内部は青味を帯ぶ (CuSO ₄) ₂ Cu ₂ O を増し Cu ₂ S, FeSO ₄ あり	同 上
500	淡黄褐色にて白に近し CuSO ₄ が多少分解し始めたもの	粒の外廓は褐赤色内側は 400° の場合と同じ。	淡黄褐色	同 上	變化なし	CuSO ₄ , Cu ₂ O, Cu ₂ S 比は 1:1:1 亞鐵酸鹽を生ず	同 上
600	淡黄褐でその中に白色のもの極く少しあり、未だ分解一部なり。	CuSO ₄ は著しく増加、他は同上	淡黄褐色、CuSO ₄ が分解を始む。	CuO を増す	變化なし	Cu ₂ S, Cu ₃ FeS ₄ , CuFe ₂ O ₄ (亞鐵酸銅) 一部分解せる CuSO ₄ あり	Cu ₂ S, CuFe ₂ O ₄ を生成
700	黄褐色、分解して 2CuO・SO ₂ となるもの	CuSO ₄ は分解したため組織は黄褐乃至赤褐となり。少し未分解の Cu ₂ S が残る。	黄褐色 2CuO・SO ₂	殆んど CuO となる	黒の CuO に全部が再びなる	Cu ₂ S, Cu ₃ FeS ₄ , Fe ₂ O ₃ , CuFe ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃ あり CuSO ₄ は分解	Cu ₃ FeS ₄ なり。 Cu ₂ S, CuFe ₂ O ₄
800	分解し CuO + SO ₂ となりガスは飛び黒色の CuO となる。	CuFe ₂ O ₄ を生成遊離せる CuO あり。	黒色 CuO	全部 CuO	CuO	黒で光澤ある CuFe ₂ O ₄ 及び Cu ₂ S 少しあり Fe ₂ O ₃	CuFe ₂ O ₄ 及び Fe ₂ O ₃ , Cu ₂ S 少しあり
焙焼温度 °C	FeS ₂	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeSO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃	FeS	Fe _n S _{n+1}
100	變化なし	變化なし	變化なし	青色を帯ぶ**	變化なし	黒褐のまま變化なし	變化なし
200	同 上	同 上	變化なし	薄い青色	變化なし	黒味を増し赤褐のものを少し混ぜず、少量 FeSO ₄ を生ず。	變化を認め得ず
300	同 上	同 上	外側の 20% は Fe ₂ O ₃ となる	薄い青色	變化なし、然し乾燥せば粉狀となる	同 上	極く少し Fe ₂ O ₃ に變れるも他は元のまゝ。
400	外側の 70% は Fe ₂ O ₃ 、内側は黒を帯びてはこれは磁性あり。 Fe _n S _{n+1} 及び Fe ₂ O ₃ あり	少しマアタイト及び鏡鐵鑛減ず。前者は磁性あり。後赤褐光澤あり。	Fe ₂ O ₃ 尙増加	黄色となる	白色	同 上	Fe ₂ O ₃ を少し増す。
500	殆んど全部 FeS ₂ なるも點狀に FeS ₂ が内部に残る。褐黒の磁性のものあり。	同 上	Fe ₂ O ₃ 著しく増加	一部 Fe ₂ O ₃ 、大部分黒色 SO ₂ を發す	約 30% は Fe ₂ O ₃ 、黒色のものあり、SO ₂ を發生、	赤褐色を増す。即ち Fe ₂ O ₃ 少し増す FeS は少し減る。	Fe ₂ O ₃ を尙ほ増す。外觀赤褐色 磁性弱くなる。
600	點狀に残つたは黒色を帯ぶ。	Fe ₂ O ₃ そのまゝ、マアタイト及び鏡鐵鑛少し増加	極く小粒は全部 Fe ₂ O ₃ となる	全部 Fe ₂ O ₃ となる	全部 Fe ₂ O ₃	赤褐色 FeS は少しへる。	赤褐の Fe ₂ O ₃ を増す。非磁性となる。
700	變化なし	Fe ₂ O ₃ は同上、マアタイト及び鏡鐵鑛を少し増加	約 95% は Fe ₂ O ₃ となる。	同 上	同 上	核を作り外側は赤褐の Fe ₂ O ₃ と FeS 内側は FeS	Fe _n S _{n+1} は著しく減少、赤褐にて非磁性
800	黒點は減じ殆ど Fe ₂ O ₃	同 上	全部 Fe ₂ O ₃ となる	同 上	同 上	同上なれど FeS の核に残るものが少し減る。	Fe _n S _{n+1} は點狀に残る。

* 硫酸銅の分解

成分	分解温度	生成物
CuSO ₄ ・3H ₂ O	93°	CuSO ₄ ・H ₂ O
CuSO ₄ ・H ₂ O	155°	CuSO ₄
CuSO ₄	653~670°	2CuO・SO ₂
2CuO・SO ₂	702~736°	CuO + SO ₂

(E. Hentze: Sintern, Schmelzen und Verblasen)
(sulfidischer Erze und Hüttenprodukte, 64頁)

** 硫酸第一鐵の分解

成分	分解温度	生成物
FeSO ₄ ・H ₂ O	80°	FeSO ₄ + H ₂ O
FeSO ₄ + H ₂ O	406°	Fe ₂ O ₃ + 2SO ₂

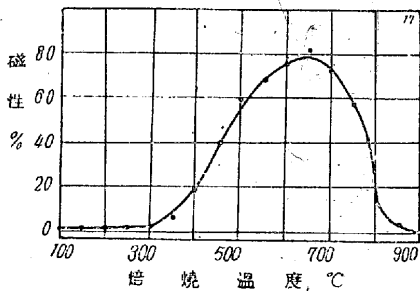
(同上 E. Hentze: 64 頁)

ば他のものを強い磁石で引けば磁性側へ行つてしまふ譯であると説明した。その上銅鑛物も極めて小さいから、その一部に附着して何れかに分けられるだけで、何へ行くかと云ふことは、その附着したものに依るのみで、推定も出来ないし、理論的にも定め得ない。この様にそのまま磁選したのでは、何等の効果が無いので、その基礎を爲す黄鐵鑛、黄銅鑛等を焙焼してそれを磁選別し、その磁性を有する鑛物の種類、形、又亞鐵酸銅等について調べ、且實際の硫酸滓についてそれを確かめることを試みた。

(1) 黄鐵鋼焙焼に於ける磁性の變化

純粋な黄鐵鑛を焙焼した時にはその磁性は磁硫鐵鑛に依るものと、磁鐵鑛に依るもので、その何れが主になるかは焙焼温度で決る。磁選法は第 II 報と同じで、使用電流は 4A である。

即ち第 17 圖の如く 200°C 附近より極く少く磁性を有するものがあり、



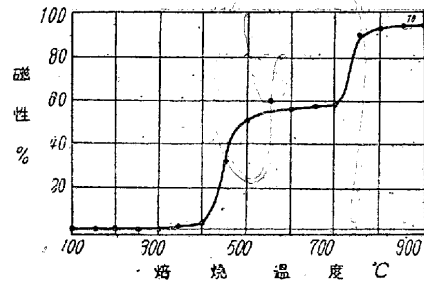
第 17 圖 黄鐵鑛焙焼産物の磁性

650°C が最大であり、それより比較的急に下り、800°C では少量の磁性を有するものとなり、900°C で磁性を有するものは痕跡となる。これの磁性の原因を知る爲、鏡下で見ると、磁硫鐵鑛及び磁鐵鑛が見られ、組織中に極めて小さい白點があるが、それは残留黄鐵鑛で、良く焙焼したものでは 600°C でこれが消える。焙焼が進むにつれ磁鐵鑛は赤鐵鑛となり。

第 2 表で示した如く 700°C では 95%、800°C では全部 Fe₂O₃ となり、非磁性となるし、磁硫鐵鑛も分解して Fe₂O₃ に變つて行くから、この兩者が加はつて 650°C を頂上とし、曲線は下るのである。従つて通常の硫酸滓で磁性部分の多いものは、比較的低温で焙焼されたものであり、これに反し少ないものは高温で焙焼されたものと考へることが出来る。但しこれは比較的銅分の低い場合であつて、強磁性の亞鐵酸銅を有する場合には多少異つて來る。

(2) 黄銅鑛焙焼に於ける磁性の變化

黄銅鑛を焙焼した場合の磁性は、それを加熱せる場合は主として亞鐵酸銅に依るもので、それに多少磁鐵鑛及び磁硫鐵鑛が加はるが、800°C 以上のものは殆ど全部亞鐵酸銅に依る。即ちこれを焙焼すると、400°C 迄は全く非磁性であるが、450°C 附近より急に磁性を有するものを生じ、

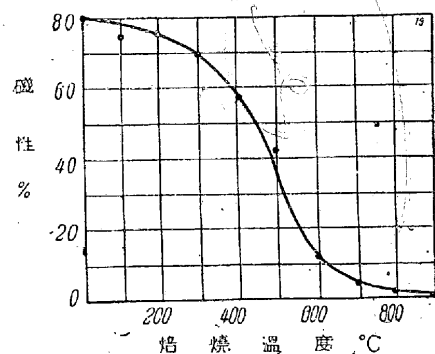


第 18 圖 黄銅鑛焙焼産物の磁性

700°C 迄はそれが餘り進まないが 750°C より急に増し、大部分磁性になる。(第 18 圖) これを鏡下で見ると、500°C のものは CuSO₄、Cu₂O、Cu₂S が主として見えるが、その中に CuFe₂O₄ を混入し、少量の Fe₃O₄、Fe_nS_{n+1} も見ることが出来る。そして 700°C の非磁性部分を見ると、CuO が Fe₂O₃ の中に散在してゐる。それが 750°C 以上になると殆ど亞鐵酸銅となり。後で寫眞で示す様にそれが粒の内部に出来ることもあるし、外部を圍むこともある。この亞鐵酸銅について吾國では、木村唯助氏⁶⁾、久島彥三雄氏⁷⁾ 等に依り研究せられ、CuO と Fe₂O₃ よりは 600°C 以上で Cu₂O と Fe₂O₃ よりは 500°C 以上で、CuFe₂O₄ を生じ始め、750°C 乃至 900°C で盛に生成されることが實驗的に證明されてゐる。第 18 圖の様子曲線が階段的になるのは、700°C 迄は CuFe₂O₄ の生成が餘り大で無く、Fe₃O₄ 及び Fe_nS_{n+1} の磁性に相當依つた爲で、全量の 58% 位より磁性のものは無いが、それ以上の温度では、CuFe₂O₄ の生成が著しく、Fe₃O₄ は消失し、Fe_nS_{n+1} も尠くなり、酸化銅が存する時には殆ど全部 CuFe₂O₄ を生じ、後で寫眞に示す様に Fe₂O₃ もその中に巻き込む爲に、磁性物が多くなるのである。

(3) 硫酸滓を焙焼せる場合の磁性の變化

試料は昭和 IV を用ひ、-48 に碎き、100°C より 900°C



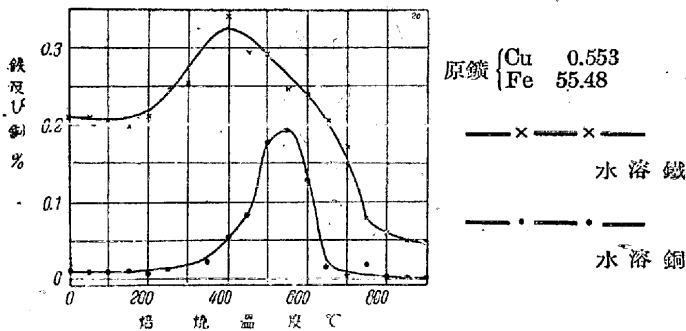
第 19 圖 硫酸滓を焙焼せる場合の磁選

迄各温度に酸化焙焼して、電磁石に電流を 4A 通じ、1cm の距離で磁選した。(第 19 圖) 即ち圖の如く焙焼そのまゝでは、80.4% 磁性部分となるが、焙焼されるに従ひ非磁性のものが多くなり、400°C では磁性のもの約 63%、600°C では 13%、900°C では 22% となる。この様になるのは、常温に於ける磁性は、磁鐵鑛及び磁硫鐵鑛であつて、それが焙焼されるに連れ何れも Fe₂O₃ が多くなり、遂には全部變る爲に非磁性のものが次第に多くな

り、700°Cでは、未だ極く少量 Fe_3O_4 及び Fe_nS_{n+1} が残つてゐる爲の磁性と $CuFe_2O_4$ で、800°Cでは多少残つて居る Fe_nS_{n+1} と $CuFe_2O_4$ に依る磁性で、この時はもう Fe_3O_4 は無い。900°Cのは全部 $CuFe_2O_4$ に依る。

VI. 燒滓を焙燒せる場合の水溶銅及び酸溶銅並びに水溶鐵、酸溶鐵

昭和IVの試料を用ひ、-48メツシュの粒の大きさとし、100°Cより900°C迄50°Cの間隔で焙燒した。水溶性及び酸溶性を見る爲には各2gを取り、ビーカー中へ入れ、液量は600ccとし、1mn間沸騰せしめた。水溶性を調べる爲には、蒸留水を用ひ、0.3%遊離HClのものとは、しなかつた。酸溶性は9%硫酸を使つた。



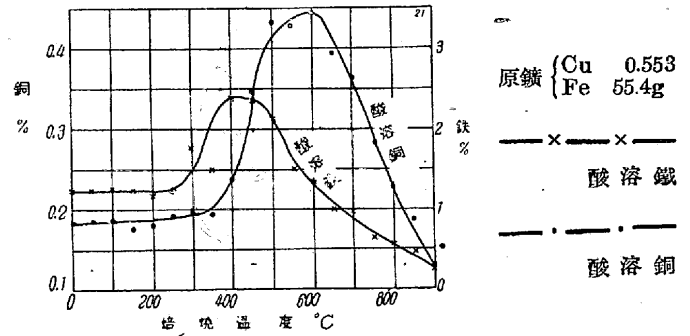
第20圖 水溶銅及び水溶鐵

即ち上圖の如く水溶銅は350°C迄は餘り變りが無いが400°Cから増し始め、500°Cでは著しく増し、550°Cを頂上とし急に降り、650°Cでは極めて少なくなり、それ以後は殆ど無い。この水溶銅は、勿論硫酸銅で各種の銅化合物から生成される爲、550°Cを最高とし、急に曲線が降る。これはこの温度から $CuSO_4$ の分解が盛んとなるからである。

次に硫酸滓はそのまゝで既に前報の如く、 $FeSO_4$ 及び $Fe_2(SO_4)_3$ を有してゐるので、低温から水溶鐵があるが、それが400°Cで最高となり、750°C迄急に降り、それ以後は極めて僅かとなる。硫酸鐵は600°Cでは完全に分解して Fe_2O_3 となるが、猶この燒滓が水溶鐵を有するのは、水素イオン濃度の價が早く小となる爲であると考へる。

酸溶銅は第21圖に示すもので、600°Cを最高とし、以後は降つて行く、この硫酸には、 $CuSO_4$ は勿論溶けるが、 CuO 及び Cu_2O の一部が溶解する。600°C以後の曲線の下りは CuO と Fe_2O_3 より亞鐵酸銅の生成の爲である。

酸溶鐵は硫酸鐵に硫化鐵が加はつたもので、400°Cを最



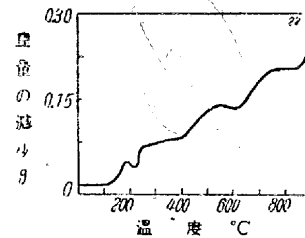
第21圖 酸溶銅及び酸溶鐵

高として下つて行く。磁硫鐵礦はその一部溶けるのみである。

VII. 熱天秤に依る各種硫酸滓の酸化焙燒

第1圖より第16圖迄に示した様に、硫酸滓の各成分を焙燒して見ると、その各々が異つた焙燒曲線を示すので、硫酸滓もこれを焙燒して見ると、その曲線の具合に依つて成分が複雑であるか、硫黄を多量に含むか、水溶銅が多いか否か及び一部の銅の形又水溶鐵が多いか如何かも推定することが出来る。

第22圖は昭和IIで粉鐵焙燒のもので、成分から見ると鉛、亞鉛、バリウム、コ

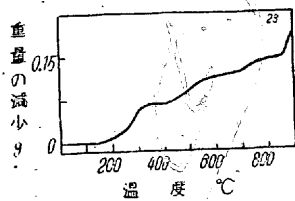


第22圖 昭和II

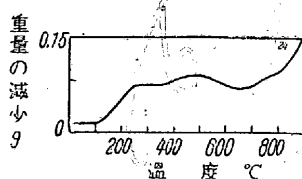
バルトを含み、中にも鉛は $PbSO_4$ と計算して約1%を含み、銅、硫黄の高い試料であるから、焙燒曲線は、比較的複雑である。即ち180°C附近

よりの増量は、 $FeSO_4$ の生成で、これらを含み始めから400°C迄の減量は $CuSO_4$ の脱水であり、次に540°C迄は $FeSO_4$ は分解及び残留硫黄が一部取れることで減量し、それより $CuSO_4$ の生成で600°C迄増量するが、又 $CuSO_4$ の分解で減量して行き、840°C附近で波の出来るのは、 FeS の變化と推定出来る。以上の様に本燒滓は、硫黄3.4%で高い方であるが、銅は大部分焙燒で $CuSO_4$ と成ることが見られ、且焙燒後の減量も26%であるから、比較的單純な成分のものになつたことが曲線から知られる。

第23圖は昭和IIIで昭和の粒の部分を除き、粉のみのものであるが、 Cu 0.669%中、水溶銅は34%、硫黄は2%であるから、比較的前圖に似た曲線を示してゐる。たゞ $CuSO_4$ の生成が著しく見えないで水平に成つてゐることで、組織中に極めて小點として存する未分解黄鐵礦がある



第 23 圖 昭和 III

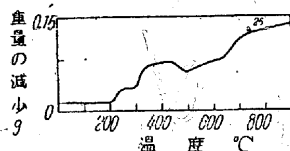


第 24 圖 昭和 IV

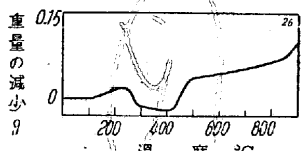
ことを想像し得る。

第 24 圖は粒鑛焙焼の昭和 IV のもので、硫黄及び水溶銅も低い方に屬する。500°C 迄は前圖と似て居るが、吸濕水が多いことが解る。又それから 650°C 迄の増量は黄銅鑛、斑銅鑛を持つもののみ示される曲線であること、その他は變つて居ない。

第 25 圖は昭和 V で、銅 1.322%、硫黄 1.2%、水溶銅



第 25 圖 昭和 V



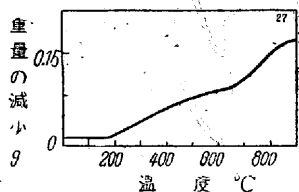
第 26 圖 撫順朝鮮

はその 17.7% であるが、焙焼後も餘り變化が無いことを知り得る。たゞ 200~310°C で硫酸鐵の生成、440°C 附近からの CuSO_4 の生成等が見られる。

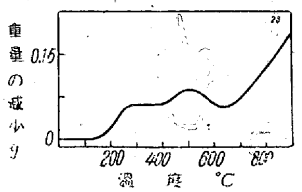
第 26 圖は朝鮮のもので、硫黄は 5.8% あるが、銅は低く、且硫化物硫黄、水溶性硫酸鹽共に全硫黄に比べて低く鉛が高いから、分析から考へても、この硫黄は相當取れ難いと考へられる。焙焼曲線を見ると 260°C 附近からの増量は、 FeSO_4 の生成で、それが 430°C から分解のため減量する。それ以外には餘り變化が無く、焙焼後の重量變化も尠い。

第 27 圖の伏木 II のものは、焙焼曲線に餘り變化無く、成分の單純なことを示してゐる。

第 28 圖は小松川 I のもので、600°C 附近で黄銅鑛存



第 27 圖 伏木 II

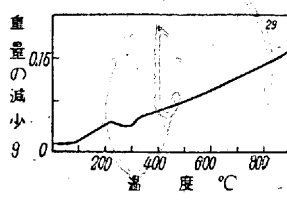


第 28 圖 小松川

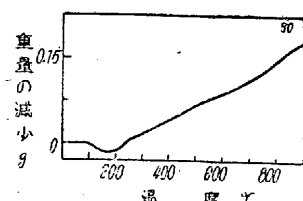
在の場合に示される増量を示してゐる。

第 29 圖は連山のもので、250°C 附近で硫酸鐵生成が見られるのみで、簡單な成分のものであるのが知れる。

第 30 圖は滿洲化工のもので、硫黄が高いが焙焼後の減



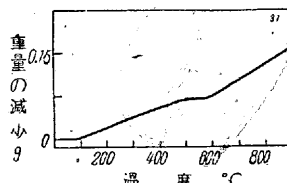
第 29 圖 撫順連山



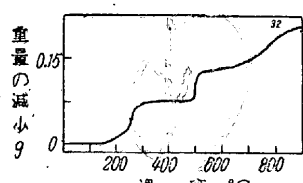
第 30 圖 滿洲化工

量が大きいから、取れ易い形のものであることが知られる。これの 200°C 附近の増量は、硫酸鐵の生成である。

第 31 圖は本溪湖塊鑛焙焼のもので、650°C 附近の減量



第 31 圖 本溪湖



第 32 圖 保土ヶ谷

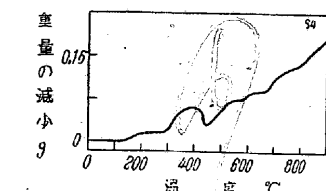
の少し著しいのは、殘留硫化物が粉碎し、焙焼された爲に除かれた爲である。成分の單純であることを示して居る。

第 32 圖は保土ヶ谷のもので銅が 0.37% でその約半分が水溶銅であつて、曲線の 200~300°C の變化は CuSO_4 の脱水

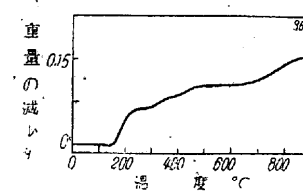
に依るもの 500°C 附近の急な減量は、硫酸鐵の分解を示すものである。

第 33 圖は隅田川のもので、輝銅鑛を含んで居る。曲線は CuSO_4 の脱水以外は餘り明かでない。分析でも珪酸が高いのみである。

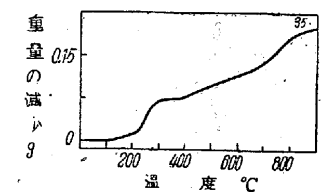
第 34 圖は鹽釜のもので、曲線の動きが多く、比較的複雑な成分のものであることが解る。即ち CuSO_4 の脱水、



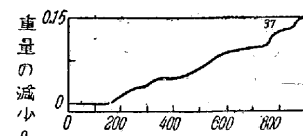
第 34 圖 鹽釜



第 36 圖 昭和製鋼(II)
(林家臺-王徳)



第 35 圖 昭和製鋼(I)
(楊家杖子)



第 37 圖 連星

硫酸鐵の生成 CuSO_4 の生成、硫酸鐵の分解等が見える他に 600°C からの直線的に減量せぬことは、方鉛鑛或は閃

亜鉛鍍の如きものも、この中にあるので無いかと考へさせられる。

第35圖は昭和製鋼の楊家杖子燒滓、第36圖は同所の林家台-王德燒滓で、前者は變つた成分を持たないが、後者は多少複雑であることが知れる。

第37圖は連星のもので、成分が相當複雑であることを示してゐる。即ち銅、硫黄が高く、銅も水溶銅は多く無く他の形のものがあること、硫酸鐵、FeS等も在ることが見える。

VIII. 顯微鏡寫眞

顯微鏡寫眞を取るに用ひたものは、總て前と同じで、やはり暗視野顯微鏡を用ひ、寫眞機はエキザクタを用ひた。

第38圖は黄鐵鍍を200°Cに焙燒したもので、粒の表面は黒色に成つて居るが、磨くと内面は光りがあり、多少變化のあつたことを示すが、大きい變化は無い。

第39圖は500°Cに焙燒したもので、地はFe₂O₃で赤褐色を呈して居り、光りの強い白點は未分解の黄鐵鍍、粒の外側に近い白點はFe_nS_{n+1}、黒點はFe₃O₄である。氣孔も多い。

第40圖は同じ試料の他の部分で、磁硫鐵鍍（輝ける點を有する組織）及び赤鐵鍍より成る。

第41圖は700°Cに焙燒したもので、地はFe₂O₃でそ

れに少量Fe_nS_{n+1}が混入して居る。

第42圖は800°Cに焙燒したもので、内部の大部分はFe₂O₃、極く少しFe_nS_{n+1}の小白點あり、外廓はFe_nS_{n+1}でその近くにFeSが見られ、又中の方にも散在してゐる。

第43圖は化學純のFe₂O₃を400°Cに酸化、焙燒したもので、黒はFe₂O₃、白は銅黒色條痕赤褐、非磁性で鏡鐵鍍であるが、中にはマアタイトと判定されるものがある。

第44圖は黄鐵鍍を600°Cに加熱し、その磁性部分を選別したもので、内部は磁硫鐵鍍と少量の磁鐵鍍より成り、外周はFe₂O₃である。

第45圖は同じくその一部で、地は磁硫鐵鍍より成り、それに赤銅鍍を有してゐる。（寫眞では白）

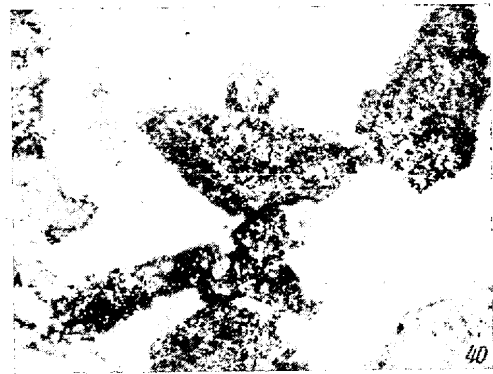
第46圖は黄鐵鍍を500°Cに加熱したもので、外側はFe₂O₃中の白と黒とはFe₂O₃と未分解FeS₂との混合したもの。

第47圖は900°Cに加熱したもので、全部非磁性となり、Fe_nS_{n+2}は完全にこはれFe₂O₃と氣孔となつたもの。

第48圖CuOとFe₂O₃を1:1の全量で混合し800°Cに焙燒し作つた亞鐵酸銅（CuFe₂O₄）で黒はそれを示し、白の部はFe₂O₃で各所に島の様に過剰のFe₂O₃は集められる。黒の組織中には灰黒のCuOも少し残つてゐるのが



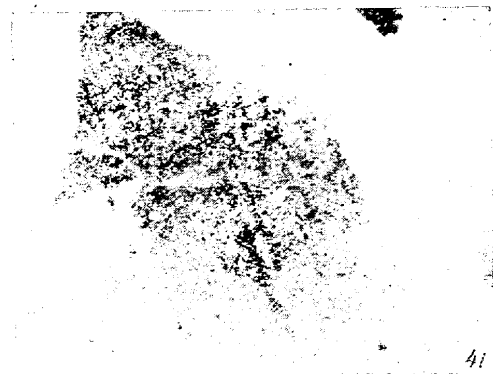
第38圖 焙燒黄鐵鍍(200°) × 300



第40圖 焙燒黄鐵鍍(500°) × 600



第39圖 焙燒黄鐵鍍(500°) × 600



第41圖 焙燒黄鐵鍍(700°) × 600



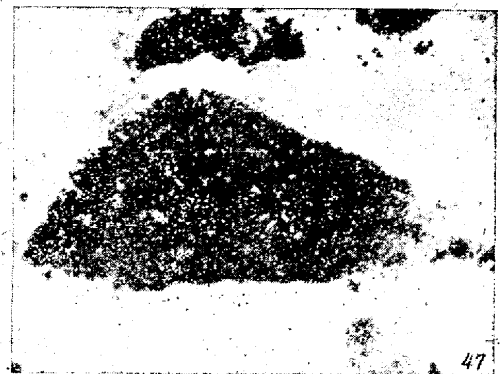
第 42 圖 焙燒黃鐵鱗 (800°) × 400



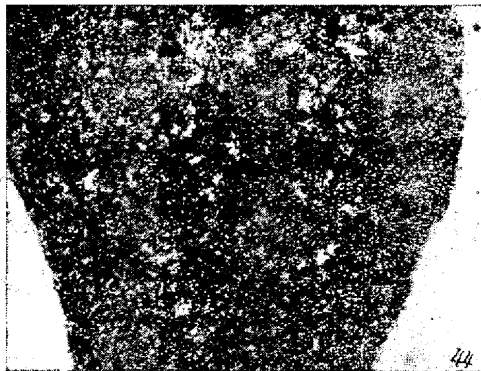
第 46 圖 焙燒黃鐵鱗 (500°) × 450



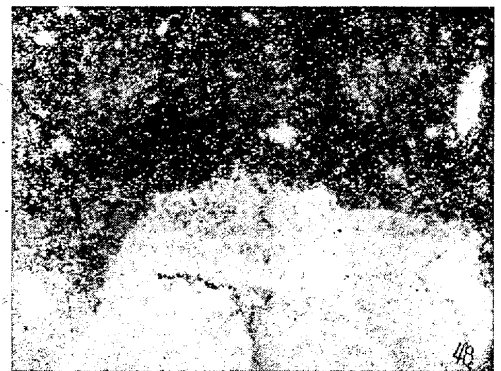
第 43 圖 Fe₂O₃ (焙燒溫度 400°) × 1300



第 47 圖 焙燒黃鐵鱗 (900°) × 900



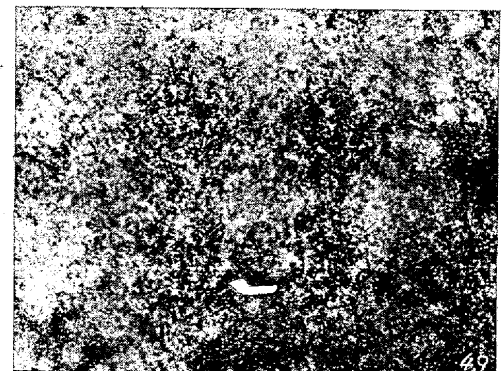
第 44 圖 黃鐵鱗 (400° 焙燒, 磁性部分) × 900



第 48 圖 亞鐵酸銅 × 450



第 45 圖 黃鐵鱗 (400° 焙燒, 磁性部分) × 900



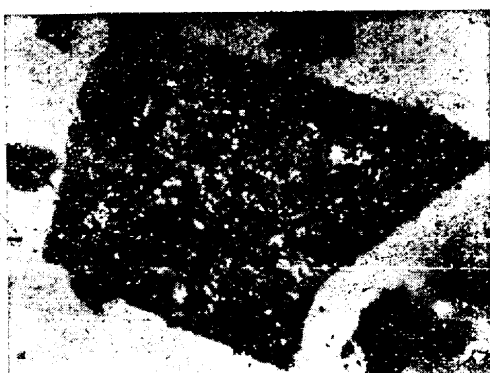
第 49 圖 亞鐵酸銅 × 900



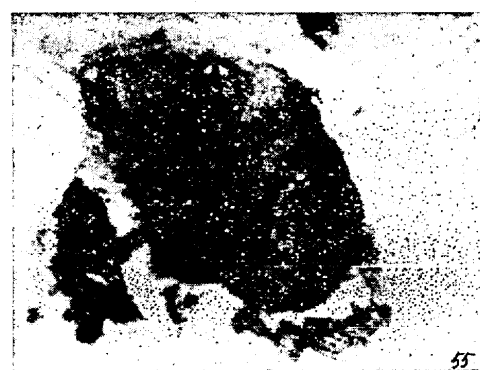
第 50 圖 焙燒黃銅鍍 (400°) × 900



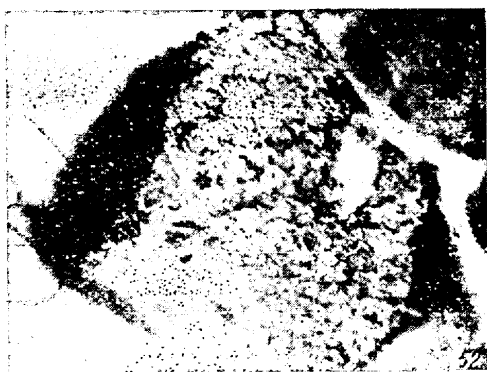
第 54 圖 焙燒黃銅鍍 (800°) × 900



第 51 圖 焙燒黃銅鍍 (600°) × 900



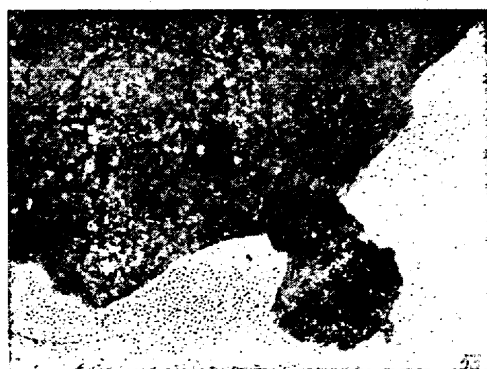
[第 55 圖 焙燒黃銅鍍 (900°) × 600



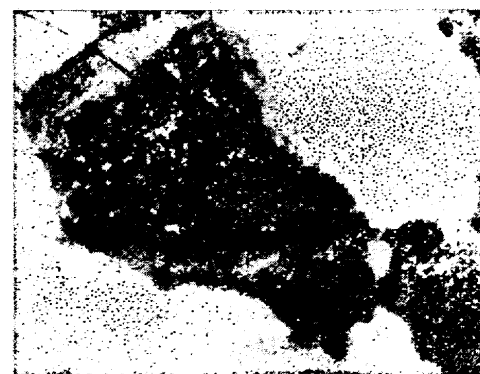
第 52 圖 焙燒黃銅鍍 (700°) × 900



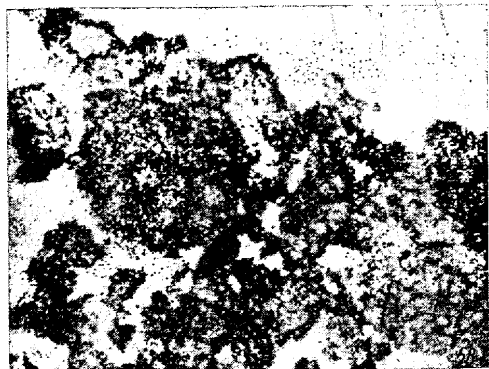
第 56 圖 焙燒硫酸滓 (400°) 昭和 × 450



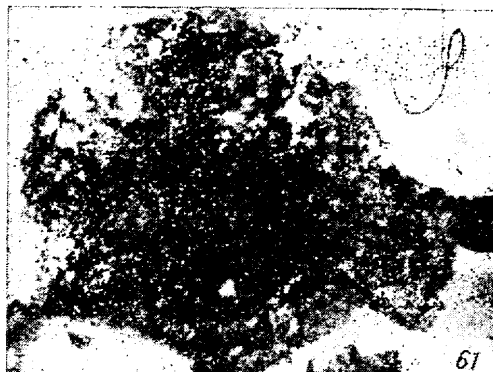
第 53 圖 焙燒黃銅鍍 (800°) × 900



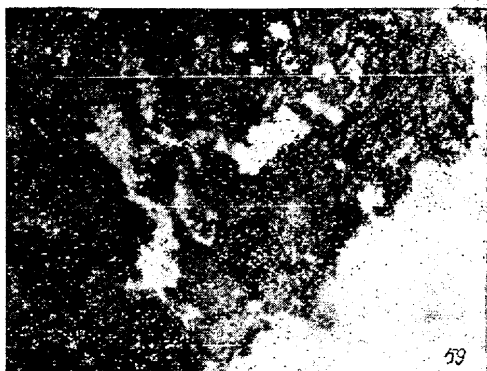
第 57 圖 焙燒硫酸滓 (500°) × 450



第 58 圖 焙焼硫酸滓 (700°) × 450



第 61 圖 焙焼硫酸滓磁性部分 (750°) × 450



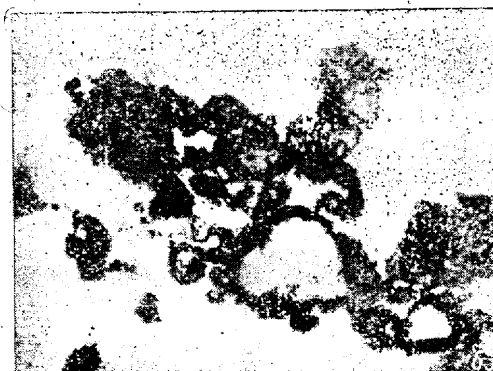
第 59 圖 焙焼硫酸滓 (900°) × 450



第 62 圖 焙焼硫酸滓磁性部分 × 450



第 60 圖 焙焼硫酸滓 (550°) × 450



第 63 圖 焙焼硫酸滓磁性部分 × 450

見える。

第 49 圖は同上のもの、黒の組織の部を拡大したもので強磁性を有して居り、黒は CuFe_2O_4 、灰黒 CuO 、白 Fe_2O_3 である。

第 50 圖は黄銅鑛を 400°C に焙焼したもの、光れるものは輝銅鑛 (Cu_2S) で、 CuSO_4 も相當その中に生じてゐる又圖では明かで無いが、中の方に赤銅鑛 (Cu_2O) が生じてゐる。

第 51 圖は黄銅鑛を 600°C に焼いたもので、輝銅鑛を生じてゐる。右方の白の塊は Cu_2O 又 CuSO_4 が相當析出して混じて居るが、これは試料製作後一ヶ月後に撮影した爲、良く析出着色し、 Cu_2S の間が黒いのはその爲である。

第 52 圖は 700°C に焼いたもので外面は斑銅鑛を示し内部は Cu_2S である。

第 53 圖は 800°C に焼いたもので、黒は CuFe_2O_4 で他は Fe_2O_3 で此の様に明かに分離する。

第 54 圖は同じ試料で地は Fe_2O_3 、黒は CuFe_2O_4 、薄黒は CuO 及び未だ集らぬ CuFe_2O_4 である。

第 55 圖はやはり黄銅鑛を 900°C に焼いたもので、これは熱天秤を使つた。下部の黒は CuFe_2O_4 、他は Fe_2O_3 、白く光るのは残留した $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$ である。

第 56 圖は昭和 IV を 400°C に酸化焙焼したもので、白は磁硫鐵鑛、黒は氣孔、薄黒 Fe_2O_3 、極く薄い黒は Fe_3O_4 である。

第 57 圖は 500°C に焼いたもので、外側は Fe_2O_3 、内部は輝銅礦で、その中には $CuSO_4$ を相當混合してゐる。

第 58 圖は同じく昭和 IV を 700°C に焙焼したもので、主として Fe_2O_3 より成るが、その中に黒の $CuFe_2O_4$ が散在して居る。この温度では未だ $CuFe_2O_4$ の生成が盛で無い爲に、或る箇所に凝集する様なことが見られない。

第 59 圖は 900°C に焙焼したもので、大部分 Fe_2O_3 、小白點は Fe_nS_{n+1} 、黒は $CuFe_2O_4$ である。

第 60 圖は斑銅礦がある試料のため取り出したもので、550°C に焙焼した硫酸滓 IV で、左の方の黒いのがそれで、輝いた Cu_2S の中にある。他は Fe_2O_3 で FeS が少し混入して居るのが見える。圓い小白點は未分解の FeS_2 である。

第 61 圖は昭和 IV を 750°C に焙焼し、その磁性部分で黒の塊及び外壁に近い黒は $CuFe_2O_4$ 、輝く白點は磁硫鐵礦、小白點は殘留 FeS_2 、薄黒は FeS (中程度の黒のもので餘り澤山は無い)。その他は Fe_2O_3 である。

第 62 圖は同じ試料の別の部分で、薄黒は Fe_2O_3 、黒は $CuFe_2O_4$ 、黒に周りを圍まれてるのは Fe_2O_3 で、人工の $CuFe_2O_4$ と同じ傾向を持つてゐる。

第 63 圖同じ試料の $CuFe_2O_4$ と Fe_2O_3 の部分を撮つたもので、黒の $CuFe_2O_4$ の中には小白點がある。それは Fe_2O_3 で CuO も多少混じて居る様に見える、人工的のものによく似てゐる。又周りを圍まれてゐる Fe_2O_3 も見える。

IX. 結 論

硫酸滓及びその成分を成す諸化合物及び礦物の焙焼中に

起る變化を調べ次の結論を得た。

1) 16 種の硫酸滓成分を熱天秤で焙焼すれば、その各々が異つた曲線を示し、變化の経路を知り得る。

2) 各成分を焙焼し 100°C 毎に檢鏡すれば、焼滓の焙焼中に起る變化も推定し得る。

3) 黄鐵礦、黄銅礦、硫酸滓を焙焼する時、著しき磁性の變化がある。

4) 硫酸滓を焙焼すると水溶銅は 550°C 酸溶銅は 600°C が最大にして、良く基礎實驗と一致する。

5) 熱天秤に依る基礎焙焼曲線から硫酸滓の焙焼曲線を見ると、その性質及び成分の概要を知り得る。

以上本實驗を行ふに際し、種々御教示を頂いた當學佐藤教授に對し感謝の意を表し、實驗に助力せられたる當學助手レベデフオルグ君、本溪湖煤鐵公司苗德權君の勞を多とする。

引用文獻

- 1) 小川芳樹：日本鑛業會，46 (昭 5) 515.
- 2) 石原富松：岩波講座，地質礦物學 閃亜鉛礦及び類似礦物の焙焼的性質 25 頁.
- 3) 森棟隆弘：磁硫鐵礦利用に關する研究 (I) 鐵と鋼，昭 17 (28) 14 頁.
- 4) 森棟隆弘：硫酸滓に關する研究 (II) 鐵と鋼，昭和 16, 732 頁.
- 5) 森棟隆弘：同上，741 頁.
- 6) 木村唯助：カーネルの焙焼に就て，鑛業會誌，48 (昭 7) 1275 頁.
- 7) 久島玄三雄：含銅硫化鐵礦焙焼滓處理に關する化學反應に就て (III)，採冶月報，昭 12 (15)，60 頁.

製鉄用新型電氣高爐の設計及び操業に就て

林 達 夫*

I. 緒 言

鉄鐵は古くから鑛爐で製造せられ、長年の經驗により極めて安價に造られる。

電氣鉄鐵は鑛爐鉄鐵と競争するには、コークスに比し、餘りにも高價な電力と電極を必要として、經濟的に成立せず、一般に顧みられない状態であつた。

* 大同製鋼會社 The synopsis to this article is on p. 26

多年輸入屑鐵に依存してゐた我國製鋼業者が、最近の重大局面に直面し、鑛石法に基く鉄鋼一貫作業を採用せんとするも、今遽かに大規模な鑛爐を設置する事は容易でない。然るに電氣製鉄法による鉄鐵は、比較的小資本で手軽に得られ、然もその成分が低炭素、低珪素で低磷、低硫黄特に電氣製鋼用として好適である。従つて電氣製鉄法は、現下の我國の要求に適應し、その優秀性は漸く一般の注目する處となつた。即ち我國電氣製鉄法は、屑鐵に代るに低