慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	廻転炉焼成法に依るアルミナの製造研究(第4報)
Sub Title	Studies on the production of alumina by the sintering process in the rotary kiln (4)
Author	山口, 太郎(Yamaguchi, Taro)
Publisher	慶應義塾大学藤原記念工学部
Publication year	1949
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.2, No.4 (1949. 4) ,p.17(17)- 23(23)
JaLC DOI	
Abstract	In Soda-Lime Process, the red mud sometimes so much swells not to be able to be seperated from its mother liquor. Experiments and discussions carried to explain the mechanism of this phenomenon, will be described in this paper.
Notes	
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KO50001004-00020004-0017

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.

ととり，これを (7) に代入するときは略近的に

$$\frac{N_0}{T}=\frac{2b}{l}$$

となる。これより

$$N_0=44.4\frac{EI}{l^2}\left(\frac{b}{l}\right) \qquad \cdots(8)$$

なる略近公式が得られる。

實驗 $b=0.89$ mm, $l=15.4$ mm, $EI=2\times10^5$ gr, mm^2=2 kg cm^2 なるセルロイド板2枚を用いて實驗したところ N_0(Critical)=18 gr であつた。上式 (8) によれば N_0(Cr.)=22.1 gr となる。但しこの實驗は少し粗雜に過ぎるのであつて，今少しく精密な實驗を行うべく準備を進めている。

廻轉爐燒成法に依るアルミナの製造研究 (第4報)

昭和23年(1948)2月25日受理

山口太郎*

Tarō Yamaguchi: Studies on the Production of Alumina by the Sintering Process in the Rotary Kiln (4). In Soda-Lime Process, the red mud sometimes so much swells not to be able to be seperated from its mother liquor. Experiments and discussions carried to explain the mechanism of this phenomenon, will be described in this paper.

第3節 溶出殘渣の性狀

本章の冒頭で述べた樣に，溶出殘渣は溶出條件に依つて，著しく膨潤することがある。此の現象は既述の溶出率低下の現象と共に，曹達石灰處理法の癌とも稱すべきもので，某工場に於ては，此のために溶出液殘渣との分離が全く不可能に陷つた事が屢々であつたと聞いて居る。

§1. 溶出溫度及び時間と膨潤との關係

Table 49 に示す樣な化學成分を持つた燒塊 50 gr に對して，5 倍量のソーダ混液を加え，所定溫度に所定時間加熱攪拌し，直ちにメスシリンダーに移して放置し，處理殘渣の最低容積を測定した。結果は Fig. 20 の如くである。

Table 49. Chemical analyse of clinker.

Ref. No. of Clinker	Ig. Loss %	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	Na_2O %	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{A_N}{A}$	$\frac{[C]}{[A_R]+[S]}$
C_{32}	2.05	14.76	23.79	8.21	20.20	20.09	0.44	0.82	1.19

* 工博，慶應義塾大學教授，Dr. Eng., Prof. of Keiogijuku University.

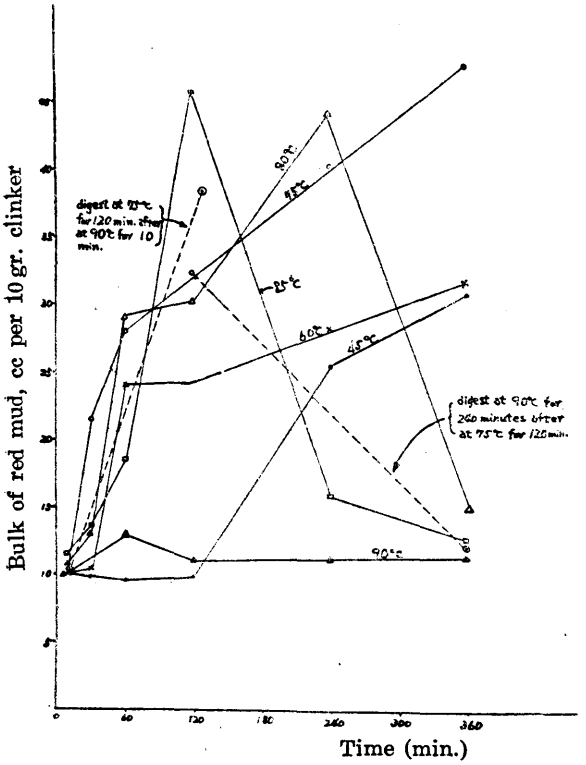


Fig. 20. Relation between the digesting conditions and the bulk of the red mud.

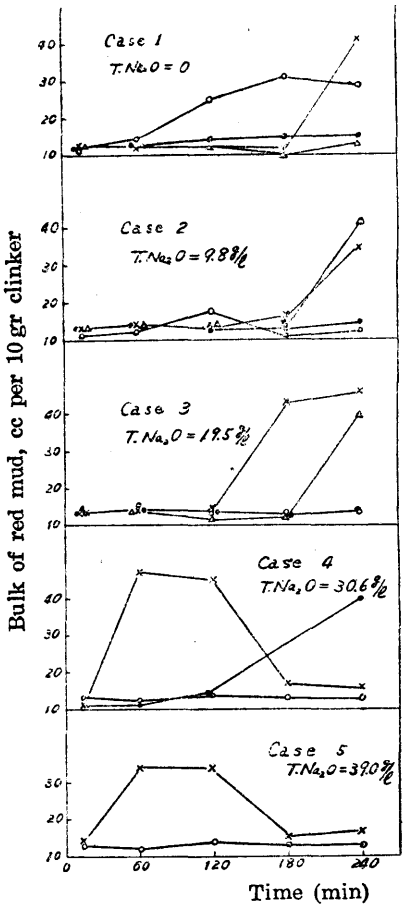


Fig. 21. Relation between the concentration of alkari-liquor for digestion and the bulk of the red mud.

上圖から明かな樣に處理條件に係る容積變化が極めて著しい。卽ち 90°C に於ては 30 分で稍〻顯著な容積の增大を示すのみであるが 85°C 以下の各溫度に於ては燒塊 10 g 當りの殘渣容積は最高 40～45 cc にまで膨潤して居る。而も容積の增大と時間との關係を見ると各溶出溫度毎に最高値が存在する。換言すれば曲線は一つの山を畫き其の山の頂上は溶出溫度が低くなるに從つて右へ（溶出時間の長い方へ）移行して居り，處理溫度 45°C, 60°C 及び 75°C に於ては 6 時間後に於ても未だ山の頂上が現われて居ない。又 75°C に 2 時間處理し 32 cc 程度に膨潤した殘渣を 90°C で 4 時間處理すると 11.4 cc に收縮し，之と反對に 90°C に 10 分間處理して 10 cc 程度によく緊つた殘渣を 75°C に 2 時間處理すると俄然膨潤して 38 cc 程度になつた。

§2. 溶出用原液濃度の影響

供試燒塊の成分は Table 50 の如くである。

Table 50. Chemical analyses of clinkers.

Ref. No. of Clinker	Ig. Loss %	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	Na_2O %	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{A_N}{A}$	$\frac{[C]}{[A_R]+[S]}$
C_{33}	4.15	12.36	32.30	6.80	17.53	25.46	0.38	1.00	1.52

上記燒塊粉末 40 瓦に對し 200 cc の各種原液を使用し所定溫度に所定時間加熱攪拌して殘渣の最低容積を測定した。

使用した溶出用原液の組成を Table 51 に，試驗結果を Fig. 21 に示す。

Fig. 21 から明らかな様に

（イ） 原液中の $T\cdot Na_2O$=30.6 g/l の場合には處理溫度を 80°C とすれば 15分頃から既に顯著に膨脹を開始し 60～120 分で最高に達するが溶出溫度が 60～70°C の場合には 120 分頃から漸く膨脹し初めて居る。

Table 51. Composition of alkari-liquor used for digestion.

Ref. No. of Liquor	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5
$T\cdot Na_2O$ g/l	0	9.8	19.5	30.6	39.0
Na_2O as NaOH g/l	0	7.8	15.5	28.2	31.0
Al_2O_3 g/l	0	3.1	7.0	10.9	14.0

（ロ） 原液中の $T\cdot Na_2O$ が 10～20 g/l の様に稀薄になると處理溫度 80°C でも 120 分頃から漸く膨れ初め 60°C 處理では 240 分に至るも未だ膨脹の傾向を示して居ない。

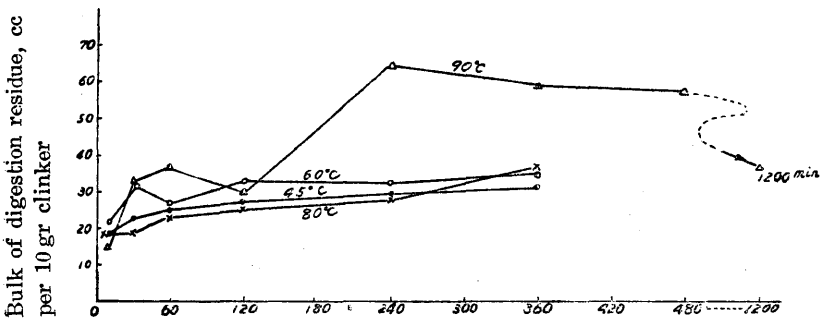
（ハ） 更に原液中の $T\cdot Na_2O$ が零の場合即ち溫湯處理の場合は 70°C 處理でも 240 分以内では膨脹を示さないで 90°C 處理の場合に 60～120 分頃から稍〻膨れ初め 80°C 處理の處合には 180 分頃から急激に膨脹を初めて居る。

即ち各處理溫度に就て見ると原液中の $T\cdot Na_2O$ が減少するに從つて溶出殘渣の膨脹し初める時間が長くなつて居る。

以上之を要するに上記 (i) 及び (ii) の結果から特定のアルミナ燒塊（敢て特定と稱する理由は後述する）の溶出殘渣は處理條件に依つて種々な膨脹現象を呈するが此の膨脹は永久的のものではなく再び收縮し得るものであり，又溶出溫度の高い程，溶出原液のアルカリ濃度が大きい程短時間に出現し短時間に解消するものの様である。

§3. 各種石灰鹽及びソーダ鹽の膨脹性燒塊中に存在し得ると考えられる化合物即ち珪酸一及び二石灰，鐵酸一及び二石灰，鐵酸ソーダ，ゲーレナイト，アノルサイト及びネエフェリン等を合成し，此等を苛性ソーダ又はアルミン酸ソーダ溶液で處理し，殘渣の膨脹性を研討した。結果の詳細は省略するが，各鹽の殘渣は何れも膨脹の傾向を示さなかつた。唯だ珪酸二石灰のみは Fig. 22 に示す様に，各處理溫度に於て殘渣容積が比較的大きく，試料 10 gr 當り 25～30 cc を示し特に處理溫度 90°C に於ては 4 時間處理で 64.5 cc に

digested with sodium-aluminate sol^n.



Time (min.)

Fig. 22. Bulk of the digestion residue of di-calcium silicate

膨潤し，更に處理時間を長くすると却つて次第に收縮の傾向を示した。

§4. 燒塊成分（主として石灰含有量）と膨潤性との關係

前報で詳述した様に，珪酸二石灰は珪酸三石灰と同様にアルミン酸ソーダ溶液に對して不安定で，次第に複分解して新しい化合物を生成して行く。溶出時に於ける此の 2 次的反應が假りに膨潤の原因であるとすれば，石灰配合量の多い燒塊は，珪酸二石灰鹽を多量に含有する事になる故，膨潤の傾向が顯著になる筈である。

（i） 蠟土頁岩を原鑛として使用しソーダ配合量を一定にして，石灰配給量を種々變化し，白金電氣炉で 1200°C に 1 時間燒成して，下記 5 種の供試燒塊を作成した。燒塊の分析結果は Table 52 の如くである。

Table 52. Chemical analyses of clinkers.

Ref. No. of Clinker	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	Na_2O %	Ig. Loss %	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{A_N}{A}$	$\frac{[C]}{[A_R]+[S]}$
C_{34}	16.91	40.93	10.22	8.32	23.07	0.31	0.41	0.75	0.40
C_{35}	15.81	39.93	9.86	11.89	21.14	0.51	0.40	0.71	0.56
C_{36}	15.68	35.48	9.54	16.89	21.22	0.31	0.44	0.81	0.92
C_{37}	13.92	35.92	8.53	20.54	19.08	0.90	0.39	0.72	1.12
C_{38}	12.70	34.43	8.11	25.17	19.06	0.37	0.37	0.76	1.53

本表各燒塊を 3600 篩全道程度に粉碎し其の 10 瓦に對して 50 cc の溶出用原液を使用して溶出を行い殘渣容積を測定した。試驗結果及び溶出用原液の組成は Table 53 の如くである。

Table 57. The bulk of the red mud of the various clinker.

Temp. (°C)	Time (min.)	Kinds of clinker				
		C_{34}	C_{35}	C_{36}	C_{37}	C_{38}
60	15	10.0 cc	9.9 cc	10.0 cc	11.0 cc	18.0 cc
	60	10.5	10.1	10.0	10.0	23.0
	180	10.5	11.1	10.5	12.0	26.0
	360	10.0	10.0	10.0	19.0	46.0
80	15	9.0	10.0	10.0	14.0	10.5
	60	10.0	10.0	10.0	10.0	10.5
	180	9.5	10.0	10.0	11.0	16.0
	360	12.0	11.0	11.5	15.2	16.0
90	15	9.0	10.6	9.4	11.5	12.0
	60	9.6	9.9	10.5	11.0	11.0
	180	10.7	14.0	11.5	13.0	9.9
	360	14.0	13.5	14.0	13.0	10.0

* 1. Each figure detonates the bulk (cc) of red mud per 10 gr clinker.
2. Composition of alkari-liquor for digestion as follows;
For C_{34}……T·Na_2O 39.8 g/l NaOH
For C_{35}, C_{36}, C_{37} & C_{38}　T·Na_2O 18.74 g/l, Na_2O as NaOH 12.38 } mixed soln.

上表から明らかな様に石灰含量の少い C_{34}, C_{35} 及び C_{36} は各處理溫度及び時間で膨潤の

徴候を示して居ない。然るに石灰含量の稍〻高い C_{37} 燒塊は 60°C 處理で膨潤の徴候を示し更に石灰含量が大きく [C]/[A_R]+[S] 比が 1.53 の C_{38} 燒塊に於ては 60°C 處理で顯著な膨潤を來たし 360 分で殘渣の最低容積は 46.0 cc/10 g に達して居る。斯の如く石灰含量の增加即ち [C]/[A_R]+[S] 比の增大は溶出殘渣の膨潤を招來する事は明らかな樣である。

(ii) 本節 §1 で取扱い其の化學成分を Table 49 に記載した燒塊 C_{32} は某工場に於て廻轉窯で（炭末燃燒）實際燒成されたものである。其の分析結果から明かな樣に本燒塊の [C]/[A_R]+[S] 比は 1.19 で石灰含量は高くなく本項 Table 52 の C_{37} 燒塊と同程度である。然るに實驗室で燒成した C_{37} 燒塊は Table 53 が示す樣に膨潤性が僅少であるに反し實際工場で生產された C_{32} 燒塊は本節 §1 で詳述した樣に極めて膨潤性が顯著である。此の差違に於て著者は次の如く考察する。即ち

工場燒塊即ち灰分の多い炭末を使用し廻轉窯で燒成された燒塊と實驗室の電氣爐で入念な混合の後燒成された燒塊とは多くの場合本質的に異つて居る。即ち工場燒成に於ては燃料炭中の珪酸分の多い灰分が混入することを考慮に入れて原料の配合を行つて居るが，實際に灰分の混入は主として燒塊の表面に行われ勝ちであるから1個の燒塊を取つて考えて見ると其の表面に近い部分は低石灰であり內部は比較的高石灰になる。然るに實驗燒塊は斯樣な成分的の不均齊な分布は極めて少い。從つて工場燒塊と實驗室燒塊との分析結果が同一であつても，其の中に生成されて居る化合物には著しい差違があり，工場燒塊の方が高鹽基性の石灰鹽を含有する公算が大きい。從つて膨潤の傾向を增大するのであろう。

以上の樣な考察の下に次の樣な實驗を行つた。即ち工場燒塊 C_{32} を粉碎した後入念に混合し白金電氣爐で 1250°C に 1 時間燒成し本燒成物に就て本節 §1 の場合と同樣に處理し溶出殘渣容積を求めた。實驗結果は Table 54 の如くである。

Table 58. The bulk of the red mud of the re-burned C_{32} clinker.

Time / Temp.	10 min.	30 min.	60 min.	240 min.	360 min.
90°C	11.0 cc	12.4 cc	— cc	18.0 cc	— cc
80°C	12.5	—	16.5	14.0	16.5
60°C	12.5	—	11.0	10.1	12.0
45°C	10.5	—	11.7	11.3	12.8

* Each figure detonates the bulk (cc) of red mud per 10 gr clinker.

Table 54 が示す樣に混合の後再燒成した C_{32} 燒塊は各溫度に於て殆んど膨潤の徴候を示して居ない。此は燒塊を粉末にして混合した後燒成する事に依て局部的に生成されて居た高鹽基性石灰鹽が低石灰型に移行したためであろう。

§5. 溶出殘渣膨潤の機構

以上の諸實驗に依つて溶出殘渣膨潤の一因が高鹽基性珪酸石灰鹽にあることが明かになつたが本項に於ては別個の見地から 2, 3 の研討を試みた。

(i) 溶出殘渣の加熱減量曲線

本節 §1 の實驗で得られた C_{32} 燒塊の各處理殘渣に於て，本多式熱天秤を使用して加熱減量曲線を求めて見た。此等の中 85°C で 120 分及び 160 分間處理した殘渣の結果を示

すと Fig. 23 の如くである（参考のため水酸化アルミニウム及び水酸化カルシウムの加熱減量曲線も併示した）。

因に本試驗に供した試料は本章第一節で最低容積を測定した後，直ちに濾過し，充分洗滌の後アルコール及びエーテルで洗滌し，硫酸デシケーター中に 2 週間放置乾燥したものである。

Fig. 23 から明かな様に，膨潤殘渣の加熱減量曲線は膨潤しない殘渣の其と本質的に異つた處がなく 20°C から 250°C 附近まで同程度の減量を示し 250°～600°C の減量は，膨潤とは全く無關係に處理時間の長いもの程大きくなつて居る。又 $Ca(OH)_2$ 又は $Al(OH)_3$ は膨潤殘渣中に顯著に生成されて居ない様である。從つて此の種化合物は膨潤の原因ではないであろう。

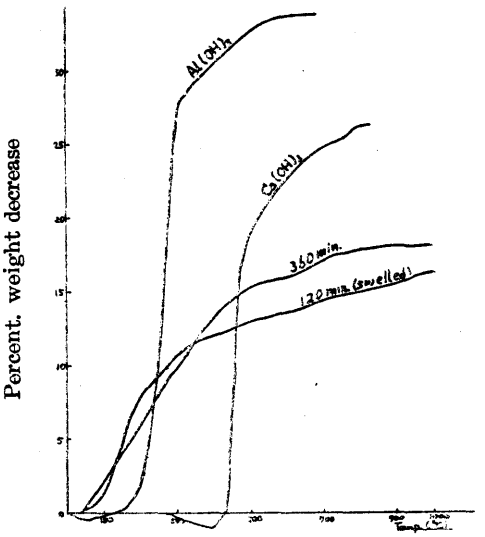


Fig. 23. Weight decrease on heating of red mud, aluminium hydroxide and calcium-oxide.

(ii)　珪酸二石灰處理殘渣の加熱減量曲線

本節 §2 で取扱つた珪酸二石灰をアルミン酸ソーダ溶液で處理した殘渣の中で，全然膨潤しない 90°C, 10 分處理殘渣と最も膨潤した 4 時間處理殘渣及び膨潤後收縮の過程にある 8 時間處理殘渣を 100°C で乾燥したものに就て加熱減量曲線を求めた。Fig. 24 が此である。

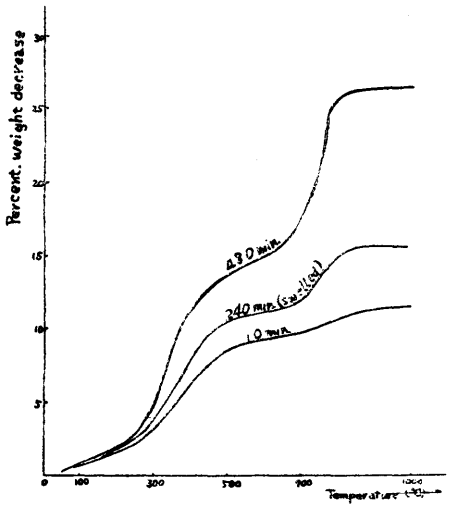


Fig. 24. Weight decrease on heating of dicalcium-silicate digested with sodium-aluminate solution.

左圖から明かな様に膨潤した殘渣の中に特に異つた化合物が生成されて居る形跡はない。而して前報で評述した様に本殘渣中に生成される化合物は礬土酸石灰鹽水和物及び珪酸礬土石灰鹽水和物で 8 時間及び 4 時間處理殘渣に於ては主として後者である。從つて珪酸礬土石灰鹽水和物が或る條件の下で膨潤したと考えられる。

(iii)　C_{32} 燒塊を過剩の炭酸ソーダ溶液で處理した殘渣の性狀

本節 §1 で取扱つた極めて膨潤性の C_{32} 燒塊に於て含有石灰量に對して 4 倍當量の炭酸ソーダを含む 5 倍量の炭酸ソーダ單味溶液を加え，既述と同樣に處理測定を行つた。實驗結果は Fig. 25 の如くである。因に圖に於て縱軸は燒塊 10 g 當りの處理殘渣容積 (cc) である。

右圖から明かな様に，過剰炭酸ソーダの存在の下に於ては殘渣の膨潤性は著減し，最高 17～18 cc/10 g clinker である（普通一般の溶出原液使用の場合は Fig. 20 から明かな様に 45 cc/10 g 程度に膨潤して居る）。

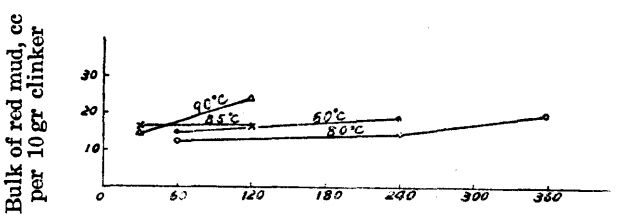


Fig. 25. Bulk of the red mud of C_{32} clinker digested with an exess of Na_2CO_3 sol^n.

既述の様に膨潤の原因は燒塊中の高鹽基性珪酸石灰鹽の複分解に依つて生成される珪酸礬土石灰鹽水和物の生成狀況に在る如く思われた。從つて本處理に於ける様に，過剰炭酸ソーダの存在に依つて，高鹽基性珪酸石灰鹽の複分解生成物が本章第2節 §3 に述べた様に炭酸石灰と珪酸石灰鹽水和物となり，珪酸礬土石灰鹽水和物を生成しない場合には膨潤は著しく減殺されるのではなかろうか。

§6. 總　括

以上之を要するに

(i) 燒塊の溶出殘渣膨潤の根源は燒塊中の珪酸石灰鹽 ($2CaOSiO_2$) にあるものの如くである。

(ii) 從つて殘渣の膨潤は凡ての燒塊に起るものではなく，石灰含量の高い即ち $[C]/[A_R]+[S]$ の大きい燒塊或は本比が同一の場合には A_N/A 比の大きい，從つて $[A_R]$ の小さい燒塊に於て，より多く起り勝ちである。換言すれば膨潤は特殊な高石灰高珪酸型燒塊に於てのみ起るとも云い得る。

(iii) 燒塊中の珪酸石灰鹽は溶出處理に際し複分解して，主として珪酸礬土石灰鹽水和物及びソーダ，アルミノ珪酸鹽水和物になるが，膨潤に關係ある化合物は前者の様である。從つて膨潤性のある燒塊も過剰の炭酸ソーダを存在させて，前者の生成を防止すれば膨潤性は著減する。

高速度ブラウン管オッシログラフの試作並びに其の應用に就いて

昭和24年(1949)1月20日受理

上　木　忠　勇*

Tadao Ueki: Manufacturing a high speed Brown-tube Oscillograph and its Application. The author succeeds in manufacturing a portable high speed Brown-tube oscillograph which can be used to take a photograph of the high speed phenomena such as in 10^{-7} seconds, as well as the relatively slow phenomena in 10^{-2} seconds.

After many fundamental and practibal experiments, this portable set is proved

* 慶應義塾大學藤原記念工學部助手，Assistant of Faculty of Eng., Keiogijuku University.