

Title	廻転炉焼成法に依るアルミナ製造の研究(第2報)
Sub Title	Studies on the manufacturing of alumina by the rotary kiln. II
Author	山口, 太郎(Yamaguchi, Taro)
Publisher	慶應義塾大学藤原記念工学部
Publication year	1948
Jtitle	慶應義塾大学藤原記念工学部研究報告 (Proceedings of Faculty of Engineering, Keiogijuku University). Vol.1, No.2 (1948. 7) ,p.70(28)- 84(42)
JaLC DOI	
Abstract	<p>The investigations were carried with aluminous materials in nature, such as bauxite, diasporic bauxite, aluminous shale, nepheline-syenite, and sericite-schist, etc. regarding the relations between the range of clinkering temperature or the extraction percentage of Al_2O_3 or Na_2O and the proportioning ratio of the raw materials, while in the previous paper with the various artificial ores having different ratio SiO_2 or Fe_2O_3 to Al_2O_3. It was recognized that the range of clinkering temperature and extraction percentage, being indifferent of the states of the oxides in the ores, depended only on the proportions of the oxides in the raw mixes which were influenced only by the SiO_2 content, not by Fe_2O_3 in the ore and the following proportions were best adapted to treatment of every ore;</p> <p>i) Na_2O to be added is 1 mol for each mol of Fe_2O_3, and 0.7-0.8 mol for each mol of Al_2O_3. ii) CaO to be added varies from 1 to 2 mols for each mol of the sum of SiO_2 and uncombined Al_2O_3 (with Na_2O) as the content of SiO_2 in the ore, that is, higher the SiO_2 content, higher molecular ratio necessary.</p> <p>In chapter II, various calcium-compounds such as calcium-silicates, calcium-alumino silicates and calcium-ferrites were synthesized and their behaviors with Na_2CO_3 and $NaAlO_2$ solutions examined for the purpose of using them to solve the mechanism of the reaction in the leaching process and to suppose what kinds of calcium-compounds would be formed in the clinker. The results of tests indicated that low basic calcium-silicates ($CaOSiO_2$, $3CaO_2SiO_2$), calcium-ferrite ($CaOFe_2O_3$), anorthite and gehlenite were very stable in those solutions, but high basic calcium-silicates ($3CaOSiO_2$, $2CaOSiO_2$) and calcium-ferrite ($2CaOFe_2O_3$) easily decomposed by them.</p> <p>It was found that dicalcium-silicate ($2CaOSiO_2$), contained more or less in the clinker without exception, being decomposed by $NaAlO_2$ solution, carried down the dissolved Al_2O_3 into the insoluble compounds, to which I ascribed the formula $3CaOAl_2O_3 \cdot xH_2O$, $CaO_xAl_2O_3ySiO_2nH_2O$. This behavior of dicalcium-silicate with $NaAlO_2$ solution is important for explanation of the loss of Al_2O_3 caused during leaching process.</p>
Notes	挿表
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KO50001004-00010002-0028

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.

ち又此の分光分析法では顯微鏡的化合物の組成が求められず又其の自由エネルギーも知る事が出来ず従つてその安定度を論ずる事は出来ないから低温必らずしも高温よりもその化合物の安定度大なりと斷ずる事は出来ないが大體に於て主成分たる Fe 中の擴散係数を以つて偏析消失の安易を論じてみる。1200.°C に於ける擴散係数は Cr : $1.7 \sim 8.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1(1)}$, Mo : $2.3 \sim 15.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1(2)}$, Si : $1.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ (1150.°C)⁽³⁾ 程度であり C, H₂ 等比べて非常に擴散が遅い。又燒鈍溫度 850.°C 附近に於ける之等金屬の Fe 中の擴散係数は大體に於て $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ 以下であつて成分の擴散によつて肉眼的偏析の消失は期待出来ない。故に燒鈍により偏析が外見上消失するとしても、その消失は只燒鈍により偏析の境界に於て一應組織の連續が保たれ、且異常破面發生の副原因と思われる燒入による殘留應力が同様に燒鈍により緩和せられて機械的性質が良好な状態に保たれたものであつて、斯かる比較的大なる幅を持つた偏析が成分の擴散によつて消失する事は起り得ず、依然として偏析は存在するであろう。この事柄は一度消失を見た鋼も燒入の條件により、再び偏析の發生を見る事からも考えられる。尙線狀偏析は圓筒の圓周方向から採取した試験片に見られるから、之は凝固の際に成長した結晶偏析が熱間搾出により圓鑄面と平行に壓延され擴がつたものであらうと想像する。

以上により此の異常破面は Mo を主要原因とし Cr, Si の協力による結晶偏析であり、之が燒入による殘留應力により助長せられた結果の異狀破面であつて、消失の困難な缺陷と云う事が出来る。

V. 結 言 Si・Mn・Cr・Mo 鋼の異常破面につき局部分光定量分析を行い Mo を主要原因とした Cr・Si の偏析の存在を確かめた。而して之の生因を考察し、之が熱處理による消失の困難な一つの缺陷なる事を指摘した。

廻轉爐燒成法に依るアルミナ製造の研究 (第2報)

昭和 23 年 (1948) 2 月 25 日受理

山 口 太 郎*

Tarō Yamaguchi: Studies on the manufacturing of Alumina by the Rotary Kiln. II. The investigations were carried with aluminous materials in nature, such as bauxite, diasporic bauxite, aluminous shale, nepheline-syenite, and sericite-schist, etc. regarding the relations between the range of clinkering temperature or the extraction percentage of Al₂O₃ or Na₂O and the proportioning ratio of the raw materials, while in the previous paper with the various artificial ores having different ratio SiO₂ or Fe₂O₃ to Al₂O₃. It was recognized that the range of clinkering temperature and extraction percentage, being indifferent of the states of the oxides

1) P. Bardenheuer, R. Müller: Mitt. K.-W.-Inst. Eisenforschung (1932) 295.

2) G. Grube, F. Liebenwirth: Z. anorg. chem. 88 (1930) 274.

3) A. Fry: Stahl u. Eisen 43 (1923) 1039.

* 慶應義塾大學教授: Prof. of Keio University.

in the ores, depended only on the proportions of the oxides in the raw mixes which were influenced only by the SiO_2 content, not by Fe_2O_3 in the ore and the following proportions were best adapted to treatment of every ore;

- i) Na_2O to be added is 1 mol for each mol of Fe_2O_3 , and 0.7~0.8 mol for each mol of Al_2O_3 .
- ii) CaO to be added varies from 1 to 2 mols for each mol of the sum of SiO_2 and uncombined Al_2O_3 (with Na_2O) as the content of SiO_2 in the ore, that is, higher the SiO_2 content, higher molecular ratio necessary.

In chapter II, various calcium-compounds such as calcium-silicates, calcium-alumino silicates and calcium-ferrites were synthesized and their behaviors with Na_2CO_3 and NaAlO_2 solutions examined for the purpose of using them to solve the mechanism of the reaction in the leaching process and to suppose what kinds of calcium-compounds would be formed in the clinker.

The results of tests indicated that low basic calcium-silicates (CaOSiO_2 , $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$), calcium-ferrite (CaOFe_2O_3), anorthite and gehlenite were very stable in those solutions, but high basic calcium-silicates (3CaOSiO_2 , 2CaOSiO_2) and calcium-ferrite ($2\text{CaOFe}_2\text{O}_3$) easily decomposed by them.

It was found that dicalcium-silicate (2CaOSiO_2), contained more or less in the clinker without exception, being decomposed by NaAlO_2 solution, carried down the dissolved Al_2O_3 into the insoluble compounds, to which I ascribed the formula $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. This behavior of dicalcium-silicate with NaAlO_2 solution is important for explanation of the loss of Al_2O_3 caused during leaching process.

第 5 節 各種天然鑛石からアルミナの溶出試験 第 1 報に於ては $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比及び $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を異にする各種の人工原料を作製し、珪酸及び酸化鐵含有量と石灰及びソーダの配合割合との關係を明かにし、アルミナ及びソーダ溶出率を良好に保つ配合割合の標準を設定した。依て本節に於ては各種の天然原鑛に就てアルミナ溶出試験を行い、第 4 節の結論と比較研議した。

§ 1. 含水礬土鑛及び礬土珪酸質鑛物からアルミナの溶出試験

試験に供した原鑛は下記 4 種で、特に礬土頁岩に就ては品質を異にしたもの 4 個を用いた。

Table 18. Chemical analyses of used ores.

Name	Occurrence	Principal minerals	Ref. No.	SiO_2 %	TiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	P_2O_5 %	Ig. Loss %	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
Bauxite	Bintan	Gibbsite	A	32.5	0.84	53.19	13.92	—	—	0.23	23.54	0.06	0.24
Diasporic bauxite	French India	Diaspore	C	45.9	2.25	54.63	25.46	0.05	0.14	—	12.91	0.08	0.47
Aluminous shale	Northern China	Diaspore and kaolinite	B ₃	11.78	1.52	47.01	22.01	1.28	0.98	—	14.91	0.25	0.47
			B ₄	16.54	1.64	51.84	12.85	2.04	0.20	—	14.21	0.32	0.25
			B ₅	23.64	1.46	49.27	12.96	1.05	—	—	11.51	0.48	0.26
			B ₆	27.19	2.20	48.86	7.46	0.18	tr	—	13.93	0.56	0.15

Taisen clay	Tottori. Pref. Japan.	Allophane	D	33.40	0.54	37.20	4.70	0.82	1.20	—	21.40	0.90	0.18
----------------	-----------------------------	-----------	---	-------	------	-------	------	------	------	---	-------	------	------

各原鑛は 4900 孔篩殘渣 20% 程度に粉碎し、第 1 節の場合と同様にして、調合原料を作製し、白金電氣爐で焼成した。焼成物から稀薄ソーダ混液でアルミナを溶出する處理條件は凡て第 1 節に述べたと同様にした。試験結果を一括表示すれば第 19 表の如くである。

Table 19. Results of extraction tests for various ores.

Used ore		Exp. No.	Proportioning formula of raw mixes			Furnacing condition		Appearance of clinker	Percentage extracted	
Name	Ref. No.		$\frac{[\text{Na}_2\text{O}]}{[\text{Fe}_2\text{O}_3]}$ Mol ratio	$\frac{A_N}{A}$	$\frac{[C]}{[A_R]+[S]}$	Temp. °C	Time hr.		Al ₂ O ₃ %	Na ₂ O %
Bauxite	A		1.0	0.64	0.68	1200	1	Sintered	87.98	95.15
			✓	0.79	1.35	✓	✓	✓	93.78	97.81
			✓	0.87	0.66	✓	✓	✓	94.99	97.46
			✓	0.91	1.47	✓	✓	✓	94.59	96.61
			✓	0.93	2.40	✓	✓	✓	94.99	96.61
			✓	0.98	3.41	✓	✓	✓	94.87	97.92
			✓	1.00	2.76	✓	✓	✓	95.22	97.70
Diasporic bauxite	C	2	1.0	0.73	1.38	1200	1	Sintered	94.60	96.80
			✓	✓	1.30	✓	✓	✓	96.40	97.60
			✓	✓	1.33	✓	✓	✓	95.30	97.20
			✓	✓	1.23	✓	✓	✓	94.90	96.80
Aluminous shale	B ₃	3	1.0	0.66	1.29	1150	1	Sintered	94.8	95.4
			✓	0.66	1.29	1250	✓	✓	95.3	96.9
			✓	0.67	1.47	1150	✓	✓	94.2	95.6
			✓	0.67	1.47	1250	✓	✓	96.0	95.3
			✓	0.67	1.81	1150	✓	✓	94.7	95.9
			✓	0.67	1.81	1250	✓	✓	95.6	96.1
	B ₄	4	1.0	0.28	1.50	1250	0.5	Sintered	75.6	—
			✓	0.49	✓	✓	✓	✓	75.2	—
			✓	0.56	✓	✓	✓	✓	84.4	—
			✓	0.77	✓	✓	✓	✓	94.0	—
			✓	0.82	✓	✓	✓	✓	92.7	—
			✓	0.86	✓	✓	✓	✓	94.1	—
	B ₅		1.0	0.86	1.65	1200	0.5	Sintered	91.5	93.2
			✓	0.88	1.17	✓	✓	✓	87.0	91.4
			✓	0.88	0.93	✓	✓	✓	78.1	80.6
	B ₆	6	1.0	0.30	2.00	1200	1.0	Sintered	62.3	—
			✓	0.45	✓	✓	✓	✓	67.2	—
			✓	0.56	✓	✓	✓	✓	85.0	—
✓			0.68	✓	✓	✓	✓	91.2	—	

			0.85	1.12	1150	1.0	Sintered	93.1	—
			1.00	1.41	1200	1.0	Sintered	91.0	—
Taisei Clay	7	1.0	0.80	1.12	1150	1.0	Sintered	45.86	47.32
		1.0	0.80	1.12	1200	1.0	Sintered	52.11	54.83
		1.0	0.80	1.12	1250	1.0	Almost melt	53.04	56.11
		1.0	0.80	1.12	1300	1.0	Melt	52.61	55.86
	8	1.0	0.80	1.41	1150	1.0	Sintered	71.03	81.62
		1.0	0.80	1.41	1200	1.0	Sintered	84.43	85.31
		1.0	0.80	1.41	1250	1.0	Sintered	87.48	88.08
		1.0	0.80	1.41	1300	1.0	Almost melt	87.08	88.68
	9	1.0	0.80	1.69	1150	1.0	Sintered	71.03	73.82
		1.0	0.80	1.69	1200	1.0	Sintered	84.43	87.41
		1.0	0.80	1.69	1250	1.0	Sintered	87.48	89.62
		1.0	0.80	1.69	1300	1.0	Sintered	87.08	89.12
	10	1.0	0.80	1.88	1150	1.0	Sintered	80.48	81.62
		1.0	0.80	1.88	1200	1.0	Sintered	84.71	85.31
		1.0	0.80	1.88	1250	1.0	Sintered	88.62	88.08
		1.0	0.80	1.88	1300	1.0	Sintered	87.54	88.68

§ 2. アルカリ、アルミノ、珪酸鹽水和物からアルミナの溶出試験

本試験に供した原鑛は霞石閃長岩絹雲母片岩及び*電氣石殘渣の 3 種である。此等各原鑛の化學成分を示すと第 20 表の如くである。

Table 20. Chemical analyses of used ores.

Name	Occurrence	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	B ₂ O ₃ %	Ig. Loss %	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
Nepheline syenite	Kogendo Korea	55.03	23.13	3.70	0.21	7.75	8.48	—	1.88	2.38
Sericite schist	Aichi-pref. Japan	47.15	35.01	1.72	—	—	10.84	—	5.19	1.35
Tourmarine residue		27.33	25.95	13.00	0.61	26.32	—	0.93	—	1.05

各原鑛は 4900 孔篩殘渣 20% 程度の粉末とし既述と同様にして、配合、燒成及び溶出操作を行つた。ただ配合に際し霞石閃長岩及び電氣石殘渣は、上表から明かな様に、多量のアルカリを含有し A_N/A が前者に於ては 0.85、後者に於ては 1.0 以上であるので、此等原鑛に對しては、別にソーダを添加せず石灰だけを配合した。

各原鑛に對する試験結果を一括表示すると第 21 表の如くである。

* 電氣石殘渣とは官崎縣鹿川産電氣石にソーダを加え 800°C 程度に燒成し、燒成物を熱湯で處理して、含有硼酸を溶出した殘渣で、主としてアルカリ、アルミノ珪酸鹽水和物である。

Table 21. Results of extraction test for various ores.

Used ore		Exp. No.	Proportioning Formula of raw mixes			Furnacing conditions		Appearance of clinker	Percentage extracted		
Name	Ref. No.		$\frac{[\text{Na}_2\text{O}]}{[\text{Fe}_2\text{O}_3]}$ Mol. ratio	$\frac{A_N}{A}$	$\frac{[C]}{[A_R]+[S]}$	Temp. oc.	Time hr.		Al ₂ O ₃ %	Na ₂ O %	K ₂ O %
Nepheline syenite	E	11	1.0	0.85	0.95	1100	1.0	Almost melt	22.8	—	—
			✓	✓	✓	1200	✓	Melt	—	—	—
			✓	✓	✓	1300	✓	✓	—	—	—
		12	1.0	0.85	1.25	1100	1.0	Sintered	3.22	—	—
			✓	✓	✓	1200	✓	Melt	—	—	—
			✓	✓	✓	1300	✓	✓	—	—	—
		13	1.0	0.85	1.75	1100	1.0	Sintered	5.46	59.3	
			✓	✓	✓	1200	✓	Almost melt	5.65	62.1	
			✓	✓	✓	1300	✓	Melt	—	—	
		14	1.0	0.85	1.95	1100	1.0	Sintered	72.3	—	
			✓	✓	✓	1200	✓	Slightly sintered	74.1	77.6	
			✓	✓	✓	1300	✓	✓	74.5	77.3	
15	1.0	0.85	2.15	1100	1.0	Slightly sintered	70.8	76.1			
	✓	✓	✓	1200	✓	✓	75.1	8.28			
	✓	✓	✓	1300	✓	✓	74.2	80.4			
16	1.0	0.85	2.45	1100	1.0	Slightly sintered	70.6	76.2			
	✓	✓	✓	1200	✓	✓	73.2	79.3			
	✓	✓	✓	1300	✓	✓	74.6	80.1			
Sericite schist	F	17	1.0	0.92	1.80	1250	1.0	Slightly sintered	77.7	77.5	27.3
			✓	✓	✓	✓	✓	✓	79.0	78.8	79.1
			✓	✓	✓	✓	✓	✓	80.7	82.6	84.7
			✓	✓	✓	✓	✓	✓	78.9	79.3	81.2
		18	1.0	1.00	2.02	1250	1.0	Slightly sintered	73.2	71.4	37.9
			✓	0.94	1.99	✓	✓	✓	85.2	87.1	77.6
			✓	0.86	1.93	✓	✓	✓	85.2	87.8	78.3
			✓	0.76	1.81	✓	✓	✓	82.1	84.6	83.3
			✓	0.55	1.71	✓	✓	✓	68.7	85.1	87.4
			✓	0.28	1.66	✓	✓	✓	86.2	86.2	87.3
		19	1.0	1.00	2.02	1250	1.0	Slightly sintered	73.2	71.4	37.9
			✓	✓	2.05	✓	✓	✓	79.2	80.1	56.3
			✓	✓	2.10	✓	✓	✓	83.1	81.6	67.2
		20	1.0	0.94	2.10	1250	1.0	Slightly sintered	84.6	89.0	72.1
			✓	0.91	2.07	✓	✓	✓	85.3	87.3	74.8
			✓	0.94	1.99	✓	✓	✓	85.2	87.1	77.6
			✓	0.86	1.93	✓	✓	✓	85.2	87.8	78.3
			✓	0.92	1.80	✓	✓	✓	80.7	82.6	84.7
✓	0.94		1.59	✓	✓	✓	72.1	71.2	68.3		

Tourmarine residue	G	21	1.0	1.00	2.00	1050	0.5	Slightly sintered	77.58	76.20	—
			/	/	/	1100	/	/	82.31	81.76	—
			/	/	/	1150	/	/	84.31	83.12	—
			/	/	/	1200	/	/	84.01	83.63	—
			/	/	/	1300	/	/	84.03	83.71	—
	22	1.0	1.00	2.00	1200	0.5	Slightly sintered	84.01	83.63	—	
		/	/	1.80	/	/	/	82.91	78.04	—	
		/	/	1.60	/	/	/	75.42	74.02	—	
		/	/	1.40	/	/	/	69.91	68.76	—	
		/	/	/	/	/	/	/	/	/	—

第 6 節 總 括

第 1 節から第 4 節に互つて $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比及び $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を異にする多數の人工的原料に就て、ソーダ及び石灰の配合割合と溶出率及び焼成温度との關係を求め、此等の關係を最も系統的に批判説明するためには、どんな見地から、配合割合を観察すべきかに就て若干の検討を試み、次の結論を得た。

即ちアルミナ燒塊中に生成される化合物は主として鐵酸ソーダ、礬土酸ソーダ、礬土酸石灰及び珪酸石灰である。従て添加したソーダは主として原礦中の酸化鐵及びアルミナに分配され、配合石灰は珪酸並びに残餘アルミナ(ソーダと結合しきれぬ)に充當される。

故に配合割合は $[N]/[F]$ ($=[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$) 比を 1 としたときの二つの係數 A_N/A と $[C]/[A_R]+[S]$ に依て批判されるべきであると。

此の方式に従つて溶出率と配合割合との關係を見ると、兩者の關係は比較的明瞭となり、各原料に就て最高の溶出率を得るためには A_N/A 比を常に 0.8~1.0 とし $[C]/[A_R]+[S]$ 比は原礦成分に依て變化させねばならない事が明かになつた。又一方原料成分自體の立場から見ると、アルミナ溶出率を左右するものは専ら原礦中の珪酸量即ち $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比で酸化鐵は從來の所説と異り殆んど影響の無い事を確認した。

次に第 5 節に於て天然の種々の原礦に就て同様の實驗を行い、其等の結果を上記と同様の見地から觀察し人工原料の場合と大體一致した結論を得た。今 A_N/A 比を 0.8~1.0 に固定した場合に於ける原礦成分即ち $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比と石灰の配合割合即ち $[C]/[A_R]+[S]$ と溶出率との關係を天然並びに人工的原料に就て圖示すると第 8 圖の如くである。

本圖から明かな様に天然原礦の各溶出率は人工的原料の曲線上に略々乗つてゐる。即ち兩者は殆んど同一の経過を辿つて $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の増大と共に

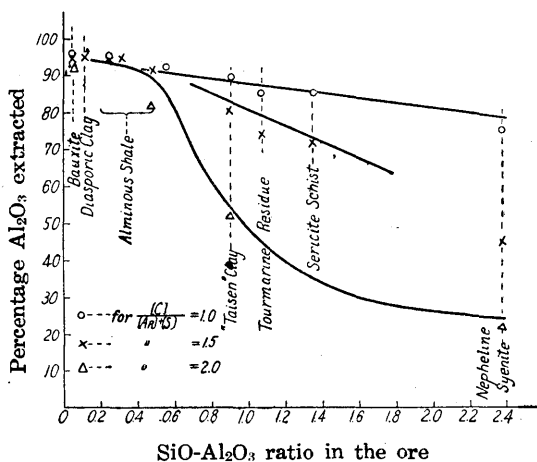


Fig. 8. Comparison of influences of silica content in the ore and proportioning of raw mixes upon percentage Al₂O₃ extracted in both case using artificial and natural ores.

アルミナ溶出率を低下している。此の事實は原鑛中のアルミナ及び珪酸の形態及び安定性はアルミナ溶出率には殆んど影響の無い事を示すもので、結局原鑛の品質は成分的に單に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比で之を批判する事が許される事を示すものであろう。

扱て原鑛中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比とアルミナ溶出率との關係は第8圖に示す様に該比の増大に伴つて溶出率は一般に低下するが $[\text{C}]/[\text{A}_R]+[\text{S}]$ 比が 2.0 附近の場合には其の度合が緩慢で直線的關係を示している。石灰の配合量が減少するに従つて $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の増大に伴うアルミナ溶出率の低下は顯著となり $[\text{C}]/[\text{A}_R]+[\text{S}]=1$ の場合の如きは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.0$ の場合の溶出率は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.5$ の場合の 50% 程度にすぎない。而も低石灰配合物の此のアルミナ溶出率の低下は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 0.50 以上になると著しく急激で 0.50 以下の場合に於ては比較的緩慢である。換言すれば所謂礬土鑛は勿論、礬土酸珪酸鹽でも $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ の化學組成を持つ珪線石族鑛物迄は容易にアルミナを溶出する事が出来るが化學組成が $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ のカオリナイト、アロフェン並びにアルカリの結合したネフエリン系の鑛物になると石灰の配合量を増し、其の配合割合を相當に嚴密に行ふ必要を生じて来る。更に $(\text{Na}, \text{K})_0\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ を主成分とし之に石英を混じえた絹雲母或はネフエリン質に長石、角閃石、輝石、黒雲母及び石英等の珪酸質鑛物を夾雜した霞石閃長岩になると $[\text{C}]/[\text{A}_R]+[\text{S}]$ 比を嚴密に 2.0 に保たねばならない。假りに $[\text{C}]/[\text{A}_R]+[\text{S}]$ 比を確實に 2.0 に保ち得れば $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 2.3~2.4 の霞石閃長岩の場合に於ても約 78% のアルミナを溶出する事が出来るのである。従つて單にアルミナ溶出率だけを考慮する場合には相當高珪酸質の原鑛にもソーダ石灰法は有効に適用出来る譯である。

第2章 各種石灰鹽のソーダ溶液及びアルミン酸ソーダ溶液に對する行爲

既述の様に各種の原鑛にソーダ及び石灰を配合焼成する場合、原鑛中の主な不純物である珪酸及び酸化鐵が、どんな化合物として燒塊中に存在するか、或は又此等が燒塊を稀薄ソーダ混液で處理する溶出時に於て、如何に行爲するかを知る事は極めて肝要である。依て生成の公算が最も大きい此等不純物の石灰鹽を合成し、ソーダ及びアルミン酸ソーダ溶液に對する行爲を検討し、次章以下に後述する如く燒塊中の化合物推測の一助にすると共に、溶出時に於ける各種現象の解明に資した。

第1節 珪酸石灰鹽

§ 1. 試料の合成

純藥炭酸石灰と無水珪酸をモル比 2.0 及び 1.0 に秤量配合し、磁製乳鉢で充分に粉碎混合の後黒鉛坩堝に入れ、コックス爐で $1500^\circ\text{C}\sim 1600^\circ\text{C}$ に 2 時間焼成した。燒成溫度は光學高溫計で測定した。モル比 1.0 の混合物は完全に熔融したがモル比 2.0 のものは多少燒結した程度であつた。燒成物は坩堝壁の汚が入らぬ様に入念に中央部から採取し 4900 孔篩殘渣 4~5% に粉碎して此を供試々料にした。供試燒成物の分析結果を示すと次の如くである。

Table 22. Chemical analyses of artificial Calcium-Silicates.

Ig. loss %	SiO_2		Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO		Na_2O %	$\frac{[\text{CaO}]}{[\text{SiO}_2]}$ mol ratio
	Sol. %	Insol. %			Comb. %	Free %		

No. 1	0.95	34.49	0.05	0.58	0.10	61.92	0.08	1.77	1.92
No. 2	—	49.63	0.01	0.56	—	41.53	0.01	1.97	1.03

因に不溶性珪酸の定量はポルトランド、セメントの分析規格に依り遊離石灰は Lerch & Bogue の方法で定量した。上記分析表から明らかな様に反應は略々完全に進行した。

§ 2. 炭酸ソーダ溶液に対する行爲

珪酸石灰鹽が炭酸ソーダ溶液に依つて分解されるとすれば、分解した石灰は炭酸石灰となり残渣中に入り珪酸は珪酸ソーダとなつて溶液の中に入つて来る筈である。従つて一定時間處理後の残渣中の炭酸根及び溶液中の珪酸量の増加を測定すれば、珪酸石灰鹽の分解速度を知り得べきである。

扱て燒成物 2 瓦に對し試料中の石灰 (CaO) の 3 倍當量の炭酸ソーダを含む 100 c.c. の溶液を加え沸騰水中で所定時間加熱攪拌後直ちに濾過し熱湯で洗滌した後、残渣に就ては炭酸根を定量し濾液に就ては溶出珪酸量を定量した。

炭酸根の定量には加里球を用い溶出珪酸は過鹽素酸法で定量した。本試験に使用した装置は第 9 圖の如くである。圖に於て A は内容約 200 c.c. の鐵製容器、B は A 内の溶液の蒸發濃縮を防ぐための冷却器、C は攪拌機、D は沸騰水浴である。攪拌機の廻轉數は 150 r.p.m. 程度にした。

實驗結果を圖示すると第 10 圖の如くである。因に縦軸には分解した CaO 量 (CO₂ より算出) と SiO₂ 量を取り横軸には時間をとつた。

第 10 圖から明らかな様に珪酸石灰鹽の複分解に依つて生ずる炭酸石灰及び珪酸ソーダの生成速度は何れも或る時間に於て急激な變化を示している。即ち No. 1 珪酸鹽に就て見ると炭酸石灰及び珪酸ソーダの生成速度曲線は夫々 A, B 及び A', B' に於て急激に變化し結極此等の點で相交する三つの直線即ち OA, AB, BC 及び OA', A'B', B'C' から略々構成されている。No. 2 燒成物に就ても同様で夫々 OD, DE 及び OD', D'E' の二つの直線から成立つ様な生成速度曲線を示している。

而も各曲線の直線部分の交點に對應する A と A', B と B', D と D' とは略々同一の縦軸上に乗つてゐる。斯様に炭酸石灰と珪酸ソーダの生成速度が略々同一の時間に於て劃然とした變化を示している事から次の様な推定が可能であらう。即ち

- (イ) 珪酸石灰鹽と炭酸ソーダとの反應は直接の複分解作用である。何故なら珪酸石灰鹽が加水分解を行うとすれば、高鹽基性珪酸鹽は石灰を放出しつつ次第に低鹽基性珪酸鹽に移行し遂に珪酸を放出するのであるから、此の場合の珪酸の溶出速度は第 10 圖の様にはならない筈である。
- (ロ) 従つて No. 1 珪酸鹽は少くとも三種の珪酸石灰鹽の混合物であり、No. 2 珪酸石灰

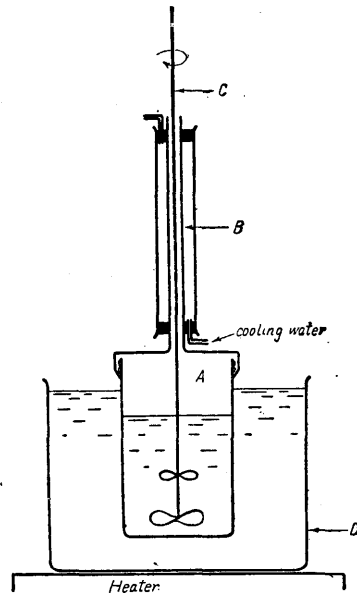


Fig. 9. Experiment apparatus employed.

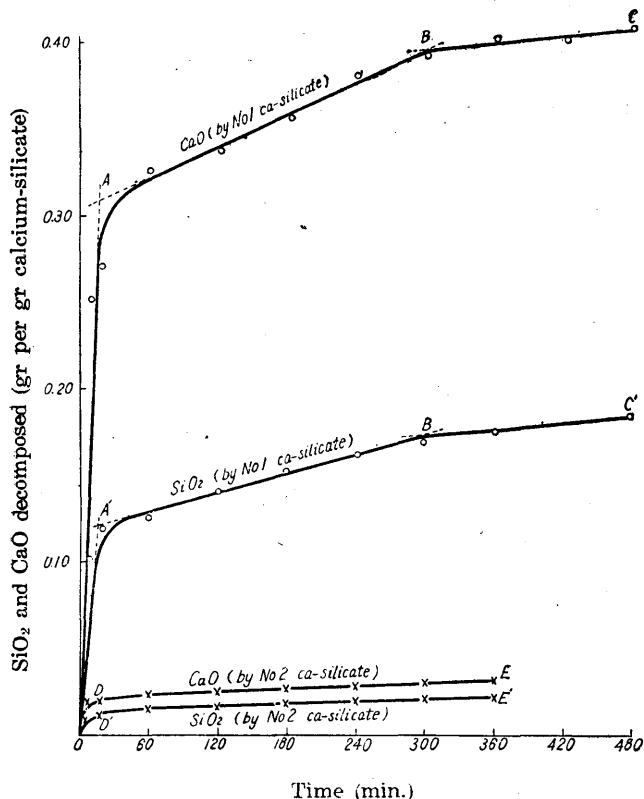


Fig. 10. Decomposition of Calcium-silicate by Na_2CO_3 solution.

Table 23. Compounds of which No. 1 & No. 2 calcium-silicate are consisted.

Reference number of compound	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
CaO decomposed g/g	0.312	0.097	0.215	0.019	0.457
SiO_2 decomposed g/g	0.124	0.052	0.169	0.011	0.485
Molecular ratio of CaO to SiO_2	2.86	1.99	1.37	1.85	1.01

即ち第 23 表から明らかな様に C_1 及び C_2 は夫々 3CaOSiO_2 及び 2CaOSiO_2 で C_3 は $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ と CaOSiO_2 との混合物と考える事が出来る。従て No. 1 珪酸鹽は其の分析結果からは第 22 表に示す様に 2CaOSiO_2 のみからなる様に思われるが事實は上記各種珪酸石灰鹽の混合物であろう。之に反して No. 2 珪酸石灰鹽は CaOSiO_2 のみからなると見る事が出来る。(第 10 圖から明らかな様に C_4 化合物は極めて少量であるから考慮の外におく)。又本圖から明らかな様に 3CaOSiO_2 は炭酸ソーダに依つて極めて速かに分解され 2CaOSiO_2 は稍々速かに更に低鹽基性の $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 及び CaOSiO_2 は殆んど分解されない。

§ 3. 苛性ソーダ溶液に對する行爲

試料 2 gr に對して 70 g/l の苛性ソーダ溶液 100 c.c. を使用して § 2 の場合と同様の

鹽は少くとも二種の珪酸石灰鹽の混合物である。

故に相對應する二つの直線即ち OA と OA' , AB と $A'B'$, BC と $B'C'$, ……の傾きの比は大體に於て各化合物中の石灰と珪酸との割合を示すものとする事が出来る。扱て第 10 圖に於て

- OA, OA' の複分解速度を示す化合物…… C_1
- $AB, A'B'$ " …… C_2
- $BC, B'C'$ " …… C_3
- $OD, O'D'$ " …… C_4
- $DE, D'E'$ " …… C_5

とし 2 圖から各珪酸石灰鹽 1 瓦に就て、同一時間内に分解する石灰量 (CaO) と珪酸量 (SiO_2) とを求めて見ると第 23 表の如くなる。

装置操作で實驗した。實驗結果は第 24 表の如くである。本表結果が示す様に溶出珪酸量は極めて少量で而も時間に伴う増加も殆んどない。即ち珪酸石灰鹽は苛性ソーダ溶液に對しては安定である。

Table 24. Decomposition of calcium-silicate by caustic soda-solution.

		Time (min)			
		10	60	180	300
* SiO ₂ dissolved (g/g)	No. 1. Calcium-silicate	0.0064	0.0085	0.0098	0.0096
	No. 2. "	0.0075	0.0079	0.0112	0.0096

Each value denotes grs of SiO₂ dissolved per 1 gr ca-silicate.

§ 4. アルミン酸ソーダ溶液に對する行爲

アルミン酸ソーダ溶液 100 c.c. に對して 4 瓦の珪酸石灰鹽を加え § 2 の場合と同様に處理して所定時間加熱攪拌後直ちに濾過し殘渣を熱湯で充分洗滌し 105°C に乾燥し、此に就て全分析を行い Al₂O₃/CaO 及び Na₂O/CaO 比の變化からアルミナ及びソーダ損失を算出した。

因に實驗に供したアルミン酸ソーダ液の組成は次の如くである。

	T. Na ₂ O	Na ₂ O as Na ₂ CO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ × 100
	g/l	g/l	g/l	g/l	
No. 1. 珪酸鹽に對しては	70.30	3.98	47.40	0.86	1.81
No. 2. 珪酸鹽に對しては	80.00	2.05	48.70	0.88	1.81

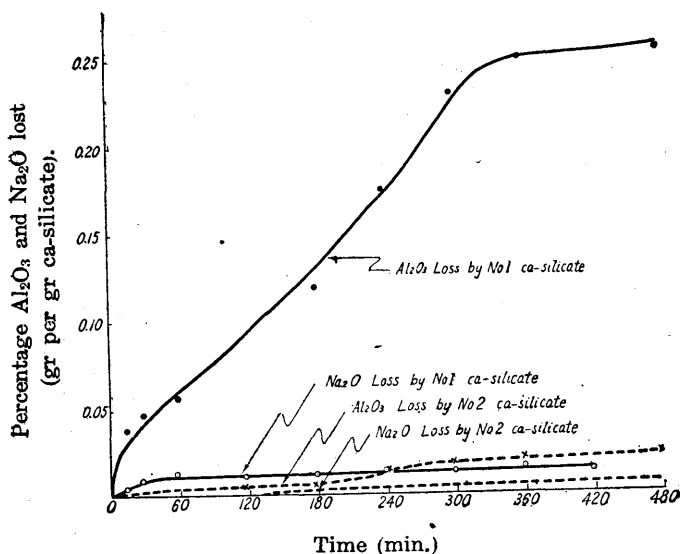


Fig. 11. Loss of Al₂O₃ and Na₂O caused by decomposition of calcium-silicate in NaAlO₂ solution.

實驗結果を横軸に處理時間を取り、縦軸に各珪酸石灰鹽の 1 瓦が招來するアルミナ及びソーダの損失量を取つて圖示すると第 11 圖の如くである。

第 11 圖から明らかな様に炭酸ソーダ溶液に對して安定な No. 2 珪酸石灰鹽はアルミン酸ソーダ溶液に對しても安定で従つて著しいアルミナ損失を招來しないが之に反して No. 1 燒成物は豫想の様に著しいアルミナ損失を惹起している。

前掲第 10 圖に示した No. 1 珪酸石灰鹽の炭酸ソーダに依る複分解速度

曲線と上掲第 11 圖のアルミナ損失の速度曲線とを比較するとき、本珪酸石灰鹽が炭酸ソーダ溶液中で複分解される経過と、アルミン酸ソーダ溶液中でアルミナ損失を惹起する経過とが極めて類似している。即ちアルミナ損失の速度は大約 3 段階に區分され、初期の 30 分間に於ては極めて急速に 30 分~330 分間に於ては稍々速かに 330 分以後に於ては極めて緩慢である。此の 3 つの速度變化は本試料が炭酸ソーダ溶液中で示す複分解速度の變化と時間的にも良く一致している。従つて珪酸石灰鹽はアルミン酸ソーダ溶液中に於ても炭酸ソーダ溶液中に於けると同様に複分解するもので此に依てアルミナ損失が惹起されると考えられる。

扱て然らば此の場合アルミナが、どんな型で損失するかであるが第 11 圖から明かな様にアルミナ損失は時間と共に著増するのにもソーダ損失は終始極めて少量である。従つてネフェリン型の化合物になつていない事は確かである。従つて珪酸石灰鹽の複分解に依つて一應生成さるべき珪酸ソーダの行方が問題である。何故なら濾液中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \times 100$ は常に小さく且つ時間の経過と共に却つて減少の傾向を示しているからである。

§ 5. 珪酸石灰鹽に依つて招來されるアルミナ損失の形態

No. 1 及び No. 2 珪酸石灰鹽をアルミン酸ソーダ溶液に加えて加熱攪拌するとき失われるアルミナがどんな型で残渣に移行するかを推測するために處理残渣の加熱減量曲線及び炭酸ソーダ溶液中に依るアルミナ溶出試験を試みた。

(1) 處理残渣の加熱減量曲線

前項の處理残渣を供試試料とした。爾後 No. 1 珪酸石灰鹽の處理残渣を R_{1-t} と記號し t は處理時間を示す事とする。No. 2 試料に就ては R_{2-t} と記號する。

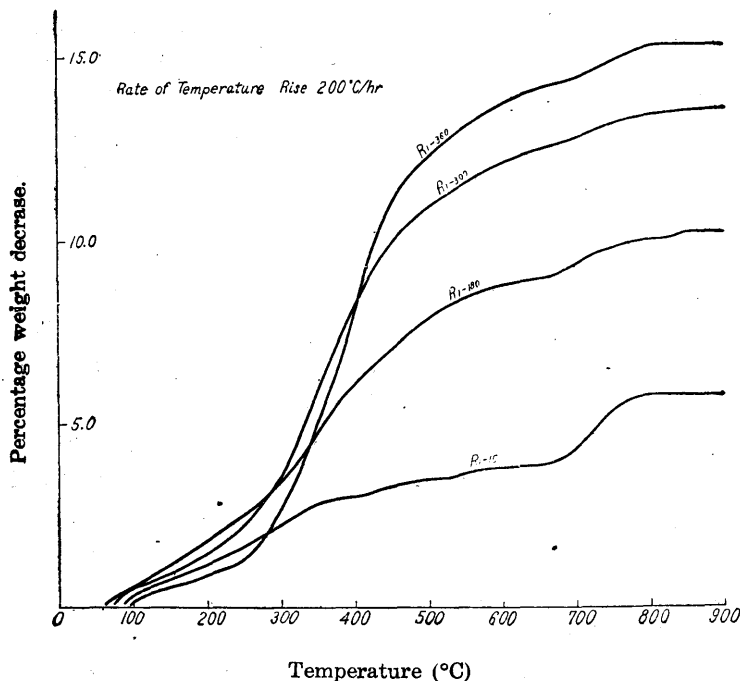
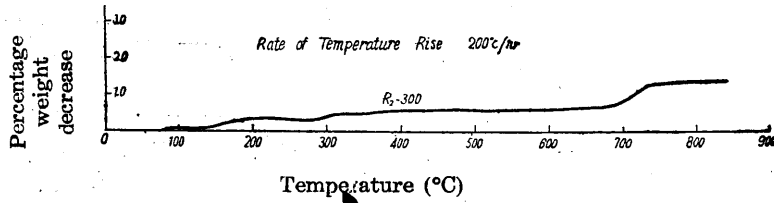


Fig. 12. Weight decrease on heating of R_{1-t} .

加熱減量は自動溫度調節器付きの本多式熱天秤を使用し昇温速度は $200^\circ\text{C}/\text{hr}$ とした。實驗結果は第 12 圖及び第 13 圖の如くである。

第 12 圖及び第 13 圖から明らかな様に No. 2 珪酸石灰鹽は 300 分處理残渣即ち R_{2-300} に於ても著しい加熱減量を示さないが No. 1 は相當に激しい加熱減量を示し處理時間の長いもの程減量が著しい。 R_{1-t} の減量曲線は何れも $100\sim$

Fig. 13. Weight decrease on heating of R_{2-t} .

250°C で比較的徐々に、250°C~650°C では稍々急激に、更に 700°C~800°C では急激に變化している。而して 250°C~600°C で分解する物質は處理時間の増加と共に明かに其の生成量を増大している。

扱て 700°C~800°C で分解する物質は炭酸石灰である事は容易に想像される。250°C~650°C で分解する物質に就ては後述(第4章第1節 §3 参照)の珪酸を含有するアルミン酸ソーダと消石灰との反應生成物の加熱減量曲線と類似している點から推して礬土酸三石灰鹽水和物 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) と珪酸礬土石灰鹽水和物 ($x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2 \cdot w\text{H}_2\text{O}$) との混合物乃至は主として後者のみから成るものと一應推定される。斯く考へる事に依つて前項で述べた珪酸ソーダの行方も納得出来る。

(ロ) 處理殘渣 (R_{1-t}) の炭酸ソーダ溶液處理

(イ) と同一の處理殘渣 2 瓦に對して 50 g/l の炭酸ソーダ溶液 100 c.c. を加へ 95°C に 15 分間加熱攪拌してアルミナ及び珪酸の溶出率を求めた。結果は第 25 表の如くである。

Table 25. Results of extraction tests for R_{1-t} & R_{2-t} by sodium-carbonate solution.

Kinds of silicate Ref. No. of residue	No. 1. Calcium-silicate			No. 2. Calcium-silicate		
	R_{1-15}	R_{1-180}	R_{1-300}	R_{2-15}	R_{2-180}	R_{2-300}
% Al_2O_3 extracted	44.12	36.25	7.53	0.68	0.23	0.21
% Na_2O extracted	1.20	0.83	0.75	5.29	3.69	1.96

上表から明らかな様に No. 1 珪酸石灰鹽の處理殘渣 (R_{1-t}) は炭酸ソーダ溶液で溶出可能なアルミナを相當多量に含有している。而も t の大きい殘渣程即ち珪酸石灰鹽をアルミン酸ソーダ液で處理する時間の長い殘渣程アルミナの溶出率が低下している。珪酸の溶出率はアルミナに比べて極めて小さいが全く同様の傾向を示している。

(ハ) 上記の炭酸ソーダ處理殘渣の加熱減量曲線

上記の炭酸ソーダで處理した殘渣(爾後之を R'_{1-t} 及び R'_{2-t} と記號する)を十分に熱湯洗滌後 105°C で乾燥したものに就て本多式熱天秤で加熱減量曲線を求めた。第 14 圖に其の結果を圖示する。なお本圖には比較のため對應する R_{1-t} の加熱減量曲線も併示した。

本圖から明かな様に t の小さい即ち珪酸石灰鹽をアルミン酸ソーダで處理する時間の短かい殘渣換言すれば第 25 表から明かな様に可溶性アルミナを多量に含む殘渣ほど之を炭酸ソーダで處理すると、其の殘渣中に多量の炭酸石灰が生成するのを認める事が出来る。又 R_{1-t} と R'_{1-t} との加熱減量曲線を比較すると t の大きい殘渣例えば R_{1-300} と R'_{1-300}

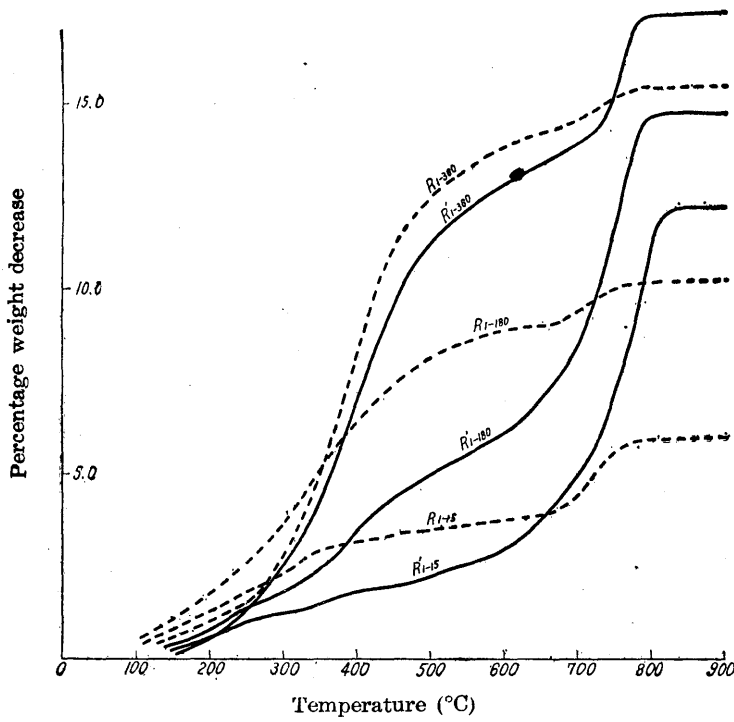


Fig. 14. Comparison of rate of weight decrease on heating of R_{1-t} with R'_{1-t} .

とでは其等の加熱減量曲線が略々同様であるが、 t の小さい残渣例えば R_{1-15} と R'_{1-15} との加熱減量曲線の間には可成りの差を生じて来る。即ち R_{1-15} を炭酸ソーダ溶液で処理した残渣 R'_{1-15} は $250^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ で分解する物質が可成り減少し $700^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ で分解する物質が増加している。従つて R_{1-15} 中に含まれる礬土酸石灰鹽水和物が炭酸ソーダ溶液で複分解して可溶性のアルミン酸ソーダと炭酸石灰を生じたものと考えられる事が出来る。

而して礬土酸三石灰鹽水和物 ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$) が $250^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ で結晶水を放出する事實 (第4章第1節 §3 参照) から徴して R_{1-15} 中には相當量の礬土酸三石灰鹽水和物が含有されていると考える事が出来る。

次に珪酸石灰鹽をアルミン酸ソーダ溶液で処理する場合處理時間の短い場合にはアルミナ損失の大半は礬土酸石灰鹽水和物であるが處理時間の経過と共に礬土酸三石灰鹽水和物は共存する珪酸石灰鹽水和物と反應して珪酸、礬土及び石灰の三成分化合物の水和物に移行し炭酸ソーダ溶液に對して安定になつて行くと考えられる事が出来る。従つて既述推定の様に $250^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$ で分解する物質は、處理時間の短い残渣に於ては礬土酸三石灰鹽水和物と珪酸礬土石灰鹽水和物の混合物であり、長時間處理残渣に於ては主として後者であろう。

第2節 アノルサイト及びゲーレナイト

純炭酸石灰、無水珪酸及びアルミナをアノルサイト及びゲーレナイトのモル比に秤量混合し前節と同様にしてコークス爐で 1500°C に1時間焼成した。焼成物は完全に熔融した。焼成物は4900孔篩残渣4~5%に粉碎し供試試料として、炭酸ソーダ及びアルミン酸ソーダ溶液に對する作用を研討したが何れの場合にも、極めて安定であつた。(結果の記載は省略する)。

第3節 鐵酸石灰鹽

§1. 試料の合成

鐵酸石灰鹽には二石灰鹽と一石灰鹽の二種が存在する*。

依て純藥炭酸石灰と酸化鐵とを夫々 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及び $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ のモル比に秤量し充分混合した後更に少量の水を加えて混捏し、球狀に成形した後白金電氣爐で燒成した。永井及び淺岡兩氏の報告を参照し燒成時間及び燒成溫度を夫々次の様にした。即ち

鐵酸二石灰鹽……1300°C に 2 時間燒成し冷却粉碎。更に 1300°C に 1 時間半燒成。

鐵酸一石灰鹽……1200°C に 1 時間半燒成

燒成物は 4900 孔篩殘渣 4~5% に粉碎して供試試料とした。分析結果は次の如くである。

Table 25. Chemical analyses of calcium-ferrite.

	Ig. Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	(F.Fe ₂ O ₃)	CaO	(F.CaO)	[CaO]:[Fe ₂ O ₃]
	%	%	%	%	%	%	%	Mol. ratio
Dicalcium-ferrite	0.15	0.60	0.37	57.20	(0.40)	40.86	(0.15)	2.05:1
Monocalcium-ferrite	0.10	0.57	0.41	73.05	—	25.45	—	1.01:1

上表が示す様に遊離の鐵及び石灰は極めて微量で燒成物は夫々所期の化合物になつてゐるものと思われる。

§ 2. 炭酸ソーダ溶液に對する行爲

試料 2 瓦に對して試料中の石灰量に對して倍當量の炭酸ソーダを含む溶液 100 c.c. 加え所定時間加熱攪拌し濾過洗滌後處理殘渣中の炭酸根を加里球を使つて定量した。

實驗結果を圖示すると第 15 圖の如くである。因に縦軸には分解した CaO 量 (CO₂ 量より算出) を横軸には時間を取つた。

第 15 圖から明らかな様に鐵酸二石灰鹽の分解は二段に行われ第一段に於ける分解速度は極めて速かであり、第二段に於ける速度は鐵酸一石灰鹽の其と略々等しく此も可成りに大きい。即ち鐵酸石灰鹽殊に二石灰鹽は炭酸ソーダ溶液に對して不安定である。

扱て鐵酸二石灰鹽の分解速度曲線上の彎曲點の意義に就ては次の様に解釋する。即ち鐵酸二石灰鹽の分解は下式の様に二段に行はれ彎曲點は (1) の反應の完了點である。

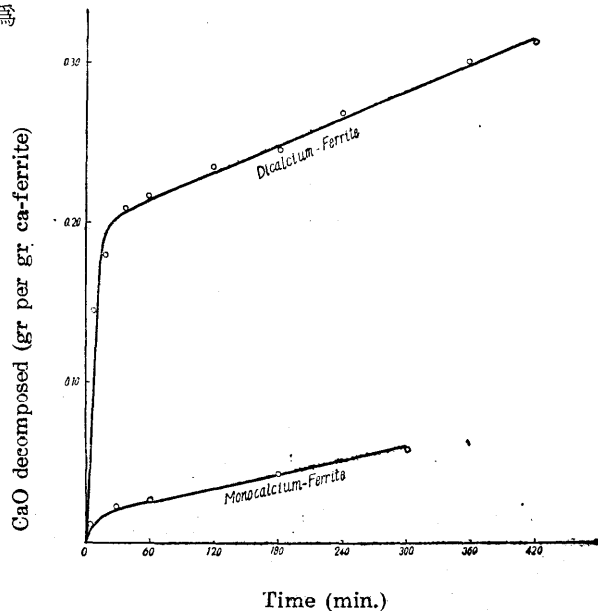
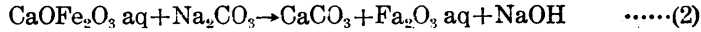
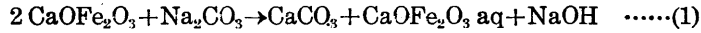


Fig. 15. Decomposition of calcium-ferrite by Na₂CO₃ solution.

* Sosman & Merwin: J. Wash. Acad. Sci., 6, 1916, 532.

** 永井彰一郎及び淺岡勝彦: 工化.; 昭 5. 408 及び昭 5. 513.



其の理由は

- (i) 既述の様に鐵酸石灰鹽として存在する化合物は二石灰鹽と一石灰鹽との2種のみで而も第26表分析結果から明かな様に遊離石灰及び酸化鐵は殆んど存在しない故に燒成物は單一な化合物から成つていなければならない。
- (ii) 彎曲點の位置で石灰の分解量が第20圖から明かな様に約0.20gで全石灰量の約50%に相當する。此は上記の反應から當然期待される處である。

§ 3. アルミン酸ソーダ溶液に對する鐵酸石灰鹽の行爲

鐵酸二石灰鹽3瓦をアルミン酸ソーダ溶液100 c.c. に加え前節記載の裝置及び裝操で加熱攪拌してアルミナ損失を測定した。

縦軸に鐵酸石灰鹽の1瓦が招來するアルミナ損失量を、横軸に時間を取つて、實驗結果を圖示すると第16圖の如くである。因に供試アルミン酸ソーダ液の組成は次の如くである。

T.Na ₂ O	CO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ × 100
g/l	g/l	g/l	g/l	
81.2	3.0	61.0	0.8	1.31

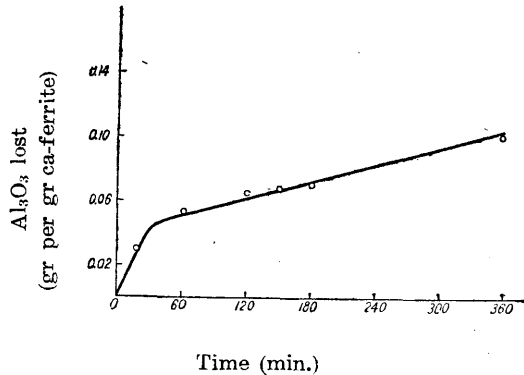


Fig. 16. Loss of Al₂O₃ caused by decomposition of calcium-ferrite in NaAlO₂ solution.

第15圖と第16圖を比較すれば鐵酸二石灰鹽に依るアルミナ損失は本石灰鹽がアルミン酸ソーダに依つて複分解される結果である事が明かに認められる。損失アルミナの形態は恐らく礬土酸三石灰鹽であろう。