

始



3

臺灣總督府

中央研究所工業部報告

第十八號

臺灣總督府中央研究所

昭和七年五月



セメント・ダストの利用に關する研究

(第一報)

技 師 服 部 武 彦
囑 託 林 讃 生

セメント・ダストの利用に關する研究

(第一報)

技師 服部 武彦
囑託 林 謙 生

目 次

緒 言	1
1. 本邦のセメント工場に於けるコットレル式電気收塵法實施概要	2
2. 加里資源としてのセメント・ダスト	3
3. セメント・ダストの化學的成分	5
4. セメント・ダスト中の加里鹽	11
5. セメント・ダストより加里回收の豫備的實驗	14

緒 言

ポルトランド・セメント工場より飛散する粉塵は都市の美觀上から又衛生的見地から衆人嫌惡的となり降灰問題に關し從來屢々世論の喧すしきものがあつた。この故に各工場に於ては除塵方法に就て種々考慮を廻らすに至つたが、結局満足なる除塵はコットレル (Cottrell) 式電気收塵法を用ふるにありと認められ、近時諸工場に該法の普及を見つあるは洵に其の都市民衆の爲め欣ぶべきことである。本編にいふセメント・ダストとは即ち電気收塵法により捕集せられたる粉塵特に Cottrell dust 或は Treater dust と呼ばれるものを指すのであつて、右粉塵の收集量は現在我邦の一工場當り一日數十トンと算してゐるが、中には實に 250 トンの巨額に達するものもある、斯かる大量の灰塵が會ては日々都市の上空に吐出され、大氣中に飛散混遊してゐたことを思ふと寧ろ一驚を喫する次第である。而して此の收集塵は一部分は廢棄され又極めて少量は肥料として賣却せられてゐるが大部分は原料に混じ再び燒成窯に送られる、併しダストはセメント原料として決して好條件を具へて居るものではなく、製品の品位を顧慮するときは之を混用せざるに若くはない、恐らく各工場とも廢棄を希望するのであらうが廢棄には相當の土地を要するから餘儀なき處置として原料混用を爲してゐるものと見るべきである、故に降灰問題は電気收塵法により解決を告げ得たものの收集塵は各工場にとり現在では寧ろ甚だ厄介物の如き觀を呈してゐる。併しセメント・ダストは經濟的無價値のものではなく、適當の方法を用ひ之より經濟的に加里を回收し更に其の殘滓を有利に處理することが出来れば、ダストは一轉して實に好個の工業材料たり得ることは明かであるが故に、爰にダスト利用の研究を開始したのである。我等はダストよりの加里鹽回收は探算的に成立し得る工業なりとの信念のもとに種々實驗に携つてゐる、未だ研究の途中ではあるが得たる成績より順次發表せんとするものである。

1. 本邦セメント工場に於けるコットレル式電気収塵法実施概要

電気収塵法とは瓦斯中に混在する極めて微細の固体又は液体の粒子を定極高電圧の作用により分離収集する方法であつて、従来周知の濾過法又は重力沈定法又は遠心力利用法等に比し遙に高き収集率を示すものと謂はれてゐる。舊來の方法では浮游微粒子の直径が成程度以下に降れば瓦斯との分離は至難であるが、該法は微粒子とは直接関係のなき高圧電氣を作用せしめて分離を完うするのであるから其の原理に於て既に卓越するものとして、除塵又は排煙に伴ふ有價物捕集の爲め近來頗る諸般の工業に應用を見るに至つたのである。例へば金屬製煉所に於ける塵埃處理或は製鐵高爐瓦斯の淨化其の他燃料工業、硫酸工業等に於ける利用の如き即ち夫れである。

我が邦に於けるコットレル式電気収塵法の沿革は本邦 8 大鐵業社により創設せられたる金屬鐵業研究所が塵埃處理に関する研究に方り大正 5 年 9 月足尾銅山に於て該法を實驗したのが嚆矢である、右實驗は頗る好成績を示したので三井、三菱、久原、住友、古河、藤田、田中の 7 鐵業社の共同出資となり同年 11 月米國 International Precipitation Company の所有に係る日本特許權全部を買収し、新たにコットレル組合なるものを組織して三井鐵山株式會社内に置き特許權の管理を爲すと同時に該法の普及に努めてゐる。右組合は International Cottrell Associates に加はり國際的關係を結び居るもので従つて我が邦に於ける該裝置の建設には同組合の許可を必要とする現狀である¹⁾。

コットレル収塵法が我が邦セメント工場に採用せられたのは大正 6 年 1 月淺野セメント株式會社川崎第二工場に於けるのが最初で、現今では 4 會社 11 工場に及んで居り孰れも優秀の成績を収めてゐる、次にセメント工場の該裝置に關し昭和 7 年 2 月コットレル組合に照會して知り得たる参考事項を表記する。

第 1 表 本邦セメント工場に於けるコットレル式電気収塵裝置表

社名	工場名	處理瓦斯を發する點或は裝置	設備年月日	收塵器容量 m ³ /hr	收塵率 %	收塵量 tons/24hrs	收塵方法	備考
淺野セメント株式會社	東京工場	R.K.	T-6-12	130,000	90 以上	30	一部原料に混用	
		L.K. *	T-6-12	85,000	良好なら	—	原料に混用	
	川崎工場	R.K.	T-8-12	190,000	90 以上	90	同上	
		C.D. *	T-13-6	60,000	93 "	19	同上	
		R.K.	T-6-1	240,000	90 "	50	同上	
		C.D.	T-13-8	75,000	95 "	38	同上	
		C.M.	T-14-2	20,000	98 "	2	セメント製	
		R.K.	T-11-12	720,000	90 "	165	原料に混用	
	門司工場	原料ミル	T-12-5	8,500	90 "	3	同上	
		C.D.	T-11-12	200,000	95 "	50	同上	

1) 志賀源、鐵道協會雜誌、84 號、昭和 4 年 9 月

社名	工場名	處理瓦斯を發する點或は裝置	設備年月日	收塵器容量 m ³ /hr	收塵率 %	收塵量 tons 24hrs	收塵方法	備考
淺野セメント株式會社	北海道工場	R.K.	S-2-2	70,000	90 以上	23	原料に混用	
		袋場	S-4-4	8,500	93 "	5	セメント製	
	臺灣工場	R.K.	S-3-2	170,000	90 "	34	原料に混用	
		C.M.	S-6-5	17,000	92 "	15	セメント製品	
	西多摩工場	R.K.	S-5-1	160,000	90 "	33	大部分装束	
鐵城セメント株式會社	四倉工業所	R.K.	T-15-3	223,000	90 "	24	大部分原料に混用	
	湊工業所	R.K.	S-2-5	223,000	90 "	60	同上	
秩父セメント株式會社	秩父工場	R.K.	S-2-12	270,000	90 "	80	同上	一部肥料として發賣
		R.K.	S-3-3	170,000	90 "	45	同上	同上
大阪瀧澤セメント株式會社	本津川工場	R.K.+C.D.	S-6-1	350,000	95 "	230	同上	同上
		C.M.		35,000	97 "	17	製品に利用	S-7-4 竣功の豫定
備考 *		大震災にて破砕、再建			C.D.	粘土乾燥窯		
	R.K.	回轉窯			T.	大正年號		
	L.K.	石灰窯			S.	昭和年號		
	C.M.	「クリンカー」粉砕機						

表記 11 工場に於て日々捕集せられる微粉塵は 1,036 トンに達するが石灰窯或は粘土乾燥窯よりの粉塵を除き最も利用價值多きセメント焼成窯よりの收塵塵のみを算するも一日 800 トンを超過するであらう。將來各セメント工場がコットレル収塵法を採用する時は日々の收塵量は實に莫大なる數量に達することは明かであるから、加里肥料を輸入に俟たねばならぬ我が邦の現狀に於ては加里の資源としてセメント・ダストに注意を拂ふは當然であり又之より經濟的加里回收法を考究することは緊切なる事項であると信ずる。

2. 加里資源としてのセメント・ダスト

歐洲大戰以前世界の加里市場を掌握してゐたものは獨逸であつたから、大戰勃發とともに各國は獨逸加里の輸入杜絶に遭遇し非常の困却を來したが、特に大量消費國たる米國は甚大なる苦痛を感じざるを得なかつた、仍て米國は急に資源を諸方面に索め鋭意加里生産を講ずるの途に出でたので、戰時中米國に於ける加里工業は實に驚くべき盛觀を呈したのである。當時加里原料として物色せられしものは多種多様であるがセメント・ダストも其の一つである、これより前 1912 年 Riverside Portland Cement Company は莫大の資金を投じてコットレル電気収塵裝置を設備した、恐らく之がセメント工場に於てコットレル法を試みた最初であらうと思はれる、右は全く降灰問題に關し附近住民と係争が絶えなかつたに因るものである。間もなく同社の收塵塵には加里の存在が證明せられ收塵室後部のダストには水溶性加里 4—5% 又煙突を飛散するダストには 6—8% を含有するにとが報ぜられた²⁾。併し之が利用に就ては何等考へら

2) R. K. MEADE, Chem. Met. Eng., XVII, 81 (1917)

れてゐなかつたやうである。然るに大戦による加里の缺乏は俄然ダストの利用となり、1915 年遂に同社はダストより回収したる加里を市場に送り出すに至つた³⁾。續いて California Portland Cement Company は、これも降灰問題の結果、捕塵の爲めききに設備したる スプレー・トリーターを活躍せしめダストより加里を回収し、粉からざる利益を擧げた⁴⁾。併しながら加里の市價は日に日に暴騰を續け来るので遂に加里を第一目的とするセメント會社さへ現はれるに至つた、Security Cement and Lime Company は即ちそれである。同社はコトレル電気收塵装置を設備し捕塵は其の儘市場に販賣した⁵⁾。當時にありてはセメントの生産は寧ろ第二で、如何にせば水溶性加里の含量多きダストを得んかに腐心し燃料其の他に就て種々考究が重ねられた。事情斯くの如くであるから他のセメント會社も之に追従し種々の方法を用ひてダストを捕集し、或は其の儘或は加里鹽を製出して販賣を営んだ。斯くて 1918 年には最も隆盛を極め加里プラントを設置せるセメント會社は實に 18 を算するに至つたのである。是等の會社は加里の利益により優に全生産費を償ふに足りセメント・クリンカーは却つて副産物視せられ大部分は徒らに貯藏され戦後の處分に任されるに至つたといふが如き一奇觀を呈したのである⁶⁾。斯くの如くセメント會社は戦時中加里問題に関し活躍したのであるが其の生産額はもとより國內消費の一小部分を充たすに過ぎなかつた。總て大戦終熄を告ぐるや當然豫想されたのは獨逸加里の再輸入と市價の激落であつた、従つて加里工場は續々閉鎖を餘儀なくされセメント會社も同じ運命を辿らねばならぬこととなつた。1921 年には米國加里工業は極度に衰微し一時其の存亡を危ぶまれる程となつたが幸うて命脈をつなぎ、爾後頽勢を覆へし現時に至るまで漸次産額を増進しつつある。セメント・ダストよりの加里は 1924 年までは除塵を保ち得たが其の後のことは餘り明かでない、恐らく市場より姿を消したものの如くである、けれどもダスト利用が全然閉却せられたのでないことは近來に於ても採算的事業として注目せられてゐる事實があるのでも判かる。併し米國には其の後相當優良の加里資源が見出されたし又彼國の如く消費量の莫大なる所では、ダストよりの加里回収は量の上から見ても左程大なる問題とは成り得ぬであらう、此の點は加里原料に乏しき我邦とは餘程趣を異にしてゐるものと謂はねばならぬ。

戦時中米國に於てセメント・ダストは其の儘商取引され或は會社自ら夫れより加里鹽を製造して坊間に出したのであるが各社の回収方法に就ては明瞭でない、仍て當時米國に許可せられ其の或ものは恐らく實施を見たであらうと推し得る特許の要點を爰に採録して回収法の概要を窺ふこととする。

1. キルン・ダスト中の加里化合物を水溶性の形態たらしむべくダストを壓力(約 200 ボンド)の下に水及水蒸氣にて處理する方法。〔Anderson, U. S. P. 1,150,295 1,249,708 1,298,154 (1919)〕

2. 燃料として石炭を使用するセメント・キルンのダストにつき、其の加里化合物が水に溶解し易き形態となるまで相當長時間 100°C の熱湯にて處理す、然る後殘渣は除去し溶液は蒸發乾固せしむ。〔Nestell, U. S. P. 1,247,310 (1919)〕

3. 難溶性加里化合物を含むキルン・ダストをシンターするに至る温度より僅か以下にて燒き

³⁾ {R. K. MEADE. Chem. Met. Eng., XIX, 471-74 (1918),

{M. R. NOURSE. Chem. Met. Eng., XXV, 1102 (1921)

4) T. S. GRASY. Chem. Met. Eng., XIX, 424-38 (1918)

5) Chem. Met. Eng., XVI, 653 (1917)

揮發し来る加里鹽を收集す、斯くして得たるものは水溶性である。〔Moon, U. S. P. 1,238,261 (1919)〕

4. 水溶性加里含有物を増加せしむべき爲めセメントミル・ダストを一旦酸化燒成することを特徴とする方法。〔Merz, U. S. P. 1,288,437 (1919)〕

5. 加里化合物及遊離石灰を含有するキルン・ダストを水と混和し之に炭酸瓦斯を含む熱瓦斯を通じ、以て加里鹽の溶解度を増進し且つ遊離石灰を炭酸鹽に變じ同時に液を蒸發する方法。〔Nestell, U. S. P. 1,307,920 (1919)〕

6. セメント・ダスト若しくは加里及石灰の硫酸鹽を含む類似物を水にて處理し液の濃度を加減することにより加里及石灰の不溶性複鹽を生成せしめ、之を分ち取り多量の水を用ひて分解し溶液に來る硫酸加里を回収する方法。〔Stringfield, U. S. P. 1,345,034 (1920)〕

以上の他、猶ほ種々の特許があるけれども化學的に興味を惹くほどのものが見當らない。其の方法の多くはダスト中の可溶性鹽類を抽出し蒸發乾固するに過ぎなかつたやうに想像される、斯くては加里及曹達の各種鹽類が共存し加里鹽としての純度は低く肥料としての商品價值も高からざるものと認めねばならぬ。併し時は非常の際であり加里の市價は空前の高値を呼んでゐたのであるから如何なる方法による粗製品も相當の利益を擧げ得たことは疑ない、今日の如く市價が常態に復した後は加里回収は經濟的の適法を案出するにあらずば工業化の見込は立ち得ないであらう。此の故に我等はダストより純度高き硫酸加里、鹽化加里、グラセライトを夫々分別的に回収する採算的方法に関し研究を始めたのである。

現時我邦に於て製造せられてゐる加里鹽は其の量極めて微々たるもので肥料としての夫れは殆ど全部輸入に俟たねばならぬ状態である、昭和 4 年度の輸入額は硫酸加里と鹽化加里とを合せ 975 萬圓に上り、硫酸加里は約 54,000 トン、667 萬圓程度に達してゐる。いま我セメント工場に於て日々捕集せられるコトレル・ダストの總量を 1,000 トンと看做し比較的加里含量少なき部分を廢棄し 70% を利用するとし、且つダスト中 10% の水溶性加里が硫酸鹽を作り得るものとして計上すれば硫酸加里の回収量は一日約 130 トンである。目下各セメント會社は生産制限を協定して操業短縮を實行してゐるが斯くの如きは寧ろ變調と認むべきで短操は永續的性質のものとは考へられない、假りに操業日数を 300 日と見るときは年 39,000 トンの硫酸加里を回収し得ることとなる。加里肥料の國內消費量は年々増加の傾向を示しつつあるが一方セメント生産額も年を追うて増進し且つコトレル收塵法も益々普及せらるべき状態にあるから、近き將來に於て硫酸加里を自給し得るに足るコトレル・ダストが捕集されるに至るであらう、然らずともダストの巧みなる利用により輸入の大半を防遏し得ることは明瞭である。此の故にダストより加里回収に関する經濟的方法の研究は單に廢物利用の好題目たるばかりでなく國家經濟の上から見て重要な問題であると確信する。

3. セメント・ダストの化學的成分

昭和 5 年 4 月淺野セメント株式會社高雄工場より送附を受けしセメント・ダストに就き豫備的試験の意味にて其の主要成分を定量したる結果は次の如きものである。

第2表 セメント・ダストの化学的組成 (1)

		K ₂ O %	Na ₂ O %	SO ₃ %	Cl %
第1	バンク・ダスト	9.97	2.67	8.79	4.68
第2	バンク・ダスト	22.63	3.52	17.44	7.50
第3	バンク・ダスト	18.50	3.37	14.63	6.26

この分析成績は我等を満足せしめるものであるが、夫れは後述することとし爰に高雄工場に於けるコッレル式収塵装置の概要を説明する。まづ焼成回轉窯より排出せらるる噴煙は該装置の入口にある第1共通煙道に導かれ次で収塵室を通過する、その際放電々極より放射せらるる高圧電氣(45,000—65,000 ボルト)のコロナ放電の作用を受け瓦斯中に浮遊混入する粉塵は収塵電極に吸着せられ、爲めに瓦斯は清浄となり第2共通煙道を経、煙突に逃れ去るのであつて収塵率は約98%と謂はれてゐる。収塵室は4室即ち瓦斯通路が4列あり、該室全部の容積は31,620立方尺に達する。放電々極としては、3,000本の鐵線が配列され線端には約4kgの錘が附されてゐる又収塵電極は同社の特許に係る特種のコンクリート板で1,400枚を算する、此等の収塵電極に吸着せられし粉塵は下部のコンクリート・タンクに落され更に輸送装置により原料タンクに送還されるものである。前記捕塵タンクには落し口があり任意に試料を抜き取り得る、右落し口は各室毎に16箇即ち全部にて64箇である、而して入口より數へ初め落し口第1—第5間に集まる粉塵を第1バンク・ダスト、落し口第6—第10間のものを第2バンク・ダスト、落し口第11—第16間のものを第3バンク・ダストと呼んでゐる。瓦斯の通過が普通の状態にあるときは第1バンクに集まる粉塵は比較的粗大で第3バンクに集まるものは最も微細なる筈である、而して軽く微細なる粉塵ほど加里含有量の多きことは明かであるが我等の成績に於て第2バンク・ダストが第3バンク・ダストより加里量の多きことは首肯し難き點である。併し我等の試料は何れの落し口より採取せられしか不明であり且つ各バンクの全平均を示すものとも認め難いので研究上完全なる試料とは無論いへない、のみならず該試料は収塵室未混用原料を焼成して得たる粉塵ではなく、ダストは繰返し原料タンクに運ばれ混用を続け來つた末の謂はば Secondary dust と稱すべきものであつて、斯く収塵室が循環使用される場合には夫れより生ずるダストは所謂 Primary dust に比し成範圍内まで加里量が高まることは當然である、故にダストより加里回収を計畫するに方り斯かる Secondary dust の分析結果に基礎を置くことは合理的ではない。仍て我等は収塵室を全く混用せざる原料よりの Primary dust を得んことを希望して居たのであるが、幸にして高雄工場の絶大なる好意により目的の試料を入手することが出来たので夫れに就て實驗せる次第を以下に述べんとするものである。

試料として送附を受けしものは窯入原料6罐及各バンク・ダスト6袋づつであつて、ダスト採取に關し同社よりの通報によれば回轉窯体轉中に収塵室各バンクの掃除が行はれ回轉窯に火入れ後ダストは一切原料に混入せられず晝夜埋立地に運ばれ、昭和5年8月4日より同9日に至る6日間日々各バンクより採取せられたものである。

我等は先づ窯入原料並にセメント・ダストの比重を檢定せるに其の結果は次表の如くである。

第3表 窯入原料並にセメント・ダストの比重

試料 採取期日	窯入原料	第1バンク・ダスト	第2バンク・ダスト	第3バンク・ダスト
第1日	2.85	2.81	2.59	2.58
第2日	2.89	2.75	2.62	2.61
第3日	—	2.68	2.59	2.56
第4日	2.87	2.71	2.63	2.55
第5日	2.91	2.80	2.71	2.58
第6日	2.88	2.83	2.63	2.62
平均	2.88	2.76	2.63	2.58

比重測定は總てホルランド・セメントに準じて行つた、又第3日の窯入原料は包装が破損してゐたから省略した。ダストは淡褐色乃至淡灰色を呈してゐるが中には淡黒灰色ともいふべきものが若干存在してゐた、斯く黝色を帯べるは稍々多き炭素微粒子の混在に歸因する、而して淡褐色なるものは灰白色のものより總じて比重が大である。又表の成績を見るに試料の個々に就ては若干の異動を免れないが總括的にダストは第1バンク第2バンクと順を追ひ漸次其の比重が遞減する、斯くの如きは硫酸加里、鹽化加里等の輕き微粒子が比較的多く通路の後部に運ばれる結果と見るべきである、次にダストの分析成績を掲げる。

ダストの定性的檢索に於ては既に諸家が發表せし成分以外にはセレンウムを検出したるに過ぎぬ、セレンウムの存在は無論原料に少量のバイライト・シンダーが混和せられる結果である、特異の成分としては沃素を見出してゐる者もあるが⁶⁾、我等の試料には之を検し得なかつた。

第4表 セメント・ダストの化学的組成 (2)

成分 採取期日	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	K ₂ O %	Na ₂ O %	SO ₃ %	CO ₂ %	Cl %
第1バンク・ダスト	第1日 16.02	3.45	5.99	50.46	1.31	5.23	1.26	8.17	4.69	1.59
	第2日 15.29	3.75	6.11	44.70	1.24	8.18	1.92	9.74	4.10	2.55
	第3日 16.04	3.40	5.78	43.98	1.67	8.17	1.67	9.47	4.54	2.88
	第4日 17.06	3.82	6.46	44.66	1.23	6.69	1.67	9.66	4.38	1.99
	第5日 16.64	3.77	6.39	45.08	1.29	7.18	1.81	7.63	4.73	2.30
	第6日 16.38	3.65	6.13	49.62	1.55	5.59	1.28	8.10	4.29	2.04
第2バンク・ダスト	第1日 12.66	2.78	5.40	37.58	1.31	14.17	1.77	13.16	5.18	3.82
	第2日 13.86	3.44	6.08	37.64	1.33	12.79	2.32	12.66	4.01	3.71
	第3日 13.03	3.13	6.09	31.90	1.52	16.35	2.87	15.99	3.74	3.75
	第4日 14.62	3.68	6.54	34.34	1.25	15.11	2.52	14.18	3.52	3.39
	第5日 13.36	3.21	6.17	31.40	1.27	17.41	2.93	16.27	3.08	3.74
	第6日 14.94	3.30	6.26	40.48	1.39	10.95	2.18	11.14	4.27	3.50
第3バンク・ダスト	第1日 12.56	2.83	5.51	38.00	1.31	13.73	2.10	13.10	5.19	3.96
	第2日 14.00	3.19	5.79	42.70	1.34	9.87	1.86	10.48	5.00	2.87
	第3日 10.74	2.66	4.93	27.82	1.23	20.47	3.03	17.96	3.84	5.25
	第4日 11.30	3.04	5.14	26.68	0.98	20.70	3.43	18.89	2.94	4.08
	第5日 12.02	2.85	5.93	27.91	1.13	20.13	3.29	17.05	2.96	4.27
	第6日 12.68	3.06	5.68	32.52	1.27	16.63	2.97	15.72	2.97	3.97

6) E. KEYSNER, Chem. Zeit., 49, 821 (1925)

試料中の加里に就ては水溶性、難溶性、不溶性の3種に分ちて夫々定量したのであるが其等は後章に詳説することとし表には加里全量を掲げた。第5表は上表を並べ換へ各成分がバンクに對し如何に變化し行くかを瞭然たらしめたもので、又第6表は各日採取せし6種の試料の平均成績である。

第5表 セメント・ダストの化學的成分(3)

採取 期日	成分 バンク	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	K ₂ O %	Na ₂ O %	SO ₃ %	CO ₂ %	Cl %
第1日	I	16.62	3.45	5.99	50.46	1.32	5.23	1.26	8.17	4.69	1.59
	II	12.66	2.78	5.40	37.58	1.31	14.17	1.77	13.16	5.18	3.82
	III	12.56	2.83	5.51	38.00	1.31	13.73	2.10	13.10	5.19	3.96
第2日	I	15.20	3.75	6.11	44.70	1.24	8.18	1.92	9.74	4.10	2.55
	II	13.86	3.44	6.08	37.64	1.33	12.79	2.32	12.66	4.01	3.71
	III	14.00	3.19	5.79	27.82	1.34	9.87	1.86	10.48	5.00	2.87
第3日	I	16.04	3.40	5.78	43.98	1.67	8.17	1.67	9.47	4.54	2.88
	II	13.08	3.13	6.09	31.90	1.22	16.35	2.87	15.99	3.74	3.75
	III	10.74	2.66	4.98	27.82	1.23	20.47	3.03	17.96	3.84	5.25
第4日	I	17.06	3.82	6.46	44.66	1.28	6.69	1.67	9.06	4.38	1.99
	II	14.62	3.68	6.54	34.34	1.25	15.11	2.52	14.18	3.52	3.39
	III	11.30	3.04	5.14	26.68	0.98	20.70	3.43	18.89	2.94	4.08
第5日	I	16.64	3.77	6.29	45.08	1.29	7.18	1.81	7.63	4.73	2.80
	II	13.36	3.21	6.17	31.40	1.27	17.41	2.93	16.27	3.08	3.74
	III	12.62	2.85	5.98	27.91	1.13	20.13	3.29	17.95	2.96	4.27
第6日	I	16.38	3.65	6.13	49.62	1.55	5.59	1.38	8.10	4.29	2.04
	II	14.94	3.30	6.26	40.48	1.39	10.95	2.18	11.14	4.27	3.50
	III	12.68	3.06	5.68	32.52	1.27	16.63	2.97	15.72	2.97	3.97

第6表 セメント・ダストの化學的成分(平均成績)

成分 バンク	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	K ₂ O %	Na ₂ O %	SO ₃ %	CO ₂ %	Cl %
I	16.56	3.64	6.14	46.42	1.39	6.84	1.62	8.53	4.55	2.22
II	13.75	3.27	6.09	35.56	1.29	14.37	2.43	13.90	3.95	3.54
III	12.62	2.94	5.51	32.61	1.21	16.92	2.78	15.68	3.98	4.07

以上の成績に據りダストはバンクの順を追ひ即ち通路を進むに従ひ SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO 等の諸成分の量を減じ K₂O, Na₂O, SO₃, Cl 等の諸成分の量を増加することを概括的にいひ得る。元來ダストはドラフトにより機械的に運ばれる原料の部分的焼成を經し微粉、

燃料の灰、揮發せるアルカリの鹽類等より成るものであつて、キルン瓦斯中には常に水蒸氣、炭酸瓦斯、亞硫酸瓦斯等が混在するから揮發物も此等と種々の鹽類を形成するのである。

第6表により各バンクに於けるダストの加里と硫酸との量を比較するに加里 100 に対する硫酸は 125, 97, 92 とバンク順に従ひ減少する、ダスト中の加里鹽は種々の形態に於て存在するが假りに全部硫酸加里を形成するものとしても猶ほ硫酸量は過剰である、故に硫酸の或量は他の成分と結合せねばならぬが其の主なるものは石灰なるべく、斯くて硫酸石灰はバンクの初めに於て多く集まり又アルカリの硫酸鹽或は鹽化物はバンクの終りに比較的多く運ばれるであらう、而して後者は重力のみでは沈下至難で電氣力により始めて吸着せられる程度の極めて微細なる粒子より成るものと想像される。又各バンクに於けるダストの成分變化に就ては既に前述せし所であるが、併し第5表第2日に於ける第2及第3バンクの試料は全然豫期と反對の結果を示してゐる、若し噴煙の通過が常態であれば斯かる事實は推測に困難である、ドラフトの關係であるが又電氣力の不均一なりし爲か或は試料採取に際し何等かの錯誤がありし故か其等は一切不明である、爰に暫く疑問の儘として残すこととする。

次に第5表に就て各試料間に於ける成分の異動を調べて見る、比較便宜の爲め各成分毎に最大量と最小量とを求め其の差を最小量にて除し100を乗じたる數を假に異動率とし爰に表掲する。

第7表 セメント・ダスト中に於ける化學成分の異動

成分	最小及最大量%	異動率
SiO ₂	10.74—17.06	59
Fe ₂ O ₃	2.66—3.82	44
Al ₂ O ₃	4.98—6.54	31
CaO	26.68—50.46	89
MgO	0.98—1.67	70
K ₂ O	5.23—20.70	291
Na ₂ O	1.26—3.43	172
SO ₃	7.63—18.89	148
CO ₂	2.94—5.19	77
Cl	1.59—5.25	230

之に據るに K₂O, Na₂O, SO₃ 及 Cl の異動は激しく CaO 及 MgO は中位で SiO₂, Fe₂O₃ 及 Al₂O₃ は小である、CO₂ は元來ダストが相當量の遊離石灰を含有するため試料の大氣接觸状態により種々に變化するから暫く別問題とする。以上の結果より推察するに珪酸鹽は量に關し比較的小範圍の異動で各バンクに運ばれるものの如く、石灰の異動率が中位にあるは一部分は珪酸鹽として上記の如き行動をなし他は遊離石灰又は硫酸石灰として比較的バンクの初めに集まるものとすべく、加里及硫酸の異動率大なるは無論バンクの順を追ひ硫酸加里の増加を示すもので、此の關係から推して鹽化加里は最も微粒子で出口に近く流されるものと思はれる、又曹達鹽の異動は加里鹽の夫れに準ずるものと見て差支ないであらう。

第6表平均成績が示す成分異動は首肯し得るところであるが、第5表の試料18個につき個々に點検するに第6表の結果と傾向を異にするものがある、併し我等の試料は各バンクにつき

一落し口から採取せられしものであつて其の落し口が何列何番目に當るか不明であり又日々同一落し口から採取せられしか否かも判然しない、従つて試料の個々が各バンク・ダストの平均性質を表はすものとは考へられぬ、仍て收塵室内に於けるダスト成分の變化を精査するには猶ほ多數の試料に就て分析を反覆するの必要を認める。此の故に再び高雄工場に依頼し各バンクの落し口 64 口より採取せし試料を得たのである、右試料は前述の如き Primary dust ではなくダストを原料に循環混用せし際の所謂 Secondary dust である、之に就てまづ水に溶解し來る鹽類の硫酸量を檢した、尤も我等の知らんとするところは水溶性加里の異動が主眼であるが該加里的大部分は硫酸鹽であり、或程度硫酸と相互的關係にあることは明かであるから水溶性鹽類の硫酸量を見、以て收塵室内に於ける水溶性加里の異動を推せんとしたのである。

第 8 表 セメント・ダストの水溶液に於ける硫酸量 (SO₃%)

列 落 口	第 1 列	第 2 列	第 3 列	第 4 列	平 均	平 均
1	6.30	5.98	6.10	5.90	6.07	8.19
2	6.69	7.75	7.00	7.07	7.13	
3	7.97	7.75	7.74	7.83	7.82	
4	8.25	9.56	9.70	9.08	9.15	
5	9.90	11.75	11.34	10.05	10.76	
6	11.60	10.99	13.06	10.51	11.54	11.25
7	10.64	10.55	13.01	9.93	11.05	
8	12.13	11.43	11.71	12.18	11.86	
9	9.99	11.87	11.50	11.07	11.11	
10	10.06	11.55	10.39	10.67	10.67	
11	13.36	13.07	12.99	13.38	13.20	10.50
12	9.90	9.19	10.61	11.71	10.35	
13	9.13	9.51	10.63	11.48	10.20	
14	11.90	9.80	8.61	8.91	9.81	
15	9.26	9.36	12.74	9.36	10.18	
16	10.11	9.03	8.41	9.55	9.23	

この成績は尠からず我等の豫期に反してゐる。我等は前試料の分析結果からダスト中の硫酸量は入口より出口に進むに従ひ漸次増大するものと想像してゐた、然るに第 2 バンク・ダストが最高位を示し第 3 バンク・ダストは若干夫れより低下してゐる、第 1 バンク・ダストの低位なるは言を俟たざる所で同バンク内にありては落し口の順に従ひ漸進的に量の増加を示してゐる、第 2 バンクに於ては何れの落し口の試料も含量が相似たもので第 3 バンクは落し口により量の變化が比較的著しく而も不秩序である、殊に第 11 番目の落し口に於て最大量に達してゐるのは如何なる理由に基くかは明瞭でない、硫酸量の異動が常に斯くあるべきか或は此の試料に限り特種事情のために變調を示したのか其等は更に實驗を重ねた上で判定することとする。

4. セメント・ダスト中の加里鹽

セメント・ダスト中には水に溶解し難き加里鹽が存在し、該加里鹽は鹽酸處理により其の若干量を溶出し來るも猶ほ殘滓には酸不溶の加里鹽が殘留する、ダスト中の加里鹽は斯く 3 種に區別し得るのであつて、便宜本編では此等の加里鹽を水溶性、難溶性、不溶性として記述する(難溶性加里を Water insoluble but acid soluble potash 又は Slowly soluble potash 等と呼んでゐる者もある)。元來ダスト中の加里は原料たる粘土から來るもので粘土單味の灼熱では加里は揮發しないが、石灰の存在に於て燒成すれば揮發し來ることは既に疾く開明せられた事實である、此の反應は難溶性加里を考察する上に於て直ちに必要を認める、即ち難溶性加里はダストを無機酸にて處理するか又は水と共に長く煮沸するか⁷⁾ 或は一旦ダストを 600—1000°C に於て酸化燒成したる後水にて抽出するか⁸⁾ 若くは高壓の下に水蒸氣操作を施すか⁹⁾ 等により溶解するに至るものとされてゐる。斯くの如きはダスト中に多量の遊離石灰が共存する結果であつて難溶性加里は石灰の存在に於て灼熱せざるも猶ほ能く溶出せしめ得ることを示すものである、故にダストを單に温水にて處理したるものと長く水にて煮沸したるものと加里量は自ら差異を生すべき筈である。

R. J. Nestell and E. Anderson⁷⁾ はダストに於ける全加里に對する水溶性加里の量はセメント燒成に際し燃料として石油を用ふると石灰炭を用ふるとにより顯著の相違を示すことに着眼し種々研究の結果、石灰炭使用に方り水溶性加里の減じ難溶性加里の増加する原因をキルン内に於て高温のため揮發せし加里蒸氣が石灰炭の微粒子と再結合し炭に難溶性加里珪酸鹽を作る結果であると説明してゐる。N. S. Potter and R. D. Cheesman¹⁰⁾ は多數のセメント工場よりの石灰炭を得て之を分析し、可なり多量の加里を檢したので石灰炭中の加里含量は即ちダスト中の難溶性加里として存在するに充分なりとし上述の Recombination の説を却けた。然るに A. R. Merz and W. H. Ross¹¹⁾ は Potter 及 Cheesman の提示せし石灰炭の加里量は著しく高きことを指摘し、假し石灰炭の全部がダスト中に來るも猶ほ難溶性加里の全部を作るためには灰中の加里量は少なきに失する旨を述べ再結合説を採り、且つ再結合によりて生ずる加里鹽は一種の加里スラッグ又は不純なる硝子質のものであると爲した、且つ氏等は石灰炭に硫酸加里、炭酸加里、石灰、炭素等を種々に配合し灼熱したる後、水溶性、難溶性及不溶性加里を定量し間接的に再結合説を證明せんことに努めた。E. J. Fox and C. W. Whittaker¹²⁾ は全然別個の觀察を下してゐる、氏等によれば水溶性加里と難溶性加里とは本質的には何等相違あるものではないが唯だ炭素粒に吸着される一部の加里が難溶性として現はれるに過ぎぬもので、即ちダスト中には常に若干量の炭素が混在し此等の微粒子はキルン内に於て高温に保たれる結果、粒子中の揮發物を失ひ假し完全に活性化されざるも相當多孔質となるに相違なく従つてダストの他の粒子よりも著しく表面積は大で加里蒸氣の一部は此の炭素粒子の小孔内に沈着するであらう、而して斯く吸着せられたる加里は單に水にて浸出するも溶出し來らないが活性炭に作用を有つ無機

7) R. J. NESTELL and E. ANDERSON, J. Ind. Eng. Chem., 9, 646-51 (1917)

8) A. R. MERZ, J. Ind. Eng. Chem., 10, 106-9 (1918)

9) Chem. Met. Eng., XVIII, 99 (1918)

10) J. Ind. Eng. Chem., 10, 109-11 (1918)

11) J. Ind. Eng. Chem., 11, 39-45 (1919)

12) J. Ind. Eng. Chem., 16, 1044-46 (1924)

酸にて処理すれば溶解し得るものと想像することが出来る。斯かる想像を肯定せしむる事實としてはダストを一旦酸化燐にて灼熱すれば水溶性加里を増加すること、並に炭素を多量に含むダストは常に難溶性加里が多量なること等であると。又 E. Anderson¹³⁾ はダストより加里を抽出するに際し加里は石灰と硫酸複鹽 Syngenite ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$) を生成し得る、而して此のものが即ち難溶性加里であるから抽出に方ては可及的該複鹽の生成を防がねばならぬと述べてゐる。

以上の如くダスト中の難溶性加里に就ては種々論議せられてゐるが本編は其の性質を研究するのが目的でないから之を省略し、爰に我等の分析結果を掲げる。

我等は加里を水溶性、難溶性、不溶性の3種に分ち猶ほ此等に對應する曹達及硫酸を定量し相互的關係を考察したのである。ダスト中の加里は前記の如き性質であるから水溶性加里の定量には其の方法を明示する必要がある、古くはレフレックス・コンデンサーを用ひ一定試料を一定時間水にて煮沸したるものより定量せられしこともあるが其の値は試料を單に一定量の熱水にて洗滌せしものより得たる値より低き場合があり、又永く煮沸を持続すれば非常に大なる値を得るなど操作の如何により數値を異にするから次に我等の方法を略述することとする。

試料 0.5g を硝子ビーカーに容れ温水 150 c.c. を注加し之を湯煎上に置き時々攪拌し減水を補ひつつ 1 時間温めたる後、上液を濾過し殘渣は少量の熱水を加へ傾瀉法により 2 回洗滌し次で之を濾紙に移し更に 50 c.c. の熱水にて洗滌し濾液は稀硫酸にて中和したる後、溶液 200 c.c. に對し 1 c.c. の割合に 6N 鹽酸を加へて酸性とし先づ硫酸次でアルカリを定量した。難溶性加里は 0.5 g の試料を磁製蒸發皿に採り少量の水にて濡したる後 30 c.c. の稀鹽酸 (1:1) を加へ湯煎上に温めて分解を促し次で之を蒸發乾固せしめ爾後は常法に準據し、斯くて得たる量より水溶性加里の量を減じたるものを表掲した。又不溶性加里は鹽酸不溶の殘渣を乾かし之を濾紙と共に燒きたる後、弗酸及硫酸を用ひて処理し其の溶液より定量せしものである。

第 9 表 セメント・ダスト中の加里、曹達及硫酸

	採取期日	K ₂ O %				Na ₂ O %				SO ₃ %	
		全	水溶性	難溶性	不溶性	全	水溶性	難溶性	不溶性	水溶性	難溶性
第 1 バンクダスト	第 1 日	5.23	3.20	1.74	0.29	1.26	0.48	0.66	0.12	5.47	2.70
	第 2 日	8.18	5.80	2.07	0.31	1.92	0.68	1.11	0.13	6.90	2.84
	第 3 日	8.17	5.70	2.15	0.32	1.67	0.43	1.09	0.15	6.59	2.88
	第 4 日	6.69	4.14	2.18	0.37	1.67	0.52	0.99	0.16	6.15	2.91
	第 5 日	7.18	4.18	2.65	0.35	1.81	0.55	1.11	0.15	5.13	2.50
	第 6 日	5.59	3.28	1.95	0.36	1.38	0.42	0.81	0.15	5.26	2.84
第 2 バンクダスト	第 1 日	14.17	11.97	1.99	0.21	1.77	1.24	0.42	0.11	11.94	1.22
	第 2 日	12.79	10.08	2.47	0.24	2.32	1.49	0.69	0.14	11.48	1.18
	第 3 日	16.35	13.47	2.63	0.25	2.87	1.38	1.38	0.11	14.63	1.36
	第 4 日	15.11	11.71	3.13	0.27	2.52	1.69	0.70	0.13	12.34	1.84
	第 5 日	17.41	14.50	2.63	0.28	2.93	1.85	0.93	0.15	14.86	1.41
	第 6 日	10.95	8.90	1.75	0.30	2.18	1.34	0.70	0.14	9.84	1.30

13) J. Ind. Eng. Chem., 11, 327-32 (1919); 12, 243-46 (1920)

	採取期日	K ₂ O %				Na ₂ O %				SO ₃ %	
		全	水溶性	難溶性	不溶性	全	水溶性	難溶性	不溶性	水溶性	難溶性
第 3 バンクダスト	第 1 日	13.73	11.09	2.44	0.20	2.10	1.29	0.69	0.12	11.48	1.62
	第 2 日	9.87	7.21	2.42	0.24	1.86	1.00	0.73	0.13	9.04	1.44
	第 3 日	20.47	18.88	1.37	0.22	3.03	2.01	0.94	0.08	17.12	0.84
	第 4 日	20.70	17.97	2.53	0.20	3.43	2.71	0.61	0.11	17.99	0.90
	第 5 日	21.13	17.29	2.58	0.26	3.27	2.36	0.81	0.12	16.70	1.25
	第 6 日	16.63	14.62	1.72	0.29	2.97	1.70	1.15	0.12	14.46	1.26

第 10 表 セメント・ダスト中の加里、曹達及硫酸(平均成績)

バンク	K ₂ O %				Na ₂ O %				SO ₃ %	
	全	水溶性	難溶性	不溶性	全	水溶性	難溶性	不溶性	水溶性	難溶性
I	6.84	4.39	2.12	0.33	1.62	0.51	0.96	0.15	5.92	2.78
II	14.46	11.77	2.43	0.26	2.43	1.50	0.80	0.13	12.52	1.39
III	16.92	14.51	2.18	0.23	2.78	1.85	0.82	0.11	14.47	1.22

試料は總て第 4 表に掲げしものと同一で又第 10 表は第 9 表各バンク 6 種の試料の平均成績を示すものである。以上の成績に據り不溶性及難溶性の加里及曹達はバンクを異にするも含有量に大なる懸隔はないが、獨り水溶性加里は著しく量の異動を表はしバンクの順を追ひて増大することが判かる、故に量に於ける全加里の異動は結局水溶性加里に基くものといふべきである。水溶性曹達は加里の如く顯著ではないがバンクに伴ひ漸次増加の傾向を示してゐる、又水溶性硫酸量の變化は水溶性加里の夫れと相照してゐるが、水に溶解せざる硫酸鹽は全く反對でバンクの初めに比較的多く沈降するであらうことが推察し得られる。

次に考察に便するため全加里に對する水溶性、難溶性及不溶性加里の比率を求る。

第 11 表 全加里に對する水溶性、難溶性及不溶性加里の比率

バンク	全 K ₂ O	水溶性 K ₂ O	難溶性 K ₂ O	不溶性 K ₂ O
I	100	64	31	5
II	100	81	17	2
III	100	86	13	1

第 2 及第 3 バンク・ダストの全加里は 15% 内外であり而も全加里に對する水溶性加里は 80% 以上に達するから利用價值極めて豊富なりといはねばならぬ、併し第 1 バンク・ダストは全加里 7% に過ぎず且つ水溶性加里 64% の低率であるから加里回収原料として果して採算的なるや否や明かでない。故に高雄工場のダストの成分が常に我等の試料の如くでありとすれば第 1 バンク・ダストは再び原料に混じて燒成し第 2 及第 3 バンク・ダストより加里回収を企圖するが効果的であると考へられる。R. J. Nestell and E. Anderson¹⁴⁾ はダスト中の水溶性加里は燃料が石炭なると石油なるとにより非常の相違を示すもので石炭を用ふれば收塵室内の

ダストの全加里に對し水溶性加里 59% 又特に分別したる輕質のダストに對し 79% なるに、石油を用ふれば全ダストの全加里に對し 86%、輕質ダストに對し 98% に上る旨を述べてゐる。又 W. H. Ross and A. R. Merz¹⁴⁾ も石油焼成と石炭焼成とによるダストの加里に關し記述してゐる。我等の試料は勿論石炭を燃料とせしものであるが然も表記の如く水溶性加里に富んでゐることは加里資源として特に注意を拂ふ價值あるものである。

5. セメント・ダストより加里回収の豫備的實驗

本實驗に使用したる試料は前節第 9 表に掲げしものと同一であるが相當期間貯藏したので改めて主要成分を定量した、其の結果は次表の如くである。

第 12 表 試料の主要成分

K ₂ O	17.54 %
Na ₂ O	2.64 %
SO ₃	17.59 %
Cl	4.00 %

右諸成分の量を新鮮なるダストの夫れと比較するに孰れも若干づつ減退してゐる、これは貯藏中にダストが炭酸瓦斯に水分を吸収せし結果として相對的に減少したのに過ぎぬから加里回収の目的にはダストは成期間放置するも水溶性成分の量に懸念すべき異動を生じないものと見るべきである。

試料の水溶液には陰イオンとして SO₄²⁻、Cl⁻、OH⁻、又陽イオンとして Na⁺、K⁺、Ca⁺⁺、が存在する、試料夫れ自身には勿論炭酸鹽を含有してゐるが水溶液には CO₃²⁻ を檢出し得ないから假へダスト中に若干の炭酸アルカリがありとするも水に溶解する際多量に存在する石灰の爲め炭酸石灰として沈澱するものと認むべきである。又試料の水溶液は溶存する多量の水酸化石灰のためアルカリ性を呈するが液中に炭酸瓦斯を通じ石灰の全部を炭酸石灰に變ぜしめて之を濾別し、充分煮沸し遊離炭酸を驅逐したる後に於ても猶ほアルカリ性であり且つ炭酸鹽の存在を示す、而して右アルカリ性は炭酸アルカリに起因するものと看做さねばならぬから上述の如く水溶液に炭酸瓦斯を通することは單に石灰を炭酸石灰として沈澱せしむる許りでなく水酸化アルカリを炭酸鹽に變ぜしむべきものである、從つてダスト中には酸化若くは水酸化アルカリの混在を推定することが出来る。

次に我等は試料を採り適量の温水にて處理したる水溶液に炭酸瓦斯を通じ暫時煮沸して沈澱し来る炭酸石灰を濾別し更に溶液を若干濃縮し、試料 1 kg に對し 2,240 c.c. の液量となしたるものを本實驗の基本液に當てた、該液の比重は 29°C に於て 1,111 であり其の成分は次の如きものである。

第 13 表 實驗基本溶液の成分

	SO ₄	Cl	K	Na	CO ₃	計
溶液 1 リーターに對する (g)	62.31	16.82	61.09	8.10	3.64	151.96
試料 1 kg に對する (g)	139.59	37.69	136.82	18.14	8.15	340.39

14) J. Ind. Eng. Chem., 9, 1035-38 (1917)

上表に據れば 1 kg のダストより 340 g の水溶性鹽類を採取し得る譯であるが右鹽類の全部が有効的のものといふのではない、曹達鹽類は目的物でなく又實際工業的操作を爲す場合には若干の減損量を見込まねばならぬから結局ダストより回収し得る加里鹽類は前記の量より減少すべきは當然である。いま試料、水溶液に不溶残渣即ちダスト・ケークの風乾物につき分析結果を比較して見る。

第 14 表 試料、水溶液にダスト・ケークの水溶性成分比較

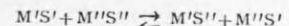
試 料	水 溶 液	ダ ス ト ・ ケ ー ク	
		計 (前者の差)	實 驗 數
K ₂ O %	17.54	16.48	1.06
Na ₂ O %	2.64	2.44	0.20
SO ₃ %	17.59	11.64	5.95
Cl %	4.00	3.77	0.23

實驗によれば試料 1 kg を處理して得るダスト・ケークの風乾物は 650 g である、元來表記の成分は水溶性なるに拘はらずダスト・ケーク中に若干残留するはケークの水洗不充分なりしに歸すべきであるが、他の成分に比し獨り SO₃ 量の著しく大なるは洗滌以外の原因が加はらなくてはならぬ、即ちダストの SO₃ は硫酸加里又は硫酸曹達以外に硫酸石灰を形成することは明かであり又硫酸石灰は水に對する溶解度が小なるため前段の處理法にては充分溶出せず殆どケーク中に移動したるものであつて、後に比較的豊富の水を用ひケークを浸出するに及び始めて溶出し來りたるものと見るべきである。

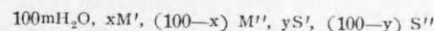
加里回収の實驗には上述の基本原液及硫酸を用ひて之を中和したる兩液に就て加温蒸發と結晶分離とを反覆施行したのである、故にまづ溶液の性質に關し爰に略述することとする。中性溶液の場合に於て存在するイオンは SO₄²⁻、Cl⁻、K⁺、Na⁺ であつて、析出し來るべき鹽類は K₂SO₄、NaCl、KCl、Na₂SO₄ の 4 鹽と此等の複鹽である、此等の鹽は



なる關係を保つ互變 2 對鹽である、仍て NaCl-K₂SO₄-水なる系若くは KCl-Na₂SO₄-水なる系の研究を適用し得る、互變 2 對鹽の變化の方程式を



とし陽性根の總和及陰性根の總和を各 100 と置き、鹽の 1 モルに對する水のモル数を m とすれば鹽及水の任意の割合の物の組成は



である、いま一の平方形の一辺を 100 とし其の角點をして夫々の鹽を表はさしむれば此の平面に於て 4 種の鹽の任意の割合のものを表はすことが出来る¹⁵⁾。NaCl-K₂SO₄-水に就ては種々の温度に於ける平衡が研究せられてゐる、此の系の平衡に於て液底體たり得るものは水及

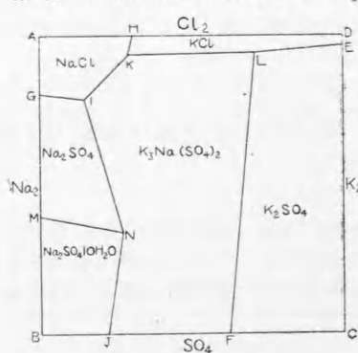
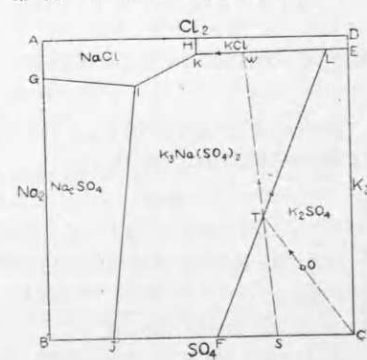
15) 大幸勇吉著 水及鹽系の多相平衡

E. JANKEKE. Zeit. anorg. Chem., 51, 132 (1906)

4種の無水単鹽の他に $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 並にグラセライト $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ である、溶液の組成を上記の如く $100\text{ m H}_2\text{O}$, $x\text{K}_2\text{O}$, $(100-x)\text{Na}_2\text{O}$, $y\text{Cl}_2$, $(100-y)\text{SO}_3$ にて表はし 25°C 及 100°C に於ける測定結果を次に掲げる。 25°C の分は大幸勇吉著「水及鹽系の多相平衡」より轉載したるもの、又 100°C の分は W. C. Blasdale, J. Ind. Eng. Chem., 10, 344-53 (1918) に基づき我等の計算したるものである(但し m の値は之を省略す)。

第15表 $\text{NaCl-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系の平衡に於ける測定数

	液 底 體	25° C		100° C	
		x	y	x	y
D	KCl	100	100	100	100
B	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0	0	0	0
C	K_2SO_4	100	0	100	0
A	NaCl	0	100	0	100
G	NaCl , Na_2SO_4	0	80.4	0	87.4
H	NaCl , KCl	30.4	100	50.2	100
F	KCl, K_2SO_4	100	96.5	100	95.7
E	K_2SO_4 , $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	62.2	0	55.2	0
J	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	22.2	0		
L	KCl, K_2SO_4 , $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	70.9	94.2	92.8	95.3
K	KCl, NaCl, $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	29.2	93.4	50.4	94.5
I	NaCl, Na_2SO_4 , $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	14.6	78.8	30.0	84.4
N	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	27.2	34.4		
M	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4	0	39.7		
J'	Na_2SO_4 , $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$			21.0	0
B'	Na_2SO_4	0	0	0	0

第1圖 $\text{NaCl-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系平衡圖式 (25°C)第2圖 $\text{NaCl-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系平衡圖式 (100°C)

第2圖の一點 O の示す溶液を 100°C の温を保ちつつ蒸發するときは溶液は漸次濃縮せられ K_2SO_4 に對し飽和點に達するや該鹽の結晶を析出し始める、同時に溶液の成分は O と C とを結ぶ直線の延長上に矢の如き方向に変化する、而してグラセライトと K_2SO_4 との境界なる FL 線上の T 點に達すれば初めてグラセライトを析出する、此の際 K_2SO_4 の結晶を除去すれば S (グラセライトを表はす) と T とを結べる線の延長 TW 線に沿ひグラセライトの領域内を進み該結晶を析出しつつ遂に W 點に達す、然れども若し K_2SO_4 の結晶を除去せず之を液底體としたる儘蒸發を持續せば一旦析出したる K_2SO_4 を再び溶解しつゝ一方グラセライトの發生を促しながら FL 線上を進む、又前述の W 點に達したる後更に蒸發を繼續すれば遂に KCl の析出を見る、斯くて溶液は WK に沿ふて變化しつゝ K 點に於て蒸發乾固されるのである。セメント・ダストの浸出液を硫酸にて中和したるものは上記の平衡圖式を適用し得る、次にダストの水溶液(原液)及中和溶液に就て蒸發と結晶分離とを反覆して得たる實驗結果を掲げる。

溶液は孰れも約 85°C に保ちつつ時々攪拌し蒸發濃縮せしめ結晶の析出し来るや加温を止め其の儘一夜間放冷し翌朝結晶を分離し殘液の比重を檢し且つ 5-10 c.c. を採り適度に稀釋して分析を行ひ、殘液は更に蒸發濃縮を續け再び結晶の析出を見るに至りて加温を停止し前者同様處理した。斯くて結晶分離と加温蒸發とを反覆し毎殘液に就て施したる分析結果は次の如きものである。中性溶液は硫酸を用ひて中和したのであるから基本原液と同様に蒸發當初の液量は 2,240 c.c. ではない、併し表には比較に便する爲め分析結果を換算し同容量として掲げた。表掲の成分は溶液中より K_2O , Na_2O , SO_3 , Cl_2 , CO_2 を定量し SO_3 の全部を K_2SO_4 とし残れる K_2O より KCl を算し次に NaCl 最後に Na_2CO_3 を計上したのである。然るときは常に極めて微量の Na_2O が残留するが其の量は溶液 1 リッターに對し 0.01 瓦モル (Na として) 以下に過ぎぬ。

第16表 蒸發濃縮によるダスト浸出液の成分變化(基本原液)

母液番號	比 重	液 量	K_2SO_4		K_2Cl_2		Na_2Cl_2		Na_2CO_3	
			%	モル%	%	モル%	%	モル%	%	モル%
1	1.111	2,240	74.65	68.53	12.99	13.94	8.10	11.09	4.26	6.44
2	1.120	1,360	63.03	55.83	19.27	19.95	11.60	15.32	6.10	8.90
3	1.137	850	48.13	40.91	28.25	28.06	15.12	19.15	8.50	11.98
4	1.157	535	30.61	25.08	42.48	40.67	15.83	19.33	11.08	14.92
5	1.185	360	17.18	13.67	52.68	48.99	16.93	20.08	13.21	17.26
6	1.229	241	6.98	5.58	62.16	56.68	16.03	18.68	14.83	19.06
7	1.257	157	6.39	4.81	53.76	47.23	20.51	22.98	19.34	24.98
8	1.277	106	6.69	4.62	42.11	36.41	25.56	28.19	25.64	30.78
9	1.311	72	6.95	4.94	30.67	25.49	31.03	32.90	31.35	36.67
10	1.332	55	7.97	5.56	22.02	17.90	35.16	36.55	34.85	39.99

第 17 表 蒸発濃縮によるダスト浸出液の成分変化(中性溶液)

母液 番 號	比 重 26.5°-29° C	液 量 c.c.	K ₂ SO ₄		K ₂ Cl ₂		Na ₂ Cl ₂	
			%	モル %	%	モル %	%	モル %
1	—	2,240	80.49	74.97	6.88	7.50	12.63	17.53
2	1.120	1,340	70.68	63.55	9.78	10.27	19.54	26.18
3	1.138	712	55.58	47.77	16.95	17.03	27.47	35.20
4	1.150	470	35.14	29.17	35.29	34.24	29.57	36.59
5	1.181	284	17.11	13.72	49.57	46.45	33.32	39.83
6	1.221	185	6.97	5.49	58.03	53.41	35.00	41.10
7	1.234	125	8.25	6.32	44.92	40.21	46.83	53.48
8	1.256	82	9.37	6.95	29.96	25.93	60.67	67.12
9	1.262	67	10.29	7.64	29.06	25.25	60.62	67.14

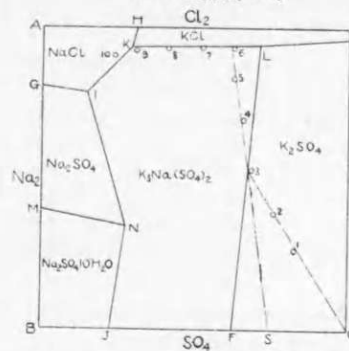
以上の成績から x (K₂ のモル%) 及 y (SO₄ のモル%) の値を求めれば次表の如くである。

第 18 表 ダスト浸出液中の K₂ 及 SO₄ のモル%

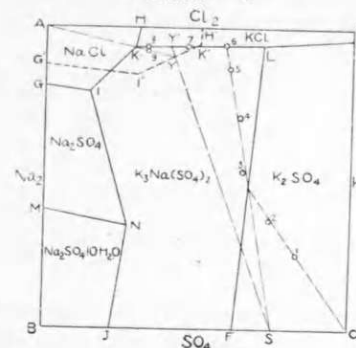
母 液 番 號	基 本 原 液		中 性 溶 液	
	x (K ₂ モル%)	y (SO ₄ モル%)	x (K ₂ モル%)	y (SO ₄ モル%)
1	82.5	73.3	82.5	75.0
2	75.8	61.3	73.8	63.6
3	68.9	46.5	64.8	47.8
4	65.8	30.2	63.4	29.2
5	62.6	16.6	60.2	13.7
6	62.3	6.9	58.9	5.5
7	52.0	6.4	46.5	6.3
8	41.0	6.7	32.9	7.0
9	30.4	7.8	32.9	7.6
10	23.5	9.3		

基本原液は炭酸鹽を含有するから NaCl-K₂SO₄-水系とはいへないが、試みに炭酸鹽を考慮に容れず陰性根 SO₄ 及 Cl の總和を 100 と置き、得たる結果を平衡圖式に當て嵌めて見る。溶液の蒸発は 85° C 前後に於て行つたのであるが結晶の分離及分析用母液の採取は室温即ち 26.5-29° C に於て施したのであるから 25° C の平衡圖式を適用する。

第 3 圖 セメント・ダスト浸出液(アルカリ性)の平衡關係(25° C)



第 4 圖 セメント・ダスト浸出液(中性)の平衡關係(25° C)



兩溶液變化の状態は蒸発の初期に於ては酷似してゐるが終期例へば母液第 8 以下に於ては圖の如き相違を示す、併し逐次結晶を分離したる最終の母液は基本原液即ちアルカリ性の場合に於ては最早 NaCl-K₂SO₄-水系を應用し得ざるは明かである、中性溶液の場合に在りては第 8 及第 9 の母液は殆ど一致を見る、恐らく此の點附近に於て蒸發乾固されるものと推し得る。いま K によつて表はす溶液を採り 100° C の温を保ちつつ蒸發濃縮せしむるものと假定し第 4 圖上に第 2 圖 100° C の平衡圖式の一部を轉記し G'I'K'H' を作る、然れば K は右領域内の一點であるから蒸發に伴ひ NaCl を析出しつつ AK の延長線を通り Y に達する、爰に於て析出したる NaCl を分離せる後、液を放冷するときは 25° C に於て Y は JNKLIF 内の一點なるが故に蒸發の持續によりグラセライトを析出しつつ Y' に向つて進み遂に K に戻るであらう、此の故に K の溶液に對し前段の操作を繰返すときは NaCl と KCl とを交互に得べき筈である、斯くの如くダスト浸出液を硫酸中和したるものの最後の母液は KCl の回収に當て得るが果して採算的に實施し得るや否やは疑問である。

次に兩溶液より逐次分離したる鹽類の成分に就て述べる、蒸發による結晶の析出は平衡關係圖が示す如く K₂SO₄, K₂Na(SO₄)₂, KCl, NaCl の順序である又次表第 1 回採取の結晶は前表第 2 の母液中より析出せしもので以下總て之に倣ふ。母液より取出したる結晶は水洗を施さず單に濾紙間に挿みて附着液を吸収せしめ乾燥したのであるから表掲のものは嚴格にいへば結晶夫れ自身の成分と幾許か差異がある筈である、又表の第 1 欄に NaCl 及 NaSO₄ を掲げたが此等は秤量せし Na₂O より算定したるに過ぎなく或は K₂SO₄ の量を減じグラセライトとして示すのが適當であるかも知れぬ、最も合理的なるはイオン量を以て表示するのにあるけれども結晶の性質に就て概念を得る便宜上斯くしたのである。又 20 表第 5 回目の結晶成分は兩様に記載しあるが、右は外觀上明かに 2 種に區別し得る結晶が析出したから兩者を分別し夫々分析した結果であつて、第 4 圖の平衡圖を見るも 6 の點に相當して居り當然グラセライト及 KCl の兩者が析出せねばならぬ譯である。

第 19 表 ダスト浸出液(アルカリ性)より分別回収したる鹽類の成分

結晶採取回	得量 (g)	K_2SO_4	$K_3Na(SO_4)_2$	K_2Cl_2	Na_2Cl_2	Na_2SO_4	Na_2CO_3
1	104.3	96.24			0.47	3.29	
2	64.0	95.84			0.45	3.71	
3	43.2	8.06	91.24		0.59		0.11
4	19.4		98.13	0.70	0.85		0.32
5	10.2		97.21	0.75	1.40		0.64
6	22.0		7.73	89.11	1.73		1.39
7	15.4		5.68	89.68	2.62		2.02
8	10.3		5.76	90.07	1.67		2.50
9	4.0		3.04	85.83	8.32		2.81
(總得量)	292.8						

第 20 表 ダスト浸出液(中性)より分別回収したる鹽類の成分

結晶採取回	得量 (g)	K_2SO_4	$K_3Na(SO_4)_2$	K_2Cl_2	Na_2Cl_2	Na_2SO_4
1	108.9	96.53			0.46	3.01
2	83.0	94.32			0.70	4.98
3	38.2		98.16		0.70	1.14
4	22.4		98.93	0.15	0.92	
5	{ 6.7 3.6		{ 94.99 31.48	{ 4.34 65.59	{ 0.67 2.93	
6	18.2		2.69	95.16	2.25	
7	11.5		3.70	91.44	4.86	
8	4.0		0.41	40.63	58.96	
(總得量)	296.5					

結晶の分別採取は基本原液より 9 回、中性溶液より 8 回に及び斯くて前者の残液 55 c.c. 後者の残液 67 c.c. を得たが、後者を 8 回の採取で中止したのは残液の主成分が最早 $NaCl$ なるが爲めである、而して前者最後の母液の主成分は $NaCl$ 及 Na_2CO_3 である。前者 9 回の採取と後者 8 回の採取とに於て鹽類の總收得量は殆ど同一である、併し中性溶液に於ては中和の爲め加へし硫酸による得量の増加を考慮に容れねばならぬ、右増量は計算によるに 4.92 g である。いま實驗により得たる收量と計算量とを次に比較する。

第 21 表 回収鹽類得量の實驗數に計算數

	計算得量 (g)	實驗得量 (g)	母液中残留量 (g) (計算)	損失量 (g)
基本原液 1 リーター	340.39	292.8	28.08	19.51
中性溶液 1 リーター	340.39 + 4.92	296.5	29.26	19.55

表中の損失量は結晶分離後の都度分析のため採取したる少許宛の母液の減損と操作中に起きしものとの和である。

以上はセメント・ダストより加里回収に関する我等の豫備的實驗の成績であるが、我等はいま低温操作により $NaCl$ - K_2SO_4 -水系の平衡關係に於て K_2SO_4 の領域を擴大して該鹽の増收を図るべき實驗に一旦回収したるグラセライト及 KCl を利用することにより K_2SO_4 の析出を増加せしむべき實驗を爲しつつある、此等の研究は總て中間試験に移し實際工業の基礎となるべき採算的數字を得んことを期するものである。(昭和 7 年 4 月)

昭和七年六月五日印刷
昭和七年六月七日發行

臺灣總督府中央研究所

印刷人 顯 川 首

臺北市大正町二丁目三十七番地

印刷所 株式會社 臺灣日日新報社

臺北市榮町四丁目三十二番地

終