

始



臺灣總督府

中央研究所工業部報告

第四十六號

礬土、硫酸曹達、炭酸石灰
及び炭素の加熱反應に就て

内田謙一

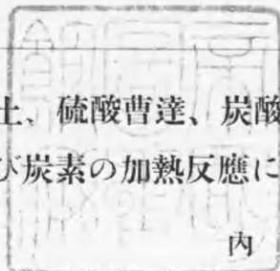
臺灣總督府中央研究所

昭和五年十一月

14.21-2851

礬土、硫酸曹達、炭酸石灰 及び炭素の加熱反應に就て

内 田 謙 一

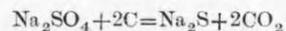


著者は曩に門多道別氏と共に「明礬土の利用法に關する研究」(臺灣總督府中央研究所工業部報告第十九號)に就いて明礬土と鹽化アルカリとの混合物を水蒸氣の存在に於て加熱する時は明礬土に含有する硫酸分の大部は鹽化アルカリと作用して硫酸アルカリを生成する事を認めたり。硫酸アルカリは所謂ルブラン式曹達法の反應により炭酸アルカリに成し得るものなれば明礬土含有の礬土分はこの炭酸アルカリと作用して礬土酸アルカリを生成せしめ得る事を推考して研究を進めたり。而して明礬土、鹽化アルカリ、石灰石及び石炭の混合物を加熱する時は礬土酸アルカリを生成しこれを水により浸出して純礬土を分離し得る事を認めたり(本邦特許第80448號)。この研究に於て豫備試験として純粹なる礬土、硫酸曹達、炭酸石灰及び炭素を使用してその反應に必要な條件を求めたり。

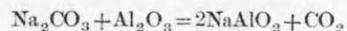
本報告に於ては礬土、硫酸曹達、炭酸石灰及び炭素の加熱反應に就いての實驗成績を報告せんとす明礬土の處理法に關しては稿を改めて報告すべし。

實驗方法及び供試原料

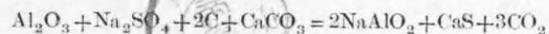
礬土、硫酸曹達、炭酸石灰及び炭素の反應は第一次に硫酸曹達がルブラン式曹達法に於ける如く炭素及び炭酸石灰と反應して炭酸曹達となり



更にこの炭酸曹達が礬土と作用して礬土酸曹達を生ずるものにして



上記の各反應式を總括すれば次式の如し。



發行所寄贈本



當實驗に於ては假りに上記の反應式を基礎として各種原料の配合割合を算出せり。

實驗方法

各原料を定量宛秤取しよく混合してニッケル坩堝に入れ蓋をなしマツフル式電氣爐を用ひて定温度に一時間加熱す。爐の温度は熱電對及び電位差計を使用して測定せり。加熱終れば冷却後坩堝内容を乳鉢に移して粉碎し更にピーカーに移して冷水を以て數回靜置傾瀉し更に不溶物は濾紙上に移して水洗す。水洗の終りに於ては石灰を伴ふものなれど礬土の反應を認めざるに至るまで完全に水洗す。全液中の礬土分を分析定量して礬土の反應率を算出せり。

供試原料

礬土 メルク製の純品を用ふ。試料を 1100°C に於て恒量になるまで強熱しその殘量を純礬土分と見做して品位を定む。Al₂O₃—72.24% なり。

硫酸曹達 市販の化學用無水硫酸曹達を用ふ。試料の硫酸分を定量してこれより硫酸曹達を算出し品位を定む。Na₂SO₄—92.56% なり。

炭酸石灰 市販の局方品沈降炭酸石灰を用ふ。試料中の石灰分を定量してこれより炭酸石灰を算出し品位を定む。CaCO₃—95.49% なり。

炭素 市販の木炭を粉碎し鹽酸及び苛性曹達にて交互に數回洗滌し乾燥したるものを用ふ。固定炭素 77.33%、揮發分 10.84%、灰分 2.42%、水分 9.41% なり。

實驗成績

1. 炭素添加量の關係

前記化學反應式より礬土分に對して計算量の硫酸曹達及び計算量より 30% 過剰の炭酸石灰を加へ木炭の添加量を順次に變じてその適量を定めんとす。各試料の混合物は豫め 600°C に於て一時間豫熱乾燥したる後 900°C に於て一時間加熱し反應せしむ。實驗成績は第一表の如し。

第一表

番 號	原料 調 合 割 合				木 炭 添加割合	礬 土 浸 出 量	礬 土 反 應 率
	礬 土	硫酸曹達	炭酸石灰	木 炭			
1	2.00 ^g	2.22 ^g	1.93 ^g	0.44 ^g	100%	0.710 ^g	49.14%
2	2.00	2.22	1.93	0.66	150	0.730	50.53
3	2.00	2.22	1.93	0.88	200	0.775	53.64
4	2.00	2.22	1.93	1.10	250	0.885	61.25
5	2.00	2.22	1.93	1.32	300	1.150	79.60
6	2.00	2.22	1.93	1.54	350	1.295	89.60
7	2.00	2.22	1.93	1.76	400	1.425	98.63

硫酸曹達の還元劑として加へし木炭は加熱反應の際に空氣により酸化燃焼して反應に與らざるものあり特に混合物の表面に於て著し。當實驗に於ては所要温度に加熱して反應せしむる前に 600°C に一時間豫熱乾燥したるものなればこの間に木炭の自然燃焼による損失も相當量に達すべく當實驗の成績を以て直ちに本反應に必要な炭素を確定し得ざるものなれど炭素の添加量を増加するに従ひ硫酸曹達の還元は良好にして以後の第二次第三次の各反應も亦良好に進行する事を認め得たり。

2. 炭酸石灰添加量の關係

礬土に對して計算量の硫酸曹達及び計算量の 3 倍量の木炭を加へ炭酸石灰の添加量を順次に變じてその適量を定めんとす。實驗方法は前記木炭添加量の關係を検したる場合と同様なり。實驗成績は第二表の如し。

第二表

番 號	原料 調 合 割 合				炭酸石灰 添加割合	礬 土 浸 出 量	礬 土 反 應 率
	礬 土	硫酸曹達	木 炭	炭酸石灰			
1	2.00 ^g	2.22 ^g	1.32 ^g	1.48 ^g	100%	1.335 ^g	92.40%
2	2.00	2.22	1.32	1.63	110	1.295	84.79
3	2.00	2.22	1.32	1.78	120	1.175	81.33

4	2.00	2.22	1.32	1.93	130	1.150	79.60
5	2.00	2.22	1.32	2.08	140	1.135	78.56

炭酸石灰の添加量は前記反応式の計算量にて殆んど完全に反応し添加量を増加するに従ひ反応率は低下するを認めたり。過剰の炭酸石灰は各種原料の接觸を妨げ反應の進行を阻害するものなるべし。ルブラン式曹達法は實際の工業的工程に於ては炭酸石灰の過剰を用ひ操作したるものなれど Kynaston, Gossage, Dubrunfaut, Kolb 及び Lunge の諸大家により硫酸曹達と炭酸石灰は各々 1 mol 宛にて完全に反應する事を證明せられ本實驗の成績とよく一致するものなり。

3. 硫酸曹達添加量の關係

炭素添加量の關係を調べし實驗 No.7 に於て計算量の硫酸曹達を添加し最良の反應率 98.63% を得又炭酸石灰添加量の關係を調べし實驗 No.1 に於ては同じく 92.40% の成績を得たり。即ち硫酸曹達添加量は計算量を以て殆んど完全に反應の進行する事を認め得たるものなれば改めてその添加量の關係に就いては試験を行はず。

礬土曹達には $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 及び $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の如き各種の結合あり本實驗の成績によれば礬土及び硫酸曹達は各々 1 mol 宛にて完全に反應するものなればこゝに生ずる礬土曹達は $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ なる形なるべし。

4. 加熱温度の關係

礬土に對して計算量の硫酸曹達及び炭酸石灰を加へ木炭は計算量の 3 倍量を用ふ即ち次の如き配合なり。

礬土	2.00g
硫酸曹達	2.22
炭酸石灰	1.48
木炭	1.32

上記混合物を豫め 600°C に於て一時間豫熱乾燥したる後 600—950°C の各定温度に於て一時間宛加熱して反應の進行を調べんとす實驗成績は第三表の如し。

第三表

番 號	加熱温度	礬土浸出量	礬土反應率
1	600	0.022	1.52
2	700	0.053	3.67
3	750	0.125	8.65
4	800	0.365	25.26
5	850	0.775	53.64
6	900	1.335	92.40
7	950	1.165	80.63

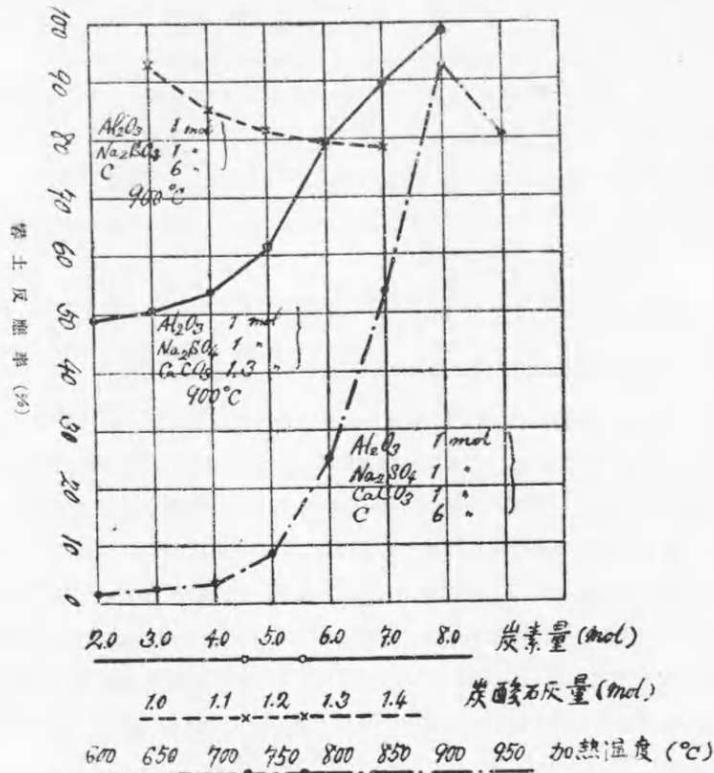
上表に見る如く加熱温度 800°C を越ゆる時は急激に反應は進行し 900°C に於て殆んど完全に反應する事を認め得たり。900°C を越ゆる時は反つて反應能率の低下するは礬土曹達が更に石灰鹽と作用して礬土酸石灰の如き不溶性の物を生成するに基因するものなるか尙ほ今後の研究を要するものなり。

Lunge 氏の實驗によれば硫酸曹達の炭素による還元は 630—660°C に於ても行はるゝ事を示す。然るに硫化曹達と炭酸石灰の置換反應はルブラン式曹達法に於ける Hand furnace 内の温度は Fischer 氏の測定によれば 932°C なりと云ひ又 Kolb 氏の實驗によれば 960°C に於て最良の成績を得尙ほ温度を上昇する時は能率は低下する事を示せり。而して Revolving furnace 内の温度は一般に Hand furnace より低きものなりと云ふ。當實驗の成績に於ける 900°C と稍一致するものなり。次に礬土と炭酸曹達との反應を考ふるに古く行はれしボーキサイトより礬土製造の乾式方法に於ては爐内の温度は約 1100°C なりと云ふ。當實驗に於ける 900°C との間に相當の差違あるものなり。

上記各實驗成績を一括して次に圖示す。

要 旨

礬土、硫酸曹達、炭酸石灰及び炭素を混合して加熱反應せしめ礬土酸曹達を生成せしむるに必要な條件を求め次の如き成績を得たり。



1. 炭素はその添加量を増加するに従ひ硫酸曹達の還元は良好に進行し硫酸曹達 1mol に對して 6mol の炭素を加へし時は 80%、8mol にて 99% の反應率を得たり。
 2. 炭酸石灰は硫酸曹達 1mol に對して 1mol にて殆んど完全に反應は進みその添加量を増加するに従ひ反應率は低下するを認めたり。
 3. 硫酸曹達は礬土 1mol に對し 1mol にて殆んど完全に作用して礬土酸曹達を生成せり。
 4. 加熱温度は 800°C を越ゆる時は急激に反應は進行し、900°C に於て最高の反應率を得更に温度を上昇する時は反つて能率の低下するを認めたり。
- 終りに臨み工業部長加福博士及び電氣化學科長門多技師の御督勵を拜謝す。
(昭和三年八月稿)

第四十六號正誤表

頁	行	誤	正
3	4-5	炭素を確定	炭素量を確定
"	第二表	原料調合	原料調合割合
"	"	本	木炭

昭和五年十一月二十五日印刷
昭和五年十一月三十日發行

臺灣總督府中央研究所

臺北市榮町二丁目十二番地

印刷人 加藤 豊吉

臺北市京町一丁目四十三番地

印刷所 小塚本店印刷工場

臺灣總督府中央研究所工業部出版物

(昭和五年)

報告

- 第三十八號 米酒油の研究 (第一報)
附粕取焼酎油の研究
- 第三十九號 臺灣産錦水石油に就て
- 第四十號 臺灣産植物中の酵素に就て (其二)
(ビルマガフクラン種子、タウゴマ種子、ハツシロウマメ種子、アラビヤゴ
ムモドキ種子、ツノクサネム種子、アナ・ス果肉、ザボン果肉、ナンタン果肉)
- 第四十一號 臺灣花蓮港廳下産水長石に就て
臺灣花蓮港廳下産ジルコンに就て
- 第四十二號 臺灣出磺坑産原油の燈油精製廢液より
復生する炭化水素に就て
食用蛙油に就て (印刷中)
- 第四十三號 優良酵母の檢索 (同)
- 第四十四號 朝鮮産酸酵菌類の研究 (同)
- 第四十五號 ニツケル觸媒によるチネオールの接觸的變化
附硫黄によるチネオールの脱水素
水素氣流中に於ける銅の存在によるチネオールの接觸的變化
アルコール溶液中に於ける硫酸にするチネオールの變化
ボンカン皮油に就て
芳樟藍色油の成分の研究
オホバグス(冇樟)精油の研究 (第一報) (印刷中)

彙報

- 第六號 臺灣の鑛泉

142
285

終