

明礬石ノ利用法ニ關スル研究

技 師 門 多 道 別

技 手 内 田 謙 一

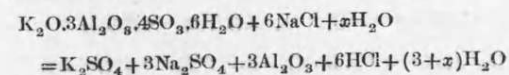
緒 言

明礬石ハ主トシテ $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$ ナル成分ヲ有スルモノニシテ (Dana; A System of Mineralogy) 従來行ハル、利用法ハ礬石ヲソノ儘高熱ニ焙燒シタル後之レヲ硫酸ニ溶解シテ明礬或ハ硫酸礬土ヲ採集スルニアリ然レドモ其ノ焙燒ニ際シ已有ノ硫酸分ヲ無爲ニ飛散セシムルノ不利アルノミナラズ焙燒温度ノ適度ヲ失スル時ハ礬土或ハ加里ノ一部ヲ難溶性タラシムルノ不便ヲモ伴フモノナリ、近時明礬石焙燒物ヲ亞硫酸ニテ處理シ礬土及加里ヲ共ニ採集セントスル方法 (理學博士山崎甚五郎氏、東京工業試験所報告21-1)、又ハ明礬石ニ石灰ヲ混和シテ焙燒スルコトニヨリ硫酸、礬土及加里ヲ共ニ採集セントスル方法 (田中弘氏、特許62181) アレドモ原料中已有ノ硫酸ヲ充分ニ活用セシメザル點ニ於テ遺憾ナシトセズ。

筆者ハ明礬石ノ含有スル全成分ヲ容易ニ分別採集セントシテ研究ヲ進メ後記ノ如キ新處理法ヲ考案セリ、而シテ實驗室ニ於ケル小試験ヲ終了シタルニヨリソノ成績ヲ報告セントス。

第一章 新處理法ノ概要

明礬石ニ食鹽ヲ混和シテ水蒸氣ヲ通ジツ、焙燒スル時ハ次式ノ如キ反應ヲ生ズ。



焙燒ニヨリ礬土ニ伴フ硫酸ハ食鹽ト作用シテ硫酸曹達及鹽酸ヲ生ズ即チコノ發生鹽酸ヲ採集シテ鹽酸ヲ製造シ得ベク、次ニ明礬石中ノ加里ハ焙燒スルモ硫酸加里トシテ殘留スルニヨリ焙燒物ヲ水ヲ以テ浸出スル時ハ硫酸加里及硫酸曹達ヲ容易ニ浸出分離

シ得ブレコノ浸出液ヨリ硫酸加里及硫酸曹達ヲ或ハ鹽化 かるしうむヲ使用シテ硫酸か
るしうむ、鹽化加里及食鹽（コノ食鹽ハ繰リ返シ焙焼ニ用ヒラル）ヲ製造シ得ラル、
又焙焼物ノ浸出殘留物ハ分解セラレタル 礬土ニシテ不純分トシテ珪酸及酸化鐵等ヲ伴
フ、コノ礬土ハ容易ニ酸ニ作用 セラレ溶解スルヲ以テ之ヨリ硫酸礬土或ハ純礬土ヲ製
造シ得ルモノナリ。

カクテ當處理法ニヨリ明礬石ノ各成分ハ悉ク作用セラレソノ全部ヲ採集シテ硫酸礬
土（或ハ純礬土）、硫酸加里、硫酸曹達及鹽酸ヲ或ハ硫酸礬土（或ハ純礬土）、鹽化加里、
硫酸かるしうむ、食鹽及鹽酸ヲ製造シ得ルモノナリ。

第二章 原料 明 礬 石

近年臺灣臺北州七星山附近ニ於テ大量ノ明礬石埋藏スルヲ發見 セラル、コノ明礬石
ヲ試料トシテ當研究ヲ行ヘリ。

研究試料明礬石ノ化學的成分次ノ如シ。

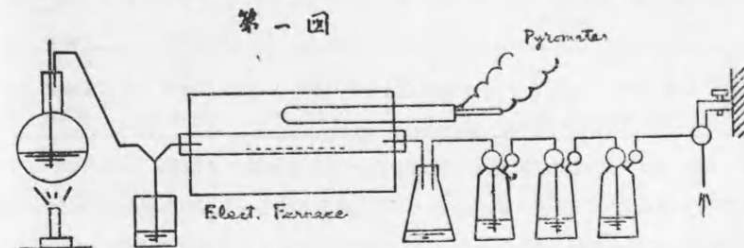
水分 (110°C) 0.13%	SiO ₂	21.12
Al ₂ O ₃ 29.08	Fe ₂ O ₃	1.57
K ₂ O 3.95	CaO	0.85
Na ₂ O 2.69	MgO	tr.
SO ₃ 33.41	P ₂ O ₅	0.23
H ₂ O 8.35		

第三章 明 礬 石 ノ 焙 焼

明礬石ニ食鹽ヲ混和シテ水蒸氣ヲ通ジツ、焙焼シテ作用セシムルニハ 其ノ焙焼温度
及食鹽添加量ノ當作用ニ及ボス影響大ナルハ明ナリ、又當作用ハ反應物質 ガーハ固體
他 ハ氣體ナレバソノ接觸面積ノ廣狹ニヨリ反應速度ニ極メテ大ナル影響アリ 固體粒子
ヲ小ニスル程氣體ノ通路ヲ防グル爲メ適當ナル攪拌方法例ヘバ廻轉爐ノ如キヲ使用ス
ルコトニヨリ此ノ反應ヲ一層圓滑ナラシメ得ベク 全ク裝置ノ如何ニヨルモノナレバ焙
焼時間ノ影響即チ反應速度ニツキテハ改メテ研究セントス。

1. 焙焼温度ノ當反應ニ及ボス影響

明礬石試料(1cm².225孔眼ノ篩ヲ通ス)ニ純食鹽適量ヲ混和シテ磁製燃焼管（内徑2.1
cm）ニ入レ電氣燃焼爐ニヨリ所要温度ニ加熱シ燃焼管ノ一端ヨリハ所要温度ニ達シタ
ル後絶エズ水蒸氣ヲ送入シツ、4時間焙焼ス、第一圖ハコノ試驗裝置ヲ略示ス。



コ、ニ發生スル鹽酸瓦斯ハ燃焼管ノ他端ヨリ水道吸氣器ニテ吸收瓶ニ導キテ 完全ニ吸
收セシメテ發生鹽酸量ヲ定量ス、焙焼物ハビーカーニ移シ温湯ニテ 完全ニ硫酸加里及
硫酸曹達ヲ浸出シコノ全浸出液ヲ分析シテ 硫酸加里及硫酸曹達ノ生成率ヲ算出ス、又
浸出殘渣ハ乾燥シタル後小型丸底ふらすコニ入レ硫酸ノ適量ヲ加ヘテ攪拌裝置及逆流
凝縮管ヲ附シテ湯煎鍋上ニ3時間加熱シソノ溶液ヲ取リテ礬土ノ溶解量ヲ定ム。

a. 焙焼温度ト鹽酸發生量トノ關係

試料粉末10.00gニ純食鹽4.45g（計算量ノ20%過剰ニ當ル）ヲ混和シテ4時間焙焼ス焙焼
温度ヲ 500, 600, 700及800°Cニナシ各焙焼ニ於テ發生セル鹽酸量ヲ表示セバ左ノ如シ
（第一表）。

第 一 表

焙 燒 溫 度	°C	500	600	700	800
凝 縮 液 々 量	cc	160	180	140	135
同 液 中 HCl	g	0.5490	1.3469	1.7783	2.0351
同 液 中 H ₂ SO ₄	”	0.0627	0.1323	0.2038	0.1985
吸 收 液 中 HCl	”	0.0164	0.0131	0.0887	0.0986
全 發 生 鹽 酸	”	0.5654	1.3600	1.8670	2.1337

b. 焙焼温度ト硫酸加里及硫酸曹達生成量トノ關係

各温度ニ於ケル焙焼物ヲ温湯ニテ完全ニ浸出シコノ全浸出液中ノ成分ヲ分析セシニ次ノ如シ(第二表)。

第 二 表

焙 焼 温 度	°C	500	600	700	800
浸 出 液 成 分					
Ca SO ₄	g	0.1141	0.0704	0.0656	0.0571
Na Cl	"	3.1730	1.5163	0.9266	0.5756
Na ₂ SO ₄	"	1.2694	3.8004	4.5718	4.8671
K ₂ SO ₄	"	0.7113	0.6207	0.4455	0.0812

c. 焙焼温度ト焙焼物浸出残渣ノ硫酸ニ由ル礬土溶解量トノ關係

各温度ノ焙焼物浸出残渣ヲ乾燥シテ 100cc 丸底ふらすコニスレ 5N 硫酸 (F=1.155) ノ 34cc (計算量ノ 10% 過剰ニ當ル) ヲ加ヘテ 3 時間加熱攪拌シタル後濾過洗滌シテ全溶液中ノ礬土ヲ定量シ次ノ如キ結果ヲ得タリ(第三表)。

第 三 表

焙 焼 温 度	°C	500	600	700	800
礬 土 溶 解 量	g	1.5420	2.5080	2.6000	2.4800

d. 前記各成績ヲ總括シテ表示セバ次ノ如シ(第四表)。

第 四 表

焙 焼 温 度	°C	500	600	700	800
鹽 酸 發 生 量	g	0.5654	1.3600	1.8670	2.1337
硫 酸 曹 達 生 成 量	"	1.2694	3.8004	4.5718	4.8671
硫 酸 加 里 生 成 量	"	0.7113	0.6207	0.4455	0.0812
食 鹽 殘 留 量	"	3.1730	1.5163	0.9266	0.5756
礬 土 溶 解 量	"	1.5420	2.5030	2.6000	2.4800

當反應ニ於テ前記化學反應式ノ如ク反應ガ進行スルモノトスレバ當試料明礬石 10.00 g ヲリハ鹽酸 2.31g、硫酸曹達 5.12g、硫酸加里 0.73g ヲ生ジ含有スル礬土ハ 2.91g ナリ。

故ニ前表ヨリ焙焼ニヨル鹽酸生成率、硫酸曹達生成率、硫酸加里生成率及焙焼物浸出残渣ノ硫酸ニ由ル礬土溶解率ヲ算出スル時ハ第五表及第二圖ノ如シ。

第 五 表

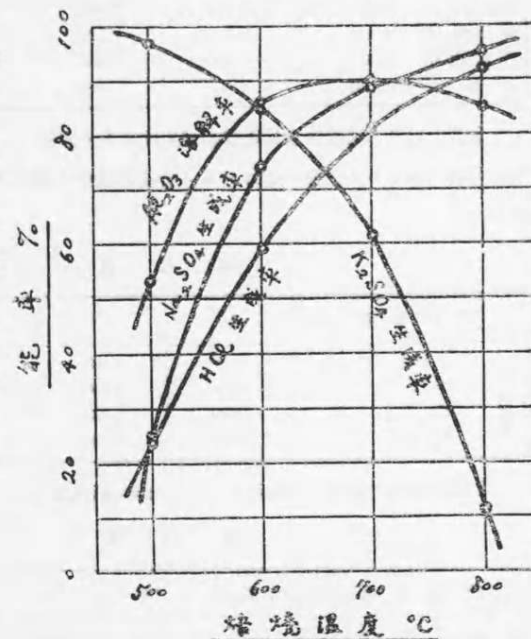
焙 焼 温 度	°C	500	600	700	800
鹽 酸 生 成 率	%	24.45	58.82	80.75	92.29
硫 酸 曹 達 生 成 率	"	24.79	74.23	89.29	95.06
硫 酸 加 里 生 成 率	"	97.44	85.03	61.03	11.12
礬 土 溶 解 率	"	52.99	86.19	81.35	85.22

前表ニ見ル如ク鹽酸生成率、硫酸曹達生成率ハ殆ンド比例スルモノニテ 當試驗ノ如ク 20% 過剰ノ食鹽ヲ使用シテ 800°C ニ焙焼スル時ハ其ニ 90% 以上ノ好成绩ヲ得タリ。

次ニ硫酸加里生成率ハ

温度ノ上昇ト共ニ遞減シ又硫酸ニ由ル礬土ノ溶解率ハ温度ノ上昇ト共ニ増加シ 600°C 以上ニ於テ殆ンド變化ヲ見ズ、然ルニ明礬石ヲ單獨ニテ焙焼スル時ハ高温ナル程硫酸加里ノ生成率ヲ増シ礬土ノ溶解率ヲ減ズルモノナリ、當反應ニ於テハ全然反對ノ結果ヲ得タルモノニテ食鹽添加ニ伴フ當反應ノ極メテ興味アルトコロナリ。

第 二 圖



2. 焙焼ニ於ケル食鹽添加量ニ就テ

當處理法ニ於テ焙焼ニ於ケル食鹽ノ添加量ハ反應ノ能率ニ大ナル關係アルハ容易ニ

想像シ得ルトコロニシテ嘗試ニ於テハ食鹽ヲ 1.0 1.1 1.2 及 1.3 當量宛添加シ 600°Cニ於テ 4 時間焙焼シテ各生成物收量ヲ定量シ比較セリ、試験装置及方法ハ前回ト同ジ。

a. 食鹽添加量ト鹽酸發生量トノ關係

試料粉末 10.00g = 純食鹽 3.71 (當量) 4.08 4.45 及 4.82gヲ混和シ水蒸氣ヲ通ジツツ 600°Cニ於テ 4 時間焙焼スココニ發生セシ鹽酸量ヲ表示セバ次ノ如シ (第六表)。

第 六 表

食鹽添加量	當量	1.0	1.1	1.2	1.3
凝縮液々量	cc	135	120	160	135
同液中 HCl	g	0.7687	1.0030	1.3203	1.5351
同液中 H ₂ SO ₄	"	0.1125	0.1176	0.1203	0.1521
吸收液中 HCl	"	0.0066	0.0112	0.0182	0.0198
全發生鹽酸	"	0.7753	1.0142	1.3385	1.6549

b. 食鹽添加量ト硫酸加里及硫酸曹達生成量トノ關係

各焙焼物ヲ溫湯ニテ完全ニ浸出シコノ全浸出液中ノ成分ヲ分析セシニ次ノ如シ (第七表)。

第 七 表

食鹽添加量	當量	1.0	1.1	1.2	1.3
浸出液中成分					
Ca SO ₄	g	0.1275	0.1120	0.1044	0.0971
Na Cl	"	1.3900	1.4040	1.5040	1.6533
Na ₂ SO ₄	"	1.9803	3.6376	3.9017	4.3651
K ₂ SO ₄	"	0.1632	0.3039	0.6004	0.6405

c. 上記各成績ヲ總括シテ表示セバ次ノ如シ (第八表)。

第 八 表

食鹽添加量	當量	理論量	1.0	1.1	1.2	1.3
鹽酸發生量	g	2.31	0.7753	1.0142	1.3385	1.6549
硫酸曹達生成量	"	5.12	1.9301	3.6376	3.9017	4.3651
硫酸加里生成量	"	0.73	0.1632	0.3039	0.6004	0.6405
食鹽殘留量	"	0	1.3900	1.4040	1.5040	1.6533

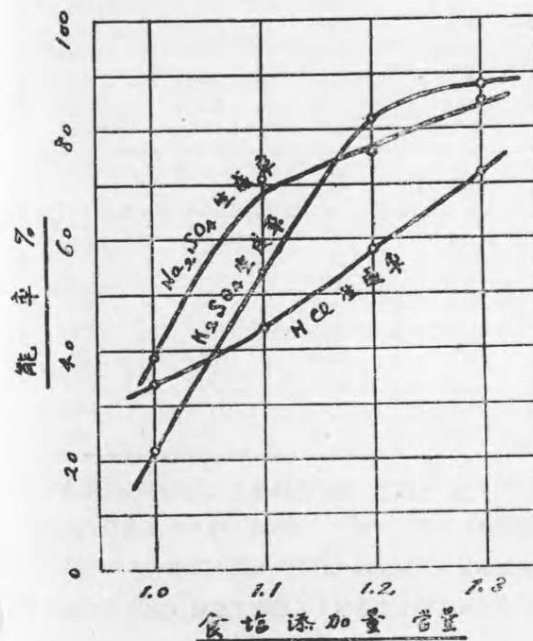
(註) 理論量トハ明礬石 10.00gヨリ前記反應式ノ如ク完全ニ反應セシ時ノ量ヲ示スモノナリ。

更ニ鹽酸生成率、硫酸曹達生成率及硫酸加里生成率ヲ算出スル時ハ第九表及第三圖ノ如シ。

第 九 表

食鹽添加量	當量	1.0	1.1	1.2	1.3
鹽酸生成率	%	33.56	43.90	57.94	71.04
硫酸曹達生成率	"	38.68	71.05	76.20	85.26
硫酸加里生成率	"	22.36	53.96	82.25	87.74

第三圖



上表ニ見ル如ク食鹽量ヲ増加スル程鹽酸生成率、硫酸曹達生成率及硫酸加里生成率ヲ増大シ得ルモ要スルニ食鹽ノ作用不活潑ナルヲ認ム、コレガ原因ハ種々アルベシト雖モ最モ其ノ主ナルハ作業中原料ノ攪拌ヲ行ハザリシコト其ノ他明礬石、食鹽及水蒸氣ノ接觸不充分ナリシニ基因スルモノト想像シ得ルトコロニシテ設備ノ都合上満足ナル實驗ヲ行ヒ得ザルヲ遺憾トス。

第四章 鹽 酸 ノ 採 集

明礬石及食鹽ニ水蒸氣ヲ通ジツツ焙燒スル時發生スル鹽酸ハ容易ニ採集シ得ルモノナリ。即チ焙燒ニ於テ送入セシ水蒸氣ノ反應ニアツカラザルモノハコノ發生セシ鹽酸ヲ溶解シテ凝縮シノ水蒸氣量ノ大ナル程コノ凝縮液ニ採集シ得ラルル鹽酸量ヲ増大シ得ルモノナリ。前章ニ於ケル第一表及第六表ノ成績ヨリ凝縮セル水蒸氣ニヨル鹽酸採集量ヲ表示セバ次ノ如シ(第十及十一表)。

第 十 表

焙 燒 溫 度	°C	500	600	700	800
全 發 生 HCl	g	0.5654	1.3600	1.8670	2.1337
凝 縮 液 ヲ 量	cc	160	180	140	135
凝 縮 液 中 HCl	g	0.5490	1.3469	1.7783	2.0351
凝 縮 液 中 H ₂ SO ₄	"	0.0627	0.1323	0.2058	0.1985
凝縮液ニヨル鹽酸採集率	%	97.10	99.04	95.25	95.38
凝 縮 液 鹽 酸 濃 度	vol. %	0.343	0.748	1.270	1.507
凝縮液中 H ₂ SO ₄ /HCl 率	%	11.42	9.82	11.67	9.75

第 十 一 表

食 鹽 添 加 量	當量	1.0	1.1	1.2	1.3
全 發 生 HCl	g	0.7753	1.0142	1.3385	1.6549
凝 縮 液 ヲ 量	cc	135	120	160	135
凝 縮 液 中 HCl	g	0.7687	1.0030	1.3203	1.5351
凝 縮 液 中 H ₂ SO ₄	"	0.1125	0.1176	0.1293	0.1521
凝縮液ニヨル鹽酸採集率	%	99.14	98.90	98.64	92.76
凝 縮 液 鹽 酸 濃 度	vol. %	0.569	0.836	0.825	1.137
凝縮液中 H ₂ SO ₄ /HCl 率	%	14.64	11.72	9.79	9.91

鹽酸ノ採集率ハ極メテ良好ナルモノノ濃度ハ極メテ稀薄ニシテカカル稀薄鹽酸ハ經濟的價值ナキモノナリコノ鹽酸濃度ヲ高メン爲メニハ焙燒ニ於ケル水蒸氣ノ送入量ヲ調節セザルベカラズ而シテ水蒸氣量少キ程焙燒ニ於ケル反應不活潑トナルハ免レザル所ニシテ焙燒裝置ヲ改善シ明礬石及食鹽ト水蒸氣トノ接觸ヲ良好ナラシムル如キ攪拌其ノ他ノ方法ヲ講ゼザルベカラズ。

又鹽酸液中ニ硫酸ヲ混入シ來ルモノ硫酸ハ廻轉爐ノ如キ連續的作業裝置ヲ使用スル時ハ容易ニ避ケ得ルモノナルベシ。

鹽酸採集ニ關シテハ更ニ焙燒ニ於ケル設備ノ改善ニヨリ向後ノ研究ヲ行ハントス。

第五章 焙 燒 物 ノ 浸 出

明礬石及食鹽ニ水蒸氣ヲ通ジツツ焙燒シテ得タル生成物中ニハ礬土、硫酸加里、硫酸曹達及其ノ他ノ不純物ヲ含ム之ヲ水ニテ浸出シ硫酸加里及硫酸曹達ヲ分離セントス。

浸出操作ハ極メテ簡單ニシテ容易ニ硫酸加里及硫酸曹達ヲ分離シ得ラルト雖モ勉メテ濃厚液トシテ浸出スル必要アリ。

筆者ハ特ニ浸出操作ニツキ研究ヲ行ハザリシガ後記セル如ク當處理法ニ於ケル浸出残渣ノ礬土溶解及浸出液ノ加里、曹達分離ニ於テ試料トスル浸出残渣及浸出液ノ均一ナル成分ノモノ大量ヲ得ル爲ニ稍大量ノ原料ヲ以テ小型反射爐ニヨリ焙燒ヲ行ヘリコノ焙燒物ニツキ行ヘル浸出操作ヲ記述セントス。

焙燒操作ハ廻轉爐ノ如ク連續的ニ作業シ得ラレ且ツまつふる式ノ如ク加熱燃焼瓦斯ノ混入ナキ爐ヲ使用スルヲ適當トスルハ明カナレドモ當試驗ニ於テハ設備ノ都合上下記ノ如キ小型反射爐ヲ以テ焙燒セリ。

反射爐床面 46×17cm

同高サ 8cm

水蒸氣ハ焚口上部ニソノ噴出口ヲ設ケテ容量1Lノふらすコヲ用ヒテ水蒸氣ヲ發生シ送入ス。

爐ノ横壁中央部ニ於テ爐床面ニ接シテ高溫計ヲ裝入シ溫度ヲ測定ス。

鹽酸瓦斯ノ捕集裝置ヲ設ケズ。

焙燒ノ間時々鐵棒ヲ以テ裝入原料ヲ攪拌シテ反應ヲ完カラシム。

〔實驗第一〕

裝入原料 明礬石(225孔眼篩ヲ通ス) 500g

食鹽(日局品) 204,,

焙燒溫度 平均 650°C

焙焼時間 4時間

焙焼生成物 618g

焙焼物ノ浸出ハ先ヅソノ62g宛ヲ200ccノビーカーニ取り熱湯150cc宛ヲ加ヘテ30分間湯煎鍋上ニ加熱攪拌シテソノ上澄液ヲ次ノ焙焼物浸出ニ用ヒ順次6回宛ノ浸出ヲ行フ、即チ各焙焼物ハ第一回ニ他ノ焙焼物ヲ順次ニ五回浸出シタル濃厚液ニテ第二回ニ四回浸出シタル液ニテ第三回ニ三回浸出シタル液ニテ第四回ニ二回浸出シタル液ニテ第五回ニ一回浸出シタル液ニテ第六回ニ新シキ温湯ニテ浸出セラレ必ズ六回宛ノ浸出ヲ行ヒテ可及的完全ナル浸出及濃厚液ヲ得ル如ク操作ス。

浸出残渣(風乾物) 371g

同成分 Al_2O_3 38.47% SiO_2 32.61,,

Fe_2O_3 1.49,, SO_3 12.34,,

CaO 0.69,,

浸出液 2,000cc

同比重(30°Cニ於テ) 1.0975

同成分 NaCl 5.152vol.% CaSO_4 0.184,,

K_2SO_4 1.308,, Na_2SO_4 6.163,,

更ニ浸出残渣ノ一定量ヲ取リテ熱湯ヲ以テ完全ニ浸出シテ前回浸出操作ニヨリ尙殘留スル加里及曹達ヲ完全ニ分チソノ各成分ヲ分析シテ浸出残渣ニ殘留スル加里及曹達分ヲ算出スレバ次ノ如シ。

浸出殘留分 NaCl 0.2207g CaSO_4 2.8648,,

K_2SO_4 0.6430,, Na_2SO_4 1.6778,,

上記各分析結果ヨリ當試験ニ於ケル浸出成績ヲ算出スレバ次ノ如シ(第十二表)。

第 十 二 表

	生成理論量	生成量	浸出量	浸出率
硫酸加里	36.50g	26.80g	26.16g	97.61%
硫酸曹達	256.00,,	124.94,,	123.26,,	98.66,,

	添加量	殘留量	浸出量	回收率
食鹽	204g	103.26g	103.04g	50.51%

食鹽回收率トハ原添加食鹽量ニ對スル浸出食鹽量ノ割合ヲ示ス。

[實驗第二]

裝入原料 明礬石 1,000g

食鹽 408,,

焙焼温度 平均 500°C

焙焼時間 4時間

焙焼生成物 1276g

焙焼物ノ浸出ハ前回ト同様ニ行ヒ焙焼物64g宛ヲ取り温湯120cc宛ヲ用ヒテ順次ニ六回宛連續的ニ浸出ス。

浸出残渣(風乾物) 823g

同成分 Al_2O_3 32.03% SiO_2 29.16,,

Fe_2O_3 1.16,, SO_3 12.32,,

CaO 0.81,,

浸出液 3,600cc

同比重(30°Cニ於テ) 1.0977

同成分 NaCl 7.226vol.% CaSO_4 0.153,,

K_2SO_4 1.574,, Na_2SO_4 5.999,,

浸出残渣ニ殘留スル加里及曹達

NaCl 0.5316g CaSO_4 3.5789,,

K_2SO_4 1.4526,, Na_2SO_4 6.2157,,

上記各分析結果ヨリ當試験ニ於ケル浸出成績ヲ算出スレバ次ノ如シ(第十三表)。

第 十 三 表

	生成理論量	生成量	浸出量	浸出率
硫酸加里	73.00 g	58.11 g	56.66 g	97.50%
硫酸曹達	512.00 „	222.18 „	215.96 „	97.19 „

	添加量	残留量	浸出量	回收率
食鹽	408g	260.67g	260.14g	63.76%

實驗第一及第二ニ於ケル焙燒操作ハ極メテ不完全ナルモノナレド焙燒物ノ浸出ニ就キテハ硫酸加里及硫酸曹達ノ浸出率各約 98%ニシテ容易ニ其ノ目的ヲ達シ得ルモノナルコトヲ窺ヒ得タリ。

第六章 浸出殘渣ヨリ礬土ノ溶出

明礬石焙燒物ノ浸出殘渣ノ主成分ハ分解セラレタル礬土ニシテ不純分タル珪酸及酸化鐵等ヲ伴フ、コレヨリ礬土ヲ分離セン爲メ酸ヲ以テ溶解スル時ハ鐵ヲ伴ヒ又あるカリヲ用フル時ハ珪酸ヲ伴フノ缺點アリ。

前章ニ記セン反射爐ニヨリ焙燒シタル明礬石焙燒物ノ溫湯ニヨル浸出殘渣ヲ試料トシテ硫酸及苛性曹達ヲ以テ礬土ノ溶出ニツキ研究セリ。

試料浸出殘渣ノ化學的主成分次ノ如シ

Al_2O_3	38.47%	SiO_2	32.61 „
Fe_2O_3	1.49 „	SO_3	12.34 „
CaO	0.94 „		

1. 硫酸ニヨル溶出

試料浸出殘渣 10.00~20.00gヲ取リテ容量 100ccナル丸底ふらすコニ入レ適量ノ硫酸ヲ加ヘテ攪拌裝置及逆流凝縮管ヲ附シ湯煎鍋上ニ 3時間加熱攪拌シテソノ溶液ヨリ硫酸ニヨル礬土及鐵ノ溶出量ヲ定メタリ。

a. 硫酸濃度ト礬土溶出量トノ關係

硫酸濃度ヲ 2, 4, 6, 及 8Nトシ各浸出殘渣ニ含有スル礬土ニ對シ當量宛加ヘテ湯煎鍋

上ニ 3 時間加熱攪拌シテ溶解シタル礬土及鐵ヲ分析シテノ如キ結果ヲ得タリ (第十四表及第四圖)。

第十四表

硫酸濃度	N	2	4	6	8
試料浸出殘渣	g	10.00	10.00	20.00	20.00
試料中 Al_2O_3	„	3.847	3.847	7.694	7.694
溶解セル Al_2O_3	„	2.2950	2.4500	5.4150	5.3650
Al_2O_3 溶解率	%	59.66	64.73	70.38	69.72
試料中 Fe_2O_3	g	0.149	0.149	0.298	0.298
溶解セル Fe_2O_3	„	0.1299	0.1299	0.1661	0.1574
Fe_2O_3 溶解率	%	87.18	87.18	55.74	52.82
溶解液中 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	„	5.66	5.22	3.07	2.93

8N硫酸ヲ使用スル時ハ溶解中次第ニ粘調ナリテ凝結シ攪拌不能トナル硫酸礬土溶液ノ濃度高キ爲メナリ、6N硫酸液ヲ適當ト認メタリ。

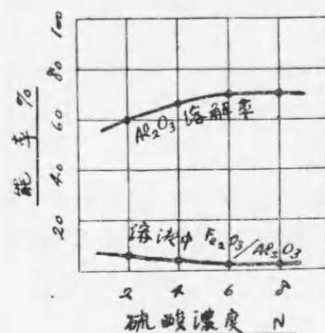
b. 硫酸量ト礬土溶出量トノ關係

6N硫酸ヲ使用シ礬土量ニ對シテ計算量ヨリ 10, 20 及 30%過剩ニ加ヘテ前回ト同様ノ試験ヲ行ヒ礬土ノ溶解率ヲ定ム前回ノ 6N當量ヲ用ヒシ場合ヲモ併セ次表ニ示ス (第十五表及第五圖)。

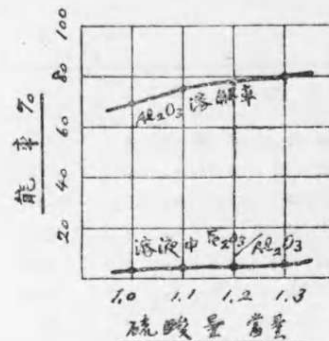
第十五表

硫酸量	當量	1.0	1.1	1.2	1.3
試料浸出殘渣	g	20.00	20.00	20.00	20.00
試料中 Al_2O_3	„	7.694	7.694	7.694	7.694
溶解セル Al_2O_3	„	5.4150	5.8100	5.5300	6.0600
Al_2O_3 溶解率	%	70.38	75.51	77.07	78.76
試料中 Fe_2O_3	g	0.298	0.298	0.298	0.298
溶解セル Fe_2O_3	„	0.1661	0.2098	0.2448	0.2772
Fe_2O_3 溶解率	%	55.74	70.40	82.15	93.02
溶解液中 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	„	3.07	3.61	4.13	4.57

第四図



第五図



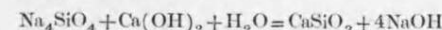
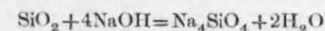
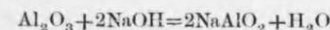
硫酸量ヲ増加スルニ從ヒ礬土及鐵ノ溶解率ヲ増大シ得ルモ計算量ノ120%ヲ使用シテ充分ナリ。

コノ硫酸溶解ニ於テ得タル各成績ハ第三表ノ成績ニ比較シテ遙カニ劣レルヲ見ル、コノ硫酸溶解ニ於ケル試料浸出殘渣ハ反射爐ニテ焙燒セルモノニシテ焙燒溫度及食鹽添加量其ノ他ノ焙燒條件ガ不完全ナルモノナレバ明礬石ノ分解ガ不充分ナルニ基因スルモノナルベシ。

前記第三表ノ成績ヲ見ルニ食鹽ヲ20%過剰ニ用ヒテ700°Cニ於テ焙燒セル時ソノ焙燒物浸出殘渣ハ5N硫酸ヲ10%過剰ニ使用シテソノ礬土溶解率ハ89.35%ナル好成績ヲ得タリ故ニ浸出殘渣ノ硫酸ニヨル礬土溶解率ハ約90%ト做スコトヲ得ベシ。

2. 苛性曹達ニヨル溶出

明礬石焙燒物浸出殘渣中ノ礬土ハ遊離ノ酸化物トシテ(存在スルモノナレバコレヲ苛性曹達ニヨリ溶出シテあるみ酸曹達液トナシ他ノ不純物ト分離セントスルニアリ、又當試料ノ如キ珪酸含有量多キモノハコノ珪酸があるみ酸曹達液中ニ混入スルヲ防ガン爲メ石灰ヲ用ヒタリ、即チ次ノ三反應式ニ基キ前記原料浸出殘渣、苛性曹達及石灰ヲ混合シ常壓或ハ加壓釜ヲ用ヒテ高壓ノ下ニ一定時間加熱シタル後濾別セル濾液中ノ礬土及珪酸ヲ定量シ礬土ノ苛性曹達ニヨル溶解率及珪酸ノ混入度ヲ求メタリ。



a. 苛性曹達濃度ノ關係

苛性曹達及石灰ハ前記反應式ニ示ス當量ノ20%増シトシ3氣壓ニテ1.5時間加熱シ苛性曹達液濃度ト礬土溶解率ノ關係ヲ測定セリ(第十六表)。

第十六表

原料 配合	浸出 石灰 苛性曹達 同添加量	殘渣 添加量	g N cc	5.00 0 5 9.2	5.00 0 2.5 18.4	5.00 0 1.25 36.8	5.00 2.42 5 9.2	5.00 2.42 2.5 18.4	5.00 2.42 1.25 36.8
溶解 量	礬 土 珪 酸	g "	g "	0.788 0.021	0.745 0.011	0.532 0.006	0.279 0.001	0.322 0.001	0.427 0
礬 土 溶 解 率	%	40.97	38.73	27.66	14.50	16.74	22.20		

上表ニ見ル如ク苛性曹達液ノ濃度多キ程礬土ノ溶解率ヲ高メ得ルモ石灰ヲ混用スル時ハ反對ノ成績ヲ得タリ。原料ナル浸出殘渣ハ容積多キタメ5N苛性曹達液ヲ以テ處理スルハ稍困難ナルヲ感ズ。

b. 加壓加熱度ノ關係

前回ト同ジク苛性曹達及石灰量ハ計算量ノ20%増シトシ石灰ヲ混用セス時ハ5N、混用スル時ハ1.25Nノ苛性曹達液ヲ使用シテ加壓加熱度ノ礬土溶解率ニ及ボス影響ヲ測定セリ(第十七表)。

第十七表

原料 配合	浸出 石灰 苛性曹達 同添加量	殘渣 添加量	g N cc	5.00 0 5 9.2	5.00 0 5 9.2	5.00 0 5 9.2	5.00 2.42 5 9.2	5.00 2.42 1.25 36.8	5.00 2.42 1.25 36.8	5.00 2.42 1.25 36.8
加 壓 加 熱 度	氣壓	1	3	5	7	1	3	5	7	
溶解 量	礬 土 珪 酸	g "	0.790 0.035	0.788 0.021	0.740 0.014	0.680 0.009	0.244 0	0.427 0.001	0.403 0.003	0.284 0.004
礬 土 溶 解 率	%	41.71	40.97	38.47	35.35	12.60	22.20	20.95	14.76	

石灰ヲ混用セザル時ハ加壓加熱度ノ低キ程即チ常壓ニ於テ最モ良好ナル結果ヲ得タリ、而シテ石灰ヲ混用スルコトニヨリ珪酸ノ混入度ヲ減少シ得ルモ礬土ノ溶解率ヲ大イニ低下スルコト前回ト同ジ。

c. 苛性曹達量ノ關係

前回ノ各成績ヲ見ルニ礬土ノ溶解率極メテ不良ニシテ或ハ前記反應式ニ相當スル苛性曹達量ニテハ尙不足ナルヤヲ疑フニヨリ mol ratio (NaOH:Al₂O₃) ヲ 2.4 及 6 ト 増加シテ苛性曹達ノ適量ヲ測定セリ(第十八表)。

第 十 八 表

原 料	浸 出 殘 渣	g	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
石 灰 添 加 量	〃	0	0	0	2.02	2.02	2.02	2.02
苛 性 曹 達 濃 度	N	5	5	5	5	5	5	5
同 添 加 量	cc	7.7	15.4	23.1	7.7	15.4	23.1	23.1
同 も る 比		2	4	6	2	4	6	6
加 壓 加 熱 度	氣 壓	1	1	1	5	5	5	5
溶 解 量	礬 土	g	0.933	0.999	1.043	0.297	0.023	0.043
	珪 酸	〃	0.033	0.055	0.062	0.002	0.118	0.208
礬 土 溶 解 率	%	48.51	51.94	54.22	15.44	1.20	2.24	

上表ニ見ル如ク苛性曹達量ヲ mol ratio (NaOH:Al₂O₃)=6 迄増加スルモ尙礬土ノ溶解率ハ不良ニシテ嘗試料ノ苛性曹達ニヨル礬土ノ分離ハ不適當ナルモノト認メラル。

而シテ之ガ原因ヲ探スルニ試料中ノ夾雜物トシテ SiO₂ 及 SO₃ ヲ舉ゲ得ベキモ尙尙後ノ研究ヲマテ報告スルトコロアルベシ。

第七章 浸出液ヨリ加里曹達ノ分離

明礬石ヲ食鹽ト共ニ混和シテ水蒸氣ヲ通ジツ、焙焼シタル焙焼物ノ水ニヨル浸出液ハ加里、曹達及石灰ノ硫酸鹽及鹽化物ヨリナルモノニシテコノ浸出液ヨリコレヲ各鹽類ヲ分離採集セントス。

1. 硫酸鹽トシテ分離

硫酸加里ト硫酸曹達ハ Graserite K₃Na(SO₄)₂ ナル複鹽ヲ生ジ又コノ複鹽ハ硫酸曹達ヲ固溶體トシテ伴ヒ品出スルモノト稱セラル、サレバ浸出液ノ蒸發濃縮ニヨリ硫酸鹽

トシテ結晶セシメ加里及曹達ヲ分離スルコト困難ナルヲ想像シ得ベシ、當浸出液中ノ加里量ハ曹達量ニ比較シテ割合ニ少量ニシテソノ大部分ハ硫酸曹達及食鹽ナレバ先ヅコノ儘ニ蒸發濃縮シテ幾何ノ加里鹽ヲ硫酸曹達及食鹽中ニ伴フカラ窺ハントス。

参考文献次ノ如シ

Landolt-Börnstein; Physikalisch-Chemische Tabellen.

岡田吉郎氏、東京化學會誌、36, 845, 大正四年

理學博士大幸勇吉氏、水及鹽素ノ多相平衡

M. A. Hamid; J. Chem. Soc. 199, 1926

前章焙焼物ノ浸出ニ於ケル實驗第一ノ浸出液ヲ以テ試料トシテノ如キ簡單ナル試驗ヲ試ミタリ。

試料浸出液ノ成分次ノ如シ

Na₂SO₄ 6.163 vol. % NaCl 5.152,,

K₂SO₄ 1.308,, CaSO₄ 0.184,,

試料 200cc ヲ取りテ蒸發濃縮シ半容積トナシ室温迄冷却シテ生ゼシ結晶ヲ濾別ス、濾液ハ更ニ蒸發濃縮シテ半容積トナシ室温迄冷却後ソノ結晶ヲ濾別シ、カク順次ニ四回ノ結晶ヲ採取シテコノ各析出結晶及最後母液ヲ蒸發乾固シタルモノヲ夫々空氣乾燥器ニヨリ 110°C ニ乾燥シテ其ノ全量ヲ秤量シ各其ノ全量ヲ水ニ溶解シテ其ノ成分ヲ分析算出セリ(第十九表)。

第 十 九 表

	第一結晶	第二結晶	第三結晶	第四結晶	殘 液
全 量	0.33 g	8.32 „	7.60 „	4.45 „	3.63 „
SO ₃	0.1650 „	3.9000 „	2.7560 „	0.7340 „	0.3550 „
Cl	0.0052 „	0.6040 „	1.5640 „	1.7380 „	1.7400 „
K ₂ O	0.0043 „	0.1020 „	0.2820 „	0.4760 „	0.3600 „
Na ₂ O	0.0322 „	3.5800 „	3.3120 „	1.7700 „	1.5510 „
CaO	0.0880 „	0.0520 „	0.0030 „	0.0020 „	0

更ニ上記結果ヨリ換算シテ次表ヲ得ベシ(第二十表)。

第 二 十 表

	第一結晶	第二結晶	第三結晶	第四結晶	残 液	計
CaSO ₄	0.2162 g	0.1263 „	0.0073 „	0.0049 „	0	0.3547 „
K ₂ SO ₄	0.0091 „	0.1888 „	0.5220 „	0.8811 „	0.6830 „	2.2840 „
Na ₂ SO ₄	0.0634 „	6.8116 „	4.4583 „	0.5788 „	0.0733 „	11.9854 „
NaCl	0.0086 „	1.1437 „	2.5775 „	2.8642 „	2.8675 „	9.4615 „
計	0.2973 „	8.2704 „	7.5651 „	4.3290 „	3.6238 „	24.0856 „

上表＝見ル如ク第一結晶ハ硫酸石灰ヲ第二結晶ハ硫酸曹達ヲ第三結晶ハ硫酸曹達及食鹽ヲ第四結晶ハ食鹽ヲ主成分トシテ硫酸加里ハ各鹽ニ混入シ来リ硫酸加里ノ分離ハ極メテ困難ナルモノナリ。

2. 鹽化物トシテ分離

加里及曹達鹽ハ鹽化物トシテハ容易ニ分別結晶シ得ラル、コトハ諸文獻ニ明カナリ、當浸出液ニ鹽化カルしウヲ加ヘテ硫酸基ヲ沈澱分離シテコ、ニ硫酸カルしウナル副産物ヲ採集スル時ハソノ母液ハ即チ鹽化加里及鹽化曹達ニシテコレヨリ加里曹達ノ分離ヲ行ハントス。

筆者ノ一人(門多)ハ嘗テ苦汁ノ電解的處理法ニ關スル研究(當所報告第三號、26頁、大正十三年三月)ニ於テ食鹽竝ニ鹽化加里ノ混合液中ヨリ鹽化加里ノ採集ヲ試ミ該研究ノ目的ニ對シテハ好果ヲ得タルモ當試料ニ就テ尙下記ノ實驗ヲ行フコト、セリ。

當試料ナル浸出液中ノ加里分ハ曹達分ニ比較シテ極メテ少量ナルモノナレバ硫酸カルしウヲ沈澱分離シタル後ニ食鹽トシテ曹達分ヲ結晶分離スル際コレニ伴ハル、加里分ノ多少ハ加里鹽ノ採收率ニ大ナル影響アルハ明カニシテ當實驗ノ目的ハ品出食鹽ニ幾何ノ加里分ヲ伴フカヲ窺ハントスルニアリ。

試料浸出液成分

Na ₂ SO ₄	6.163vol.%	NaCl	5.152 „
K ₂ SO ₄	1.308 „	CaSO ₄	0.184 „

試料200ccヲ取リテコレニ100ccノ水ニ溶解シタル鹽化カルしウ(純品) 12.00gヲ加

ヘヨク攪拌シツ、暫ク湯煎鍋上ニ加熱シ硫酸カルしウヲ沈澱セシム、50cc宛ノ溫熱ヲ以テ三回靜置傾瀉シテ洗滌シタル後硫酸カルしウヲ濾別ス、母液ハ蒸發濃縮シテ80ccトナシ析出セル結晶及沈澱ヲ濾別シ更ニ蒸發濃縮シテ50ccトナシ直チニ傾瀉シテ結晶沈澱ヲ分別シ室温マデ冷却シテ更ニ析出セル結晶ヲ分別ス、コノ母液ハ再ビ蒸發濃縮シテ25ccトナシ同様ニ熱時及冷後ノ結晶ヲ分別ス、母液ハ更ニ蒸發濃縮シテ12ccニ於ケル熱時及冷後ノ結晶ヲ分別セリ、各沈澱、結晶及殘液ヲ蒸發乾固シテ得タル結晶ノ收量及其ノ成分ヲ表示セバ次ノ如シ(第二十一表)。

第 二 十 一 表

番 號	沈澱及結晶 全 量	同 成 分				記 事
		NaCl	KCl	CaSO ₄	CaCl ₂	
1	13.32g	0.4699g	0.0413g	—	—	硫酸カルしウノ沈澱
2	4.27	1.4675	0.0596	—	—	80ccニ於ケル析出沈澱
3	3.97	3.7561	0.1639	0.0884	—	50cc熱時ノ析出結晶
4	0.95	0.6134	0.0176	0.0289	—	50cc冷後ノ析出結晶
5	7.28	6.8030	0.3770	0.0578	—	25cc熱時ノ析出結晶
6	0.92	0.4134	0.0766	0.0289	—	25cc冷後ノ析出結晶
7	3.58	3.2416	0.3234	0.0272	—	12cc熱時ノ析出結晶
8	0.44	0.3533	0.0855	0.0034	—	12cc冷後ノ析出結晶
9	3.05	2.0683	1.0599	0.0119	0.3492	殘 液
計	37.78	19.1265	2.2048	—	—	

(注) 全量トアルハ無水物トシテノ沈澱及結晶ノ全重量ヲ示ス。

試料200cc及鹽化カルしウ 12.00gヨリ生ズベキ硫酸カルしウ、食鹽及鹽化加里ノ理論量ハ次ノ如シ。

CaSO ₄	14.218g	NaCl	20.460 „
KCl	2.240 „	CaCl ₂	0.699 „ (殘留量)

當試驗結果＝見ル如ク析出食鹽ニ伴ハル、鹽化加里ハ相當多量ナリ、コノ析出食鹽ヲ適當ニ洗滌スル時ハコノ鹽化加里量ヲ尙一層減少シ得ラルベシ。

コ、ニ得タル回收食鹽ハ再ビ次回ノ原料ニ配合シテ焙燒スル時ハコノ食鹽ニ伴ハル

ル加里分ハ損失トナラズ、又回收食鹽ヲ順次ニ使用スル時ハ次第ニ加里分ノ含有量ヲ増加シ曹達トノ分離モ亦容易トナルモノナリ。

當試料明礬石ハ曹達含有量稍多量ナレド若シ加里分ノ含有多キ明礬石ヲ原料トスル時ハ焙燒ニ於ケル原料配合ニ於テ食鹽ノ代リニ鹽化加里ヲ使用スルコトニヨリ加里曹達ノ分離ヲ簡略シ得ル利益アルベシ。

總 括

明礬石ニ食鹽ヲ混和シ之レニ水蒸氣ヲ通ジツ、焙燒シテ化學反應ヲ起サシメ此際發生スル鹽酸ヲ採集シ尙ホ焙燒物ニハ水浸出法ヲ施シテ其ノ溶液ヨリ硫酸曹達及硫酸加里ヲ又最後ノ浸出残渣ニハ硫酸又ハ苛性曹達處理法ヲ施シテ純礬土ヲ採集セントスル諸操作ニ就テ試驗セリ。

原料トシテ臺灣臺北州七星山附近ニ產出スル明礬石ヲ使用セリ。

明礬石ト食鹽ノ混和物ニ水蒸氣ヲ通ジツ、焙燒スル時ハ焙燒溫度約 600—700°C、食鹽添加量ハ理論量ノ約 120—130%ヲ適當トス、カクテ鹽酸生成率 71—81%、硫酸加里生成率 85—88%、硫酸曹達生成率 85—89%ナル成績ヲ得タリ。

焙燒ニ於ケル發生鹽酸ノ採集及焙燒物ノ浸出ハ其ニ極メテ容易ナルモノナリ、採集鹽酸ノ濃度ハ送入スル水蒸氣量ノ多少ニヨリ大イニ影響ス。

浸出残渣ヨリ礬土ノ溶出ニ於テ硫酸ヲ以テ處理スル時ハ酸濃度 6N、酸使用量ハ理論量ノ 120%ヲ以テ適當トス。又苛性曹達ヲ以テ處理セント試ミタルモ礬土ノ溶出極メテ不良ナリ。

浸出液ヨリ加里曹達ヲ分離シテ採集セントスル時硫酸鹽トシテノ分離ハ極メテ困難ナリ、浸出液ニ鹽化カルシウムヲ加ヘテ加里及曹達ヲ鹽化物トナシ硫酸カルシウム、食鹽及鹽化加里ヲ採集スルハ容易ナリ、サレド當試料ノ如キ加里分少キ明礬石ヲ原料トスル時ハ特ニ加里曹達ヲ分離セズシテ採集セル鹽化あるカリ混合物ヲソノ儘反覆使用シテ次第ニ加里分ヲ増加セシメタル後、加里曹達ヲ分離スルコトニヨリ加里分ノ損失ヲ減少シ得ルモノナリ。(昭和二年七月記)

臺灣總督府中央研究所工業部報告

臺灣瑞芳產あるみにうむ原料白土

ノ硫酸處理ニ就テ

技 手 内 田 謙 一