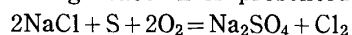


# 塩化焙焼に関する二三の研究

清 水 卓 三\*

Another Look at Chloridizing Roasting. By Takuzo SHIMIZU.

The following reaction is presented for the chloridizing roasting:

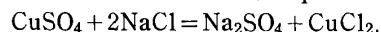


FeS is oxidized in air and iron sulphate is observed at 350°C, being most active at 400°C.

Chloridizing of FeS is observed at 400°C, being most active at 500°C. Chloridizing of  $\text{Cu}_2\text{S}$  takes place at 390°C, and the rate of reaction is most active at 460°C.

Cupric Chloride is considered to be in molten state as NaCl-CuCl<sub>2</sub> eutectic in the range of roasting temperature.

Under the coexistence of the liquid NaCl-CuCl<sub>2</sub> eutectic, the following reaction takes place:



(Received Dec. 8, 1958)

## 1. 緒 論

硫化鉄鉱の焼滓から熔錬によつて銅を回収することは困難であるから適当な処理法が研究されていた。1844年英国の Longmaid は塩素と芒硝の製造に塩化焙焼を行つたので Henderson はこれを焼滓中の銅の回収に利用して1859年に Glasgow に工場をつくり工業的規模において操業を行つた。そのためこの塩化焙焼法を Longmaid-Henderson 法と称するのである。その後種々の改良が加えられ1910年 Ramén-Beskow 法が Sweden で完成され、焼滓中の銅を可成り良く回収し残滓を鉄鉱資源として利用し得るようになった。Ramén 法は最初 Sweden の Helsingborgs Kopperverk で採用されたのであるがその後世界の各地で行われるようになり、我が国においても1917年に大阪製錬株式会社で実施された。

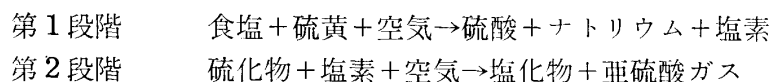
食塩による塩化焙焼においては硫黄と空気との存在の必要なことは良く知られているところである。しかし硫黄があまり多量に存在するときは食塩の消耗を来すので過剰の部分だけ予め焙焼によつて除去しておくことが必要である。また酸化が進み過ぎて硫黄が不足しているような場合には、硫黄を補給しておくことが必要であるがこの場合硫黄は硫化鉄の型のもので加えても、あるいは硫黄の型のもので加えてもよい。塩化焙焼の反応については種々雑多の式が提出されている。これについて Ramén は次のようなことを述べている<sup>1)</sup>。

「硫酸化焙焼の場合には焙焼生成物中ガス体のものは  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  のみであるから反応は比較的簡単である。しかし塩化焙焼の場合にはこれに塩素が加わり、また金属の塩化物には融点、沸点の低いものが多いのでその反応は複雑である。」

硫化物、食塩の直接置換反応について考えてみるに、この場合には硫化物、食塩の接触面に反応生成物ができるので直接置換反応に関しては酸素は無関係である。したがつて窒素気流中の実験で塩化焙焼の際の直接置換反応を律することができる。硫化鉄及び硫化銅と食塩との混合物を試料とし窒素気流中で焙焼し水で抽出したものは水溶性の鉄、銅は得られなかつた。それゆゑ食塩による塩化焙焼においては直接置換反応は起らないと見るべきである。

塩化焙焼の際の反応は複雑雑多であるがこれを要約すると次の2つの段階に分つて考えることができる。

先ず第1は食塩と硫黄・酸素の反応により塩素の発生する過程であり、第2はその塩素の塩化作用により塩化物のできる過程である。すなわち



\* 東北大学工学部金属工学科

1) Klason, P.: The Production of Copper and Other Metals According to the Ramén-Beskow Method.

このような塩化焙焼の際の反応の機構を究明し、かつその結果を基として含銅率の高い実際の硫酸滓について実験及び考察を進めることにする。

## 2. 食塩よりの塩素発生反応について

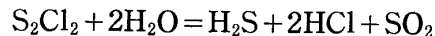
### 2.1 緒言

塩化焙焼の反応の機構を究明するには先ず食塩からの塩素発生反応を検討する必要がある。塩化焙焼において硫黄と酸素（空気）との必要なことは既に述べたように広く知られているところであるから、食塩、硫黄、酸素（空気）間の反応について実験考察を進めることにする。

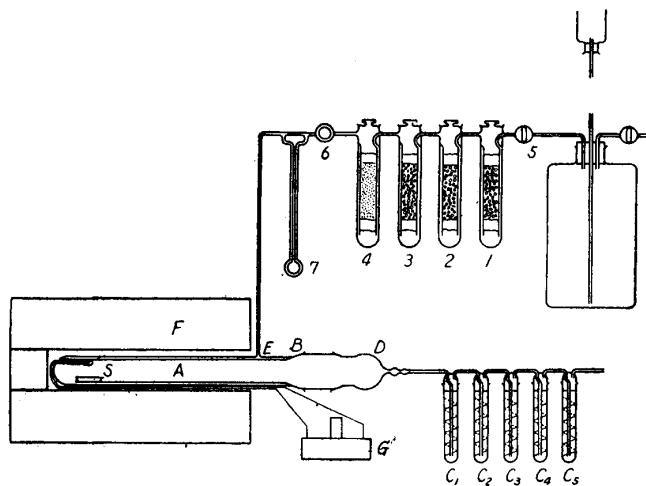
### 2.2 食塩、硫黄、酸素（空気）間の反応による塩素の発生について

(1) 試料 食塩に種々の割合に硫黄を加えメノウの乳鉢で良く混和したものを試料として用いた。

(2) 実験方法 食塩、硫黄の混和試料を空気を通して種々の温度で一定時間焙焼し、出て来る焙焼気体を50%のアルコール水の吸尿管を通して塩素を吸収させ、その吸収液中の塩素を定量する。また焙焼に際して焙焼管の内壁の温度の低い部分に黄色の附着物を見るのでこれも洗い落とし塩素の定量を行う。焙焼に際しては硫黄の蒸気がでるが、これは焙焼気体によつて運ばれ低温の部分で液化する。それゆゑ焙焼管壁の黄色の附着物は主に硫黄と考えられる。塩素<sup>2)</sup>と硫黄蒸気の共存するときは  $S_2Cl_2$  のできることも考えられる。そして  $S_2Cl_2$  は硫黄の良好な溶媒であるので、焙焼管壁の黄色の附着物中に塩素の存在するときは  $S_2Cl_2$  となつて含まれているものと思われる。 $S_2Cl_2$ <sup>2)</sup> は水に接すると



なる反応により溶解するがこの反応は時間がかかる。しかるにアルコールは速に溶解するので発生塩素中に  $S_2Cl_2$  の混じていることを考慮して吸収液として50%アルコール水を用いた。焙焼物は水で抽出して水溶性の硫黄を定量し、この硫黄は食塩が硫酸ナトリウムに変化して塩素を発生したものと仮定して塩素量を計算する。この塩素量と実際に定量した吸収液中の塩素量、焙焼管壁附着物中の塩素量の合計とを比較し、もしこの両者が一致しているならば塩化焙焼の際の塩素発生反応は次のようなものであることが確認される。

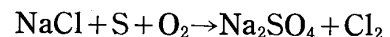


第1図 実験装置

- |  |            |
|--|------------|
| 1, 2: 塩化カルシウム  | 3: ソーダライム  |
| 4: 五酸化磷  | 5: コック     |
| 6: ニードルバルブ   | 7: フローメーター |
| A: 焙焼管   | B: スリ合せ    |
| E: 空気入り口   | D: キャップ    |
| S: 試料ポート   | F: 炉       |
| C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> : 吸尿管 | G: バイロメーター |

する。このSの真上に熱電対を置き、試料の温度を測定する。空気は乾燥管、ニードルバルブ、フローメーターを通して二重反応管の両管の間Eに送られ、試料のあるSの部分を通り焙焼に用い

発生塩素中に  $S_2Cl_2$  の混じていることを考慮して吸収液として50%アルコール水を用いた。焙焼物は水で抽出して水溶性の硫黄を定量し、この硫黄は食塩が硫酸ナトリウムに変化して塩素を発生したものと仮定して塩素量を計算する。この塩素量と実際に定量した吸収液中の塩素量、焙焼管壁附着物中の塩素量の合計とを比較し、もしこの両者が一致しているならば塩化焙焼の際の塩素発生反応は次のようなものであることが確認される。



(3) 実験装置 実験装置は第1図のごときものである。焙焼管Aは石英の二重管で内側の石英管はBのスリ合せの部分より取り外しできるようにしてある。試料は釉薬つきのポートに入れ二重管の内側の管の先端Sに装入

2) Vallance, R.H.: Text-Book of Inorganic Chemistry. Vol. VII. Part 11

られる。焙焼ガスはキャップDから50%アルコール水を入れた5本の吸尿管 C<sub>1</sub>・C<sub>2</sub>・C<sub>3</sub>・C<sub>4</sub>・C<sub>5</sub> を通つて放出される。炉Fは移動できるようにしてある。

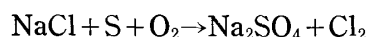
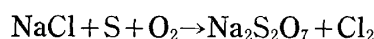
(4) 実験操作 試料 0.2000g をボートに秤量し、次に炉Fを動かして焙焼管が炉内に入るようにして温度を上げ、所要の温度に達したならばキャップDを外して試料ボートをSなる位置に装入し、キャップDをはめ込み吸尿管 C<sub>1</sub>・C<sub>2</sub>・C<sub>3</sub>・C<sub>4</sub>・C<sub>5</sub> とゴム管で連絡し、コックGを開いて空気を送りニードルバルブとフローメーターにより 40cc/min の空気を流すようにする。試料装入後 4min で所要温度に戻るようにする。焙焼が終了したならば炉Fを移動させて焙焼管Aを放冷する。試料が常温に達したならばコックGを閉じて空気を送ることを止め、キャップDを外してボートを引き出し、ボートのまゝ 100cc の水の中に入れて抽出を行い、濾過し濾液中の硫黄を定量する。Bのスリ合せの部分から内側の焙焼管を抜き取りその内壁の附着物を50%アルコール水で良く洗い落とし、その液中の塩素を定量する。次に吸尿管 C<sub>1</sub>・C<sub>2</sub>・C<sub>3</sub>・C<sub>4</sub>・C<sub>5</sub> の吸収液中の塩素を定量する。

(5) 焙焼温度を変化させた場合の実験結果 食塩と硫黄(Sと考える)とを mol 比 1:1 に混合したものを 0.2000g を試料とし空気量 40cc/min, 焙焼時間 90min で 200~750°C 迄 50°C 間隔の温度で焙焼した場合の実験結果は第1表のごとくである。

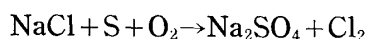
第1表 種々の焙焼温度の発生塩素, 水溶硫黄

焙 焼 温 度 (°C)	200	250	300	350	400	450
石英管附着物中の塩素 (g)	0.0002 <sub>9</sub>	0	0	0	0	0
第1吸尿管液中の塩素 (g)	0.0002 <sub>1</sub>	0.0036 <sub>4</sub>	0.0032 <sub>0</sub>	0.0025 <sub>5</sub>	0.0022 <sub>5</sub>	0.0013 <sub>0</sub>
第2吸尿管液中の塩素 (g)	0.0001 <sub>9</sub>	0.0009 <sub>6</sub>	0.0008 <sub>1</sub>	0.0005 <sub>5</sub>	0.0003 <sub>8</sub>	0.0003 <sub>5</sub>
第3吸尿管液中の塩素 (g)	0.0001 <sub>0</sub>	0.0004 <sub>7</sub>	0.0003 <sub>7</sub>	0.0002 <sub>1</sub>	0.0002 <sub>9</sub>	0.0002 <sub>6</sub>
第4吸尿管液中の塩素 (g)	0	0.0003 <sub>0</sub>	0.0001 <sub>2</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0001 <sub>9</sub>
第5吸尿管液中の塩素 (g)	0	0	0	0	0	0
合計 塩 素 (g)	0.0007 <sub>9</sub>	0.0053 <sub>7</sub>	0.0045 <sub>9</sub>	0.0033 <sub>9</sub>	0.0030 <sub>0</sub>	0.0021 <sub>0</sub>
焙焼物中の水溶硫黄 (g)	0.0004 <sub>6</sub>	0.0025 <sub>3</sub>	0.0020 <sub>8</sub>	0.0015 <sub>5</sub>	0.0013 <sub>6</sub>	0.0009 <sub>7</sub>
硫黄量から計算した塩素 (g)	0.0010 <sub>2</sub>	0.0057 <sub>3</sub>	0.0046 <sub>0</sub>	0.0034 <sub>3</sub>	0.0030 <sub>2</sub>	0.0021 <sub>5</sub>
焙 焼 温 度 (°C)	500	550	600	650	700	750
石英管附着物中の塩素 (g)	0	0	0	0	0	0
第1吸尿管液中の塩素 (g)	0.0010 <sub>4</sub>	0.0008 <sub>1</sub>	0.0012 <sub>3</sub>	0.0028 <sub>5</sub>	0.0032 <sub>1</sub>	0.0034 <sub>1</sub>
第2吸尿管液中の塩素 (g)	0.0003 <sub>5</sub>	0.0003 <sub>6</sub>	0.0005 <sub>1</sub>	0.0005 <sub>3</sub>	0.0005 <sub>6</sub>	0.0003 <sub>2</sub>
第3吸尿管液中の塩素 (g)	0.0002 <sub>7</sub>	0.0002 <sub>8</sub>	0.0002 <sub>7</sub>	0.0001 <sub>7</sub>	0.0001 <sub>2</sub>	0.0001 <sub>8</sub>
第4吸尿管液中の塩素 (g)	0.0001 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>
第5吸尿管液中の塩素 (g)	0	0	0	0	0	0
合計 塩 素 (g)	0.0018 <sub>4</sub>	0.0015 <sub>3</sub>	0.0020 <sub>9</sub>	0.0036 <sub>3</sub>	0.0039 <sub>7</sub>	0.0039 <sub>9</sub>
焙焼物中の水溶硫黄 (g)	0.0008 <sub>4</sub>	0.0007 <sub>0</sub>	0.0009 <sub>5</sub>	0.0016 <sub>6</sub>	0.0018 <sub>1</sub>	0.0018 <sub>2</sub>
硫黄量から計算した塩素 (g)	0.0018 <sub>7</sub>	0.0015 <sub>5</sub>	0.0021 <sub>1</sub>	0.0036 <sub>7</sub>	0.0040 <sub>0</sub>	0.0040 <sub>4</sub>

(6) 実験結果(5)の考察 硫黄と食塩との混合物を空気を補給しながら焙焼した場合の塩素発生反応は次のようなものと考えられる<sup>3)~5)</sup>。



第1表を見るに 300~750°C 迄の焙焼温度においては実際に定量された塩素量と焙焼物中の水溶硫黄は硫酸ナトリウムの型で存在するものとして硫黄量から計算した塩素量とは良く一致している。したがって 300°C 以上の焙焼温度では塩素の発生する反応は次のごときものと見ることが出来る。

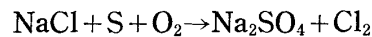
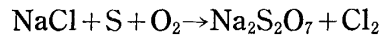


3) Salley, D.J.: J. Am. Chem. Soc. 61 (1939), 837.

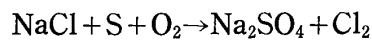
4) Weeks, E.J.: Chemical News. 144 (1932), 50.

5) Sneed, M.C.: Comprehensive Inorganic Chemistry. III. The Halogen. (1954), 52.

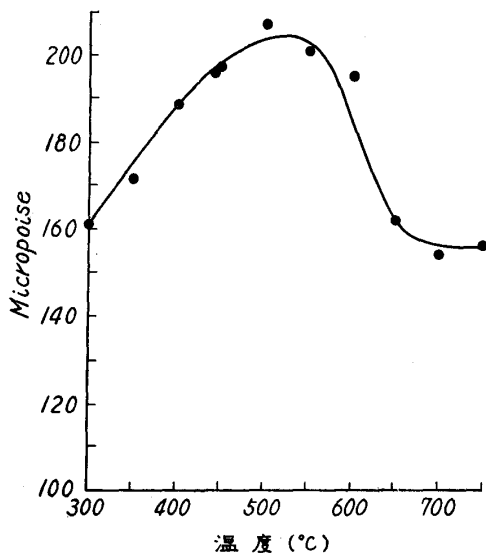
しかるに 200°C の焙焼温度においては実際に定量された塩素量と焙焼物中の水溶硫黄は硫酸ナトリウムの型で存在するものとして硫黄量から計算した塩素量とは一致しない。食塩が焦性硫酸ナトリウムになつて塩素を発生するものとするれば 0.00046g の水溶硫黄ができたために発生した塩素量は 0.00050g となる。実際に定量された塩素量は 0.00070g であつて水溶硫黄が全部硫酸ナトリウムの型で存在するものとした場合と、全部焦性硫酸ナトリウムの型で存在するものとした場合との中間である。それゆゑ 200°C の焙焼温度では塩素の発生には次の 2 反応が同時に起つていと見るべきである。



硫黄蒸気の粘性について考えてみるに温度と硫黄蒸気の粘性との間には、第 2 図<sup>6)</sup> のごとき関係がある。第 2 図について考えるに 300°C 以上における塩素発生反応は



であるが、この反応が右に進行するためには硫黄蒸気、酸素、食塩の接触することが必要であり、



第 2 図 硫黄蒸気の粘性

硫黄蒸気の粘性の大なるときは酸素の試料内部への浸入速度が小さいので反応の進行する範囲が小となるから、硫黄蒸気の粘性曲線と塩素発生量曲線とは逆になる。それゆゑ第 1 表に示すごとく塩素発生量は焙焼温度の上昇と共に減少し 550°C で最低となり以後は温度の上昇と共に増加している。次に 350, 550, 700°C において試料の食塩：硫黄の割合を種々変化させて実験を行った。

(7) 食塩：硫黄の割合を変化させた場合の実験結果 焙焼温度 350°C, 試料重量 0.2000g, 空気量 40cc/min, 焙焼時間 90min の条件で試料の食塩：硫黄の mol 比を種々変化させた場合の

実験結果は第 2 表のごとくである。焙焼温度 550°C で同様の実験をした場合は第 3 表のごとくである。焙焼温度 700°C で同様の実験をした場合は第 4 表のごとくである。

以上の第 2~4 表の結果を図示すると第 3, 4 図のごとくである。

(8) 実験結果 (7) の考察 第 2~4 表より見るに第 1 表の 300°C 以上の場合と同様、実際に定量された塩素量と水溶硫黄は硫酸ナトリウムの型で存在するものとして硫黄量から計算した塩素量とはよく一致している。

塩素発生反応は 550°C では 350, 700°C のときより反応の進行する範囲が小さいので第 3 図において 550°C の線は 350, 700°C の曲線の下にある。550°C では mol 比の増加によつて水溶硫黄の量はあまり減少しないが、これは 550°C では mol 比が増加すると硫黄の量が減少し酸素の浸入速度が大になり反応の進行する範囲が大になるためであり、また 350, 700°C では急激に減少しているが、これは 350, 700°C では反応の進行する範囲が大きく試料のすべての部分で進行しているので、mol 比が増加すると硫黄の量が減少し反応量が少くなるためである。

第 4 図において発生塩素%曲線及び水溶硫黄%曲線は食塩及び硫黄の利用率を示すものであ

6) Dalin, G.A. and J.R. West: J. Phys. and Colloid Chem., 54 (1950), 1215.

第2表 焙焼温度 350°C のときの食塩：硫黄 (mol 比), 発生塩素, 水溶硫黄

食塩：硫黄 (mol 比)	0.3	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
石英管附着物中の塩素 (g)	0	0	0	0	0	0
第1吸収管液中の塩素 (g)	0.0028 <sub>6</sub>	0.0029 <sub>1</sub>	0.0025 <sub>5</sub>	0.0028 <sub>5</sub>	0.0024 <sub>7</sub>	0.0026 <sub>2</sub>
第2吸収管液中の塩素 (g)	0.0003 <sub>2</sub>	0.0002 <sub>3</sub>	0.0005 <sub>5</sub>	0.0002 <sub>4</sub>	0.0003 <sub>7</sub>	0.0002 <sub>6</sub>
第3吸収管液中の塩素 (g)	0.0001 <sub>7</sub>	0.0001 <sub>8</sub>	0.0002 <sub>1</sub>	0.0001 <sub>8</sub>	0.0002 <sub>6</sub>	0.0001 <sub>7</sub>
第4吸収管液中の塩素 (g)	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0001 <sub>9</sub>	0.0000 <sub>8</sub>
第5吸収管液中の塩素 (g)	0	0	0	0	0	0
合計塩素 (g)	0.0034 <sub>3</sub>	0.0034 <sub>0</sub>	0.0033 <sub>9</sub>	0.0033 <sub>5</sub>	0.0032 <sub>9</sub>	0.0031 <sub>3</sub>
焙焼物中の水溶硫黄 (g)	0.0015 <sub>6</sub>	0.0015 <sub>6</sub>	0.0015 <sub>5</sub>	0.0015 <sub>3</sub>	0.0015 <sub>2</sub>	0.0014 <sub>3</sub>
硫黄量から計算した塩素 (g)	0.0034 <sub>7</sub>	0.0034 <sub>5</sub>	0.0034 <sub>3</sub>	0.0032 <sub>9</sub>	0.0033 <sub>7</sub>	0.0031 <sub>6</sub>
試料中の食塩 (g)	0.0706	0.0952	0.1290	0.1568	0.1690	0.1759
食塩中の塩素 (g)	0.0427 <sub>8</sub>	0.0576 <sub>9</sub>	0.0781 <sub>7</sub>	0.0950 <sub>2</sub>	0.1024 <sub>1</sub>	0.1065 <sub>9</sub>
発生塩素：全塩素 (%)	8.06	5.94	4.35	3.54	3.23	2.95
試料中の硫黄 (g)	0.1294	0.1048	0.0710	0.0432	0.0310	0.0241
水溶硫黄：全硫黄 (%)	1.20	1.48	2.18	3.54	4.90	5.93

食塩：硫黄 (mol 比)	5.0	6.0	7.0	10.0	15.0
石英管附着物中の塩素 (g)	0	0	0	0	0
第1吸収管液中の塩素 (g)	0.0024 <sub>0</sub>	0.0021 <sub>7</sub>	0.0018 <sub>1</sub>	0.0013 <sub>1</sub>	0.0011 <sub>5</sub>
第2吸収管液中の塩素 (g)	0.0001 <sub>9</sub>	0.0002 <sub>5</sub>	0.0002 <sub>6</sub>	0.0003 <sub>3</sub>	0.0002 <sub>6</sub>
第3吸収管液中の塩素 (g)	0.0001 <sub>8</sub>	0.0001 <sub>7</sub>	0.0001 <sub>8</sub>	0.0001 <sub>6</sub>	0.0001 <sub>8</sub>
第4吸収管液中の塩素 (g)	0.0001 <sub>7</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>
第5吸収管液中の塩素 (g)	0	0	0	0	0
合計塩素 (g)	0.0029 <sub>4</sub>	0.0026 <sub>7</sub>	0.0023 <sub>3</sub>	0.0018 <sub>8</sub>	0.0016 <sub>7</sub>
焙焼物中の水溶硫黄 (g)	0.0013 <sub>4</sub>	0.0012 <sub>2</sub>	0.0011 <sub>1</sub>	0.0008 <sub>6</sub>	0.0007 <sub>8</sub>
硫黄量から計算した塩素 (g)	0.0029 <sub>6</sub>	0.0027 <sub>0</sub>	0.0024 <sub>6</sub>	0.0019 <sub>1</sub>	0.0017 <sub>2</sub>
試料中の食塩 (g)	0.1802	0.1832	0.1854	0.1894	0.1928
食塩中の塩素 (g)	0.1092 <sub>0</sub>	0.1110 <sub>1</sub>	0.1123 <sub>5</sub>	0.1147 <sub>7</sub>	0.1168 <sub>3</sub>
発生塩素：全塩素 (%)	2.70	2.42	2.09	1.65	1.45
試料中の硫黄 (g)	0.0198	0.0168	0.0146	0.0106	0.0072
水溶硫黄：全硫黄 (%)	6.76	7.26	7.60	8.11	10.83

第3表 焙焼温度 550°C のときの食塩：硫黄 (mol 比), 発生塩素, 水溶硫黄

食塩：硫黄 (mol 比)	0.3	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
石英管附着物中の塩素 (g)	0	0	0	0	0	0
第1吸収管液中の塩素 (g)	0.0010 <sub>2</sub>	0.0010 <sub>1</sub>	0.0008 <sub>1</sub>	0.0010 <sub>4</sub>	0.0010 <sub>1</sub>	0.0009 <sub>3</sub>
第2吸収管液中の塩素 (g)	0.0002 <sub>6</sub>	0.0002 <sub>6</sub>	0.0003 <sub>6</sub>	0.0002 <sub>3</sub>	0.0002 <sub>7</sub>	0.0002 <sub>7</sub>
第3吸収管液中の塩素 (g)	0.0001 <sub>9</sub>	0.0001 <sub>9</sub>	0.0002 <sub>8</sub>	0.0001 <sub>8</sub>	0.0001 <sub>7</sub>	0.0001 <sub>8</sub>
第4吸収管液中の塩素 (g)	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>
第5吸収管液中の塩素 (g)	0	0	0	0	0	0
合計塩素 (g)	0.0015 <sub>5</sub>	0.0015 <sub>4</sub>	0.0015 <sub>3</sub>	0.0015 <sub>3</sub>	0.0015 <sub>3</sub>	0.0014 <sub>6</sub>
焙焼物中の水溶硫黄 (g)	0.0007 <sub>2</sub>	0.0007 <sub>2</sub>	0.0007 <sub>0</sub>	0.0007 <sub>0</sub>	0.0007 <sub>0</sub>	0.0006 <sub>7</sub>
硫黄量から計算した塩素 (g)	0.0015 <sub>9</sub>	0.0015 <sub>9</sub>	0.0015 <sub>5</sub>	0.0015 <sub>5</sub>	0.0015 <sub>5</sub>	0.0014 <sub>8</sub>
試料中の食塩 (g)	0.0706	0.0952	0.1290	0.1568	0.1690	0.1759
食塩中の塩素 (g)	0.0427 <sub>8</sub>	0.0576 <sub>9</sub>	0.0781 <sub>7</sub>	0.0950 <sub>2</sub>	0.1024 <sub>1</sub>	0.1065 <sub>9</sub>
発生塩素：全塩素 (%)	3.70	2.71	1.98	1.63	1.51	1.39
試料中の硫黄 (g)	0.1294	0.1048	0.0710	0.0432	0.0310	0.0241
水溶硫黄：全硫黄 (%)	0.55	0.68	0.98	1.62	2.25	2.78

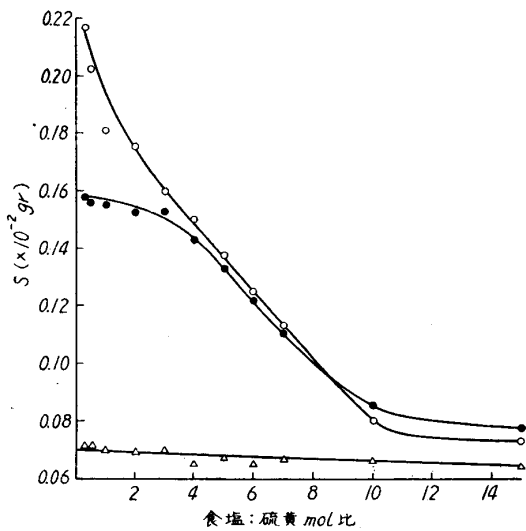
食塩：硫黄 (mol 比)	5.0	6.0	7.0	10.0	15.0
石英管附着物中の塩素 (g)	0	0	0	0	0
第1吸収管液中の塩素 (g)	0.0009 <sub>4</sub>	0.0009 <sub>8</sub>	0.0008 <sub>7</sub>	0.0008 <sub>4</sub>	0.0006 <sub>2</sub>
第2吸収管液中の塩素 (g)	0.0002 <sub>7</sub>	0.0001 <sub>8</sub>	0.0002 <sub>6</sub>	0.0003 <sub>4</sub>	0.0004 <sub>4</sub>
第3吸収管液中の塩素 (g)	0.0002 <sub>0</sub>	0.0001 <sub>7</sub>	0.0001 <sub>8</sub>	0.0001 <sub>8</sub>	0.0002 <sub>5</sub>
第4吸収管液中の塩素 (g)	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>
第5吸収管液中の塩素 (g)	0	0	0	0	0
合計塩素 (g)	0.0014 <sub>9</sub>	0.0014 <sub>1</sub>	0.0013 <sub>9</sub>	0.0014 <sub>4</sub>	0.0013 <sub>9</sub>
焙焼物中の水溶硫黄 (g)	0.0006 <sub>8</sub>	0.0006 <sub>5</sub>	0.0006 <sub>7</sub>	0.0006 <sub>7</sub>	0.0006 <sub>4</sub>
硫黄量から計算した塩素 (g)	0.0015 <sub>2</sub>	0.0014 <sub>4</sub>	0.0014 <sub>8</sub>	0.0014 <sub>8</sub>	0.0014 <sub>2</sub>
試料中の食塩 (g)	0.1802	0.1832	0.1854	0.1894	0.1928
食塩中の塩素 (g)	0.1092 <sub>0</sub>	0.1110 <sub>1</sub>	0.1123 <sub>5</sub>	0.1147 <sub>7</sub>	0.1168 <sub>3</sub>
発生塩素：全塩素 (%)	1.38	1.29	1.26	1.26	1.20
試料中の硫黄 (g)	0.0198	0.0168	0.0146	0.0106	0.0072
水溶硫黄：全硫黄 (%)	3.43	3.86	4.58	6.32	8.88

第4表 焙焼温度 700°C のときの食塩：硫黄 (mol 比), 発生塩素, 水溶硫黄

食塩：硫黄 (mol 比)	0.3	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
石英管附着物中の塩素 (g)	0	0	0	0	0	0
第1 吸収管液中の塩素 (g)	0.0041 <sub>5</sub>	0.0038 <sub>7</sub>	0.0032 <sub>1</sub>	0.0032 <sub>9</sub>	0.0029 <sub>1</sub>	0.0027 <sub>9</sub>
第2 吸収管液中の塩素 (g)	0.0003 <sub>5</sub>	0.0003 <sub>4</sub>	0.0005 <sub>6</sub>	0.0003 <sub>0</sub>	0.0003 <sub>3</sub>	0.0002 <sub>5</sub>
第3 吸収管液中の塩素 (g)	0.0001 <sub>7</sub>	0.0001 <sub>8</sub>	0.0001 <sub>2</sub>	0.0001 <sub>7</sub>	0.0001 <sub>9</sub>	0.0001 <sub>6</sub>
第4 吸収管液中の塩素 (g)	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>
第5 吸収管液中の塩素 (g)	0	0	0	0	0	0
合計 塩素 (g)	0.0047 <sub>5</sub>	0.0044 <sub>7</sub>	0.0039 <sub>7</sub>	0.0038 <sub>4</sub>	0.0035 <sub>1</sub>	0.0032 <sub>0</sub>
焙焼物中の水溶硫黄 (g)	0.0021 <sub>6</sub>	0.0020 <sub>3</sub>	0.0018 <sub>1</sub>	0.0017 <sub>6</sub>	0.0016 <sub>0</sub>	0.0015 <sub>8</sub>
硫黄量から計算した塩素 (g)	0.0047 <sub>9</sub>	0.0045 <sub>1</sub>	0.0040 <sub>0</sub>	0.0038 <sub>9</sub>	0.0035 <sub>4</sub>	0.0033 <sub>2</sub>
試料中の食塩 (g)	0.0706	0.0952	0.1290	0.1568	0.1690	0.1759
食塩中の塩素 (g)	0.0427 <sub>8</sub>	0.0576 <sub>9</sub>	0.0781 <sub>7</sub>	0.0950 <sub>2</sub>	0.1024 <sub>1</sub>	0.1065 <sub>9</sub>
発生塩素：全塩素 (%)	11.17	7.78	5.10	4.07	3.44	3.10
試料中の硫黄 (g)	0.1294	0.1048	0.0710	0.0432	0.0310	0.0241
水溶硫黄：全硫黄 (%)	1.66	1.93	2.54	4.07	5.16	6.22

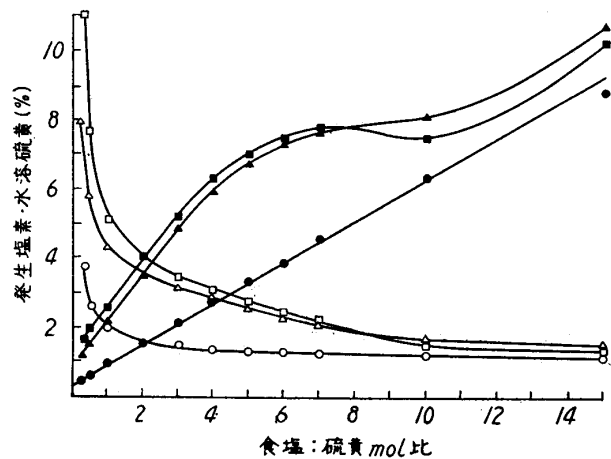
  

食塩：硫黄 (mol 比)	5.0	6.0	7.0	10.0	15.0
石英管附着物中の塩素 (g)	0	0	0	0	0
第1 吸収管液中の塩素 (g)	0.0024 <sub>8</sub>	0.0022 <sub>3</sub>	0.0019 <sub>5</sub>	0.0013 <sub>1</sub>	0.0013 <sub>9</sub>
第2 吸収管液中の塩素 (g)	0.0002 <sub>7</sub>	0.0002 <sub>5</sub>	0.0002 <sub>6</sub>	0.0001 <sub>8</sub>	0.0001 <sub>4</sub>
第3 吸収管液中の塩素 (g)	0.0001 <sub>9</sub>	0.0001 <sub>7</sub>	0.0001 <sub>8</sub>	0.0001 <sub>4</sub>	0.0000 <sub>8</sub>
第4 吸収管液中の塩素 (g)	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	0.0000 <sub>8</sub>	tr
第5 吸収管液中の塩素 (g)	0	0	0	0	0
合計 塩素 (g)	0.0030 <sub>2</sub>	0.0027 <sub>3</sub>	0.0024 <sub>7</sub>	0.0017 <sub>1</sub>	0.0016 <sub>1</sub>
焙焼物中の水溶硫黄 (g)	0.0013 <sub>8</sub>	0.0012 <sub>5</sub>	0.0011 <sub>3</sub>	0.0008 <sub>0</sub>	0.0007 <sub>3</sub>
硫黄量から計算した塩素 (g)	0.0030 <sub>6</sub>	0.0027 <sub>8</sub>	0.0025 <sub>0</sub>	0.0017 <sub>8</sub>	0.0016 <sub>3</sub>
試料中の食塩 (g)	0.1802	0.1832	0.1854	0.1894	0.1928
食塩中の塩素 (g)	0.1092 <sub>0</sub>	0.1110 <sub>1</sub>	0.1123 <sub>5</sub>	0.1147 <sub>7</sub>	0.1168 <sub>3</sub>
発生塩素：全塩素 (%)	2.78	2.47	2.21	1.51	1.38
試料中の硫黄 (g)	0.0198	0.0168	0.0146	0.0106	0.0072
水溶硫黄：全硫黄 (%)	6.96	7.44	7.73	7.54	10.13



第3図 Mol 比, 水溶硫黄

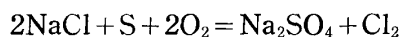
● 350°C 水溶硫黄  
 △ 550°C 水溶硫黄  
 ○ 700°C 水溶硫黄



第4図 Mol 比, 発生塩素, 水溶硫黄

S { ▲ 350°C  
 ● 500°C  
 ■ 700°C  
 Cl<sub>2</sub> { △ 350°C  
 ○ 500°C  
 □ 700°C

る。350, 550, 700°C とも食塩及び硫黄の利用率曲線は mol 比 2 のところで交っている。すなわち食塩：硫黄の mol 比 2 のとき食塩と硫黄の総合利用率が最高になつている。このことは食塩と硫黄とが mol 比 2:1 の割合に反応しているためと考えられるので、食塩、硫黄、酸素の塩素発生反応式は



であると見ることができる。

(9) 硫化鉄と食塩との焙焼による塩素発生について 食塩、硫黄、酸素間の反応により塩素の発生することはわかつたのであるが、実際操業においては硫黄は硫化鉄の型で加つていることが多いので、硫化鉄、食塩を 0.5000g ずつ別々のポートにとり、第1図の実験装置で硫化鉄ポート、食塩ポートの順に焙焼管中に装入し 20cc/min の空気を送り 90min 間焙焼し、食塩中の水溶硫黄及び吸収管中の塩素を定量した結果は第5表のごとくである。

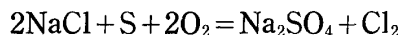
第5表 硫化鉄、食塩からの発生塩素

温 度 (°C)	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750
食塩中の水溶硫黄 (g)	tr	tr	0.0002	0.0012	0.0028	0.0043	0.0074	0.0108	0.0149	0.0205
硫黄の量から計算した塩素 (g)	—	—	0.0004	0.0026	0.0061	0.0095	0.0163	0.0238	0.0329	0.0453
吸収管液中の塩素 (g)	—	—	tr	0.0024	0.0060	0.0093	0.0157	0.0222	0.0330	0.0476

この場合にも発生塩素量と硫黄の量から計算した塩素量とはよく一致している。硫化鉄は焙焼に際して亜硫酸ガスを発生するのであるから、食塩、亜硫酸ガス、酸素間の反応によつても硫酸ナトリウムができ塩素を発生する。ただし硫化鉄と食塩との場合には温度の高い程塩素の発生量は増加している。

### 2.3 結 言

塩化焙焼において食塩から塩素の発生する反応は焙焼温度 200°C では食塩が焦性硫酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムに変化するのであるが、300°C 以上では硫酸ナトリウムに変化するもののみである。その反応式は



である。硫黄でなく硫化鉄の存在する場合も硫酸ナトリウムができ塩素が発生するが、このときは温度の高いほど塩素の発生量は大である。

## 3. 硫化鉄の塩化焙焼について

### 3.1 緒 言

硫化鉄は殆んどすべての硫化鉄の中に含まれているものであり、塩化焙焼の際硫黄の代りに硫化鉄を加える場合もあるので、塩化焙焼に際して硫化鉄がいかなる反応過程をたどるかを知ることは重要なことである。そこで純粋な硫化鉄に食塩を混じたものを試料とし、これを焙焼した場合の化学反応について実験及び考察を進めることにする。

### 3.2 硫化鉄 (FeS) の調製

市販の塩化第一鉄  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  約 50g を約 300cc の水に溶解し硫化水素を通して FeS を沈澱せしめ、この沈澱を水でよく洗滌し水流ポンプで引いてできるだけ手早く濾過し、直ちに加熱装置のあるデシケーターに移し真空に引きながら凍結を防止する程度の弱い加熱を行つて乾燥する。このようにして製したものは分析の結果、実験誤差内で FeS の理論値に一致するので試料として用いた。

### 3.3 硫化鉄、食塩、酸素 (空気) 間の反応について

(1) 試料 FeS と食塩とを重量比 1:1 にとつて混和し、メノウの乳鉢でよくすつたものを試料として用いた。

(2) 実験方法 硫化鉄の塩化焙焼において水溶液として考えうるものは  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2$

( $\text{SO}_4$ )<sub>3</sub>,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  である。このうち塩化鉄はアルコールにとけるが硫酸鉄はアルコールにとけない。これを利用して硫酸鉄と塩化鉄とを分離定量することが可能であるか否かを検討するために、硫酸鉄と塩化鉄との混合物をつくり、これをアルコールで抽出しその残渣を水で抽出し、この両液をスルホサリチル酸法で発色させ光電比色計にかけ鉄を定量した。その結果、硫酸鉄と塩化鉄との分離定量の可能なことがわかった。そこで試料を一定条件の下で焙焼し、焙焼物をアルコールで抽出しその残渣を水で抽出し、この両液中の鉄を定量して硫酸鉄の型の鉄及び塩化鉄の型の鉄の量とした。

(3) 実験装置 第1図に示したのものから塩素吸引管を除去したものをを用いた。

(4) 実験操作 先ず炉を押し込んで焙焼管を所要の温度に達せしめ、所要の空気を送り 0.3000g の試料を入れたポートを焙焼管中に押し込み、炉の加熱電流を調節して 4min 間で試料が所要温度に達するようにした。試料が所要温度に達してから一定時間焙焼を行い、炉を移動せしめて試料を冷却し、常温に達したならばこれを取り出し、50cc のアルコールで抽出しその残渣を水で抽出し、この両液中の鉄を定量して硫酸鉄の型の鉄及び塩化鉄の型の鉄の量とした。

(5) 焙焼物中の硫酸鉄及び塩化鉄について 塩化鉄には  $\text{FeCl}_2$  と  $\text{FeCl}_3$  とがあるが、 $\text{FeCl}_3$  の沸点は  $319^\circ\text{C}$  であるから、 $319^\circ\text{C}$  以上の温度の焙焼においては  $\text{FeCl}_3$  は焙焼物中には存在しえないように考えられる。しかし  $158^\circ\text{C}$  以上では  $\text{FeCl}_3$  は食塩と融体をつくるので  $\text{FeCl}_3$  の蒸発が抑制される。そのため  $319^\circ\text{C}$  以上の温度の焙焼においても焙焼物中に  $\text{FeCl}_3$  が存在しうる。

試料重量 0.3000g で空気量を変化させたとき、焙焼時間 30min, 焙焼温度  $350^\circ\text{C}$  の場合は第

第6表  $350^\circ\text{C}$ , 30min 焙焼のときの  
硫酸鉄, 塩化鉄

空気量 (cc/min)	10	15	20
硫酸鉄の型の鉄 (%)	0.87	0.91	0.90
塩化鉄の型の鉄 (%)	tr	tr	tr
合計鉄 (%)	0.87	0.91	0.90

第9表  $500^\circ\text{C}$ , 30min 焙焼のときの  
硫酸鉄, 塩化鉄

空気量 (cc/min)	10	15	20
硫酸鉄の型の鉄 (%)	2.36	1.68	1.09
塩化鉄の型の鉄 (%)	11.53	11.42	11.37
合計鉄 (%)	13.89	13.10	12.46

第7表  $400^\circ\text{C}$ , 30min 焙焼のときの  
硫酸鉄, 塩化鉄

空気量 (cc/min)	10	15	20
硫酸鉄の型の鉄 (%)	9.41	10.12	10.40
塩化鉄の型の鉄 (%)	0.55	0.43	0.38
合計鉄 (%)	9.96	10.55	10.78

第10表  $550^\circ\text{C}$ , 30min 焙焼のときの  
硫酸鉄, 塩化鉄

空気量 (cc/min)	10	15	20
硫酸鉄の型の鉄 (%)	1.37	1.12	0.36
塩化鉄の型の鉄 (%)	11.40	10.07	9.38
合計鉄 (%)	12.77	11.19	9.74

第8表  $450^\circ\text{C}$ , 30min 焙焼のときの  
硫酸鉄, 塩化鉄

空気量 (cc/min)	10	15	20
硫酸鉄の型の鉄 (%)	6.76	5.00	4.41
塩化鉄の型の鉄 (%)	1.90	3.64	4.83
合計鉄 (%)	8.66	8.64	9.24

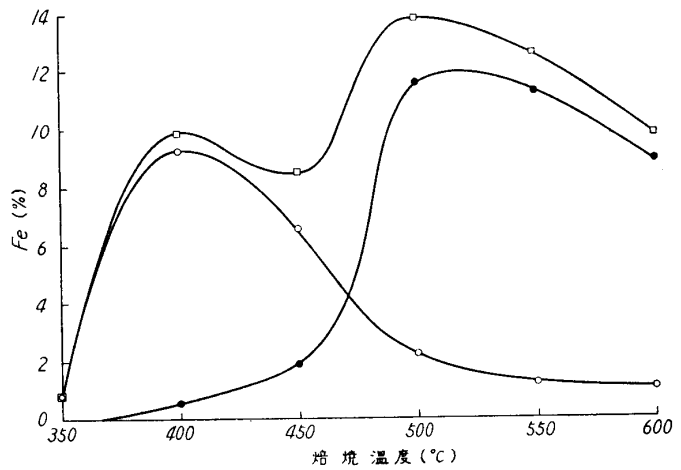
第11表  $600^\circ\text{C}$ , 30min 焙焼のときの  
硫酸鉄, 塩化鉄

空気量 (cc/min)	10	15	20
硫酸鉄の型の鉄 (%)	0.90	0.68	0.18
塩化鉄の型の鉄 (%)	9.04	6.75	4.77
合計鉄 (%)	9.94	7.43	4.95

6表のごとくである。 $350^\circ\text{C}$ では塩化鉄は殆んど生成されず硫酸鉄のみである。焙焼時間 30min, 焙焼温度  $400^\circ\text{C}$  の場合は第7表, 焙焼温度  $450^\circ\text{C}$  の場合は第8表, 焙焼温度  $500^\circ\text{C}$  の場合は第9表, 焙焼温度  $550^\circ\text{C}$  の場合は第10表, 焙焼温度  $600^\circ\text{C}$  の場合は第11表のごとくである。



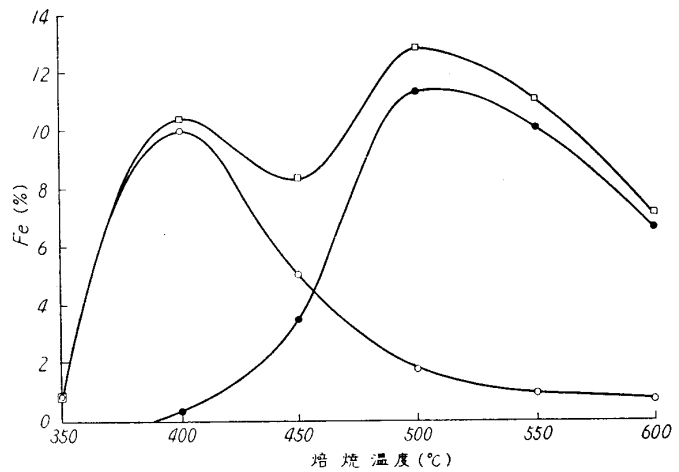
以上の第6~11表の実験結果から空気量 10cc/min, 焙焼時間 30min の場合の焙焼温度と硫酸鉄の型の鉄, 塩化鉄の型の鉄及び合計鉄との関係を示すと第5図のごとくである。空気量 15 cc/min, 焙焼時間 30min の場合の焙焼温度と硫酸鉄の型の鉄, 塩化鉄の型の鉄及び合計鉄との関係を示すと第6図のごとくである。空気量 20cc/min, 焙焼時間 30min の場合の焙焼温度と硫酸鉄の型の鉄, 塩化鉄の型の鉄及び合計鉄との関係を示すと第7図のごとくである。



第5図 空気量 10cc/min, 30min 焙焼のときの硫酸鉄, 塩化鉄

○ 硫酸鉄 ● 塩化鉄 □ 合計鉄

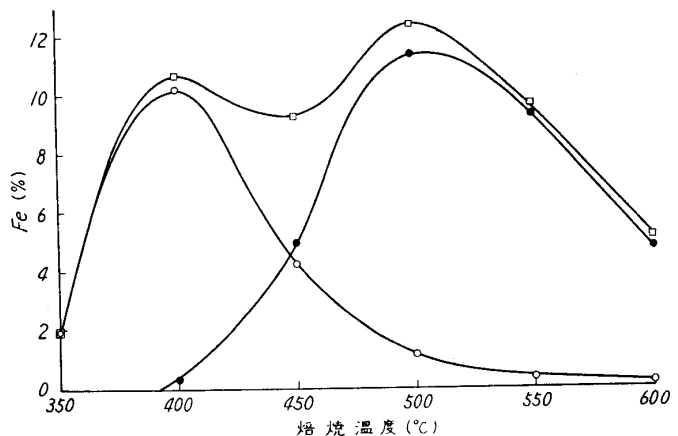
以上は焙焼時間 30min のものであるが次に焙焼時間を 60min にして同様の実験を行つた。焙焼時間 60min, 焙焼温度 350°C の場合は第12表, 焙焼温度 400°C の場合は第13表, 焙焼温度 450°C の場合は第14表, 焙焼温度 500°C の場合は第15表, 焙焼温度 550°C の場合は第16表, 焙焼温度 600°C の場合は第17表のごとくである。



第6図 空気量 15cc/min, 30min 焙焼のときの硫酸鉄, 塩化鉄

○ 硫酸鉄 ● 塩化鉄 □ 合計鉄

以上の第12~17表の実験結果から空気量 10cc/min, 焙焼時間 60min の場合の焙焼温度と硫酸鉄の型の鉄, 塩化鉄の型の鉄及び合計鉄との関係を示すと第8図のごとくである。空気量 15 cc/min, 焙焼時間 60min の場合の焙焼温度と硫酸鉄の型の鉄, 塩化鉄の型の鉄及び合計鉄との関係を示すと第9図のごとくである。空気量 20 cc/min, 焙焼時間 60min の場合の焙焼温度と硫酸鉄の型の鉄, 塩化鉄の型の鉄及び合計鉄との関係を示すと第10図のごとくである。



第7図 空気量 20cc/min, 30min 焙焼のときの硫酸鉄, 塩化鉄

○ 硫酸鉄 ● 塩化鉄 □ 合計鉄

(6) 焙焼物中の  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  及び焙焼の際の蒸発鉄について (5) と同じ試料を同じ焙焼条件で焙焼し, 焙焼物中の  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  を定量し, さらに焙焼の際の蒸発鉄を定量した。焙焼物を 100cc の水で抽出

第12表 350°C, 60min 焙焼のときの  
硫酸鉄, 塩化鉄

空気量 (cc/min)	10	15	20
硫酸鉄の型の鉄 (%)	1.33	1.30	1.28
塩化鉄の型の鉄 (%)	tr	tr	tr
合計鉄 (%)	1.33	1.30	1.28

第15表 500°C, 60min 焙焼のときの  
硫酸鉄, 塩化鉄

空気量 (cc/min)	10	15	20
硫酸鉄の型の鉄 (%)	1.79	0.86	0.31
塩化鉄の型の鉄 (%)	0.20	0.17	0.08
合計鉄 (%)	1.99	1.03	0.39

第13表 400°C, 60min 焙焼のときの  
硫酸鉄, 塩化鉄

空気量 (cc/min)	10	15	20
硫酸鉄の型の鉄 (%)	8.98	10.02	9.77
塩化鉄の型の鉄 (%)	tr	tr	tr
合計鉄 (%)	8.98	10.02	9.77

第16表 550°C, 60min 焙焼のときの  
硫酸鉄, 塩化鉄

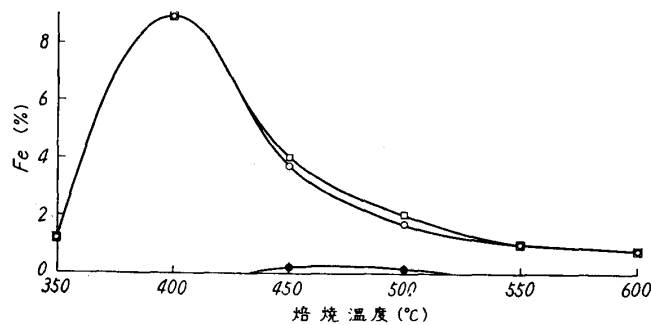
空気量 (cc/min)	10	15	20
硫酸鉄の型の鉄 (%)	1.02	0.48	tr
塩化鉄の型の鉄 (%)	tr	tr	tr
合計鉄 (%)	1.02	0.48	tr

第14表 450°C, 60min 焙焼のときの  
硫酸鉄, 塩化鉄

空気量 (cc/min)	10	15	20
硫酸鉄の型の鉄 (%)	3.61	3.70	3.00
塩化鉄の型の鉄 (%)	0.42	0.33	0.31
合計鉄 (%)	4.03	4.03	3.31

第17表 600°C, 60min 焙焼のときの  
硫酸鉄, 塩化鉄

空気量 (cc/min)	10	15	20
硫酸鉄の型の鉄 (%)	0.82	0.17	tr
塩化鉄の型の鉄 (%)	tr	tr	tr
合計鉄 (%)	0.82	0.17	tr

第8図 空気量 10cc/min, 60min 焙焼の  
ときの硫酸鉄, 塩化鉄

○ 硫酸鉄 ● 塩化鉄 □ 合計鉄

濾過し、濾液に 10cc の濃塩酸を加えて鉄の酸化を防止し、手早く濾液中の  $\text{Fe}^{2+}$  を定量し、次に濾液中の全鉄を定量し、全鉄より  $\text{Fe}^{2+}$  を差し引き  $\text{Fe}^{3+}$  とした。また内側の石英焙焼管を引き抜き、その内壁の附着物を塩酸及び硝酸で洗い落とし、この液中の鉄を定量し蒸発鉄とした。

試料重量 0.3000 g で空気量を変化させたとき、焙焼時間 30min, 焙焼温度 350°C の場合は第18表のごとくである。水溶鉄はすべて 1% 以下

であるから、350°C の焙焼温度では水溶鉄の生成は非常に少い。焙焼時間 30 min, 焙焼温度 400°C の場合は第19表, 焙焼温度 450°C の場合は第20表, 焙焼温度 500°C の場合は第21表, 焙焼温度 550°C の場合は第22表, 焙焼温度 600°C の場合は第23表のごとくである。

以上の第18~23表の実験結果から、空気量 10cc/min, 焙焼時間 30min の場合の焙焼温度と水溶鉄との関係を示すと第11図のごとくである。空気量 15cc/min, 焙焼時間 30min の場合の焙焼温度と水溶鉄との関係を示すと第12図のごとくである。空気量 20cc/min, 焙焼時間 30min の場合の焙焼温度と水溶鉄との関係を示すと第13図のごとくである。

以上は焙焼時間 30min のものであるが、次に焙焼時間を 60min にして同様の実験を行った。

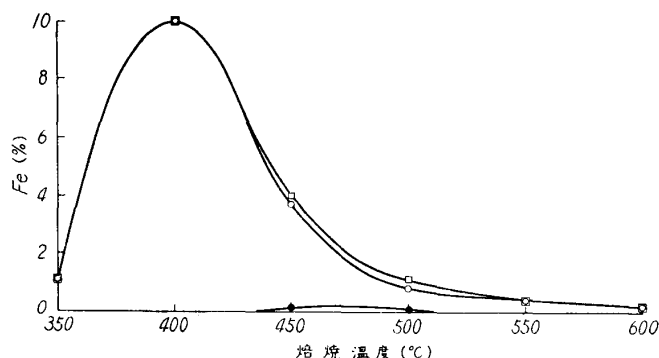
焙焼時間 60min, 焙焼温度 350°C の場合は第24表のごとくである。焙焼温度 350°C の場合には焙焼時間を 60 min にしても水溶鉄は1.30%位であるから、350°C では焙焼時間を長くしても水溶鉄の生成はあまり促進されないとみるべきである。焙焼時間 60min, 焙焼温度 400°C の場合は第 25 表, 焙焼温度 450°C の場合は第 26 表, 焙焼温度 500°C の場合は第 27 表, 焙焼温度 550°C の場合は第 28 表, 焙焼温度 600°C の場合は第 29 表のごとくである。

以上の第24~29表の実験結果から、空気量 10 cc/min, 焙焼時間 60min の場合の焙焼温度と水溶鉄との関係を示すと第14図のごとくである。空気量 15 cc/min, 焙焼時間 60min の場合の焙焼温度と水溶鉄との関係を示すと第15図のごとくである。空気量 20 cc/min, 焙焼時間 60min の場合の焙焼温度と水溶鉄との関係を示すと第16図のごとくである。

(7) 実験結果の考察 第5~7図を見るに焙焼物中の硫酸鉄の生成は焙焼温度 400°C で最高となり、以後温度の上昇と共に減少している。焙焼物中の塩化鉄の生成は焙焼温度 500°C で最高となり、以後温度の上昇と共に減少している。第5~7図と第11~13図とは試料、焙焼条件の同じ場合のものであるから、第5~7図の合計鉄と第11~13図の全水溶鉄の曲線はよく一致している。これらの曲線には焙焼温度 400, 500°C に最高が、450°C に最低ができています。これは焙焼物中の硫酸鉄の生成は焙焼温度 400°C で最高に達するが、塩化鉄の生成は焙焼温度 500°C で最高に達するためと考えられる。

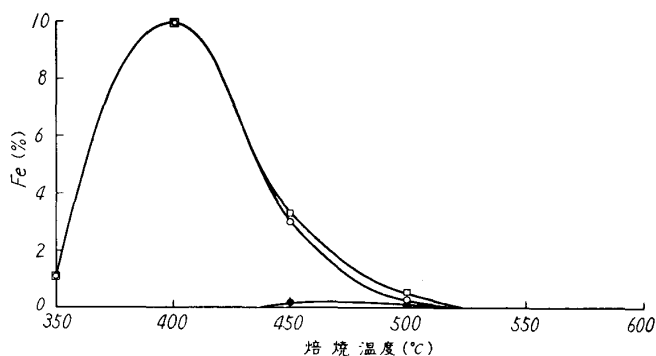
焙焼に際し塩化鉄は食塩と融体をつくるので、塩化鉄の蒸発は抑制される。しかし $\text{FeCl}_2$ の沸点は1,023°C, 融点は677°Cであるが、 $\text{FeCl}_2$ は熔融に先立つて昇華し易く、また $\text{FeCl}_3$ の沸点は319°Cであるから、この意味において鉄の蒸発と云うことも考えうる。ところで(6)の実験において鉄は蒸発しないことが確認されているので、焙焼物中の塩化鉄は酸化鉄となつて不溶化したものと考えられる。第8~10図を見るに焙焼物中の塩化鉄は焙焼温度 450, 500°C で少し存在するのみであるが、硫酸鉄は多い。第8~10図と第14~16図とは試料、焙焼条件の同じ場合のものであるから、第8~10図の合計鉄と第14~16図の全水溶鉄の曲線はよく一致している。これらの曲線には焙焼温度 400°C に最高ができるだけで、第5~7図及び第11~13図にあつた焙焼温度 450°C の最低、500°C の最高がなくなつています。これは焙焼時間 60min では塩化鉄は酸化鉄となつて殆んど不溶化し、硫酸鉄のみが残つたためと考えられる。

次に  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  の関係について考察する。



第9図 空気量 15cc/min, 60min 焙焼のときの硫酸鉄, 塩化鉄

○ 硫酸鉄 ● 塩化鉄 □ 合計鉄



第10図 空気量 20cc/min, 60min 焙焼のときの硫酸鉄, 塩化鉄

○ 硫酸鉄 ● 塩化鉄 □ 合計鉄

第18表 350°C, 30min 焙焼のときの  
Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, 蒸発鉄

空気量 (cc/min)	10	15	20
水 溶 鉄 (%)	0.76	0.83	0.78
Fe <sup>2+</sup> (%)	0.74	0.81	0.78
Fe <sup>3+</sup> (%)	0.02	0.02	0
蒸 発 鉄 (%)	0	0	0
残 渣 中 の 鉄 (%)	98.51	98.51	98.70
合 計 鉄 (%)	99.27	99.34	99.48

第21表 500°C, 30min 焙焼のときの  
Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, 蒸発鉄

空気量 (cc/min)	10	15	20
水 溶 鉄 (%)	14.24	13.05	12.34
Fe <sup>2+</sup> (%)	10.94	7.38	4.98
Fe <sup>3+</sup> (%)	3.30	5.67	7.36
蒸 発 鉄 (%)	0	0	0
残 渣 中 の 鉄 (%)	85.14	86.28	87.13
合 計 鉄 (%)	99.38	99.33	99.47

第19表 400°C, 30min 焙焼のときの  
Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, 蒸発鉄

空気量 (cc/min)	10	15	20
水 溶 鉄 (%)	10.00	10.76	11.12
Fe <sup>2+</sup> (%)	8.78	7.01	5.00
Fe <sup>3+</sup> (%)	1.22	3.75	6.12
蒸 発 鉄 (%)	0	0	0
残 渣 中 の 鉄 (%)	89.20	88.65	88.25
合 計 鉄 (%)	99.20	99.41	99.37

第22表 550°C, 30min 焙焼のときの  
Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, 蒸発鉄

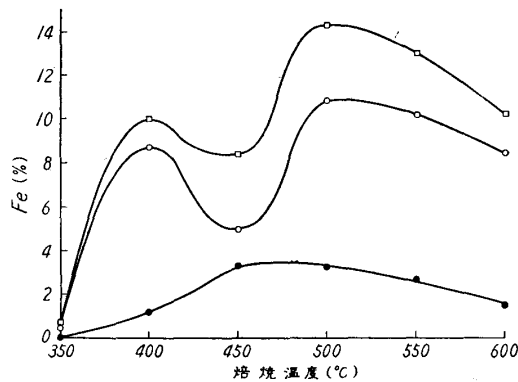
空気量 (cc/min)	10	15	20
水 溶 鉄 (%)	12.98	11.30	10.12
Fe <sup>2+</sup> (%)	10.22	6.40	4.01
Fe <sup>3+</sup> (%)	2.76	4.90	6.11
蒸 発 鉄 (%)	0	0	0
残 渣 中 の 鉄 (%)	86.64	88.11	89.27
合 計 鉄 (%)	99.62	99.41	99.39

第20表 450°C, 30min 焙焼のときの  
Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, 蒸発鉄

空気量 (cc/min)	10	15	20
水 溶 鉄 (%)	8.37	8.76	9.20
Fe <sup>2+</sup> (%)	5.06	2.22	0.18
Fe <sup>3+</sup> (%)	3.31	6.54	9.02
蒸 発 鉄 (%)	0	0	0
残 渣 中 の 鉄 (%)	91.33	90.27	89.98
合 計 鉄 (%)	99.70	99.03	99.18

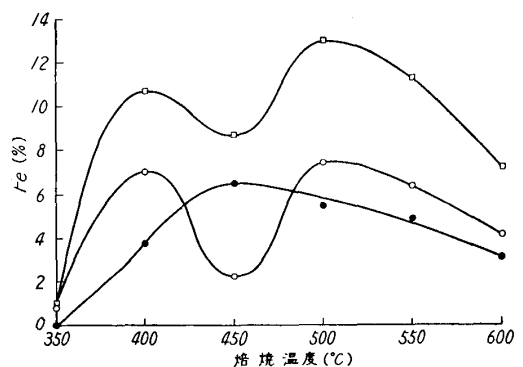
第23表 600°C, 30min 焙焼のときの  
Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, 蒸発鉄

空気量 (cc/min)	10	15	20
水 溶 鉄 (%)	10.19	7.22	5.10
Fe <sup>2+</sup> (%)	8.61	4.10	3.00
Fe <sup>3+</sup> (%)	1.58	3.12	2.10
蒸 発 鉄 (%)	tr	tr	tr
残 渣 中 の 鉄 (%)	89.63	92.16	94.56
合 計 鉄 (%)	99.82	99.38	99.66



第11図 空気量 10cc/min, 30min 焙焼の  
ときの Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

○ Fe<sup>2+</sup> ● Fe<sup>3+</sup> □ 全水溶鉄



第12図 空気量 15cc/min, 30min 焙焼の  
ときの Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

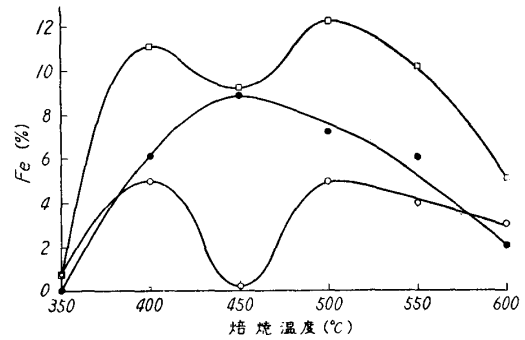
○ Fe<sup>2+</sup> ● Fe<sup>3+</sup> □ 全水溶鉄

焙焼時間 30min, 焙焼温度 400°C の場合には (第7表) 空気量の増加と共に, 焙焼物中の硫酸鉄は少しく増加するが, 塩化鉄は殆んど変化せず, そして硫酸鉄は多く塩化鉄は少い。また第19表からわかるように空気量の増加と共に, 焙焼物中の Fe<sup>2+</sup> は減少し, Fe<sup>3+</sup> は増加している,

したがって焙焼時間 30min, 焙焼温度 400°C の場合には空気量の増加と共に, 焙焼物中の  $\text{FeSO}_4$  が減少し,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  が増加する。

焙焼時間 30min, 焙焼温度 450°C の場合には (第 8 表) 空気量の増加と共に, 焙焼物中の硫酸鉄は減少し, 塩化鉄は増加する。また第 20 表からわかるように空気量の増加と共に, 焙焼物中の  $\text{Fe}^{2+}$  は減少し,  $\text{Fe}^{3+}$  は増加している。したがって焙焼時間 30 min, 焙焼温度 450°C の場合には空気量の増加と共に, 焙焼物中の  $\text{FeSO}_4$  の減少と  $\text{FeCl}_3$  の増加が甚しく,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_2$  の増減は僅少である。

焙焼時間 30min, 焙焼温度 500°C の場合には (第 9 表) 空気量の増加と共に, 焙焼物中の硫酸鉄は少しく減少するが塩化鉄は殆んど変化



第13図 空気量 20cc/min, 30min 焙焼のときの  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$   
○  $\text{Fe}^{2+}$  ●  $\text{Fe}^{3+}$  □ 全水溶鉄

第24表 350°C, 60min 焙焼のときの  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , 蒸発鉄

空気量 (cc/min)	10	15	20
水 溶 鉄 (%)	1.20	1.32	1.28
Fe <sup>2+</sup> (%)	1.19	1.30	1.27
Fe <sup>3+</sup> (%)	0.01	0.02	0.01
蒸 発 鉄 (%)	0	0	0
残渣中の鉄 (%)	98.63	98.35	98.60
合計鉄 (%)	99.83	99.67	99.88

第27表 500°C, 60min 焙焼のときの  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , 蒸発鉄

空気量 (cc/min)	10	15	20
水 溶 鉄 (%)	1.80	0.70	0.33
Fe <sup>2+</sup> (%)	0.18	tr	tr
Fe <sup>3+</sup> (%)	1.62	0.70	0.33
蒸 発 鉄 (%)	0	0	0
残渣中の鉄 (%)	98.02	98.52	98.85
合計鉄 (%)	99.82	99.22	99.18

第25表 400°C, 60min 焙焼のときの  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , 蒸発鉄

空気量 (cc/min)	10	15	20
水 溶 鉄 (%)	9.46	10.11	9.98
Fe <sup>2+</sup> (%)	3.22	0.34	tr
Fe <sup>3+</sup> (%)	6.24	9.77	9.98
蒸 発 鉄 (%)	0	0	0
残渣中の鉄 (%)	90.18	89.10	89.10
合計鉄 (%)	99.64	99.21	99.08

第28表 550°C, 60min 焙焼のときの  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , 蒸発鉄

空気量 (cc/min)	10	15	20
水 溶 鉄 (%)	1.08	0.55	tr
Fe <sup>2+</sup> (%)	tr	tr	tr
Fe <sup>3+</sup> (%)	1.08	0.55	tr
蒸 発 鉄 (%)	0	0	0
残渣中の鉄 (%)	98.29	99.17	99.62
合計鉄 (%)	99.37	99.72	99.62

第26表 450°C, 60min 焙焼のときの  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , 蒸発鉄

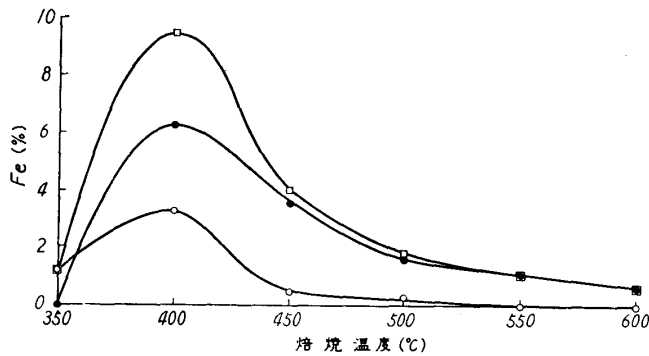
空気量 (cc/min)	10	15	20
水 溶 鉄 (%)	3.99	4.44	3.50
Fe <sup>2+</sup> (%)	0.38	tr	tr
Fe <sup>3+</sup> (%)	3.61	4.44	3.50
蒸 発 鉄 (%)	tr	tr	tr
残渣中の鉄 (%)	95.03	94.46	95.64
合計鉄 (%)	99.02	98.90	99.14

第29表 600°C, 60min 焙焼のときの  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , 蒸発鉄

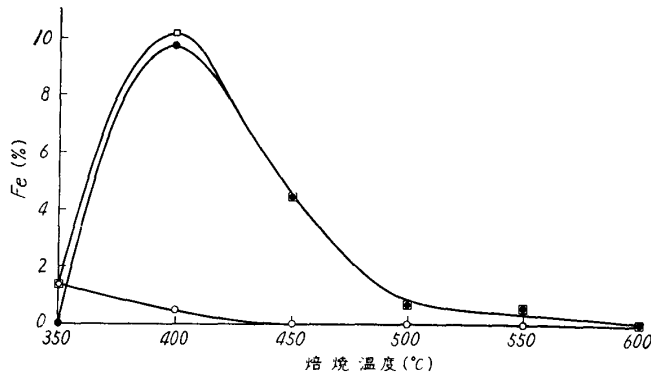
空気量 (cc/min)	10	15	20
水 溶 鉄 (%)	0.70	0.05	tr
Fe <sup>2+</sup> (%)	tr	tr	tr
Fe <sup>3+</sup> (%)	0.70	0.05	tr
蒸 発 鉄 (%)	tr	tr	tr
残渣中の鉄 (%)	98.62	99.59	99.13
合計鉄 (%)	99.32	99.64	99.13

せず, そして塩化鉄は硫酸鉄より遙に多い。また第21表からわかるように空気量の増加と共に, 焙焼物中の  $\text{Fe}^{2+}$  は減少し,  $\text{Fe}^{3+}$  は増加している。したがって焙焼時間 30min, 焙焼温度 500°C の場合には空気量の増加と共に, 焙焼物中の  $\text{FeCl}_2$  が減少し,  $\text{FeCl}_3$  が増加する。

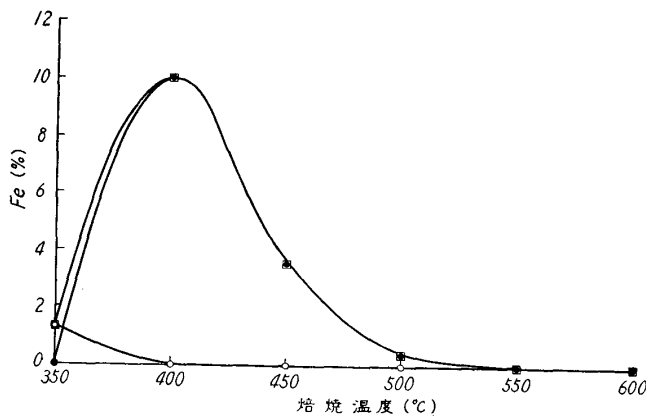
焙焼時間 60min, 焙焼温度 400°C の場合には (第13表) 空気量の増加と共に, 焙焼物中の硫酸鉄は少しく増加するが, 塩化鉄はできない. また第 25 表からわかるように空気量の増加と共に,



第14図 空気量 10cc/min, 60min 焙焼のときの Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>  
○ Fe<sup>2+</sup> ● Fe<sup>3+</sup> □ 全水溶鉄



第15図 空気量 15cc/min, 60min 焙焼のときの Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>  
○ Fe<sup>2+</sup> ● Fe<sup>3+</sup> □ 全水溶鉄



第16図 空気量 20cc/min, 60min 焙焼のときの Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>  
○ Fe<sup>2+</sup> ● Fe<sup>3+</sup> □ 全水溶鉄

焙焼物中の Fe<sup>2+</sup> は減少し, Fe<sup>3+</sup> は増加している. したがって焙焼時間 60min, 焙焼温度 400°C の場合には空気量の増加と共に, 焙焼物中の FeSO<sub>4</sub> が減少し, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> が増加する.

焙焼時間 60min, 焙焼温度 450°C の場合には (第14表) 空気量の増加と共に, 焙焼物中の硫酸鉄は少しく減少するが, 塩化鉄は殆んど変化しない. そして塩化鉄は少く, 硫酸鉄は多い. また第26表からわかるように空気量 10 cc/min では, 焙焼物中に少量の Fe<sup>2+</sup> が存在するが, 15 cc/min 以上では Fe<sup>3+</sup> のみであり, Fe<sup>3+</sup> は空気量の増加と共に, 少しく減少する. したがって焙焼時間 60min, 焙焼温度 450°C の場合には空気量の増加と共に, 焙焼物中の FeSO<sub>4</sub> はなくなり Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> のみとなり, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> は少しく減少する.

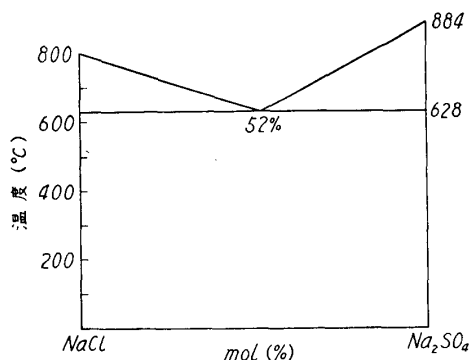
焙焼時間 60min, 焙焼温度 500°C の場合には (第15表) 空気量の増加と共に, 焙焼物中の硫酸鉄は少しく減少するが, 塩化鉄は殆んど変化しない. そして塩化鉄は少く, 硫酸鉄は多い. また第27表からわかるように空気量 10cc/min では焙焼物中に少量の Fe<sup>2+</sup> が存在するが, 15 cc/min 以上では Fe<sup>3+</sup> のみであり, Fe<sup>3+</sup> は空気量の増加と共に, 少しく減少する. したがって焙焼時間 60min, 焙焼温度 500°C の場合には空気量の増加と共に, 焙焼物中の FeSO<sub>4</sub> はなくなり Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> のみとなり, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> は少しく減少する.

### 3.4 食塩—硫酸ナトリウム, 食

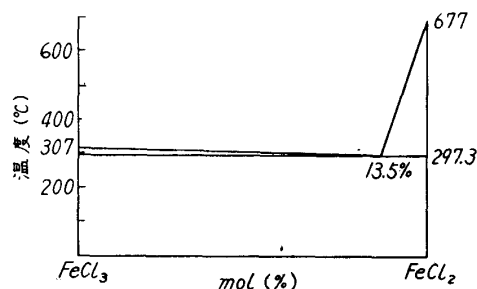
塩—塩化第一鉄, 食塩—塩化第二鉄, 硫酸ナトリウム—塩化第一鉄, 塩化第一鉄—塩化第二鉄の状態図について

硫化鉄の食塩による塩化焙焼の際, 焙焼物中に存在する化合物は NaCl, FeS, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>,

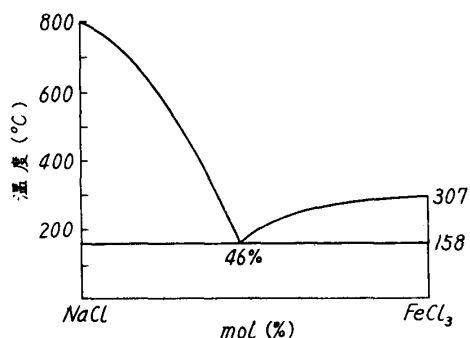
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等と考えられる。それゆえ塩化焙焼の際の諸現象を究明するの



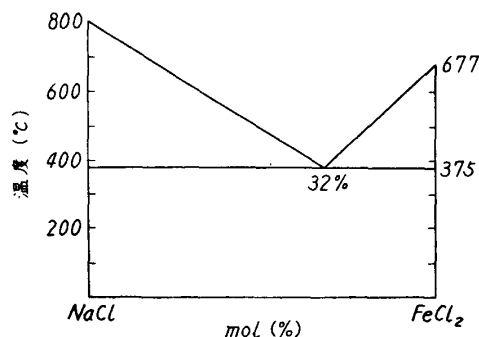
第17図  $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$  の状態図



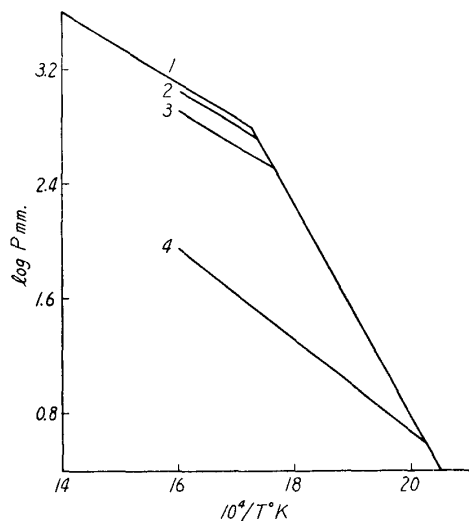
第20図  $\text{FeCl}_3\text{-FeCl}_2$  の状態図



第18図  $\text{NaCl-FeCl}_3$  の状態図

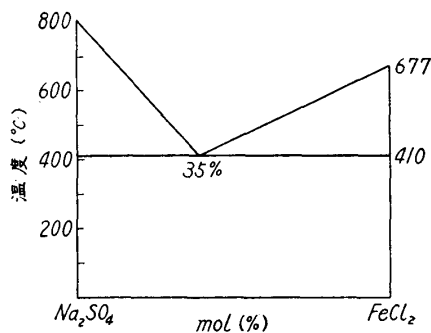


第21図  $\text{NaCl-FeCl}_2$  の状態図



第19図  $\text{FeCl}_3$  の蒸気圧

- 1 :  $\text{FeCl}_3$
- 2 : 725mol %  $\text{NaCl}$
- 3 : 14.72mol %  $\text{NaCl}$
- 4 : 44.0mol %  $\text{NaCl}$



第22図  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-FeCl}_2$  の状態図

に、これらの化合物の間の二元状態図のうち低温度の共晶を持つものの状態図を知っておくことは重要である。

$\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$ <sup>7)</sup> の状態図は第17図、 $\text{NaCl-FeCl}_3$ <sup>8)</sup> の状態図は第18図のごとくである。

$\text{FeCl}_3$  の沸点は  $319^\circ\text{C}$  である。しかるに 3.3(5), (6) の実験の焙焼温度は  $350\sim 600^\circ\text{C}$  までであるから、3.3(5), (6) の実験の焙焼物中には  $\text{FeCl}_3$  は存在しえないように考えられる。しかし

7) Landolt-Börnstein: Phys Chem. Tab. 6 Auflage II, 3, (1956), 138.

8) Johnstone, H.F.: J. Am. Chem. Soc., 64 (1942), 241.

$\text{FeCl}_3$  の蒸気圧は第19図に示すように  $\text{NaCl}$  の mol 数の増加と共に減少するので、 $350\sim 600^\circ\text{C}$  の焙焼温度でも焙焼物中に  $\text{FeCl}_3$  は存在すると見るべきである。

$\text{FeCl}_3\text{-FeCl}_2$ <sup>9)</sup> の状態図は第20図のごとくである。

$\text{NaCl-FeCl}_2$  の状態図は求められたものがないので、 $\text{NaCl}$  と  $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  とを基として熱分析の方法により求めた。その状態図は第21図のごとくである。


$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-FeCl}_2$  の状態図は求められたものがないので、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  と  $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  とを基とし熱分析の方法により求めた。その状態図は第22図のごとくである。

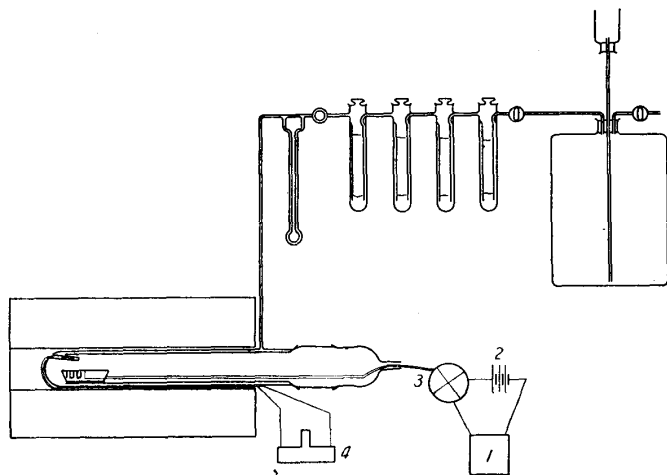
### 3.5 硫化鉄の塩化焙焼の際の塩化鉄の生成と融体の生成について

これまでの焙焼実験において焙焼後の試料は焙焼温度の高いほど焼結の程度が進んでいる。焼結現象は実際の焙焼操作に大なる影響を及ぼすものであつて、焼結現象のために全く焙焼反応の阻止されてしまうこともある。したがつて塩化焙焼の実体を把握するには焙焼の際の反応生成物ばかりでなく、焼結の模様をも究明する必要がある。そのため次のような実験及び考察を行つた。

(1) 試料  $\text{FeS}:\text{NaCl}=1:1$  (重量比) に混和しメノウの乳鉢でよくすつたものを試料として用いた。

(2) 実験方法 試料を空気を通しながら焙焼し、その時の試料の電気伝導を測定した。次に焙焼物を水で抽出し液中の  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  を定量した。

(3) 実験装置 焙焼装置としては第1図の実験装置の吸収管のないものを用いた。次に釉薬つきのポートの両方の縁に向い合つて  のような Pt 線をかけて電極とし、その間に試料を入れる。この試料の入つたポートを焙焼管の熱電対の下におき、Pt 線の両端を焙焼管外



第23図 実験装置

- |         |             |
|---------|-------------|
| 1 : 電流計 | 3 : 切換スイッチ  |
| 2 : 蓄電池 | 4 : パイロメーター |

に導き、6V の蓄電池、切換スイッチをはさみ電流計に連絡する。この Pt 線とポートとは電極間の距離をすべての実験において一定にするため、同一のものをよく洗い乾燥して何回も使用した。切換スイッチは試料中に融体ができた時電解されることを防止するため、試料に対する電流の方向を時折変化させるためのものである。全体の実験装置は第23図のごとくである。

(4) 実験操作 先ず試料を装入せず所要の空気を送りながら炉に電流を通して、焙焼管の温度を上昇せしめ  $350^\circ\text{C}$  に保つ。焙焼管のキャップDをとり、試料の入つたポートを熱電対の真下におきキャップDをはめ、その口から電極の Pt 線を出し、電池、切換スイッチをはさみ電流計に連結する。試料装入後 4min で試料の温度が  $350^\circ\text{C}$  に戻るように炉の電流を調節する。試料の温度が  $350^\circ\text{C}$  になつたなら炉の電流を調節して  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  の速度で試料の温度を上昇せしめ、試料の温度と試料に流れた電流を読み取る。切換スイッチは 1min 毎に切換え、試料を通る電流の方向を逆にする。焙焼を終つたならば炉を移動せしめて焙焼物を冷却する。冷却後焙焼物を 100cc の水で抽出濾過し、濾液中の  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  を定量する。

(5) 定温度上昇速度で種々の温度まで焙焼した場合の実験結果 (イ) 試料重量 0.3000g,

9) Landolt-Börnstein: Phys Chem. Tab. 6 Auflage, II, 3 (1956), 145.



第30表 390°C まで焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

温 度 (°C)	350	360	370	380	390
電 気 伝 導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.06	0.26
焙焼物中の全水溶Fe (%)	4.24	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)	4.14	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)	0.10

第31表 420°C まで焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

温 度 (°C)	350	360	370	380	390	400	410	420	
電 気 伝 導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.06	0.25	0.32	0.44	0.50	
焙焼物中の全水溶鉄 (%)	4.83	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)	4.71	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)	0.12				

第32表 440°C まで焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

温 度 (°C)	350	360	370	380	390	400	410	420	430	440
電 気 伝 導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.05	0.26	0.32	0.45	0.50	0.56	1.22
焙焼物中の全水溶鉄 (%)	7.10	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)	6.82	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)	0.28					

第33表 449°C まで焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

温 度 (°C)	350	360	370	380	390	400	410	420	430	440	443	445	447	448	449
電 気 伝 導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.05	0.24	0.30	0.41	0.49	0.56	1.20	2.51	3.52	3.74	3.82	3.86
焙焼物中の全水溶鉄 (%)	12.04	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)	9.83	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)	2.21										

第34表 460°C まで焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

温 度 (°C)	350	360	370	380	390	400	410	420	430	440	443	445	447	448	449	450	451	453	455	460	
電 気 伝 導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.06	0.24	0.32	0.44	0.50	0.57	1.23	2.52	3.51	3.72	3.80	3.84	3.81	3.72	3.48	2.84	1.91	
焙焼物中の全水溶鉄 (%)	8.62	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)	5.00	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)	3.62																

第35表 480°C まで焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

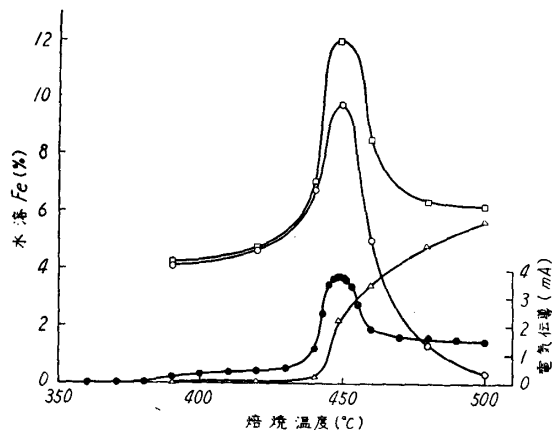
温 度 (°C)	350	360	370	380	390	400	410	420	430	440	443	445	447	448	449	450	451	453	455	460	470	480
電 気 伝 導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.05	0.26	0.32	0.45	0.51	0.55	1.20	2.51	3.54	3.75	3.82	3.86	3.82	3.73	3.50	2.86	1.93	1.71	1.67
焙焼物中の全水溶鉄 (%)	6.39	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)	1.50	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)	4.89																	

第36表 500°C まで焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

温 度 (°C)	350	360	370	380	390	400	410	420	430	440	443	445	447	448	449	450	451	453	455	460	470	480	490	500
電 気 伝 導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.05	0.25	0.31	0.42	0.48	0.55	1.21	2.49	3.52	3.74	3.81	3.85	3.80	3.72	3.50	2.82	1.92	1.70	1.65	1.60	1.60
焙焼物中の全水溶鉄 (%)	6.28	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)	0.41	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)	5.87																			

温度上昇 2°C/min, 空気量 10cc/min, 焙焼温度 390°C まで. 焙焼温度と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第30表のごとくである. (ロ) 試料重量 0.3000g, 温度上昇 2°C/min,

空気量 10cc/min, 焙焼温度 420°C まで. 焙焼温度と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第31表のごとくである. (ハ) 試料重量 0.3000g, 温度上昇 2°C/min, 空気量 10cc/min, 焙焼温度 440°C まで. 焙焼温度と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第32表のごとくである. (ニ) 試料重量 0.3000g, 温度上昇 2°C/min, 空気量 10cc/min, 焙焼温度 449°C まで. 焙焼温度と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第33表のごとくである. (ホ) 試料重量 0.3000g, 温度上昇 2°C/min, 空気量 10cc/min, 焙焼温度 460°C まで. 焙焼温度と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第34表のごとくである. (ヘ) 試料重量 0.3000g, 温度上昇 2°C/min, 空気量 10cc/min, 焙焼温度 480°C まで. 焙焼温度と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第35表のごとくである. (ト) 試料重量 0.3000g, 温度上昇 2°C/min, 空気量 10cc/min, 焙焼温度 500°C まで. 焙焼温度と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第36表のごとくである.



第24図 種々の焙焼温度の電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>  
 □ 全水溶鉄      ○ Fe<sup>2+</sup>  
 △ Fe<sup>3+</sup>          ● 電気伝導

第30~36表までをまとめると第24図のようになる.

第24図は試料を 350°C から 2°C/min の速度で温度を上昇せしめながら焙焼し, 所定の温度に達した時の試料の電気伝導と焙焼物中の Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> を示したものである. 3.3 (5), (6) の実験は一定温度に一定温度に一定時間焙焼したもので, 第24図の場合とは焙焼条件が異つているから, 第 11~16 図, 第 5~7 図及び第 8~10 図と第24図とは勿論異つている.

第24図は到達した焙焼温度によつて, 3つに区切つて考えることができる. 第1の温度範囲は Fe<sup>2+</sup> は徐々に増加するが, Fe<sup>3+</sup> は生成量が少く, 電気伝導もあまり変化しない部分

で 390~440°C の間である. 第2の温度範囲は Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 及び電気伝導とも増加する部分で 440~449°C の間である. 第3の温度範囲は Fe<sup>3+</sup> は増加するが, Fe<sup>2+</sup> が急激に減少し, 電気伝導も減少する部分で 449~500°C の間である.

3つの温度範囲の代表として 400, 449, 500°C をとつて各々の温度において焙焼時間を変化させた場合の実験を次に行つた.

(6) 400, 449, 500°C で焙焼時間を変化させた場合の実験結果 焙焼温度 400°C の場合, 試料装入後 4min 間で 400°C に戻るようにする. (イ) 試料重量 0.3000g, 空気量 10cc/min, 焙焼時間 20min. 焙焼時間と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第37表のごとくである. (ロ) 試料重量 0.3000g, 空気量 10cc/min, 焙焼時間 25min. 焙焼時間と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第 38 表のごとくである. (ハ) 試料重量 0.3000g, 空気量 10cc/min, 焙焼時間 30min. 焙焼時間と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第39表のごとくである. (ニ) 試料重量 0.3000g, 空気量 10cc/min, 焙焼時間 35min. 焙焼時間と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第40表のごとくである. (ホ) 試料重量 0.3000g,

第37表 400°C, 20min 焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

焙 焼 時 間 (min)	0	5	10	15	20
電 気 伝 導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.17	0.48
焙焼物中の全水溶鉄 (%)	2.37	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)	2.35	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)	0.02

第38表 400°C, 25 min 焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

焙焼時間 (min)	0	5	10	15	20	25	
電気伝導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.16	0.49	0.50	
焙焼物中の全水溶鉄 (%)	7.58	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)		7.32	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)		0.26

第39表 400°C, 30 min 焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

焙焼時間 (min)	0	5	10	15	20	25	30
電気伝導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.15	0.47	0.49	0.49
焙焼物中の全水溶鉄 (%)	10.18	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)		8.92	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)		1.26

第40表 400°C, 35 min 焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

焙焼時間 (min)	0	5	10	15	20	25	30	35
電気伝導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.16	0.48	0.50	0.58	0.60
焙焼物中の全水溶鉄 (%)	10.02	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)		7.90	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)		2.12	

第41表 400°C, 60 min 焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

焙焼時間 (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
電気伝導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.14	0.48	0.50	0.61	0.60	0.56	0.56	0.54	0.54	0.54
焙焼物中の全水溶鉄 (%)	9.40	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)		3.19	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)		6.21						

第42表 400°C, 90 min 焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

焙焼時間 (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
電気伝導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.12	0.47	0.51	0.63	0.60	0.58	0.58	0.55	0.55	0.54	0.54	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52
焙焼物中の全水溶鉄 (%)	9.08	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)		0.58	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)		8.50												

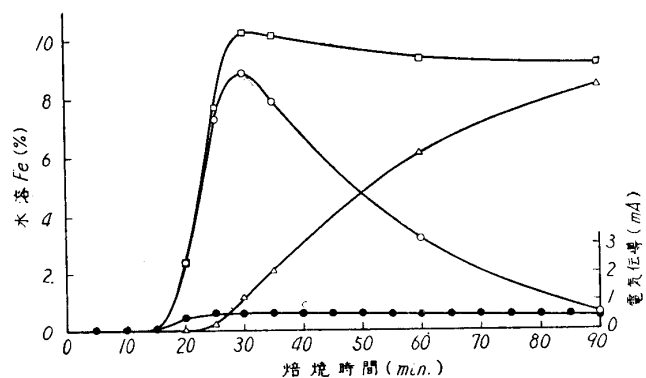
空気量 10cc/min, 焙焼時間 60min.

焙焼時間と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第41表のごとくである。(へ) 試料重量 0.3000g, 空気量 10cc/min, 焙焼時間 90min. 焙焼時間と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第42表のごとくである。

第37~42表の結果をまとめると第25図のごとくである。

焙焼温度 449°C の場合, 試料装入後 4min 間で 449°C に戻るようにする。

(イ) 試料重量 0.3000g, 空気量 10cc/min, 焙焼時間 20min. 焙焼時間と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第43表のごとくである。(ロ) 試料重量 0.3000g, 空気量 10cc/min,



第25図 400°C の焙焼時間電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

□ 全水溶鉄 ○ Fe<sup>2+</sup> △ Fe<sup>3+</sup> ● 電気伝導

焙焼時間25min. 焙焼時間と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第44表のごとくである。(ハ) 試料重量 0.3000g, 空気量 10cc/min, 焙焼時間 28min. 焙焼時間と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第45表のごとくである。(ニ) 試料重量 0.3000g, 空気量 10cc/min, 焙焼時間 30min. 焙焼時間と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第46表のごとくである。(ホ) 試料重量 0.3000g, 空気量 10cc/min, 焙焼時間 60min. 焙焼時間と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第47表のごとくである。(ヘ) 試料重量 0.3000g, 空気量

第43表 449°C, 20 min 焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

焙焼時間 (min)	0	5	10	15	20	
電気伝導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.08	0.18	
焙焼物中の全水溶Fe (%)	1.07	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)		1.05	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)	0.02

第44表 449°C, 25 min 焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

焙焼時間 (min)	0	5	10	15	20	25	
電気伝導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.08	0.17	0.60	
焙焼物中の全水溶Fe (%)	5.50	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)		5.08	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)		0.42

第45表 449°C, 28 min 焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

焙焼時間 (min)	0	5	10	15	20	25	26	27	28
電気伝導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.08	0.16	0.58	2.02	2.70	2.80
焙焼物中の全水溶Fe (%)	8.51	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)		6.50	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)		2.01		

第46表 449°C, 30 min 焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

焙焼時間 (min)	0	5	10	15	20	25	26	27	28	29	30
電気伝導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.08	0.16	0.60	2.00	2.68	2.77	2.70	2.44
焙焼物中の全水溶Fe (%)	8.12	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)		5.10	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)		3.02				

第47表 449°C, 60 min 焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

焙焼時間 (min)	0	5	10	15	20	25	26	27	28	29	30	32.5	35	40	45	50	55	60	
電気伝導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.10	0.18	0.61	2.05	2.70	2.75	2.67	2.45	1.30	0.80	0.65	0.41	0.32	0.30	0.25	
焙焼物中の全水溶Fe (%)	4.01	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)		0.36	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)		3.65												

第48表 449°C, 90 min 焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

時間 (min)	0	5	10	15	20	25	26	27	28	29	30	32.5	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
電気伝導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.08	0.18	0.60	2.03	2.68	2.75	2.67	2.50	1.32	0.78	0.64	0.40	0.31	0.28	0.23	0.17	0.20	0.18	0.18	0.17	0.15
焙焼物中の全水溶Fe (%)	2.52	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)		tr	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)		2.52																	

10cc/min, 焙焼時間 90min. 焙焼時間と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第48表のごとくである。

第43~48表の結果をまとめると第26図のごとくである。

焙焼温度 500°C の場合、試料装入後 4min 間で 500°C に戻るようにする。(イ) 試料重量 0.3000g, 空気量 10cc/min, 焙焼時間 20min. 焙焼時間と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第49表のごとくである。

(ロ) 試料重量 0.3000g, 空気量 10cc/min, 焙焼時間 25min. 焙焼時間と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第50表のごとくである。

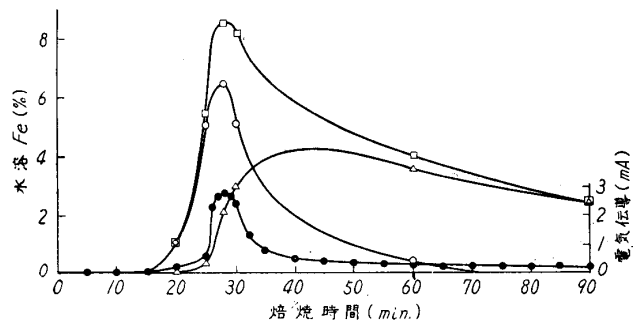
(ハ) 試料重量 0.3000g, 空気量 10cc/min, 焙焼時間 28min. 焙焼時間と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第51表のごとくである。

(ニ) 試料重量 0.3000g, 空気量 10cc/min, 焙焼時間 30min. 焙焼時間と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第52表のごとくである。

(ホ) 試料重量 0.3000g, 空気量 10cc/min, 焙焼時間 35min. 焙焼時間と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第53表のごとくである。

(ヘ) 試料重量 0.3000g, 空気量 10cc/min, 焙焼時間 60min. 焙焼時間と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第54表のごとくである。

(ト) 試料重量 0.3000g, 空気量 10cc/min, 焙焼時間 90min. 焙焼時間と試料の電気伝導との関係及び焙焼物中の水溶鉄は第55表のごとくである。



第26図 449°C の焙焼時間電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

□ 全水溶鉄 ○ Fe<sup>2+</sup> △ Fe<sup>3+</sup> ● 電気伝導

第49表 500°C, 20 min 焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

焙 焼 時 間 (min)	0	5	10	15	20
電 気 伝 導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.09	0.38
焙焼物中の全水溶鉄 (%)	2.11	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)	1.93	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)	0.18

第50表 500°C, 25 min 焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

焙焼時間 (min)	0	5	10	15	20	25
電気伝導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.10	0.40	1.40
焙焼物中の全水溶鉄 (%)	12.78	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)	9.97	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)	2.81	

第51表 500°C, 28 min 焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

焙焼時間 (min)	0	5	10	15	20	25	26	27	28
電気伝導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.12	0.41	1.37	5.56	6.10	6.21
焙焼物中の全水溶鉄 (%)	15.18	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)	11.68	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)	3.50				

第52表 500°C, 30 min 焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

焙焼時間 (min)	0	5	10	15	20	25	26	27	28	29	30
電気伝導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.08	0.37	1.32	5.45	6.02	6.11	6.06	5.76
焙焼物中の全水溶鉄 (%)	14.44	水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)	10.79	水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)	3.65						

第53表 500°C, 35 min 焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

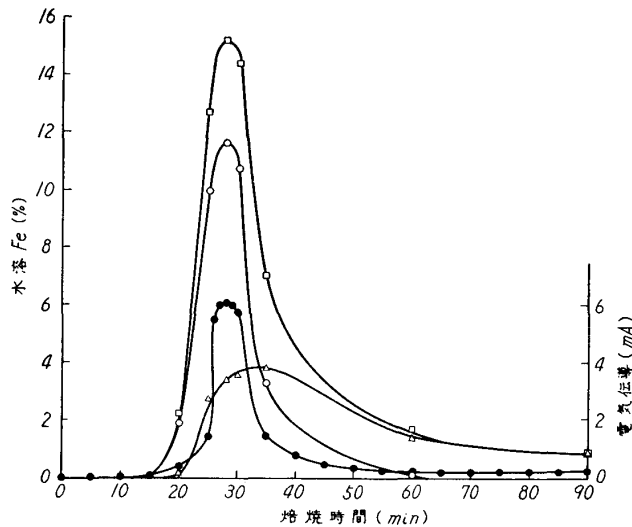
焙焼時間 (min)	0	5	10	15	20	25	26	27	28	29	30	35	
電気伝導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.12	0.37	1.35	5.50	6.10	6.17	6.15	5.80	1.43	
焙焼物中の全水溶鉄 (%)	7.01		水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)				3.15		水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)			3.86	

第54表 500°C, 60 min 焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

焙焼時間 (min)	0	5	10	15	20	25	26	27	28	29	30	35	40	45	50	55	60
電気伝導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.18	0.40	1.35	5.50	6.10	6.15	6.05	5.80	1.41	0.81	0.43	0.28	0.23	0.23
焙焼物中の全水溶鉄 (%)	1.58		水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)				0.11		水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)			1.47					

第55表 500°C, 90 min 焙焼のときの電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

焙焼時間 (min)	0	5	10	15	20	25	26	27	28	29	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
電気伝導 (mA)	0.03	0.03	0.03	0.10	0.38	1.36	5.52	6.04	6.11	6.06	5.77	1.37	0.80	0.42	0.30	0.22	0.22	0.22	0.17	0.17	0.15	0.15	0.15
焙焼物中の全水溶鉄 (%)	0.86		水溶鉄中の Fe <sup>2+</sup> (%)				tr		水溶鉄中の Fe <sup>3+</sup> (%)			0.86											



第27図 500°C の焙焼時間, 電気伝導, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>  
 □ 全水溶鉄 ○ Fe<sup>2+</sup> △ Fe<sup>3+</sup> ● 電気伝導

第49~55表の結果をまとめると第27図のごとくである。

(7) 実験結果の考察 第25図は焙焼温度 400°C, 空気量 10cc/min で焙焼時間を変化させた場合である。それゆえ第25図の焙焼時間 30, 60min の点は第11図の焙焼温度 400°C の点, 第14図の焙焼温度 400°C の点と焙焼条件が同一である。これらを比較すると Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 及び全水溶鉄の量はよく一致している。第 25 図の焙焼時間 30, 60min の点は硫酸鉄と塩化鉄とを分離定量した第 5 図の焙焼温度 400°C の点, 第 8 図の焙焼温度 400°C の点とも焙焼条件が同一である。これらを比較すると全水溶鉄と合計鉄とはよく一致

している。第 5 図において焙焼温度 400°C では塩化鉄は僅少存在するだけであるが, 硫酸鉄は多い。第 8 図では塩化鉄は殆んど存在せず, 硫酸鉄が多い。それゆえ第25図の水溶鉄は Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> も殆んど全部硫酸鉄と考えられる。しかるに第 25 図において試料の電気伝導は殆んど変化がない。したがって焙焼物中にできた硫酸鉄は焙焼温度 400°C では融体になつていないと見るべきである。

第26図は焙焼温度 449°C, 空気量 10cc/min で焙焼時間を変化させた場合である。それゆえ第26図の焙焼時間 30, 60min の点は第11図の焙焼温度 450°C の点, 第14図の焙焼温度 450°C の点と焙焼条件が同一である。これらを比較すると Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 及び全水溶鉄はよく一致している。第26図の焙焼時間 30, 60min の点は第 5 図の焙焼温度 450°C の点, 第 8 図の焙焼温度 450°C の点とも焙焼条件が同一である。これらを比較すると全水溶鉄と合計鉄とはよく一致している。第

5 図において焙焼温度  $450^{\circ}\text{C}$  では塩化鉄の量は可成り増加している。したがって焙焼時間  $30\text{min}$  のときは焙焼物中の  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  の中には  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  がかなり含まれていると考えられる。第 8 図において焙焼温度  $450^{\circ}\text{C}$  では焙焼物中の塩化鉄は殆んど酸化鉄となつて不溶化し、水溶鉄は硫酸鉄のみと考えられる。したがって焙焼時間  $60\text{min}$  のときは焙焼物中の  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  は  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  と見るべきである。第26図の試料の電気伝導を見るに焙焼時間  $28\text{min}$  で最高に達し、焙焼時間の増加と共に減少している。したがって焙焼物中の塩化鉄は融体になつてはいるが、焙焼時間  $28\text{min}$  以上では時間の増加と共に酸化鉄に変化する。焙焼物中の硫酸鉄は融体にならず、焙焼時間が増加しても塩化鉄のように急激に酸化鉄にならない。

第27図は焙焼温度  $500^{\circ}\text{C}$ 、空気量  $10\text{cc}/\text{min}$  で焙焼時間を変化させた場合である。それゆえ第27図の焙焼時間  $30, 60\text{min}$  の点は第11図の焙焼温度  $500^{\circ}\text{C}$  の点、第14図の焙焼温度  $500^{\circ}\text{C}$  の点と焙焼条件が同一である。これらを比較すると  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  及び全水溶鉄はよく一致している。第27図の焙焼時間  $30, 60\text{min}$  の点は第 5 図の焙焼温度  $500^{\circ}\text{C}$  の点、第 8 図の焙焼温度  $500^{\circ}\text{C}$  の点とも焙焼条件が同一である。これらを比較すると全水溶鉄と合計鉄とはよく一致している。第 5 図において焙焼温度  $500^{\circ}\text{C}$  では硫酸鉄は少く、塩化鉄の量が非常に多くなつてはいる。したがって焙焼時間  $30\text{min}$  のときは焙焼物中の  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  の中には  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  が多量に含まれていると考えられる。第 8 図において焙焼温度  $500^{\circ}\text{C}$  では焙焼物中の塩化鉄は殆んど酸化鉄となつて不溶化し、水溶鉄は硫酸鉄のみと考えられる。したがって焙焼時間  $60\text{min}$  のときは焙焼物中の  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  は  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  と見るべきである。第27図の試料の電気伝導を見るに第26図と同様、焙焼時間  $28\text{min}$  で最高に達し時間の増加と共に減少しているが、第26図に比し試料の電気伝導の最高が遙に大である。したがって焙焼物中の塩化鉄が多く融体も多い。焙焼時間の増加と共に、焙焼物中の塩化鉄の酸化鉄に変化すること、及び硫酸鉄は融体にならず焙焼時間が増加しても塩化鉄のように急激に酸化鉄にならないことは第26図の場合と同様である。

### 3.6 結 言

硫化鉄 ( $\text{FeS}$ ) の食塩による塩化焙焼においては、 $\text{FeS}$  の硫酸化は焙焼温度  $350^{\circ}\text{C}$  位から始まり  $400^{\circ}\text{C}$  で最高となり、以後は温度の上昇と共に低下する。 $\text{FeS}$  の塩化は焙焼温度  $400^{\circ}\text{C}$  位から始まり  $500^{\circ}\text{C}$  で最高になり、以後温度の上昇と共に低下する。硫酸鉄は共晶を作つて融体となることはない。塩化鉄は共晶を作り融体となつてはいる。焙焼物中にできた塩化鉄は蒸発することなく焙焼時間の増加と共に酸化されて不溶化する。

## 4. 硫化銅の塩化焙焼について

### 4.1 緒 言

硫酸滓中には相当量の銅を含むものがある。この硫酸滓からの脱銅の一つの方法として塩化焙焼も考えられるので、硫化銅の塩化焙焼について、その反応の機構を究明することは重要な意義をもつ。

### 4.2 硫化銅の調製

市販の塩化第一銅を濃塩酸に溶解し、これに硫化水素を通じて  $\text{Cu}_2\text{S}$  を沈澱せしめ、これを水流ポンプで引きながらフレネル漏斗で濾過して沈澱を分離し、水で良く洗滌する。沈澱を集め小さな加熱炉を入れたデシケーターに移し、沈澱の凍結を防止する程度の加熱をしながら、真空ポンプで引き乾燥する。このようにしてえた試料の分析結果は実験誤差以内で  $\text{Cu}_2\text{S}$  の理論値と一致するので試料とした。

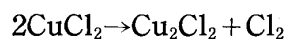
### 4.3 食塩一塩化第一銅、食塩一塩化第二銅の状態図について

硫化銅の塩化焙焼によりできる塩化銅には  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  と  $\text{CuCl}_2$  とが考えられる。 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  は融点が低く、普通の焙焼温度においても融体になつてはいると考えられる。塩化銅は食塩と共晶

をつくる場合には、更に低温で熔融状態になる。それゆえ塩化銅と食塩との状態図を予め知っておくことは、硫化銅の塩化焙焼に際して重要である。NaCl-Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>10)</sup> の状態図は第28図のごとくである。

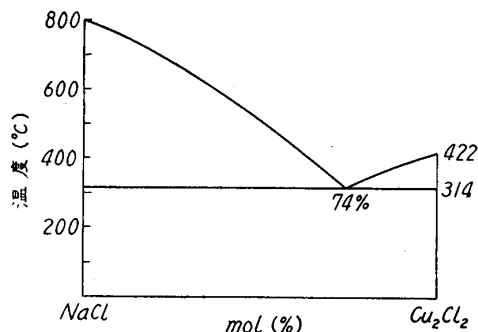
次に NaCl-CuCl<sub>2</sub> の状態図は求められたものがないので、熱分析の方法によつて求めた。

塩化第二銅は融点が 498°C であり、また



により塩化第一銅と塩素とに分解する。その際の温度と塩素圧とは第56表<sup>11)</sup>のごとくである。したがつて NaCl-CuCl<sub>2</sub> の状態図は、普通の空気中での熱分析の方法によつては、CuCl<sub>2</sub> の分解のため求めることはできない。CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O は 100~140°C で CuCl<sub>2</sub> は変化しないで結晶水を失うので<sup>12)</sup>、次のような方法により熱分析を行つた。

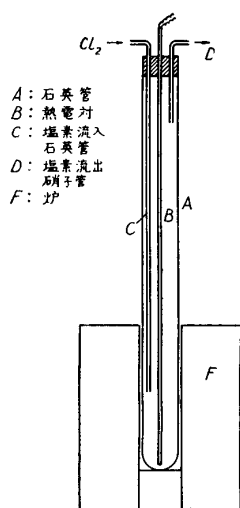
(1) 実験装置 内径 23mm, 長さ 20mm の



第28図 NaCl-Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の状態図

第56表 CuCl<sub>2</sub> の 解 離 圧

温 度 (°C)	450	465	478	494.5	501.5	510	515	520
$P_{\text{Cl}_2}$ (mmHg)	28	53	85	225	296	410	535	650
$P_{\text{Cl}_2}$ (atm)	0.036	0.069	0.111	0.296	0.389	0.539	0.703	0.855
$\log P_{\text{Cl}_2}$	-1.44	-1.16	-0.95	-0.52	-0.41	-0.26	-0.15	-0.07



第29図 実験装置

一端を封じた石英管を坩堝として用いた。第29図に示すように、石英管坩堝にゴム栓をし、石英の保護管Bをさし込み、その先端を石英坩堝の底から4mm位の距離に保ち、石英管Cをさし込み、その先端を石英管坩堝の底から40mm位の所に保ち、次に硝子管Dを浅くさし込む。Bに熱電対を入れ、Cから塩素ガスを送りDから出す。このような石英管坩堝を炉Fの中に置く。

(2) 実験操作 先ず石英管坩堝のゴム栓を取り外し、これに約30gのNaCl, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O混合物を入れて栓をし、炉Fによつて坩堝内の内容物の温度を徐々に上げ、その温度を測定する。約120°CになるとCuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>Oの結晶水が放出されるので、内容物の温度は上昇しない。結晶水の放出が終つて、内容物の温度が上昇し始めたならば、Cの石英管より約10cc/minの塩素ガスを送り、内容物を熔解せしめる。次に電源を切り熱分析を行う。内容物は冷却後分析に依つて組成を決定する。

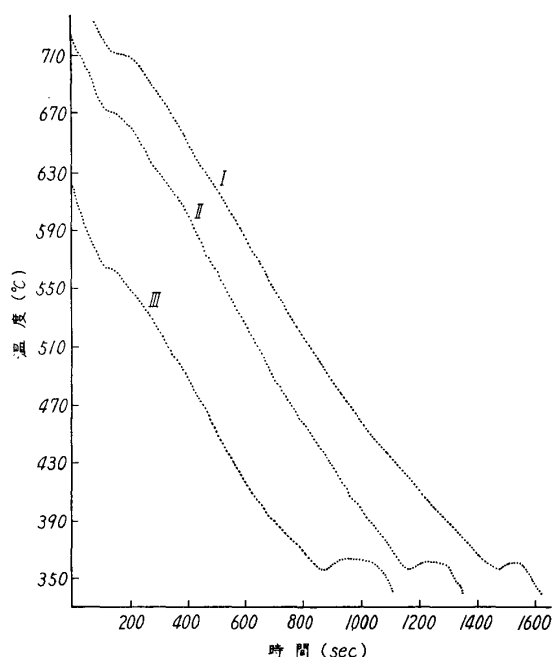
10) Landolt-Börnstein: Phys. Chem. Tab. I (1923), 596. I.S. 596.

11) Mellor, J.W.: Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chem. III (1937), 168.

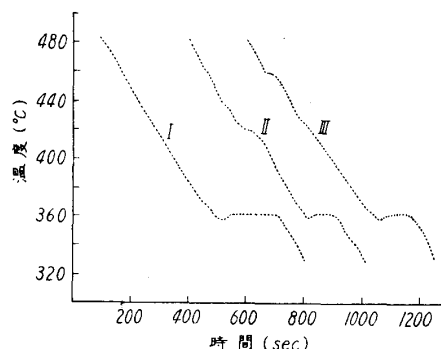
12) Gmelin B.V. Ab 1. 895.



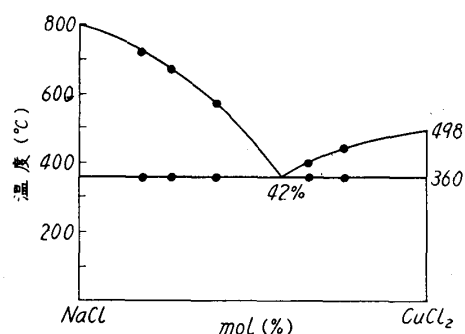
(3) 実験結果及び状態図 熱分析の結果及び状態図は第30, 31, 32図のごとくである。



第30図 冷却曲線  
I : 18 mol %    II : 26 mol %    III : 3 mol %



第31図 冷却曲線  
I : 58mol %    II : 66mol %    III : 76mol %



第32図 NaCl-CuCl<sub>2</sub> の状態図

#### 4.4 硫化銅の硫酸化焙焼の際の水溶銅と融体の生成について

塩化焙焼は空気を供給しながら行われるのであるから、硫化銅は塩化銅に変化するばかりでなく、硫酸銅にも変化する理である。したがって塩化焙焼の際の焙焼物中の水溶銅は、塩化第二銅と硫酸銅とである。塩化焙焼の際どの程度硫化銅が硫酸化されるかを検討するために、食塩を用いず焙焼実験を行つた。

(1) 試料 焙焼試料の状態をできるだけ塩化焙焼の場合に近くするため、比重が食塩に近く、しかも焙焼温度で化学反応を受けない珪砂を食塩の代りに用いた。Cu<sub>2</sub>S : SiO<sub>2</sub> = 1 : 2 (重量比) に混和しメノウの乳鉢でよくすつたものを試料として用いた。

(2) 実験方法 空気を通しながら 0.3000g の試料を焙焼し、その焙焼物を 100cc の水で抽出濾過し、その濾液中の銅を定量して硫酸銅とした。焙焼中試料の電気伝導を測定し、融体生成の模様を究明した。

(3) 実験装置 硫化鉄の場合と同じ第23図に示したものをを用いた。

(4) 実験操作 炉を移動させて焙焼管を炉の中に入れて焙焼管の温度を上げ 250°C に保ち、10cc/min の空気を送る。次に 0.3000g の試料の入ったボートを焙焼管に入れ、試料装入後 4min で 250°C に戻るようにした。試料の温度が 250°C になつたならば 2°C/min の速度で焙焼温度を上昇せしめ、試料の焙焼温度と電気伝導とを読みとる。焙焼を終つたならば炉を移動させて焙焼管を放冷し、冷却後焙焼物を取り出し、100cc の水で抽出濾過し、濾液中の銅を定量した。次に炉の焙焼温度を上昇させることなく一定に保ち同様の操作を行つた。

(5) 定温度上昇速度で種々の温度迄焙焼した場合の実験結果

試料重量 0.3000g, 温度上昇 2°C/min, 空気量 10cc/min

試料の電気伝導は常に 0.05 mA であつて、焙焼温度に依つて変化しない。到達した焙焼温度と焙焼物中の水溶銅との関係は第57表のごとくである。

## (6) 定温度で焙焼した場合の実験結果

試料重量 0.3000g, 空気量 10cc/min, 焙焼時間 30min

試料の電気伝導はすべての焙焼温度において 0.05mA であつた。焙焼温度と焙焼物中の水溶銅との関係は第58表のごとくである。

第57表 定温度上昇速度の焙焼のときの温度, 水溶銅

温度 (°C)	250	300	350	390	400	450	500	550	600
水溶銅 (%)	4.02	23.52	26.06	25.77	26.10	26.66	25.92	25.85	26.80

第58表 定温度 30min 焙焼のときの温度, 水溶銅

温度 (°C)	250	300	350	390	430	460	500	550	600
30min 焙焼後の水溶銅 (%)	3.88	27.00	29.76	24.89	29.03	14.74	10.33	8.50	7.74

## 4.5 硫化銅の塩化焙焼の際の水溶銅と融体の生成について

(1) 試料  $\text{Cu}_2\text{S}:\text{NaCl}=1:2$  (重量比) の割合に混合し, メノウの乳鉢でよくすつたものを試料として用いた。

(2) 実験方法 試料を空気を通して焙焼し, そのときの試料の電気伝導を測定し, 次に焙焼物中の水溶銅を定量して塩化銅, 硫酸銅の生成と焼結の模様を究明した。

(3) 実験装置 硫化鉄の場合と同様第23図に示したものをを用いた。

(4) 実験操作 焙焼管の温度を  $250^\circ\text{C}$  に保ち,  $10\text{cc}/\text{min}$  の空気を送り,  $0.3000\text{g}$  の試料を装入し, 試料装入後  $4\text{min}$  で  $250^\circ\text{C}$  に戻るようにした。試料の温度が  $250^\circ\text{C}$  になつたならば  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  の速度で焙焼温度を上昇せしめ, 試料の焙焼温度と電気伝導を読みとる。次に焙焼が終つたならば炉を移動させて焙焼管を放冷し, 冷却後焙焼物を取り出し,  $100\text{cc}$  の水で抽出濾過し, 濾液中の銅を定量した。

(5) 定温度上昇速度で種々の温度迄焙焼した場合の実験結果 (イ) 試料重量  $0.3000\text{g}$ , 温度上昇  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , 空気量  $10\text{cc}/\text{min}$ , 焙焼温度  $300^\circ\text{C}$  迄。試料の焙焼温度と電気伝導との関係及び到達した焙焼温度における焙焼物中の水溶銅は第59表のごとくである。(ロ) 試料重量  $0.3000\text{g}$ , 温度上昇  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , 空気量  $10\text{cc}/\text{min}$ , 焙焼温度  $350^\circ\text{C}$  迄。試料の焙焼温度と電気伝導との関係及び到達した焙焼温度における焙焼物中の水溶銅は第60表のごとくである。(ハ) 試料重量  $0.3000\text{g}$ , 温度上昇  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , 空気量  $10\text{cc}/\text{min}$ , 焙焼温度  $390^\circ\text{C}$  迄。試料の焙焼温度と電気伝導との関係及び到達した焙焼温度における焙焼物中の水溶銅は第61表のごとくである。(ニ) 試料重量  $0.3000\text{g}$ , 温度上昇  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , 空気量  $10\text{cc}/\text{min}$ , 焙焼温度  $430^\circ\text{C}$  迄。試料の焙焼温度と電気伝導との関係及び到達した焙焼温度における焙焼物中の水溶銅は第62表のごとくである。(ホ) 試料重量  $0.3000\text{g}$ , 温度上昇  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , 空気量  $10\text{cc}/\text{min}$ , 焙焼温度  $510^\circ\text{C}$  迄。試料の焙焼温度と電気伝導との関係及び到達した焙焼時間における焙焼物中の水溶銅は第63表のごとくである。(ヘ) 試料重量  $0.3000\text{g}$ , 温度上昇  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , 空気量  $10\text{cc}/\text{min}$ , 焙焼温度  $600^\circ\text{C}$  迄。試料の焙焼温度と電気伝導との関係及び到達した焙焼時間における焙焼物中の水溶銅は第64表のごとくである。

以上の実験結果は  $250^\circ\text{C}$  より徐々に試料の焙焼温度を上昇せしめた場合である。種々の一定温度で焙焼した場合試料の電気伝導及び焙焼物中の水溶銅がいかに変化するかをみるために次の実験を行つた。

(6) 定温度で焙焼した場合の実験結果 試料重量  $0.3000\text{g}$ , 空気量  $10\text{cc}/\text{min}$ , 試料装入後  $4\text{min}$  で所要温度に戻るようにした。

第59表 300°C まで焙焼のときの電気伝導, 水溶銅

温 度 (°C)	250	260	270	280	290	300
電 気 伝 導 (mA)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
焙焼物中の水溶銅 (%)	24.80					

第60表 350°C まで焙焼のときの電気伝導, 水溶銅

温 度 (°C)	250	260	270	280	290	300	310	320	330	340	350
電 気 伝 導 (mA)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.60	1.44	1.87	2.00
焙焼物中の水溶銅 (%)	25.40										

第61表 390°C まで焙焼のときの電気伝導, 水溶銅

温 度 (°C)	250	260	270	280	290	300	310	320	330	340	350	360	370	380	390
電 気 伝 導 (mA)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.61	1.45	1.85	2.05	2.05	2.07	2.07	2.16
焙焼物中の水溶銅 (%)	26.08														

第62表 430°C まで焙焼のときの電気伝導, 水溶銅

温 度 (°C)	250	260	270	280	290	300	310	320	330	340	350	360	370	380	390	400	410	420	430	
電 気 伝 導 (mA)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.59	1.39	1.85	2.01	2.01	2.01	2.09	2.14	2.50	2.98	3.81	4.27	
焙焼物中の水溶銅 (%)	36.55																			

第63表 510°C まで焙焼のときの電気伝導, 水溶銅

温 度 (°C)	250	260	270	280	290	300	310	320	330	340	350	360	370	380
電 気 伝 導 (mA)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.62	1.40	1.86	1.95	2.00	2.00	2.05
温 度 (°C)	390	400	410	420	430	440	450	460	470	480	490	500	510	
電 気 伝 導 (mA)	2.15	2.50	3.02	3.83	4.27	4.44	4.58	4.68	4.77	4.80	4.82	4.83	4.85	
焙焼物中の水溶銅 (%)	37.80													

第64表 600°C まで焙焼のときの電気伝導, 水溶銅

温 度 (°C)	250	260	270	280	290	300	310	320	330	340	350	360	370	380	390	400	410	420	
電 気 伝 導 (mA)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.61	1.43	1.85	1.96	2.00	2.00	2.08	2.12	2.46	3.00	3.80	
温 度 (°C)	430	440	450	460	470	480	490	500	510	520	530	540	550	560	570	580	590	600	
電 気 伝 導 (mA)	4.25	4.45	4.60	4.67	4.70	4.73	4.76	4.80	4.83	4.83	4.83	4.83	4.83	4.83	4.83	4.83	4.83	4.83	
焙焼物中の水溶銅 (%)	38.10																		

種々の焙焼温度における焙焼時間の経過による試料の電気伝導の変化及び 30 min 焙焼後の焙焼物中の水溶銅は第65表のごとくである。

4. (5), (6), 5. (5), (6) の4実験において 4. (5) と 5. (5) とは, 定温度上昇速度で種々の温度迄焙焼した場合である。4. (5) では試料の電気伝導はすべて 0.05 mA であるから試料中に融

体はできず、焙焼物中の水溶銅は硫酸銅のみである。5. (5)では試料の電気伝導は 310~350°C 迄は急激に増加し、350~390°C 迄はあまり変化せず、390~460°C 迄は再び急激に増加し、460~

第65表 種々の焙焼温度の焙焼時間、電気伝導

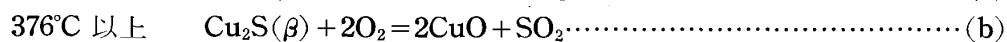
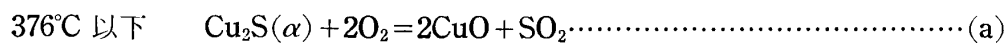
焙焼温度 (°C)	0(min)	5(min)	10(min)	15(min)	20(min)	25(min)	30(min)	30min 焙焼後の水溶銅 (%)
250	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	4.86
300	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	25.82
350	0.63	0.92	1.57	1.85	1.97	2.02	2.02	27.74
390	0.78	1.10	1.79	1.98	2.16	2.16	2.16	25.56
430	1.03	1.50	2.21	3.66	4.50	4.50	4.50	37.33
460	1.48	2.28	3.57	4.82	4.82	4.82	4.82	38.10
500	1.74	3.36	4.66	4.66	4.66	4.66	4.66	37.12
550	1.87	3.26	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	35.44
600	2.06	3.03	4.38	4.38	4.38	4.38	4.38	33.61

600°C 迄は殆んど変化しない。焙焼物中の水溶銅は 250~390°C 迄は 4. (5) の場合と殆んど同じである。したがって 310~390°C の間にできる試料中の融体は、焙焼物中の水溶銅には無関係とみるべきである。しかるに 390~460°C 迄は焙焼物中の水溶銅は、試料の電気伝導と同様一定となる。したがって 390~600°C の間にできる試料中の融体は、焙焼物中の水溶銅に関係があるとみるべきである。

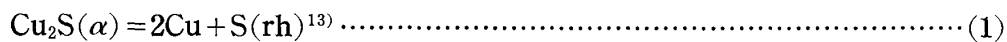
4. (6)と5. (6)とは定温度で焙焼した場合である。4. (6)では試料の電気伝導はすべて 0.05mA であるから、試料中に融体はできず、焙焼物中の水溶銅は硫酸銅のみである。しかしこの場合には焙焼物中の水溶銅は、350°C で最高で、これより焙焼温度が低くても高くても減少している。

5. (6)では試料の電気伝導は 300°C 迄は 0.05mA であるが、350°C になると急激に増加し、350~390°C 迄はあまり変化せず、390~460°C 迄は再び急激に増加し、460~600°C 迄は少しく減少する。焙焼物中の水溶銅は 300°C 迄急激に増加し、300~390°C 迄は殆んど変化せず、390~460°C 迄は再び急激に増加し、460~600°C 迄は少しく減少する。したがって 350°C 迄にできる試料中の融体は、焙焼物中の水溶銅には無関係とみるべきである。しかるに 390~460°C 迄は焙焼物中の水溶銅は、試料の電気伝導の増加と共に増加し、460~600°C 迄は試料の電気伝導の減少と共に減少している。したがって 390°C 以上においてできる試料中の融体は、焙焼物中の水溶銅に関係があると見るべきである。

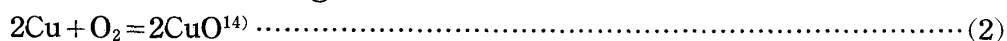
(7) 塩化焙焼の際の化学反応の熱力学的考察  $\text{Cu}_2\text{S}$  の食塩による塩化焙焼では、空気が存在するのであるから、 $\text{Cu}_2\text{S}$  の酸化は当然おこる。 $\text{Cu}_2\text{S}$  は 376°C 以下では  $\alpha$ 、376°C 以上では  $\beta$  であるから、 $\text{Cu}_2\text{S}$  の酸化は次の式で表はされる。



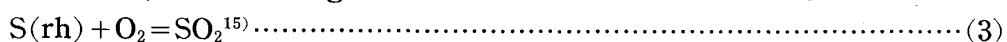
(a), (b) 式について熱力学的考察を行う。



$$\Delta F^\circ = 18,440 - 11.70T \log T + 11.02 \times 10^{-3} T^2 + 32.76T$$



$$\Delta F^\circ = -76,340 - 5.98T \log T - 1.98 \times 10^{-3} T^2 + 0.56 \times 10^5 T^{-1} + 63.44T$$

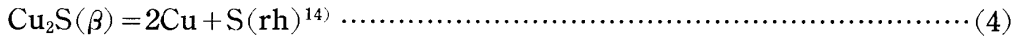


$$\Delta F^\circ = -70,635 + 1.04T \log T + 2.542 \times 10^{-3} T^2 + 0.084 \times 10^5 T^{-1} - 7.16T$$

13) Kelley, K.K.; Bur. Mines Bull. 406 (1937), 36.

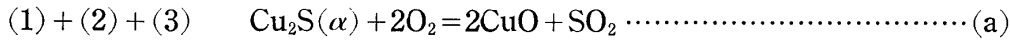
14) Lange, W.: Die Thermodynam. Eigenschaftedd. Metalloxyde. (1949), 102,

15) Kelley, K.K.: Bur. Mines Bull. 406 (1937), 13.



$$\Delta F^\circ = 19,190 + 14.72T \log T - 4.66 \times 10^{-3} T^2 - 31.42T$$

(a) 式については



$$\Delta F^\circ = -128,535 - 16.64T \log T + 11.582 \times 10^{-3} T^2 + 0.644 \times 10^5 T^{-1} + 90.04T$$

$$\log K = 28,096/T + 3.637 \log T - 2.531 \times 10^{-3} T - 0.140 \times 10^5 T^{-2} - 19.68$$

(b) 式については



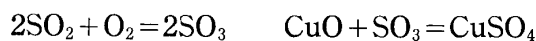
$$\Delta F^\circ = -127,785 + 9.78T \log T - 4.098 \times 10^{-3} T^2 + 0.644 \times 10^5 T^{-1} + 24.86T$$

$$\log K = 27,931/T - 2.137 \log T + 0.895 \times 10^{-3} T - 0.140 \times 10^5 T^{-2} - 5.433$$

第66表 各温度の  $\log K, \log P_{\text{O}_2}$

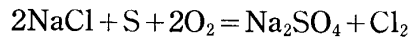
温 度 (°C)	(a) 式				
	250	300	350		
$\log K$	42.55	37.88	33.96		
$\log P_{\text{O}_2}$	$\frac{\log P_{\text{SO}_2}}{2} - 21.29$	$\frac{\log P_{\text{SO}_2}}{2} - 18.94$	$\frac{\log P_{\text{SO}_2}}{2} - 16.98$		
温 度 (°C)	(b) 式				
	400	450	500	550	600
$\log K$	30.59	27.71	25.19	22.99	21.04
$\log P_{\text{O}_2}$	$\frac{\log P_{\text{SO}_2}}{2} - 15.29$	$\frac{\log P_{\text{SO}_2}}{2} - 13.85$	$\frac{\log P_{\text{SO}_2}}{2} - 12.59$	$\frac{\log P_{\text{SO}_2}}{2} - 11.49$	$\frac{\log P_{\text{SO}_2}}{2} - 10.52$

(a), (b)式について各温度の  $\log K, \log P_{\text{O}_2}$  を求めると第66表のごとくである。第66表より硫化銅の酸化反応は、酸素圧が非常に小になつても進行するものとみることが出来る。SO<sub>2</sub>が存在するのであるから

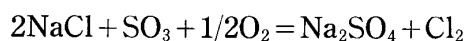
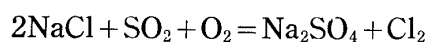
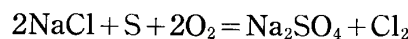


により硫酸銅も生成される。

塩化焙焼の際の塩素発生は 2 に示したように

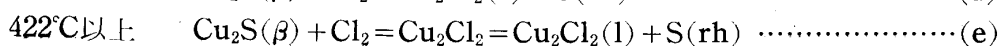
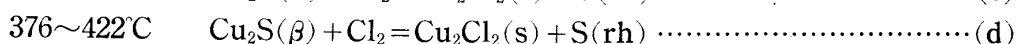
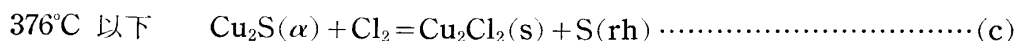


であるが、熱力学的に考え S, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> の間には平衡関係があるから、S, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> のいずれを用いて表わしても同一である。

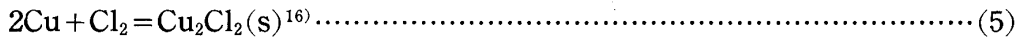


のいずれの式を用いてもよい。これ等の反応で生じた塩素によつて塩化が起る。この場合硫化銅の塩化と酸化銅の塩化との 2 つが考えられる。硫化銅の塩化については次の式が考えられる。

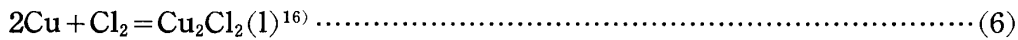
塩化第一銅のできる場合 : Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の融点は 422°C であるから



(c), (d), (e) 式について熱力学的考察を行う。

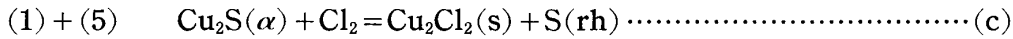


$$\Delta F^\circ = -65,330 - 3.78T \log T + 38.76T + 1.74 \times 10^{-3}T^2$$



$$\Delta F^\circ = -65,590 - 20.35T \log T + 86.31T + 1.74 \times 10^{-3}T^2$$

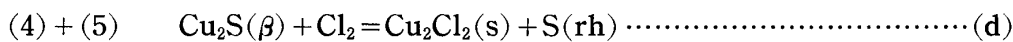
(c) 式については



$$\Delta F^\circ = -46,890 - 15.48T \log T + 12.76 \times 10^{-3}T^2 + 71.52T$$

$$\log K = 10,249/T + 3.38 \log T - 2.78 \times 10^{-3}T - 15.63$$

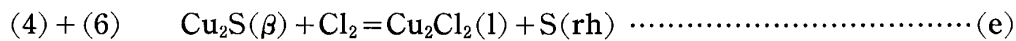
(d) 式については



$$\Delta F^\circ = -46,140 + 10.94T \log T - 2.92 \times 10^{-3}T^2 + 7.34T$$

$$\log K = 10,085/T - 2.39 \log T + 0.63 \times 10^{-3}T - 1.60$$

(e) 式については



$$\Delta F^\circ = -46,400 - 5.63T \log T - 2.92 \times 10^{-3}T^2 + 54.89T$$

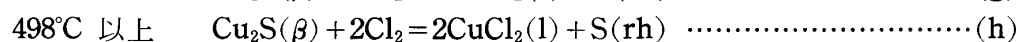
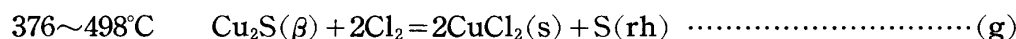
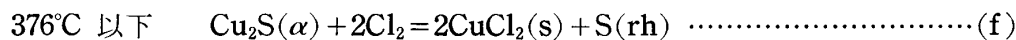
$$\log K = 10,142/T + 1.23 \log T + 0.63 \times 10^{-3}T - 11.99$$

(c), (d), (e) 式について各温度の  $\log K$ ,  $\log P_{\text{Cl}_2}$  を求めると第67表のごとくである。

第67表 各温度の  $\log K$ ,  $\log P_{\text{Cl}_2}$

温 度 (°C)	(c) 式			(d) 式	(e) 式			
	250	300	350	400	450	500	550	600
$\log K$	11.69	9.98	8.53	7.05	5.99	5.16	4.42	3.77
$\log P_{\text{Cl}_2}$	-11.69	-9.98	-8.53	-7.05	-5.99	-5.16	-4.42	-3.77

塩化第二銅の出来る場合： $\text{CuCl}_2$  の融点は  $498^\circ\text{C}$  であるから



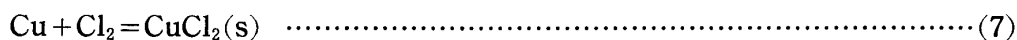
(f), (g), (h) 式について熱力学的考察を行う。

$\text{CuCl}_2(\text{s})$  の生成  $\Delta F^\circ$  と温度との関係は第33図<sup>17)</sup>のごとくである。



この  $\Delta F^\circ_{1000^\circ\text{K}}$  を使い  $\text{CuCl}_2(\text{s})$ ,  $\text{CuCl}_2(\text{l})$  の生成  $\Delta F^\circ$  と温度との関係を示すと第34図のごとくである。

第34図より

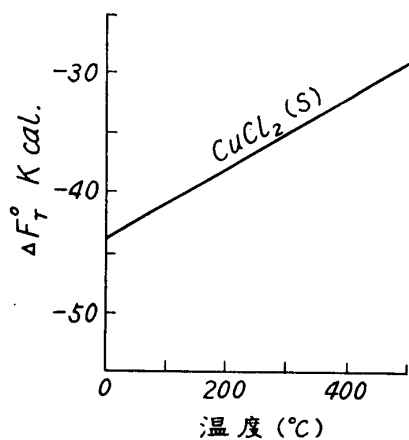
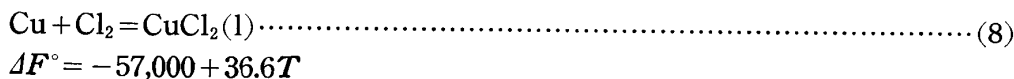


$$\Delta F^\circ = -51,990 + 30.1T$$

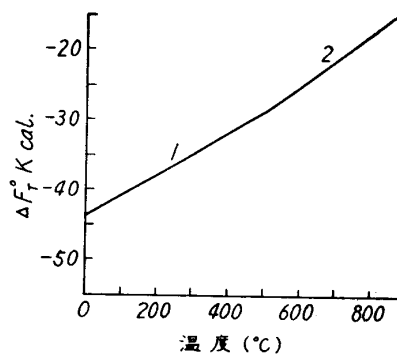
16) Kellog, H.H.: A.I.M.E. 188 (1950), 862.

17) Osfbrm, C.J.: A.I.M.E. 188 (1950), 603.

18) Quill, L.L.: The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous materials. (1950), 112.

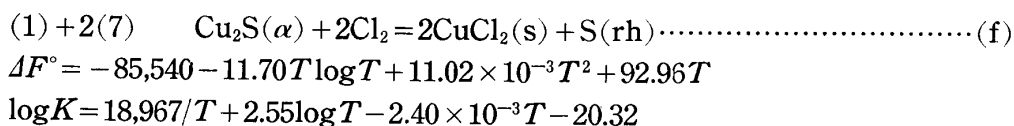


第33図 CuCl<sub>2</sub>(s) の ΔF°

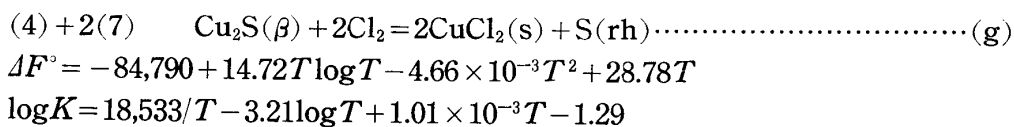


第34図 CuCl<sub>2</sub>(s), CuCl<sub>2</sub>(l) の ΔF°  
1 : CuCl<sub>2</sub>(s) 2 : CuCl<sub>2</sub>(l)

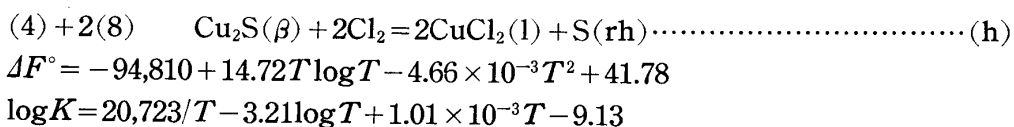
(f) 式については



(g) 式については



(h) 式については

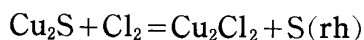


(f), (g), (h) 式について各温度の logK, logP<sub>Cl<sub>2</sub></sub> を求めると第68表のごとくである。

第68表 各温度の logK, logP<sub>Cl<sub>2</sub></sub>

温度 (°C)	(f) 式			(g) 式		(h) 式		
	250	300	350	400	450	500	550	600
logK	21.10	17.97	15.32	12.84	10.90	9.13	7.52	6.04
logP <sub>Cl<sub>2</sub></sub>	-10.55	- 8.98	- 7.66	- 6.42	- 5.45	- 4.56	- 3.76	- 3.02

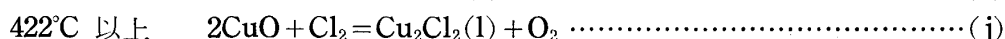
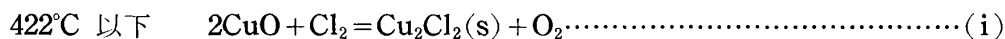
第67表の logP<sub>Cl<sub>2</sub></sub> と第68表の logP<sub>Cl<sub>2</sub></sub> とを比較してみるに、各温度とも第67表の logP<sub>Cl<sub>2</sub></sub> の方が小である。したがって硫化銅の塩化では



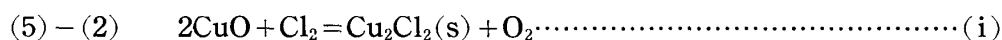
が進行するものと考えられる。

酸化銅の塩化については次の式が考えられる。

塩化第一銅のできる場合：



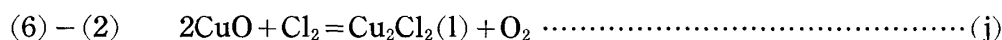
(i) 式については



$$\Delta F^{\circ} = 11,010 + 2.20T \log T + 3.72 \times 10^{-3} T^2 - 0.56 \times 10^5 T^{-1} - 24.68T$$

$$\log K = -2,406/T - 0.480 \log T - 0.813 \times 10^{-3} T + 0.122 \times 10^5 T^{-2} + 5.39$$

(j) 式については



$$\Delta F^{\circ} = 10,750 - 14.37T \log T - 3.72 \times 10^{-3} T^2 - 0.56 \times 10^5 T^{-1} + 22.87T$$

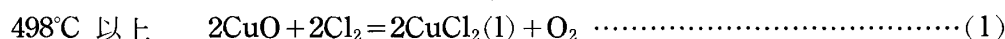
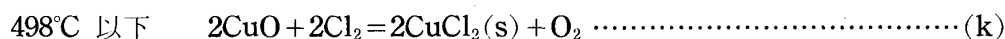
$$\log K = -2,349/T + 3,140 \log T - 0.813 \times 10^{-3} T + 0.122 \times 10^5 T^{-2} - 5.00$$

(i), (j) 式について各温度の  $\log K$ ,  $\log P_{\text{Cl}_2}$  を求めると第69表のごとくである。

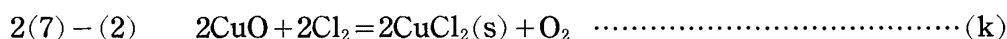
第69表 各温度の  $\log K$ ,  $\log P_{\text{Cl}_2}$

温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	(i) 式			
	250	300	350	400
$\log K$	-0.89	-0.55	-0.28	-0.05
$\log P_{\text{Cl}_2}$	$\log P_{\text{O}_2} + 0.89$	$\log P_{\text{O}_2} + 0.55$	$\log P_{\text{O}_2} + 0.28$	$\log P_{\text{O}_2} + 0.05$
温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	(j) 式			
	450	500	550	600
$\log K$	0.16	0.41	0.64	0.84
$\log P_{\text{Cl}_2}$	$\log P_{\text{O}_2} - 0.16$	$\log P_{\text{O}_2} - 0.41$	$\log P_{\text{O}_2} - 0.64$	$\log P_{\text{O}_2} - 0.84$

塩化第二銅のできる場合



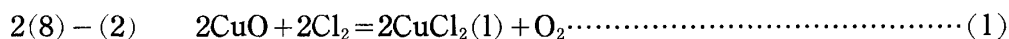
(k) 式については



$$\Delta F^{\circ} = -27,640 + 5.98T \log T + 1.98 \times 10^{-3} T^2 - 0.56 \times 10^5 T^{-1} - 3.24T$$

$$\log K = 6,041/T - 1.30 \log T - 0.43 \times 10^{-3} T + 0.12 \times 10^5 T^{-2} + 0.70$$

(1) 式については

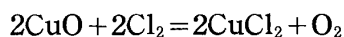


$$\Delta F^{\circ} = -37,660 + 5.98T \log T + 1.98 \times 10^{-3} T^2 - 0.56 \times 10^5 T^{-1} + 9.76T$$

$$\log K = 8,231/T - 1.30 \log T - 0.43 \times 10^{-3} T + 0.12 \times 10^5 T^{-2} - 2.13$$

(k), (1) 式について各温度の  $\log K$ ,  $\log P_{\text{Cl}_2}$  を求めると第70表のごとくである。

第69表の  $\log P_{\text{Cl}_2}$  と第70表の  $\log P_{\text{Cl}_2}$  とを比較してみると、各温度とも第70表の  $\log P_{\text{Cl}_2}$  の方が小である。したがって酸化銅の塩化では



が進行するものと考えられる。

1atm の空気中の酸素圧は約 0.2atm であるから、空気を通しながらの焙焼においては  $\log P_{\text{O}_2}$  は -0.7 である。  $\log P_{\text{O}_2} - 0.7$  の場合の第70表の  $\log P_{\text{Cl}_2}$  は第71表のごとくである。



第70表 各温度の  $\log K, \log P_{Cl_2}$

温度 (°C)	(k) 式				
	250	300	350	400	450
$\log K$	8.54	7.45	6.53	5.74	5.05
$\log P_{Cl_2}$	$\frac{\log P_{O_2}}{2} - 4.27$	$\frac{\log P_{O_2}}{2} - 3.72$	$\frac{\log P_{O_2}}{2} - 3.26$	$\frac{\log P_{O_2}}{2} - 2.87$	$\frac{\log P_{O_2}}{2} - 2.52$

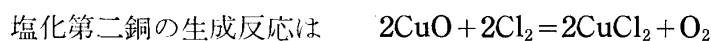
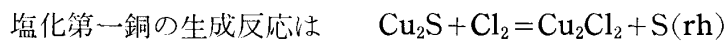
  

温度 (°C)	(l) 式		
	500	550	600
$\log K$	4.45	3.74	3.11
$\log P_{Cl_2}$	$\frac{\log P_{O_2}}{2} - 2.22$	$\frac{\log P_{O_2}}{2} - 1.87$	$\frac{\log P_{O_2}}{2} - 1.55$

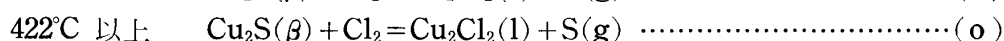
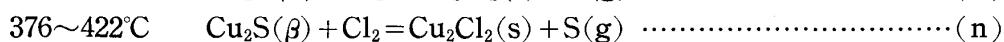
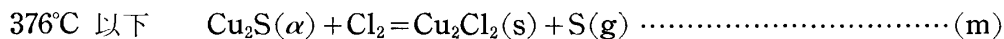
第71表  $\log P_{O_2} = -0.7$  のときの温度,  $\log P_{Cl_2}$

温度 (°C)	250	300	350	400	450	500	550	600
$\log P_{O_2} = -0.7$ のときの $\log P_{Cl_2}$	-4.62	-4.07	-3.61	-3.22	-2.87	-2.57	-2.22	-1.90

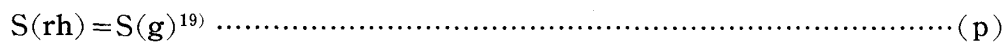
次に塩化第一銅, 塩化第二銅の生成について考察を行う。



である。この両式を比較考察する場合は, S(rh) ではなく S(g) で表わした次の式を用いなければならない。

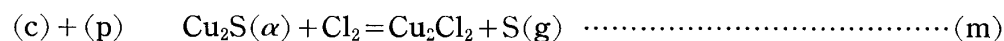


(m), (n), (o) 式について熱力学的考察を行う。



$\Delta F^\circ = 66,980 - 3.52T \log T + 3.12 \times 10^{-3} T^2 - 24.06T$

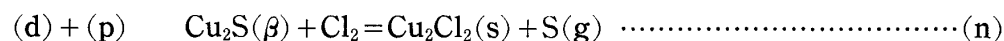
(m) 式については



$\Delta F^\circ = 20,090 - 19.00T \log T + 15.88 \times 10^{-3} T^2 + 47.46T$

$\log K = -4,391/T + 4.15 \log T - 3.47 \times 10^{-3} T - 10.37$

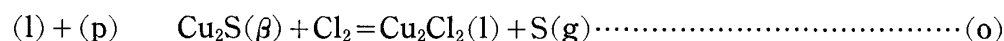
(n) 式については



$\Delta F^\circ = 20,840 + 7.42T \log T + 0.20 \times 10^{-3} T^2 - 16.72T$

$\log K = -4,555/T - 1.62 \log T - 0.04 \times 10^{-3} T + 3.65$

(o) 式については



$\Delta F^\circ = 20,580 - 9.15T \log T + 0.20 \times 10^{-3} T^2 + 30.81T$

$\log K = -4,498/T + 2.00 \log T - 0.08 \times 10^{-3} T - 6.73$

(m), (n), (o) 式について各温度の  $\log K, \log P_{Cl_2}$  を求めると第72表のごとくである。第70表と第72表とを比較して

19) Kelley, K.K.: Bur. Mines Bull. 406 (1937), 11.



両式の  $\log P_{\text{Cl}_2}$  が等しくなるときの  $\log P_{\text{S}}$  を求めると第73表のごとくである。

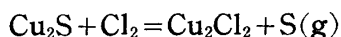
第72表 各温度の  $\log K$ ,  $\log P_{\text{Cl}_2}$ 

温度 (°C)	(m) 式			(n) 式
	250	300	350	400
$\log K$	-9.29	-8.57	-7.98	-7.71
$\log P_{\text{Cl}_2}$	$\log P_{\text{S}} + 9.29$	$\log P_{\text{S}} + 8.57$	$\log P_{\text{S}} + 7.98$	$\log P_{\text{S}} + 7.71$
温度 (°C)	(o) 式			
	450	500	550	600
$\log K$	-7.26	-6.80	-6.29	-6.03
$\log P_{\text{Cl}_2}$	$\log P_{\text{S}} + 7.26$	$\log P_{\text{S}} + 6.80$	$\log P_{\text{S}} + 6.29$	$\log P_{\text{S}} + 6.03$

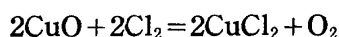
第73表  $\log P_{\text{Cl}_2}$  が等しくなる  $\log P_{\text{S}}$ 

温度 (°C)	250	300	350	400	450	500	550	600
$\log P_{\text{S}}$	-13.91	-12.64	-11.59	-10.93	-10.13	-9.37	-8.51	-7.93

$\log P_{\text{S}}$  が第73表の値より小なるときは



により  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  が出来るが,  $\log P_{\text{S}}$  が第73表の値より大なるときは

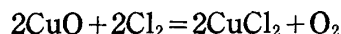


により  $\text{CuCl}_2$  ができる。

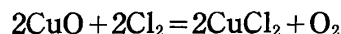
第56, 71表の  $\log P_{\text{Cl}_2}$  を図示すると第35図のごとくである。



の  $\log P_{\text{Cl}_2}$  は

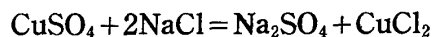


の  $\log P_{\text{Cl}_2}$  より大であるから

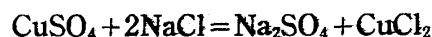


によりできた塩化第二銅は, 直に塩化第一銅に変化するはずである。しかるに  $\text{NaCl}-\text{CuCl}_2$  の共晶温度は  $360^\circ\text{C}$  であるから,  $360^\circ\text{C}$  以上では塩化第二銅は融体となつて解離, 酸化が抑制されるので存在しうる。

硫化銅の塩化焙焼の際生成された硫酸銅は



により塩化第二銅となる。この反応は固体間では<sup>20)</sup>進み難いが, 融体ができると進み易くなる。それゆえ  $360^\circ\text{C}$  以上では  $\text{NaCl}-\text{CuCl}_2$  なる融体ができるので, 硫酸銅は,

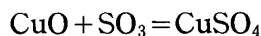
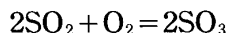
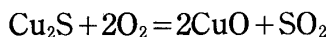


により塩化第二銅に変化する。そして融体が多く温度の高い程反応は促進される。

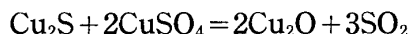
(8) 実験結果 4. (5), 5. (5) の考察 第57, 59~64表をまとめると第36図のごとくである。第36図において硫酸化焙焼について考えてみるに, この場合の焙焼物中の水溶銅は硫酸銅だけで

20) Fischer, J.: Erzmetall. 6 (1953), 301.

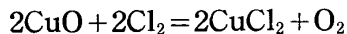
ある。250~310°C 迄の焙焼温度上昇の間には



により焙焼物中に硫酸銅ができるので、焙焼物中の水溶銅は増加している。焙焼温度上昇速度は 2°C/min であるから、310°C 迄焙焼温度が上昇するには 30min かかる。そのため 310°C に達したときには、Cu<sub>2</sub>S の酸化が進み Cu<sub>2</sub>S の量が減少して



は進まず、CuSO<sub>4</sub> はそのまま存在するので、310~600°C 迄の焙焼温度上昇の間は焙焼物中の水溶銅は一定となる。次に塩化焙焼について考えてみるに、この場合の試料の電気伝導をよくするのは NaCl-Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、NaCl-CuCl<sub>2</sub> なる融体であり、焙焼物中の水溶銅は硫酸銅と塩化第二銅である。250~360°C 迄の焙焼温度上昇の間には、焙焼物中に硫酸銅及び塩化第一銅ができる。NaCl-Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の共晶温度は 314°C であるから、焙焼物中の塩化第一銅は 250~314°C 迄は融体にならないが、314°C 以上では融体になっている。それゆえ試料の電気伝導は 250~314°C 迄の焙焼温度上昇の間は非常に小さく変化がないが、314~360°C 迄の焙焼温度上昇の間は急激に上昇する。塩化第一銅は水に難溶であるから、250~360°C 迄の焙焼温度上昇の間は、焙焼物中の水溶銅は硫酸銅のみであり、硫酸化焙焼の場合と同じである。360~390°C 迄の焙焼温度上昇の間は

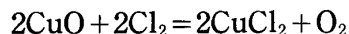


は僅に進むだけで、塩化第二銅は僅少であるから、NaCl-CuCl<sub>2</sub> なる融体も少い。そのため

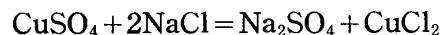


も進まないの、塩化第二銅は僅に増加するだけである。それゆえ試料の電気伝導、焙焼物中の水溶銅とも僅に増加するのみである。

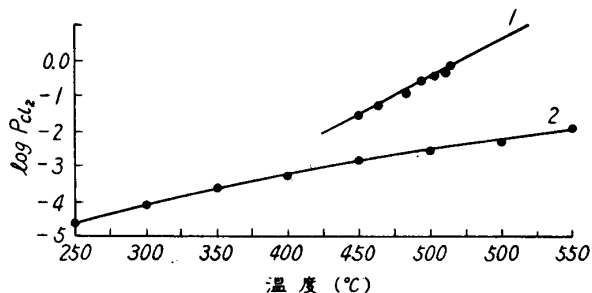
390~460°C 迄の焙焼温度上昇の間は



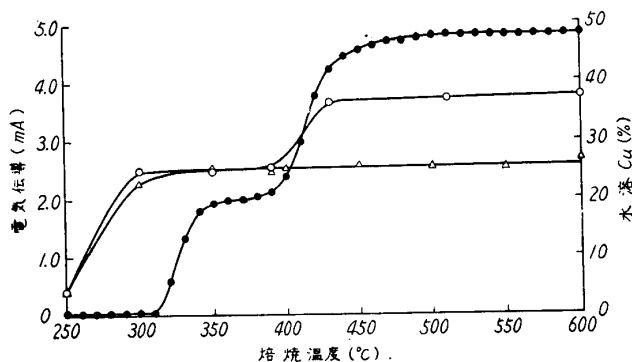
が進み塩化第二銅が多いから、NaCl-CuCl<sub>2</sub> なる融体も多い。そのため



も進み塩化第二銅は増加し、NaCl-CuCl<sub>2</sub> なる融体は益々多くなる。したがって試料の電気伝導、

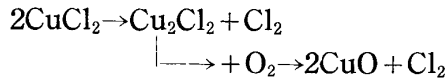


第35図 CuCl<sub>2</sub> の解離及び酸化の際の log P<sub>Cu<sub>2</sub></sub>  
 1 : 2CuCl<sub>2</sub> = Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub>  
 2 : 2CuO + 2Cl<sub>2</sub> = 2CuCl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> log P<sub>O<sub>2</sub></sub> = -0.7



第36図 温度上昇 2°C/min のときの塩化焙焼、硫酸化焙焼の電気伝導、水溶銅  
 ● 電気伝導 (塩化焙焼)  
 ○ 水溶銅 (塩化焙焼)  
 △ 水溶銅 (硫酸化焙焼)

焙焼物中の水溶銅とも急激に増大する。塩化第二銅は 460°C 迄の焙焼温度上昇の間に生成が終り、NaCl-CuCl<sub>2</sub> なる融体になつて解離酸化が抑制されている。焙焼温度が高くなると



が進み易くなるので、460°C 以上の焙焼温度上昇の間は、試料の電気伝導、焙焼物中の水溶銅とも減少するように思われるが、第36図においては両者とも一定である。これは焙焼温度を 250°C から次第に上昇せしめたのであるから、NaCl-Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> なる融体が存在するので、塩化第二銅の解離、酸化が NaCl-CuCl<sub>2</sub> なる融体だけのときより更に強く抑制されるためと考えられる。

焙焼温度と硫酸銅、塩化第一銅、塩化第二銅との関係を示すと次のごとくである。

250~314°C 迄の温度上昇の間は、硫酸銅と固体の塩化第一銅。

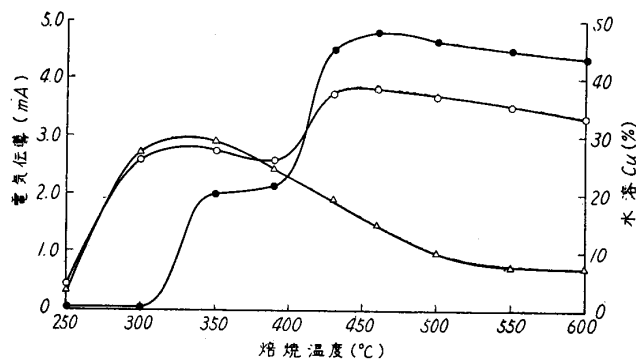
314~360°C 迄の温度上昇の間は、硫酸銅と融体の塩化第一銅。

360~390°C 迄の温度上昇の間は、硫酸銅と融体の塩化第一銅と少量の融体の塩化第二銅。

390~460°C 迄の温度上昇の間は、少量の硫酸銅と融体の塩化第一銅と多量の融体の塩化第二銅。

460°C 以上の温度上昇の間は、融体の塩化第一銅と融体の塩化第二銅。

(9) 実験結果 4. (6), 5. (6) の考察 第58, 65表の実験結果より、焙焼時間 30min の場合の試料の焙焼温度と電気伝導及び焙焼物中の水溶銅との関係を示すと第37図のごとくである。

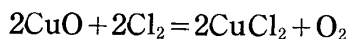


第37図 定温度のときの塩化焙焼、硫酸化焙焼の電気伝導、水溶銅

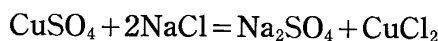
- 電気伝導 (塩化焙焼)
- 水溶銅 (塩化焙焼)
- △ 水溶銅 (硫酸化焙焼)

塩化第一銅ができるが、250~314°C 迄は塩化第一銅は融体にならないので、試料の電気伝導は小さく殆んど変化がない。しかし 314~360°C 迄は塩化第一銅は NaCl-Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> なる融体になるので、試料の電気伝導は急激に増加する。250~360°C 迄は焙焼物中の水溶銅は硫酸銅のみであるから、硫酸化焙焼の場合と殆んど同じである。

360~390°C 迄は焙焼物中に硫酸銅、塩化第一銅の外

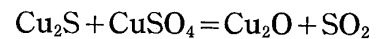


が僅に進み僅少の塩化第二銅ができる。しかし塩化第二銅は僅少であるから、NaCl-CuCl<sub>2</sub> なる融体は少く



は進まず、焙焼物中の水溶銅は大部分が硫酸銅で塩化第二銅は僅少である。360~390°C 迄は焙焼物中の塩化第二銅は僅に増加するが、硫酸銅が減少するので、試料の電気伝導は僅に増加し、

第37図と第36図とを比較してみるに各曲線とも似ているが、第37図では硫酸化焙焼のときの焙焼物中の水溶銅は 350°C 位で最高となり焙焼温度が高くなる程低下している。これは 350°C 迄は焙焼温度の上昇と共に、焙焼物中の硫酸銅の生成は盛になるが、それ以上焙焼温度が高くなると



が進み易くなり、硫酸銅が減少するためである。

塩化焙焼では焙焼物中に硫酸銅、塩化第一銅、塩化第二銅ができる。第37図の塩化焙焼について考えてみるに、

250~360°C 迄は焙焼物中に硫酸銅と



(3) 実験装置 実験装置としては第1図の吸尿管を除去したものをを用いた。

(4) 実験操作 糊葉つきのポートに試料 1.5000g をとり、これを一定量の空気を通しながら一定温度に保つた焙焼管に入れ、試料装入後所要温度に 4min で戻るようにした。一定時間焙焼した後炉を移動して焙焼管を冷却し、冷却後焙焼物を取り出して 100cc の水で抽出し、液中の銅を定量して水溶銅を決定した。

(5) 硫酸滓：食塩の割合を変化させた場合の実験結果 第37図により硫化銅の塩化反応の最もよく進むのは 460°C 附近であることが判明しているのので、焙焼温度を 465°C、焙焼時間を 30min、空気量を 9 cc/min とし、硫酸滓に対し種々異つた割合に食塩を加えたものを試料(試料重量 1.5000 g)とした場合の実験結果は第74表のごとくである。

第74表 465°C の焙焼のときの食塩，水溶銅

食塩 (%)	水溶銅 (%)
0	33.16
1	30.33
3	32.70
5	46.62
6	59.70
7	72.27
8	80.14
9	86.66
10	87.15
12	90.20
14	89.72
16	88.86
18	89.16
20	90.03
25	87.74
30	89.01

(6) 実験結果(5)の考察 第74表において食塩 0% の場合は塩化焙焼でなく硫酸化焙焼となるから、このときの水溶銅 33.16% は硫酸銅の型のものともみべきである。食塩 5% 位から急激に水溶銅が増加し、12% 以上では殆んど変化がなく、そのときの抽出率は 90% 前後である。

(7) 食塩の割合を一定にし空気量を変化させた場合の実験結果 食塩含有量 12% の試料を用い、空気量を変化させた場合の実験結果は第75表のごとくである。

(5), (7) は硫化銅の塩化に最も都合のよい焙焼温度 465°C の実験結果である。4.5.(9) より水溶銅は硫酸銅のみと考えられる 340°C で焙焼した場合の実験結果は第76表のごとくである。

4.5(9) より水溶銅として硫酸銅の外に塩化第二銅が生成し始めていると考えられる 390°C で焙焼した場合の実験結果は第77表のごとくである。

4.5(9) より水溶銅は塩化第二銅のみと考えられる 550°C で焙焼した場合の実験結果は第78表のごとくである。

以上の第75~78表の結果をまとめて図示すると第38図のごとくである。

(8) 実験結果(7)の考察 硫酸滓中には硫化銅、硫化鉄が存在するのであるから、塩化焙焼においては硫酸銅、塩化銅の外硫酸鉄、塩化鉄もできると考えなければならない。第5~7図から

第75表 465°C, 食塩12%の焙焼のときの空気量, 水溶銅. 試料重量 1.5000g, 焙焼時間 30min

空気量 (cc/min)	水溶銅 (%)
5	56.88
6	66.74
7	75.03
8	88.44
9	90.21
10	90.18
11	82.38
12	62.55
13	41.48
14	35.02
15	29.30
20	16.74

第76表 340°C, 食塩12%の焙焼のときの空気量, 水溶銅. 試料重量 1.5000g, 焙焼時間 30min

空気量 (cc/min)	水溶銅 (%)
5	48.66
6	49.01
7	50.00
8	48.34
9	48.52
10	48.04
11	49.70
12	48.55
13	49.47
14	49.66
15	47.35
20	31.51

第77表 390°C, 食塩12%の焙焼のときの空気量, 水溶銅, 試料重量 1.5000g, 焙焼時間 30min

空気量 (cc/min)	水溶銅 (%)
5	62.05
6	62.56
7	64.72
8	65.33
9	65.28
10	66.67
11	66.68
12	64.82
13	66.43
14	66.50
15	65.48
20	60.10

第78表 550°C, 食塩12%の焙焼のときの空気量, 水溶銅, 試料重量 1.5000g, 焙焼時間 30min

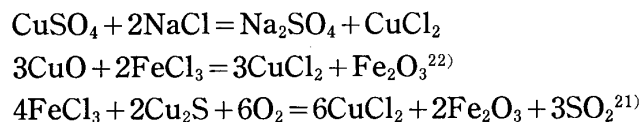
空気量 (cc/min)	水溶銅 (%)
5	64.50
6	64.31
7	64.86
8	62.43
9	60.08
10	52.11
11	46.70
12	39.27
13	30.07
14	25.44
15	20.18
20	10.97

わかるように硫酸鉄は 350°C ででき始め, 400°C で最高となり, それ以上の温度では減少する. 塩化鉄は 400°C ででき始め, 500°C で最高となり, それ以上の温度では減少する.

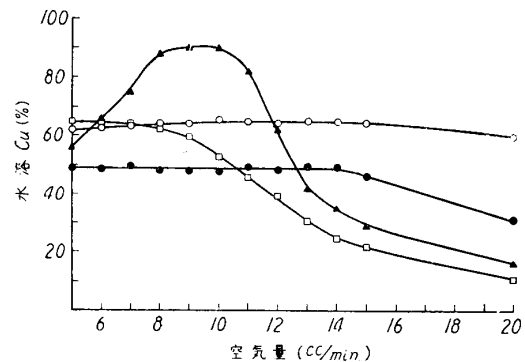
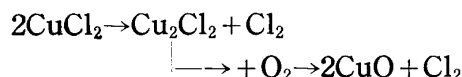
第38図において焙焼温度 340°C の場合は硫酸鉄, 塩化鉄は殆んどできず, また第37図及び4.5(9)からわかるように硫酸銅からは塩化第一銅 (NaCl-Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の共晶温度は 314°C であるから融体) と硫酸銅とができる. したがってこの場合水溶銅は硫酸銅のみであるから, 硫酸化焙焼とみることができる. 硫酸化焙焼では空気量がある限度以上になると硫酸化は進み難くなるので, 空気量14cc/min以上では水溶銅が減少する.

焙焼温度 390°C の場合は硫酸鉄はできるが塩化鉄は殆んどできず, また第37図及び4.5(9)からわかるように硫化銅からは塩化第一銅 (融体) と硫酸銅と少量の塩化第二銅 (NaCl-CuCl<sub>2</sub> の共晶温度は 360°C であるから融体) とができる. NaCl-CuCl<sub>2</sub> なる融体は少いので硫酸銅は塩化第二銅 (融体) に変化せず, 水溶銅は大部分硫酸銅とみることができる. 硫酸鉄の解離圧は硫酸銅の解離圧より高いので, 硫酸銅は硫化銅の空気による硫酸化ばかりでなく, 硫酸鉄による酸化銅の硫酸化によつてもできる. したがって空気量が増加しても水溶銅はあまり減少しない.

焙焼温度 465°C の場合は硫酸鉄, 塩化鉄ができ, また第37図及び4.5(9)からわかるように硫化銅からは塩化第二銅 (融体) ができる. 硫酸鉄による酸化銅の硫酸化で硫酸銅ができるが, これも NaCl-CuCl<sub>2</sub> なる融体が存在するため塩化第二銅 (融体) に変化する. 塩化鉄の塩化によつても塩化第二銅 (融体) ができ, 次の反応が進む.



塩化第二銅は NaCl-CuCl<sub>2</sub> なる融体となつていて解離, 酸化が抑制されてはいるが, 空気量の増加と共に



第38図 空気量と水溶銅  
● 340°C    ○ 390°C  
▲ 465°C    □ 550°C

21) Gmelin, Kupfer Teil A. Lieferung 425.

が進み易くなるので減少する。空気量 10cc/min 以上で水溶銅の減少するのはそのためである。空気量 5~8cc/min まで水溶銅の増加するのは、この間では空気量の増加により塩化第二銅（融体）の生成が増加するためである。

焙焼温度 550°C の場合は塩化鉄が多く硫酸鉄は少い。また第37図及び 4.5(9) からわかるように硫化銅からは塩化第二銅（融体）ができる。硫酸鉄は少いので硫酸鉄による酸化銅の硫酸化でできる硫酸銅は少く、これが変化してできた塩化第二銅（融体）も少い。しかし塩化鉄は多いので塩化鉄の塩化によつてできた塩化第二銅（融体）は多い。この場合は 5cc/min で塩化第二銅の生成が盛であり、空気量の増加と共に塩化第二銅（融体）の解離、酸化が進み易くなるので水溶銅は減少する。

第79表 340°C の焙焼のときの焙焼時間、水溶銅

焙 焼 時 間 (min)	水 溶 銅 (%)
10	32.96
20	57.88
30	57.06
40	57.00
50	58.55
60	58.85
90	59.04
120	58.62

第81表 465°C の焙焼のときの焙焼時間、水溶銅

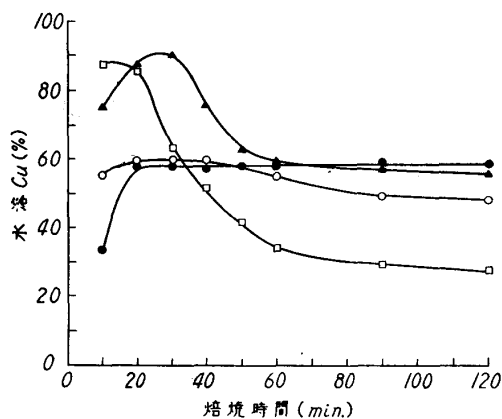
焙 焼 時 間 (min)	水 溶 銅 (%)
10	75.23
20	87.40
30	90.21
40	75.17
50	62.66
60	59.72
90	58.27
120	56.58

第80表 390°C の焙焼のときの焙焼時間、水溶銅

焙 焼 時 間 (min)	水 溶 銅 (%)
10	55.07
20	58.65
30	59.57
40	59.60
50	58.48
60	55.10
90	49.00
120	48.66

第82表 550°C の焙焼のときの焙焼時間、水溶銅

焙 焼 時 間 (min)	水 溶 銅 (%)
10	86.50
20	85.80
30	62.10
40	51.56
50	41.00
60	33.65
90	29.45
120	27.74



第39図 焙焼時間と水溶銅

● 340°C    ○ 390°C  
▲ 465°C    □ 550°C

(9) 焙焼時間を変化させた場合の実験結果 340, 390, 465, 550°C において空気量を 9cc/min に保ち、試料重量 1.5000g, 食塩12%で焙焼時間を変化させた場合の実験結果は第79~82表のごとくである。第79~82表までの実験結果をまとめると第39図のごとくである。

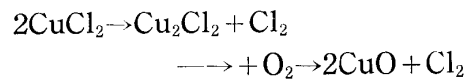
(10) 実験結果(9)の考察 第39図において焙焼温度 340°C では 4.5(9) に示したように水溶銅は硫酸銅である。焙焼時間 10~20 min で急に硫酸化が進み以後硫酸銅が安定して存在するので、10~20 min で水溶銅が急に増加し、以後は時間を延長しても殆んど変化がない。

焙焼温度 390°C では 4.5(9) に示したように水溶銅は硫酸銅が大部分で、これに少量の塩化第二銅（融体）が加つている。焙焼時間10~30 min までは硫酸銅が少しく増加するので、水溶銅

が増加する。



も少しく増加する。焙焼時間 30 min 以上では



が進むので、塩化第二銅（融体）が減少し水溶銅は僅かながら減少する。

焙焼温度 465°C では 4.5(9) に示したように水溶銅は塩化第二銅（融体）のみである。焙焼時間 10~30 min までは塩化第二銅（融体）の生成が進み水溶銅は増加するが、以後は焙焼時間の延長と共に塩化第二銅の解離、酸化が進むので水溶銅は減少する。

焙焼温度 550°C では 4.5(9) に示したように水溶銅は塩化第二銅（融体）のみである。焙焼時間 10 min で塩化第二銅（融体）の生成が最も進み水溶銅が最も多く、以後は焙焼時間の延長と共に塩化第二銅の解離、酸化が進むので水溶銅は減少する。

### 5.3 結 言

硫酸滓を食塩による塩化焙焼法で処理して銅を抽出するときは、焙焼温度及び空気が大なる影響を及ぼすが、特に空気量の影響が甚大である。焙焼温度としては 460°C 附近が最も適当と考えられる。NaCl-CuCl<sub>2</sub> の共晶温度は 360°C であるから、460°C でも塩化第二銅は融体になつていて解離、酸化が抑制されているので存在しうる。空気量の影響が甚大であるから、気流の調節の完全にできるような炉を用いなければならない。温度、気流を適正にすれば、硫酸中の銅は約 90%位まで抽出することができる。

本研究に際し終始御懇篤なる御指導を賜つた、東北大学選鉱製錬研究所長小野健二先生並びに選鉱製錬研究所教授渡辺元雄先生に厚く御礼申し上げ深く感謝致します。