

Title	廻転炉焼成法に依るアルミナの製造研究(第1報)
Sub Title	Studies on the production of alumina by the sintering process in the rotary kiln (I)
Author	山口, 太郎(Yamaguchi, Taro)
Publisher	慶應義塾大学工学部
Publication year	1948
Jtitle	慶應義塾大学工学部研究報告 (Proceedings of Faculty of Engineering, Keiogijuku University). Vol.1, No.1 (1948. 4) ,p.1(1)- 12(12)
JaLC DOI	
Abstract	<p>From the investigations in this report, it is believed that the following conclusions are indicated;</p> <ol style="list-style-type: none">1) This process, sometimes called "the Soda-Lime Process" is obviously desirable for the high silica aluminous clays.2) Most favourable mixing ratio of lime and soda as follows;<ol style="list-style-type: none">i) Add 1 mol of soda for each mol of iron oxide and 0.7-0.8 mol for each mol of alumina.ii) Add less than 1 mol of lime for each mol silica when the silica-alumina ratio in the ore is less than 0.4-0.5, and 1.5-2.0 mols when exceeds 0.4-0.5.3) So, when more silicious ores used, more di-calciumsilicate will be formed in the clinkers.4) Di-calciumsilicate decomposes gradually in the sodium-aluminate solution and causes undermentioned unfavourable phenomenon;<ol style="list-style-type: none">i) A substantial part of alumina and soda once dissolved are reprecipitated again as insoluble salts in leaching procedure.ii) The red mud, sometimes, so much swells to make it impossible to separate the leached solution from the residue.5) It is essential, therefore, in selecting ore even for this process to limit the silica to as low a figure as circumstances warrant and I believe that the ores having silica-alumina ratio less than 0.4-0.5 will be used safely.
Notes	
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KO50001004-00010001-0001

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

廻轉爐燒成法に依るアルミナの製造研究(第I報)

昭和 23 年 (1948) 2 月 20 日 受理

山 口 太 郎*

Taro Yamaguchi* : Studies on the production of Alumina by the Sintering Process in the Rotary Kiln (I) From the investigations in this report, it is believed that the following conclusions are indicated ;

- 1) This process, sometimes called "the Soda-Lime Process", is obviously desirable for the high silica aluminous clays.
- 2) Most favourable mixing ratio of lime and soda as follows ;
 - i) Add 1 mol of soda for each mol of iron oxide and 0.7~0.8 mol for each mol of alumina.
 - ii) Add less than 1 mol of lime for each mol silica when the silica-alumina ratio in the ore is less than 0.4~0.5, and 1.5~2.0 mols when exceeds 0.4~0.5.
- 3) So, when more silicious ores used, more di-calciumsilicate will be formed in the clinkers.
- 4) Di-calciumsilicate decomposes gradually in the sodium-aluminate solution and causes undermentioned unfavourable phenomenons ;
 - i) A substantial part of alumina and soda once dissolved are reprecipitated again as insoluble salts in leaching procedure.
 - ii) The red mud, sometimes, so much swells to make it impossible to separate the leached solution from the residue.
- 5) It is essential, therefore, in selecting ore even for this process to limit the silica to as low a figure as circumstances warrant and I believe that the ores having silica-alumina ratio less than 0.4~0.5 will be used safely.

目 次

緒 言

- 第 1 章 曹達及び石灰の配合割合及び燒成温度に就いて
 - 第 1 節 原鑛中のアルミナに就いて
 - 第 2 節 原鑛中の珪酸に就いて
 - 第 3 節 原鑛中の酸化鐵に就いて
 - 第 4 節 配合割合規準の決定

緒 言

曹達及び石灰を配合し半熔融状態に燒成して粘土中のアルミナを溶出せんとする工夫は

* 慶應義塾大學教授 ; Prof. of Keiogijuku University.

既に極めて古く 1880 年 Müller 氏に依つて特許が出願され、其の後 Packard, Gerber, H. Specketer, Cowles 及び Treadwell 氏等に依つて研究が行われた。本邦に於ては 1936 年頃先ず東大永井教授が礬土質粘土に就て本格的の研究に着手され、其の後各方面に於て各種の原料に就き、廣範な検討が行われた。而して 1941~1942 年に初めて礬土頁岩を原料として 1, 2 の工場で工業的生産が開始された。

然し其の結果は主として二つの大きな技術的困難、即ち溶出時に於けるアルミナ及びソーダの顕著な戻り及び溶出残渣の膨潤現象のために豫想外の不成績であつた。

依つて著者は此の原因並びに其の反應機構の解明に重點を置いて本處理法の主要な項目に就いて検討を行つた。

第 1 章 石灰及び曹達の配合割合及び焼成温度

アルミナ質原料に曹達及び石灰を配合し、半熔融の状態に焼成し、此からアルミナを溶出せんとする所謂“ソーダ石灰法”に於ては、バイヤー法で處理困難な硬質ボーキサイト乃至は珪酸質アルミナ原料が主として、取扱われる事は勿論であるが、此等原鑛中の珪酸及び酸化鐵含有量即ち $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ がどの程度のものにまで本法が技術的に適用出来るか、或は又原鑛中のアルミナ及び珪酸の形態並びに安定性が如何に影響するか等に就ては未だ充分な系統的研究が行われて居ない。原鑛に對する曹達及び石灰の配合割合は専ら原鑛中の珪酸、アルミナ及び酸化鐵含量に支配される事は勿論で、本處理法に關する從來の文献も此の分野に關するものが大部分である。然し何れも特定の鑛石を擇んで本鑛石に對する曹達及び石灰の配合割合を決定するだけで鑛石中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比及び $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の變化に伴う配合割合の變化を追跡したものが無い。

依て著者は此の點の解明に重點を置き多數の實驗を行い、然る後反轉して各種品質の鑛石に對する曹達及び石灰の配合割合規準を何處におくべきかを論議した。

第 1 節 原鑛中のアルミナに就いて

§ 1. 原料及び實驗操作

本試験に供した試料は第 1 表に示す様なもので原鑛石としては珪酸 16.54%，アルミナ 51.84% の様な比較的良好な礬土頁岩と珪酸 28.20%，アルミナ 47.05% の様な貧鑛とを擇んだ。

此等原鑛を 2500 孔篩全通程度に粉碎した後所定の割合に配合し、少量の水を加へてよ

Table 1. Chemical analysis of raw materials.

Name	Ref. No.	Ig.Loss	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O
Aluminous	B ₁	14.21	16.54	51.84	1.64	12.83	2.03	0.20	—
Shale	B ₂	13.96	28.20	47.05	2.24	8.46	0.26	tr	—
Lime Stone	L	48.16	0.66	0.16	—	0.27	54.96	0.32	—
Soda ash	S	0	0.01	0.02			0.02	0.05	49.50

く混捏し徑 5~10 mm 程度に製粒乾燥した後白金皿につけて白金電氣爐で 1350°C 内外に燒成した。燒成物は 2500 孔篩全通程度に粉碎しアルカリ溶液で處理した。

溶出條件は次の如くである。

溶出溫度……………80°C

溶出時間……………10 分

溶出液量……………燒塊 100 g に對して 500 cc

溶出用原液組成……………燒塊中のアルミナ及びソーダを總て溶出されるものと假定し

溶出液中の $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]^* = 1.7$ になる様に燒成物毎に溶出用原液中の T.

Na₂O を調節し且つ炭酸ソーダ量は苛性化能力(燒成物の)を測定し其の

1.2 倍量を使用した。此處に苛性化能力とは 1 瓦の燒成物で苛性化し得る(處

理時間 30 分處理溫度約 90 度)炭酸ソーダ量である。

溶出終了後は直ちに濾過して濾液中のアルミナを定量しアルミナ溶出率を算出した。

§ 2. ソーダ配合割合とアルミナ溶出率

原鑛中の酸化鐵に對して石灰を 1.5 モル、珪酸に對しては 1.5 モル又は 2.0 モルを配合し礬土分に對するソーダの配合割合を種々變化させてアルミナ溶出率を測定した。而してソーダの配合割合が少く

$[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] < 1$ の場

合にはソーダ分に相當する

以外の礬土分に對しては石灰を 1.5 モル加えた。

各種配合燒成物のアルミ

ナ溶出率とソーダ配合量と

の關係を圖示すると第 1 圖

の如くである。

第 1 圖から明らかな様に

ソーダの配合割合を増す程

アルミナの溶出率は向上す

るが $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 比を

B_1 に於ては 0.9, B_2 に於

ては 0.75 以上にしてもア

ルミナ溶出率は殆んど増大しない。

B_1 と B_2 とで最大溶出率に達する $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$

比が異なる理由に就ては後述する。

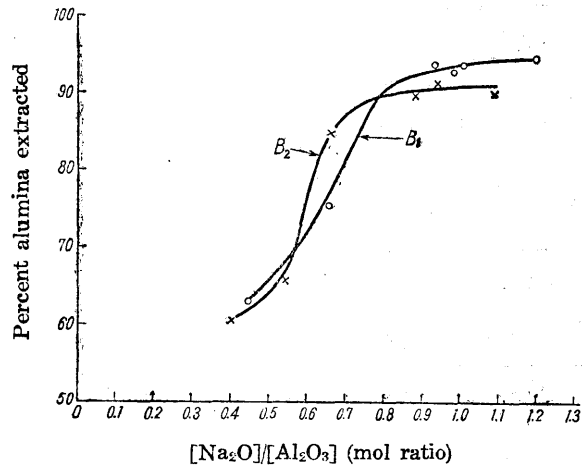


Fig. 1. Effect of mixing ratio of soda for alumina.

第 2 節 原鑛中の珪酸分に就いて

§ 1. 原 料

珪酸以外の成分とアルミナとの割合が一定で $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比だけが異つた各種の原鑛を見出す事は困難なのでパラオ産低品位ボーキサイトを、之に無水珪酸(武田化學最純藥)を適當量配合し $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を異にした種々の原料を作製し之を原鑛として用いた。

* [] は總てモル比を表わす。

本試験に供したパラオ産低品位ボーキサイトの化学成分は第 2 表の如くである。

Table 2. Chemical analysis of bauxite produced in Parao.

Ig. Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	total
24.56	7.68	41.28	23.30	1.25	0.27	0.51	0.32	99.17

配合に使用した石灰及びソーダ灰は第 1 節で使用したものと同様で其の化学成分は第 1 表に呈示してある。

因に本試験に供した調製原料の SiO₂/Al₂O₃ 比は之を 0.19 から 2.30 の範囲に變化させた。

§ 2. 石灰の配合割合及び原鑛中の SiO₂/Al₂O₃ 比が焼成温度に及ぼす影響

前項の様にして作製した各種の原鑛に就いて第 1 節第 1 項で述べたと同様の操作で次の規準に従つて配合を行い調合原料を作製した。

即ち [Na₂O]/[Al₂O₃]=1, [Na₂O]/[Fe₂O₃]=0.5 に一定し [CaO]/[SiO] 比を 1.0, 1.5 及び 2.0 に變更した。

各調合原料は之を 1150°C, 1200°C 及び 1250°C に焼成し其の焼成状態を觀察した。

焼成物中の實際の [CaO]/[SiO₂] 比及び SiO₂/Al₂O₃ 比と觀察された焼成状態を示すと第 3 表の如くである。

Table 3. Effect of mixing ratio of lime and SiO₂/Al₂O₃ ratio in the ore upon the appearance of the clinker.

Ref. No. of clinker	in clinker		Appearance of the clinker found		
	$\frac{[CaO]}{[SiO_2]}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	1150°C	1200°C	1250°C
C _{0-1.0}	0.93	0.19	sintered slightly	sintered hard	sintered hard
C _{1-1.0}	0.95	0.39	/	/	/
C _{2-1.0}	0.96	0.50	sintered hard	/	/
C _{3-1.0}	0.97	0.61	/	melt	melt
C _{4-1.0}	0.95	0.79	melt	/	/
C _{5-1.0}	0.97	1.15	/	/	/
C _{6-1.0}	1.02	1.67	/	/	/
C _{7-1.0}	1.02	2.26	/	/	/
C _{0-1.5}	—	—	—	—	—
C _{1-1.5}	—	—	—	—	—
C _{2-1.5}	1.35	0.46	sintered slightly	sintered hard	melt
C _{3-1.5}	1.40	0.52	/	/	/
C _{4-1.5}	1.55	0.71	/	/	/
C _{5-1.5}	1.62	0.93	/	/	/
C _{6-1.5}	1.84	1.49	/	/	/
C _{7-1.5}	1.71	1.77	/	/	/

C _{0-2.0}	2.71	0.14	sintered slightly	sintered hard	sintered hard
C _{1-2.0}	2.77	0.23	✓	✓	✓
C _{2-2.0}	2.44	0.33	✓	✓	✓
C _{3-2.0}	2.27	0.44	✓	✓	✓
C _{4-2.0}	2.25	0.59	✓	✓	✓
C _{5-2.0}	2.18	0.89	✓	✓	✓
C _{6-2.0}	2.14	1.33	✓	✓	✓
C _{7-2.0}	2.18	1.69	✓	✓	✓

上表の結果から次の事實を認める事が出来る。

(i) [CaO]/[SiO₂]=1 の様に石灰配合量の少ない場合には SiO₂/Al₂O₃ 比の増大と共に急激に熔融し易くなる。従つて焼成温度範囲が狭く、實際焼成操作種々の困難を伴うであ

らう。此の程度の石灰配合量で楽に焼成を行い得る原鑛は SiO₂/Al₂O₃ 比が 0.40~0.50 以下の比較的良好な原鑛に限られる様である。

(ii) [CaO]/[SiO₂]=2 の様な多量の石灰を配合した場合には焼成状態に及ぼす原鑛の SiO₂/Al₂O₃ 比の影響は殆んど認められない。

(iii) [CaO]/[SiO₂] 比が 1 と 2 との間 1.5 附近にある場合に於ては SiO₂/Al₂O₃ 比の影響は (i) の場合に比べ多少緩和されるが焼成温度範囲を 100°C 以上にするためには SiO₂/Al₂O₃ 比を 0.4 以下にする必要がある様である。

(iv) 之を要するに焼成状態のみの観点から見ると SiO₂/Al₂O₃ 比の小さい良好な鑛石

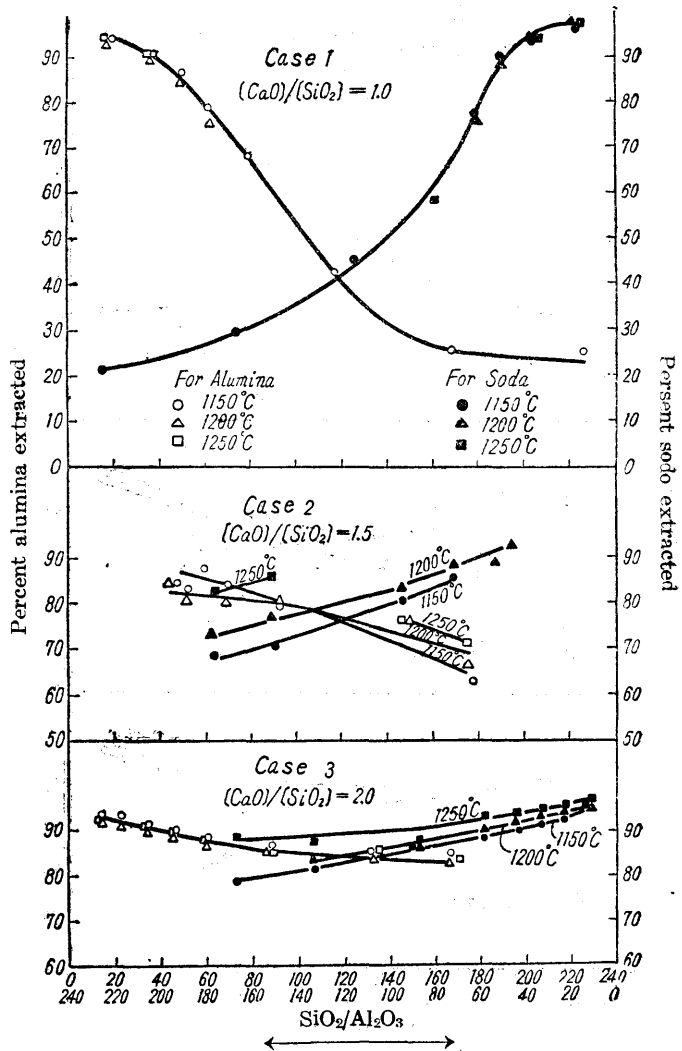


Fig. 2. Effect of firing temperature.

は石灰の配合割合を相當に廣範に變化させる事が出来るが $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 0.40~0.50 以上の原鑛を使用する場合に於ては $[\text{CaO}]/[\text{SiO}_2]=2$ 程度にしないと實際問題として焼成が相當困難になるであらう。

§ 3. 石灰の配合割合, 原鑛中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比及び焼成温度が溶出率に及ぼす影響

前項で焼成状態を觀察した各焼成物を 2500 孔篩全通程度に粉碎しアルカリ溶液で處理し直ちに濾過して濾液から珪酸及びアルミナの溶出量を定量し残渣は全量を鹽酸に溶解して不溶性ソーダ量を測定した。溶出操作及び條件は第 1 節 § 1 参照。濾液中の珪酸の定量は過鹽素酸法に依り残渣中のソーダは錯酸ウラン法に依つて分析した。

猶お前項呈示の様に或る種配合のものは焼成中に完全に熔融したが、此の種の焼成物に就ては溶出試験を行わなかつた。

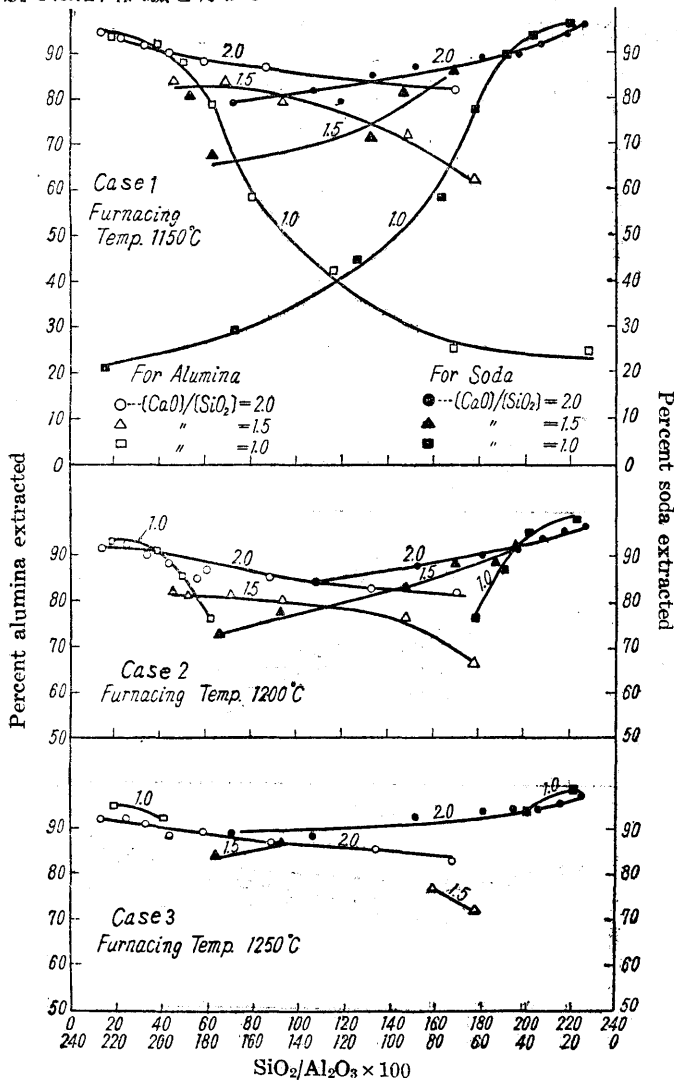


Fig. 3. Effect of mixing ratio of lime and silica content in the ore.

各焼成物の溶出試験結果を圖示すると第 2 圖及び第 3 圖の如くである。因に

(i) 第 2 圖は石灰の各配合割合毎に焼成温度の影響を圖示したものであり。

(ii) 第 3 圖は各焼成温度別に石灰配合割合の結果を一括圖示したものである。

先ず第 2 圖から明らかな様に 1150~1250°C の範圍に於いては焼成温度の溶出率に及ぼす影響は極めて僅かである。即ち第 2 圖其の I から $[\text{CaO}]/[\text{SiO}_2]=1$ の場合には温度の影響は全く認められない。然し $[\text{CaO}]/[\text{SiO}_2]=1.5$ 及び 2.0 の場合には其の 2 及び 3 から明らかな様に焼成温度の上昇と共に溶出率は多少増大の傾向を示して居る。殊にソーダ溶出率に於いて而も貧鑛の場合に其の傾向が

稍著しい。

次に第 3 圖に就いて見ると $[\text{CaO}]/[\text{SiO}_2]=1.0$ の配合割合に於ては $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が 0.40~0.50 以上に増大すると急激にアルミナ及びソーダの溶出率が低下するが、之に反して石灰配合量の大きい場合即ち $[\text{CaO}]/[\text{SiO}_2]=2$ のときには $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の影響は著しく減少し $[\text{CaO}]/[\text{SiO}_2]=1.5$ の場合に於いては兩者の中間に位する。即ち $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 0.40~0.50 よりも小さい原鑛を使用する場合には石灰の配合量は餘り問題にならないが、本比が 0.40~0.50 以上の貧鑛に對しては石灰の配合割合に多大の關心を拂う必要があり、本比の大きなものに對しては $[\text{CaO}]/[\text{SiO}_2]=2$ 附近にする事が溶出率を向上させるに必要な事を認め得る。

§ 4. 結 論

原鑛中の珪酸に對して幾何の石灰を加うべきかは以上の實驗が示す様に専ら原鑛中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比に依つて支配される。即ち $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 0.40~0.50 以下の比較的珪酸含有量の少い原鑛に對しては $[\text{CaO}]/[\text{SiO}_2]=1$ 程度に石灰を配合すればソーダ及びアルミナ溶出率は充分に良好で而も燒結溫度範圍も廣いが、之に反して上記比が 0.50 以上の貧鑛になるに従い石灰の配合量を増加しなければ急激に溶出率は低下し、燒結溫度範圍も狭くなり僅かの溫度變化に依つても或は輕燒け或は熔融等の面倒が起り勝ちである。

石灰配合割合を高く $[\text{CaO}]/[\text{SiO}_2]=2$ 程度にすれば原鑛の貧富に關係なく燒結溫度範圍も廣く溶出率も又良好である。即ち $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.8$ の様な換言すれば $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ の様なカオリナイトより更に高珪酸質のものでも配合石灰量を高める事に依つて實驗室的溶出率はアルミナ及びソーダ共に 81~83% で可成りに良好な結果を收め得る。然し一方溶出残渣の量が多量になる許りでなく後述の様な惡影響(第 4 章第 2 節及び第 3 節参照)を招來するから原鑛中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比に應じて出来るだけ石灰の配合割合は減少しなければならない。

又前項で述べた様に燒成溫度は 1100~1250°C の範圍に於ては溶出率に餘り大きい影響を及ぼさない。換言すれば溶出率のみの觀點からすれば燒成溫度範圍は相當に廣い。従つて燒成溫度範圍は主として燒け易さ即ち燒結溫度範圍から檢討する事が出来る。

第 3 節 原鑛中の酸化鐵に就いて

§ 1. 原 料

第 4 表呈示の成分を持つた礫土頁岩に對し純藥酸化鐵(小島化學製)を種々の割合に配合し酸化鐵含量が 18%, 23%, 28% 及び 33% の四種の原鑛を作製した。配合に使用した石灰石及びソーダ灰は第 1 節で使用したものと同様である。

Table 4. Chemical analysis of aluminous shale.

Ig. Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO
12.74	18.24	52.91	13.82	1.67	0.56	0.12

§ 2. 石灰の配合割合と溶出率との關係

配合割合の影響を顯著に見るために特に酸化鐵含量 33% の原鑛を擇び原鑛中のアルミナに對してソーダを 1 モル、珪酸に對して石灰を 1.5 モル配合し、酸化鐵に對しては $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 比を 0, 1.0, 及び 2.0 に變化させ、其の各々を 1100°C, 1200°C, に燒成した。燒成物は 2500 孔篩全通程度に粉碎し、以下前節と同様の條件及び操作で溶出を行つた。溶出率の測定は溶出残渣の分析結果即ち燒塊と残渣との $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比及び $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$

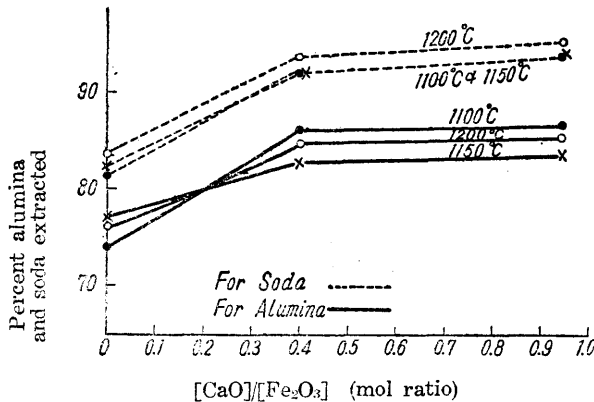


Fig. 4. Effect of mixing ratio of lime for iron oxide.

§ 3. 原鑛中の酸化鐵含有量が溶出率に及ぼす影響

前項に於ては酸化鐵に對する鹽基性配合劑として石灰を擇び其の配合割合を檢討したが、然し石灰の代りにソーダを配合劑として擇ぶ事も考へ得る筈である。本項に於ては各々の場合に就き酸化鐵含量を異にする原鑛を用いて溶出率に及ぼす酸化鐵の影響を檢した。

(i) 酸化鐵に對する配合劑として石灰を用うる場合

配合割合は $[Na_2O]/[Al_2O_3]=1$, $[CaO]/[SiO_2]=1.5$, $[CaO]/[Fe_2O_3]=1$ とし既述と同様の條件操作で配合及び焼成を行つた。焼成温度は $1050^{\circ}C$, $1100^{\circ}C$ 及び $1200^{\circ}C$ とした。

焼成中の酸化鐵含量を Fe_2O_3/Al_2O_3 (F/A) 比で表示し此を横軸に、溶出率を縦軸に取つて、試験結果を圖示すると第 5 圖の如くである。

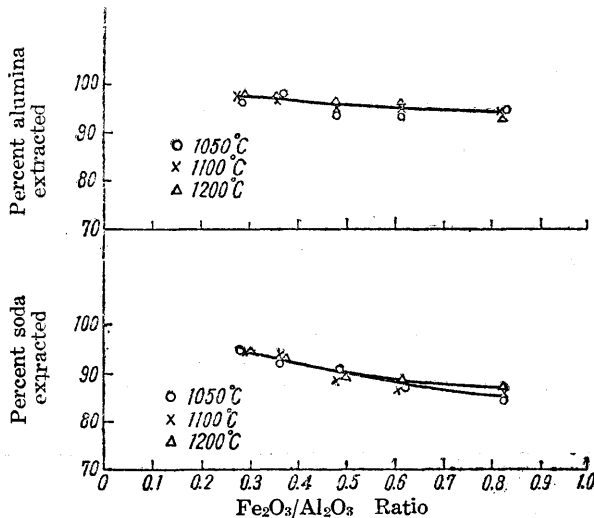


Fig. 5. Effect of iron oxide content in the ore.

は凡て (i) の場合と同様にして試験を行つた。

試験結果は第 6 圖の如くである。

第 6 圖から明かな様に酸化鐵の溶出率に及ぼす影響は石灰を配合劑として使用した場

比の變化から算出した。

實驗の結果を縦軸にアルミナ及びソーダ溶出率、横軸に石灰と酸化鐵との配合割合即ち C/F を取つて圖示すると第 4 圖の如くなる。

第 4 圖から明らかな様にアルミナ及びソーダの溶出率は酸化鐵 1 モルに對し石灰 1 モル迄は石灰の配合量の増加と共に急激に増大して居るが此以上の石灰を配合しても溶出率の増加は極めて僅かである。

第 5 圖から明らかな様に酸化鐵の増加と共にアルミナ溶出率は低下し其の量は F/A が 0.2 から 0.8 迄増加する場合溶出率の低下は 7~8% である。

ソーダ溶出率に及ぼす酸化鐵含量の影響は比較的小さく F/A が 0.2 から 0.8 まで増加しても 2~3% 低下するにすぎない。

(ii) 酸化鐵に對する配合劑としてソーダを用うる場合

原鑛中の酸化鐵に對して石灰の代りにソーダを配合し其の他

合と略く同様でアルミナ溶出率
わ酸化鐵の増加と共に減少する
が其の減り方は石灰の場合より
も少く F/A 比が 0.3 から 0.8
に増しても僅かに 1~2% 低下
するにすぎない。

第 5 圖と第 6 圖とを比較する
とソーダ溶出率は石灰配合の場
合の方が 4~5% 高い。アルミ
ナ溶出率に就ては石灰配合の場
合の方が酸化鐵含量の少い分野
に於ては稍く高いが多い分野に
於ては却つて低い。即ち石灰配
合の場合は酸化鐵含量の増加に
依る溶出率の低下が著しい。

第 4 節 配合割合規準の 決定

§ 1 曹達及び石灰の分配

第 1 節から第 3 節に亘る諸實驗に於いて著者は從來の配合方式に従つて原鑛中の珪酸
及び酸化鐵に對しては石灰を、アルミナに對してはソーダ及び石灰を配合したが、此の事
はアルミナ燒塊中に生成されるが化合物が、アルミン酸石灰、鐵酸石灰及び珪酸石灰であ
らうと云う事を一應前提として居る。然し此の前提が正當であるか、どうかは甚だ疑問で
ある。内野正夫氏（輕金屬時代，昭 15，108 號）は $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の反應に就
て基礎的研究を行いアルミナの 60% 以上をアルミン酸ソーダとし殘餘のアルミナは主と
して 5:3 礬土酸石灰 ($5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) とし、珪酸は珪酸二石灰鹽 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) になる様に
配合を行うとき良好なアルミナ溶出率が得られ而して更に酸化鐵の存在するときは、此に
對して如何になすべきか論斷し難いと述べて居る。

著者はアルミナ燒塊中に生成を豫想される礬土酸石灰、珪酸石灰、及び鐵酸石灰等の各
種石灰鹽に依る炭酸ソーダ溶液の苛性化曲線を求め、之と各種燒塊に依る苛性化曲線とを
比較對照して直接に生成石灰鹽の種類及び量の検討を試みた。其の結果石灰配合量の少く
ない場合には主として低鹽基性礬土酸石灰と、珪酸一石灰鹽 ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、石灰配合量の比
較的多い場合には低鹽基性礬土酸石灰鹽、珪酸一石灰鹽及二石灰鹽の存在を確認し、更
に酸化鐵はソーダ鹽として存在する事を確め得た（第 6 章第 1 節參照）。

從て原鑛に加えられたソーダ及び石灰が原鑛中の珪酸、アルミナ及び酸化鐵に分配され
る具合は次の如くであろう。

(i) ソーダは先ず酸化鐵と結合し殘餘はアルミナと結合する。

(ii) 石灰は珪酸と殘餘アルミナ（ソーダと結合しきれぬ）との量的割合に従つて種々
に分配される。即ち $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$
が種々の割合に生成される。

§ 2 新しい分配様式に準據した實驗結果の再検討

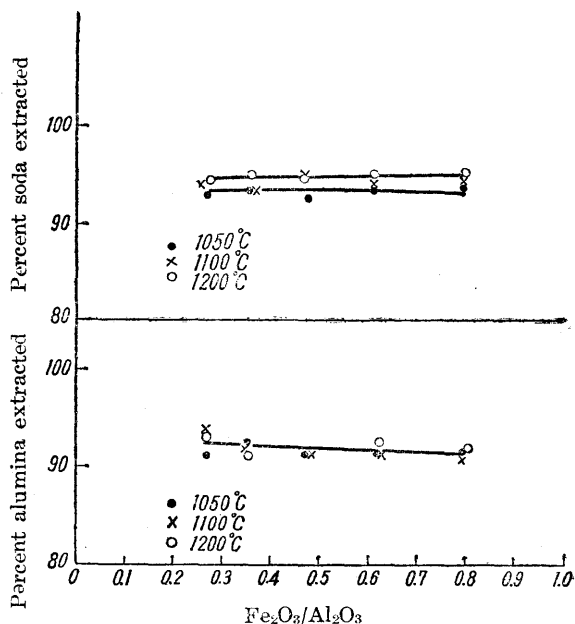


Fig. 6. Effect of iron oxide content in the ore.

本章の第 1 節から第 3 節に亘つて掲げた實驗結果を敍上の様な角度から更めて検討して見る。即ち調合原料の配合割合又は各燒塊の成分から次の 2 つの係数を求め此等係數とアルミナ及びソーダ溶出率との關係を求めて見る。即ち

A_N/A …………… A_N は鐵と化合した殘餘のソーダと結合するアルミナ量

A は全アルミナ量

$[C]/[Ar]+[S] \cdots [C]$ は全石灰量をモルで表わした數値

$[S]$ は全珪酸量をモルで表わした數値

$[Ar]$ はソーダと化合しきれぬ殘餘アルミナをモルで表わした數値

扱て第 1 節 § 2 の第 1 圖結果を上掲の新しい係數から批判して見ると第 5 表の如くなる。

Table 5. Relation between a proportion of raw-mixes and percentage alumina and soda extracted.

Ore used			Proportions of the various oxides in the raw mixes.			Percentage extraction	
Ref. No.	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}$	$\frac{[Na_2O]}{[Fe_2O_3]}$	$\frac{An}{A}$	$\frac{[C]}{[Ar]+[S]}$	Al_2O_3	Na_2O
B ₁	0.32	0.25	1.0	0.28	1.33	62.6	—
			1.0	0.49	1.30	75.2	—
			1.0	0.56	1.28	84.4	—
			1.0	0.77	1.22	94.0	—
			1.0	0.82	1.20	92.7	—
			1.0	0.86	1.54	94.1	—
			1.0	1.00	1.54	94.4	—
B ₂	0.60	0.18	1.0	0.30	1.52	61.0	—
			1.0	0.44	1.50	66.0	—
			1.0	0.54	1.50	85.0	—
			1.0	0.67	1.50	90.0	—
			1.0	0.82	1.50	92.0	—
			1.0	0.97	1.63	90.0	—

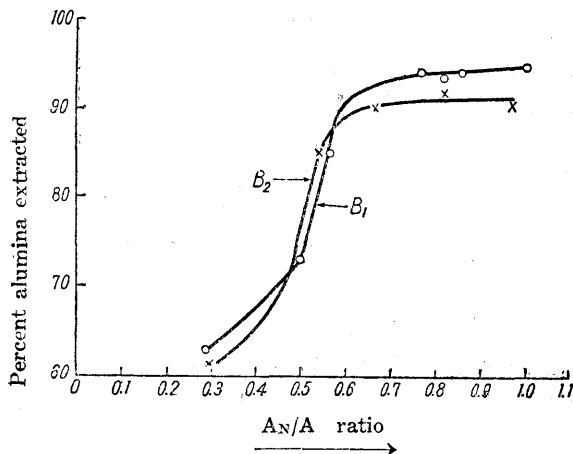


Fig. 7. Effect of mixing ratio of soda.

上表結果を圖示すると第 7 圖の如くなる。

第 5 表及び第 7 圖から明らかな様に A_N/A とアルミナ溶出率との關係は第 1 圖に於ける場合に比較して B_1 及び B_2 曲線が非常に類似接近して來て居る。即ち B_1 及び B_2 の何れの場合にも A_N/A 比が 0.70 附近で溶出率は略く最高値に達して居る。換言すれば酸化鐵に對してソーダを考慮すれば原鑛の品質とは無關係にアルミナの 1 モ

ルに對してソーダを大約 0.7 モル加えれば充分である事を示して居る。

次に第 2 節 § 2 の第 2 圖又は第 3 圖の結果に就いて新係數を算出して見ると各燒成物の A_N/A 比は 0.8~1.0 となるからソーダの配合割合は適正と見る事が出来る。従てアルミナ及びソーダの溶出率は石灰の配合量即ち $[C]/[A_N]+[S]$ に支配さるべきで兩者の關係は第 2 節の $[CaO]/[SiO_2]$ 比と溶出率との關係を其の儘適用出来る。

次に第 3 節 § 2 の第 4 圖の結果を新配合係數から見ると次の様になる。

Table 6. Relation between the proportions of raw mixes and percentage alumina and soda extracted.

Ref. No.	Clinker found		Proportions of the various oxides in the raw mixes.			Percentage extraction	
	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}$	$\frac{[N]}{[F]}$	$\frac{A_N}{A}$	$\frac{[A_N]+[S]}{[C]}$	Alumina	Soda
C ₉ -1200	0.39	0.77	1.0	0.56	0.80	7.65	83.5
C ₁₀ -1200	0.37	0.77	"	0.50	1.21	84.9	93.2
C ₁₁ -1200	0.37	0.79	"	0.56	1.78	85.2	94.7

本群の燒成物は既述の様に $[CaO]/[SiO_2]=1.5$, $[Na_2O]/[Al_2O_3]=1.0$ に一定し $[CaO]/[Fe_2O_3]$ を變化させたものであるが新配合係數から見ると第 6 表が示す様に C₉₋₁₂₀₀ 燒成物の如きは明らかに石灰配合量の不足を物語り溶出率不良の一因は此處にあると思われる。又全般を通じて溶出率が低調であるが此は上表から明かな様に A_N/A 比が低く 0.50~0.56 であるためであろう。

次に第 3 節 § 3 の第 5 圖及び第 6 圖結果を夫々新配合係數に基いて書き直すと第 7 表及び第 8 表の如くなる。

Table 7. Relation between the proportions of raw mixes and percentage alumina and soda extracted.

Ref. No.	Clinker found		Proportions of the various oxides in the raw mixes.			Percentage extraction	
	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}$	$\frac{[Na_2O]}{[Fe_2O_3]}$	$\frac{A_N}{A}$	$\frac{[C]}{[A_N]+[S]}$	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
C ₁₂ -1050	0.33	0.25	1.0	0.77	1.29	94.4	97.1
C ₁₃ -1050	0.34	0.35	"	0.76	1.32	92.8	97.8
C ₁₄ -1050	0.35	0.48	"	0.65	1.24	89.9	93.2
C ₁₅ -1050	0.36	0.61	"	0.56	1.19	86.8	92.1
C ₁₆ -1050	0.37	0.82	"	0.82	1.12	94.1	94.1

Table 8. Relation between the proportions of raw mixes and percentage alumina and soda extracted.

Ref. No.	Clinker found		Proportions of the various oxides in the raw mixes.			Percentage extraction	
	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}$	$\frac{[Na_2O]}{[Fe_2O_3]}$	$\frac{A_N}{A}$	$\frac{[C]}{[A_N]+[S]}$	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
C ₁₇ -1050	0.35	0.27	1.0	1.0	1.30	91.5	93.1
C ₁₈ -1050	0.34	0.36	"	"	1.32	92.6	93.7
C ₁₉ -1050	0.36	0.48	"	"	1.27	90.9	92.5
C ₂₀ -1050	0.37	0.62	"	"	1.24	91.4	93.1
C ₂₁ -1050	0.35	0.80	"	"	1.30	91.1	93.9

第 8 表に對應する第 5 圖結果は配合割合を $[Na_2O]/[Al_2O_3]=1.0$, $[CaO]/[SiO_2]=1.5$, $[CaO]/[Fe_2O_3]=1.5$ に一定にして酸化鐵含量がアルミナ溶出率に及ぼす影響を見たものであるが新配合係數から之を見ると第 8 表が示す様に酸化鐵含量の増加即ち Fe_2O_3/Al_2O_3 比の増大と共に A_N/A 比が著しく減少し、之に伴つてアルミナ溶出率も可成り低下して居る。即ち第 3 節 § 3 では原鑛中の酸化鐵含量の増大と共にアルミナ溶出率は低下する傾向があると述べたが新配合係數から検討すると第 8 表が示す様にアルミナ溶出率の低下は酸化鐵含量の増加のためではなく寧ろ配合の適正を缺きソーダ配合量の過少のために招來されたと見る事が出来る。故に更にソーダの配合量を増大すればアルミナの溶出率は増大すべきで此の推測は第 9 表の $C_{21-1050}$ 燒成物の溶出成績が良く之を裏付けて居る。

第 9 表燒成物は酸化鐵に對してソーダ 1 をモル配合したものであるから新舊配合係數の値に變化が起らない。本表から明かな様に各燒成物の配合係數は略く同一である。従つて酸化鐵含量が大幅に變化してもソーダ及びアルミナ溶出率には殆んど影響が無い。換言すれば原鑛中の酸化鐵の量はソーダ及び石灰の配合量を適當にすれば溶出率に悪影響は殆んどない。唯だ本群燒成物のソーダ溶出率が他群燒成物に比べて全般的に 2~3% 低い事は注目すべき現象である。

以上之を要するにソーダ及び石灰配合量の規準は $[N]/[F]=1.0$, $A_N/A=0.7\sim 0.9$ とし、原鑛中の SiO_2/Al_2O_3 比に應じて $[C]/[A_N]+[S]$ 比を 1.0~2.0 の間で變化させる。即ち SiO_2/Al_2O_3 比が 0.40 乃至 0.50 以下の原鑛に對しては本モル比を 1.0 内外にし SiO_2/Al_2O_3 比の増大と共に之を次第に増して行くべきであろう。

表面培養に於けるペニシリン產生菌株 及び培地組成に關する知見

昭和 23 年 (1948) 2 月 27 日受理

梅 澤 純 夫*
須 網 哲 夫**

Sumio Umezawa* and Tetsuo Suami**: Comparison of Penicillin-producing Strains and Effects of Culture Nutrients in Surface Culture. Three strains were tested for penicillin-production. Q 176 (Wisconsin) which was found to be exceptionally good penicillin-producer in submerged culture in America and offered to our country owing to the good offices of America, produced best yield also in surface culture, when grown in a synthetic medium. The good effects of phenylacetic acid on penicillin-production and yield at every stages in the extraction by carbon process were also examined.

目 次

I. 概 説

* 慶應義塾大學教授、理博；Dr. Sci. Prof. of Keiogijuku University.

** 慶應義塾大學助教授；Assist. Prof. of Keiogijuku University.