

14.2₁
117



始



2/5287

14.2
117

東京工業試験所報告 第二十一回 第一號

(大正十五年二月)

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究
粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗
明礬石ヨリ亞硫酸處理ニ依ル「アルミナ」ノ製造法研究

14.25 - 117



「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」製造法研究
粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製
造ノ工業的實驗

大正
15. 5. 26
寄贈

所寄贈本

The third day of the week
is Tuesday

421-117

緒論
第一編

目次

目次

一	粘土ノ硫酸處理	一
二	燒成溫度ト硫酸ニ於ケル溶解、硫酸ノ濃度及ビ其注加量	三
三	明礬石ノ硫酸處理	一〇
四	熱分解ニ就テ、燒成溫度及ビ燒成時間ト硫酸ニ於ケル溶解、硫酸ノ濃度及ビ其注加量	一九
五	硫酸「アルミニウム」溶液ヨリ鐵分ノ除去	二一
六	「アルミニウム」明礬ノ結晶法	二二
七	水酸化「アルミニウム」ノ生成	二三
八	「アルミニウム」明礬ニ「アモニア」瓦斯ノ作用	二四
九	硫酸「アルミニウム」ノ浸出分離	二五
十	生成水酸化「アルミニウム」中ノ硫酸基ノ除去	二六

七 水酸化「アルミニウム」沈澱ノ容積ノ比較……………二八

八 本研究結果ノ要旨……………二九

第二編 粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗……………三〇

一 反射炉ニテ粘土ノ焙焼……………三一

二 粘土ノ硫酸處理……………三五

三 「アムモニウム」明礬ノ結晶操作……………四四

四 「アムモニウム」明礬ニ「アムモニア」瓦斯ノ反應操作……………五六

五 水酸化「アルミニウム」ノ分離操作……………五八

六 水酸化「アルミニウム」ノ乾燥及ビ焙焼……………六二

七 「アルミニウム」ノ電解製造……………六三

 電解作業、製品「アルミニウム」ノ性質及ビ其加工品

八 「アルミナ」及ビ「アルミニウム」ノ生産費……………六五

結論……………六七

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ
「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

東京工業試験所囑託員 山崎 甚五郎
理 學 博 士

論



近時「アルミニウム」製造工業ハ異常ノ發達ヲ遂ゲ「アルミニウム」ノ諸種ノ工業上ニ使用セララル、數量莫大ナリ、之ニ關シテ各國相競フテ「アルミニウム」製造並ニ其重要ナル用途ヲ有スル輕合金ノ研究ヲ進メツ、アリ、殊ニ其合金ニアリテハ年々幾多ノ新シキ工業材料出現シ、之ガ工業上ノ用途益増加ノ傾向ニアリ、斯クノ如ク「アルミニウム」ハ金屬材料中重要ナル地位ヲ占ムルニ至リ、其需要量嗣又幾クノ時期到來亦遠キニアラザルベシト思考セラル、然ルニ本邦ニ於テハ悉ク之ヲ輸入ニ待チ、累年著シキ増加率ヲ示シ大正十三年ニ於テハ約四〇〇〇噸ニ達セリ。

此「アルミニウム」工業ハ平和工業又軍需工業ノ見地ヨリ、所謂國家的ニ重要ナルモノ、一ニシテ本邦ニ於テ工業ノ確立ヲ圖ルハ目下ノ急務タルベシ。

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

歐米諸國ニ於テ該工業ノ隆盛ナルハ、一ニ原料「ボーキサイト」ノ產出アルガ爲ナリ、其「ボーキサイト」ニ代ルベキ原料トシテハ「アルミニウム」ノ含有率之ニ比シ遙ニ小ナレドモ、埋藏量大ナル粘土アリ、尙其他明礬石「ルーサイト」等アレドモ、何レモ此等ノモノヨリ「アルミナ」ヲ抽出シ以テ「アルミニウム」製造ヲ行フハ頗ル困難ナルモノアリテ、多年幾多ノ研究者ニ依リ提案セラレタル製造方法枚擧ニ遑アラズト雖、此工業的實行ニ於テ成功セルモノアルヲ未ダ聞カザルナリ。「アルミニウム」製造ハ之ヲ二段ニ分チ考フルコトヲ得ベク、第一工程トシテ「アルミナ」材料ヨリ純「アルミナ」ヲ抽出スルコト。第二工程トシテ純「アルミナ」ヲ熔劑ト共ニ電氣炉ニ於テ熔融シ、電解ニ依リ金屬「アルミニウム」ヲ製造スルニアリ。而シテ現在工業的方法トシテ實行セラレ居ル「アルミナ」製造ハ「ボーキサイト」ヲ原料トシ「アルカリ」法ニヨル所謂「バイヤー」法アルノミ、然ルニ本邦ニ於テハ不幸ニシテ「ボーキサイト」ノ產出ナキガタメ「アルミニウム」工業ノ未ダ成立セザルナリ。茲ニ於テ吾人ハ甚ダ之ヲ遺憾トシ、本邦ニ於テ多量ニ產出スル粘土及ビ其他ノ「アルミナ」材料ヨリ純「アルミナ」抽出ノ研究ヲ行ヒ、一ノ成果ヲ見タルガ故ニ進ンデ之ガ工業的効價ヲ明確メントシ研究費ノ特別支出ヲ受ケ、充分ナル計畫トハ云フヲ得ザレドモ小工場設備ヲ整へ、之ガ試験ヲ行ヒタルニ幸ニ其結果大ニ見ルベキモノアリテ、工業的價值アル成績ヲ擧グルヲ得タリ。

次ニ「アルミニウム」電解製造ハ、日本輕銀製造株式會社ガ政府ヨリ研究獎勵金ノ補助交付ヲ受ケ

之ガ研究ヲ行ヒツ、アリ。而シテ余ハ技術上多少之ニ關係ヲ有セシヲ以テ、余ガ粘土ヨリ製造セル「アルミナ」ヲ用ヒテ同工場ニ於テ「アルミニウム」ノ製造試験ヲ行ヘリ、今茲ニ其ノ結果ヲ報告セントス。

本研究ハ大正九年七月ヨリ大正十四年三月ニ亘リ、約五年ノ日子ヲ費シ行ヒタルモノナルガ、最初三年半ヲ研究室ニ於ケル研究ニ要シ、殘餘ハ工場ノ設備及ビ其試験作業ニ費セリ。而シテ本研究ニ從事シタルモノハ技師山崎甚五郎、技手古川甚六、助手石田與之助、八森雄三ノ四名ナリ、其他囑託員安田又一ハ實驗室ノ研究中或期間之ニ參與セリ。

第一編 「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造研究

「アルミナ」材料ヨリ純「アルミナ」製造ニ當リ原料處理ニハ「アルカリ」法、酸法ノ二種アレドモ「アルミニウム」ガ珪酸鹽トシテ存在スルトキ「アルカリ」法ニ因レバ珪酸ノ爲ニ「アルカリ」ノ消耗多ク其作業困難ニシテ不適當ナルヲ認メタルヲ以テ、本研究ニハ酸法ヲ採用スルコト、セリ。而シテ酸トシテハ工業上最モ安價ニシテ容易ニ得ラル、所ノ硫酸ヲ使用シ、「アルミナ」材料トシテ本邦產粘土及ビ明礬石ヲ用ヒタリ。

一 粘土ノ硫酸處理

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

粘土ハ各地ニ産スルモノ數十種ニ就キ試験ヲ行ヒタリ、然レドモ其性質相類似スルヲ以テ實驗室ニ於テハ主トシテ、岐阜縣産ノ白繪ト稱スル白土ヲ使用セリ。其成分ハ次ノ如シ

酸化アルミニウム	三〇・四八%	珪	三九・三五%
酸化鉄	〇・九一%	灼熱減量	二八・二〇%

生粘土ハ其種類ニ依リ直チニ硫酸ニ溶解スルモノアレドモ、大多數ハ殆ド硫酸ニ作用セラレザルナリ、然レドモ之ヲ焙燒シテ熱分解ヲ起サシムルトキハ「アルミナ」ノ溶解率著シク大トナルナリ。

燒成溫度ト硫酸ニ於ケル溶解

試料拾瓦ヲ白金製「ボート」ニ取り之ヲ所要ノ一定溫度ニ上昇セシメタル管狀電氣炉内ニ挿入シテ二時間燒成シ此約熱減量ヲ定メタリ。斯ク四〇〇—一〇〇〇度ノ間ニテ五〇度或ハ一〇〇度毎ニ燒成シタルモノヲ、各五〇珪ノ「コルベ」中ニ入レ更ニ該粘土中ノ酸化「アルミニウム」ニ當量ナル硫酸（比重ボーメ四〇度）ヲ加ヘ、逆流冷却器ヲ附セル木栓ヲ施シ、湯煎上ニテ攪拌シツ、加熱シタリ。溫度ハ始メノ激烈ナル反應時ノ外約七十五度ヲ保チタリ、加熱スルコト二時間ノ後之ヲ濾別シ、其殘滓ヲ十分洗滌シ濾液及ビ洗滌液ヲ二五〇珪迄濃縮シ、其中一定容量ヲ取りテ「アルミナ」及ビ酸化鉄ヲ定量シ其溶解率ヲ比較セリ。

而シテ此場合ニ於テ鐵ノ含有量小ナルタメ、硫酸ノ消費量ヲ計算中ニ加ヘザリキ、其結果ヲ第一表ニ

舉ゲ尙第一圖ノ曲線ヲ以テ現ハス。

第一表 焙燒溫度ト硫酸ニ於ケル溶解率

溫度	燒成減量	「アルミナ」ノ溶解率		酸化鐵ノ溶解率	
		重量	%	重量	%
四〇〇度	一八・二六	一・一三四	三六・二九	〇・〇五五九	五七・六二
五〇〇	二一・九六	二・二六六二	七二・五二	〇・〇八三八	八六・四二
五五〇	二六・六六	二・八三四二	九〇・六九	〇・〇八五八	八八・四八
六〇〇	二七・〇八	二・八五八七	九一・四八	—	—
七〇〇	二七・〇〇	二・八八〇二	九二・一七	〇・〇八九八	九二・六〇
八〇〇	—	二・九二〇三	九三・四六	—	—
九〇〇	二七・一〇	二・八九九七	九二・七九	〇・〇八七八	九〇・五四
九五〇	二七・九八	二・六五一七	八四・八五	〇・〇八五八	八八・四八
一〇〇〇	—	〇・一二六〇	四・〇〇	〇・〇一四〇	一四・四〇
一一〇〇	—	〇・〇二三七	〇・七六	〇・〇一三〇	一三・四〇

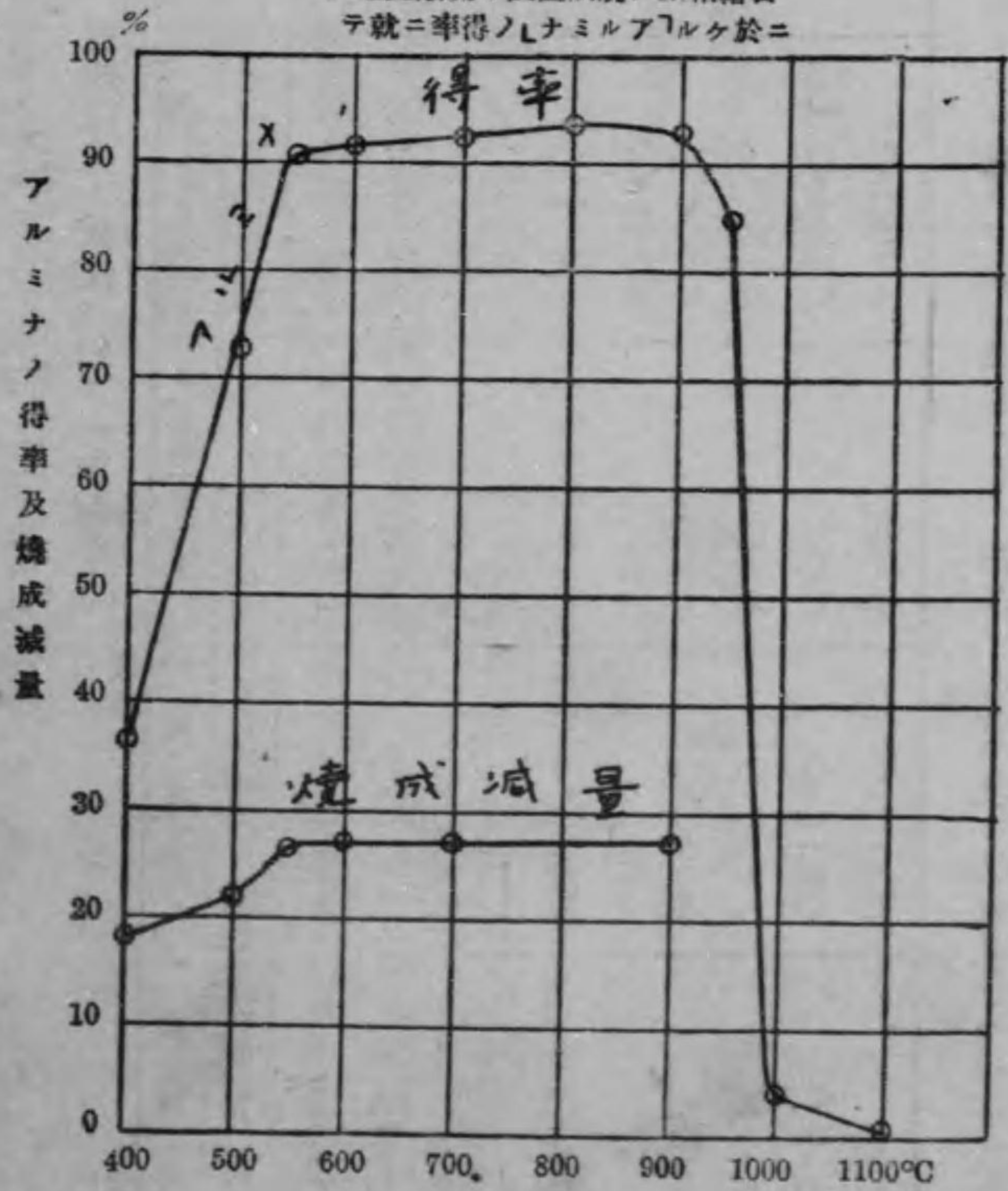
第一表及ビ第一圖ニ於テ明カナル如ク、粘土燒成ニ際シ溫度ノ上昇ト共ニ燒成減量ハ増加シ五〇〇—六〇〇度ノ間ニ於テハ最多ク、六〇〇以上ニ於テハ殆ド一定トナル。而シテ硫酸ニ對スル溶解率

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

ヲ見ルニ四〇〇度附近ニ於テハ僅ニ三六%内外ナルモ五〇〇度附近ニ於テハ急激ニ増加シ、夫レ以上ニ於テハ其増加徐々ニシテ、七〇〇—九〇〇度以上ニ於テハ殆ド一定トナリ、九〇〇度以上ニテハ溶解率再ビ急激ニ減少シ、一〇〇〇度以上ニ於テハ不溶解性トナル、此コトハ產地及ビ名稱ヲ異ニスル

圖 一 第

白粘土ノ燒成溫度ト硫酸處理ニ於ケルアルミナノ得率ニ就テ



粘土數種ニ就テ試ミタルモ、大同小異ノ關係ヲ見タリ。

硫酸ノ濃度及ビ注加量

粘土ヲ六〇〇度ニ於テ燒成シタルモノニ、濃度ノ異ナル硫酸三種ヲ粘土中ニ含有スル「アルミナ」ニ對スル等量ヲ加ヘ前記實驗ノ如ク、湯煎上ニテ二時間作用セシメタリ。

第二表 硫酸ノ濃度ニ就テ

濃度	「アルミナ」ノ溶解率		酸化鐵ノ溶解率		備考
	重量	%	重量	%	
ボーマ 三〇・二度	二・七〇五〇	八七・三二	〇・〇八〇〇	八五・七五	湯煎上ニ上ゲテ十五分後固結ス
四〇・一	二・七八二二	八九・八一	〇・〇八二八	八八・七六	
五〇・〇	二・三七三九	七六・六三	〇・〇七八六	八四・二四	

硫酸ノ濃度「ボーマ」五〇度ノモノハ反應ノ進行ト共ニ固結スルヲ以テ、此ノ溫度ニ於テハ、酸化「アルミニウム」ノ溶解率小ナリ。又「ボーマ」三〇度ノモノニ於テモ其溶解率小ナリ。故ニ此結果ヨリ硫酸ノ濃度ハ「ボーマ」四〇度内外ノモノヲ用フルコト作業上適當ト認メラル。

次ニ「ボーマ」四〇度ノ硫酸ヲ用ヒテ燒成粘土ニ對スル混合割合ヲ變ジテ、實驗ヲ行ヒテ得タル結

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

果ヲ次ニ示ス、其操作ハ凡テ前實驗ニ等シ。

第三表 硫酸ノ注加量ニ就テ

モル比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	「アルミナ」ノ溶解率		酸化鐵ノ溶解率		備考
	重量	%	重量	%	
1/3	二・八二三一	九一・二三	〇・〇七九四	八五・六〇	
1/4	二・八八七二	九三・二〇	〇・〇八七八	九四・〇八	
1/5	二・八九四一	九三・四二	〇・〇八八四	九四・七三	

硫酸ノ量ハ粘土中ニ存スル「アルミナ」及ビ鐵ニ對シ當量ヲ加フレバ十分ニシテ、過剰ニ加フルモ「アルミナ」ノ溶解量ニハ著シキ效果ナキコトヲ認ム。而シテ鐵分ノ硫酸ニ對スル溶解量ハ「アルミニウム」ト殆ド比例ス。

粘土ノ焼成温度ト硫酸ニ對スル溶解率ノ關係ハ粘土ノ種類ニ依リ異ルモノナルガ、本邦産ノモノニ就テハ大略前記實驗ニ示セル如シ。尙本邦産粘土ノ焼成温度ト、鹽酸ノ作用ニ就テ不破氏ノ研究(大日本窯業協會雜誌第二九集三五—一號)アリ。粘土ノ加熱作用ニ依ル分子内ノ變化及ビ酸ニ對スル溶解作用等ニ關シテ數多ノ研究アレドモ特ニ「メロール」及ビ「ホルドクロフト」(Mellor and Holdcroft, Trans. Eng. C. r. Soc. 1910 94-95, Ton. ind. Ztg. 1911, No. 117.)ハ詳細ニ研究シ之ヲ明カニセリ。其

結論トシテ一〇〇—一〇〇度ニ於テハ附着水ヲ失ヒ、次ニ五〇〇—六〇〇度ニ於テ其構造水ノ全部ヲ失ヒ、分子ハ破壊シテ「シリカ」ト「アルミナ」ノ二ツニ分解シ、尙高温度八〇〇—九〇〇度ニ於テ「アルミナ」ノ複合作用起リ一〇〇—一二〇〇度ニ於テ「シリカ」ト「アルミナ」トガ再ビ化合物スルモノナリト云ヘリ。

然レドモ加熱温度ト酸ニ對スル溶解率等ノ實驗結果ヨリ「メロール」及ビ「ホルドクロフト」氏ノ説ニテハ十分ニ説明ノ出來ザル點アリ、其後「アツシュ」氏ハ珪酸「アルミニウム」ノ分子構造ニ關シ「ヘキサイト、ペンタイト」説(Hexit pentite Hypothesis)ヲ立テ之ニ依リ粘土ノ加熱分解及ビ酸ニ對スル溶解ヲ説明セリ。(Dr. Asch. Silicates in Chemistry and Commerce 1913. 參照)

粘土ハ混合物ニアラズ、一ツノ化合物ニシテ五又ハ六ノ「アルミニウム」及ビ珪素原子ト幾何カノ酸素原子トガ環狀結合體ヲナストノ假説ニ基キ、其化合物中ニハ結晶水ト構造水ノ二種ヲ含ム、粘土ハ $6\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{SiO}_2$ ノ如ク「アルミナ」ト「シリカ」トハ常ニ一ト二トノ比ニテ存ス、而シテ之ニハA「カオリン」酸トS「カオリン」酸ナル二種ノ「アインマー」存シ、兩者ハ何レモ互ニ一ツヨリ他ニ變ズ、而シテ前者ハ後者ヨリ多クノ構造水ヲ含有シ、可塑性大ニシテ高温加熱ニ依リ其構造水ノ一部或ハ全部ヲ失フモ、其構成分子ノ「アルミナ」ト「シリカ」ニハ分離セズ常ニ單一化合物トシテ存スルナリ。即チ五〇〇—六〇〇度ニ加熱スルトキハ、A「カオリン」酸ハS「カオリン」酸ニ變化

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

シ、尙高温度ニ熱スルトキハ無水物トナリ八〇〇—九〇〇度ニ於テハ、無水S「カオリン」酸ハ發熱反應ヲ起シテ複合體ヲ生ズ、一〇〇—一二〇〇度ニテハ吸熱反應ニテ無水S「カオリン」酸複合體ハ無水A「カオリン」酸複合體ニ變ズ、而シテ酸ニ對スル溶解ヲ見ルニ五〇〇—六〇〇度ノ燒成物ハ生ノモフヨリ溶解率少シク増加シ、又七〇〇度附近ニテ著シク増加ス、即チA「カオリン」酸ハ酸ニ作用セラレ難クS「カオリン」酸及ビ其無水物ハ容易ニ作用セラル、而シテ八〇〇度以上ノ燒成物即チ複合體ハ漸次再ビ酸ニ作用セラレザルニ至ルナリ。

二 明礬石ノ硫酸處理

明礬石ハ加里鹽及ビ「アルミナ」ノ原料トシテ重要ナル鑛石ナリ、之ニ關スル研究ノ文獻多少アリト雖、何レモ詳細ニ記述セラレタルモノナシ。殊ニ本邦産明礬石ニ就テハ吉山工學士ガ、兵庫縣栃原ノ産ニ就キ報告アルノミ（工業化學會雜誌第六編第六一號）ニシテ、尙明礬石ニ就キ研究ヲ要スル點多々アルヲ認メ之ガ研究ヲ進メタリ。

明礬石ハ本邦ニ於テハ中國地方及ビ朝鮮ニ於テ産出ス、就中朝鮮ニ於テハ多量ニ埋藏セリト稱セラレ、本實驗ニ用ヒタルモノハ朝鮮産ノ良質ナルモノニシテ、其成分ハ次ノ如シ。（產地朝鮮全羅南道海南郡黄山面）

酸化「アルミニウム」 三五・〇八% 無水硫酸 三五・八二%

酸化「カリウム」 九・六七 酸化「ナトリウム」 一・一二

酸化 〇・五二 酸化「カルシウム」 〇・〇五

酸化「マグネシウム」 痕跡 珪 六・五三

水 一一・一一

此主成分ノ含有比ハ明礬石ノ分子式 $K_2SO_3 \cdot (Al_2O_3)_6H_2O$ ニヨク一致ス。

熱分解ニ就テ

豫備實驗ニ於テ明礬石ハ加熱温度ニ依リ、種々ノ分解反應ヲ呈スルコトヲ認メタルヲ以テ熱分解作用ニ付キ研究セリ。

細粉トセル明礬石六瓦ヲ白金製「ボート」ニ入レ、之ヲ粘土ノ場合ニ於ケル如キ電氣爐中ニ挿入シ種々ノ温度ニ於テ一時間宛加熱シタル後、灼熱減量ヲ測リ其焙燒生成物ヲ分析セリ、其結果ヲ表示スレバ次ノ如シ。

第四表

燒成温度	燒成減量(A)	無水硫酸ノ分解量(B)	AトBノ差即チ水分	試料中ノ含有量ニ對スル無水硫酸ノ分解率
四九〇度	六・四六%	一・三六%	五・一〇%	三・八〇%
五八〇	一一・五〇	二・五三	一〇・九七	七・〇六

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

七〇〇	一四・八五	三・二一	一一・二四	八・九六
八〇〇	三六・三〇	二四・六〇	一一・七〇	六八・六八
八五〇	三七・一三	二六・〇五	一一・〇八	七二・七二
九〇〇	三八・二五	二六・八八	一一・二七	七五・〇四
一〇〇〇	三八・七九	二七・一四	一一・六五	七五・七七
一一〇〇	四二・一四	二九・四一	一二・七三	

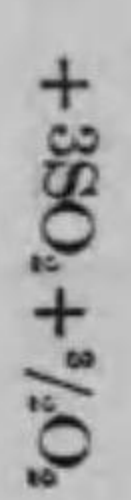
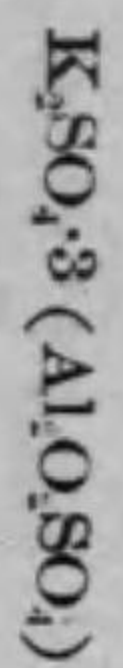
此第四表及第二圖ニテ明カナル如ク、六〇〇度内外ニ於テハ一時間ニテ脱水作用ハ完全ニ行ハル、モ、硫酸基ノ分解ハ未ダ僅少ニシテ七〇〇度ト八〇〇度ノ間ニ於テハ、硫酸基ノ分解率著シク増大シ、九〇〇度ニ於テ一時間ニテ「アルミナ」ト結合セル硫酸基ヲ殆ド完全ニ放出ス。而シテ一〇〇〇度以上ニ於テハ「アルカリ」ヲ飛散シ又其一部分ハ燒成物ト結合シ硫酸加里ノ浸出量ヲ小ナラシムルコトヲ他ノ諸實驗ニテ認メタリ。

上記ノ實驗結果ヨリ見ルニ明礬石ノ加熱分解作用ハ、二段ノ反應ヲ以テ進行スルモノナルベク、四〇〇度以内ニ於テハ單ニ脱水作用ノミヲ起シ



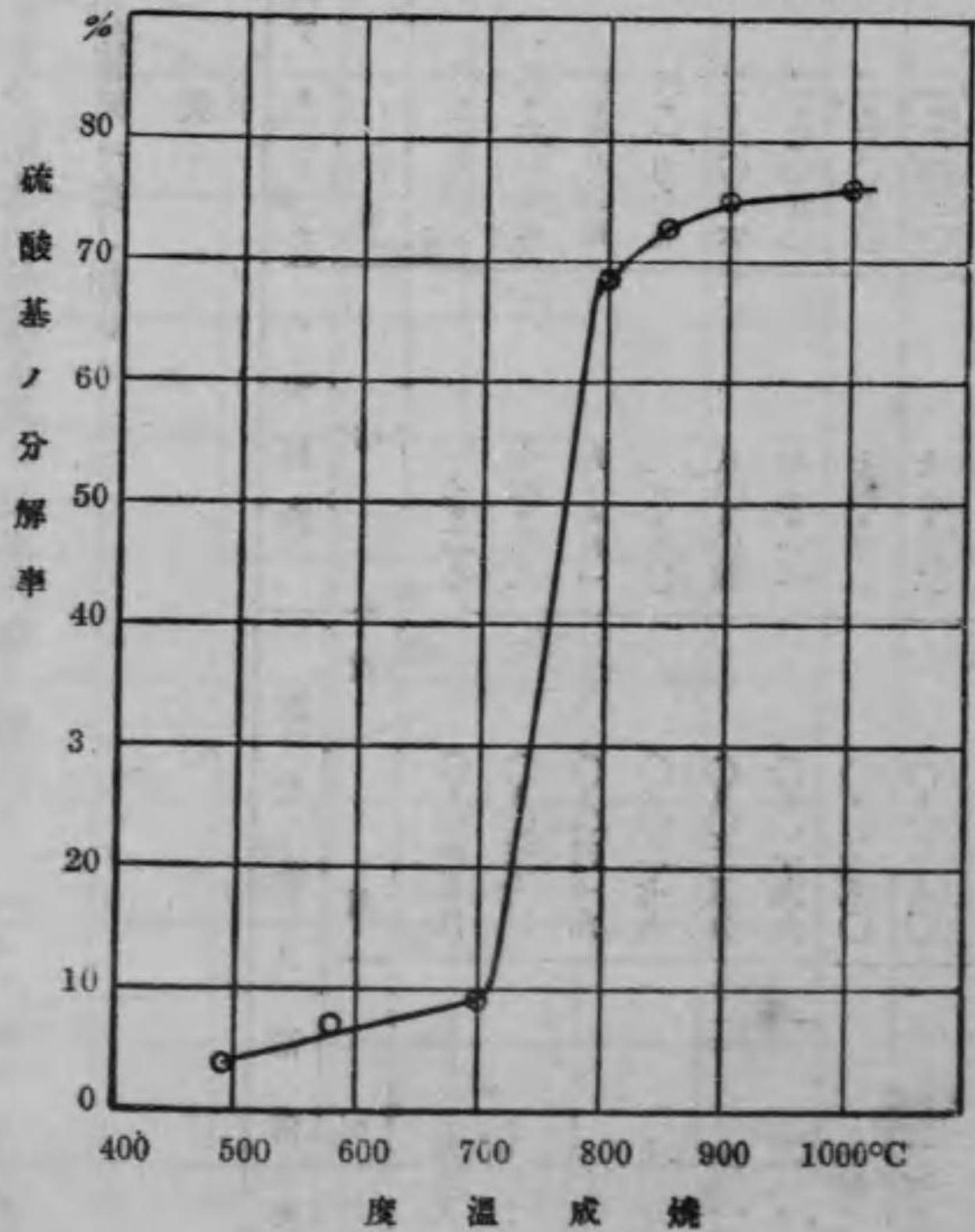
四〇〇度以上ニ於テハ脱水ト共ニ「アルミナ」ト結合セル硫酸基ノ分解ヲナシ、八〇〇度—九〇〇度

ニ於テハ「アルミナ」ト結合セル硫酸基ハ完全ニ分解放出シテ、硫酸加里ト「アルミナ」トニナル



而シテ之ヲ水ニ浸漬スルトキハ、殆ド完全ニ硫酸加里ヲ溶出スルコトヲ得ルナリ。

第二圖 明礬石ノ燒成温度ト硫酸基ノ分解率ニ就テ

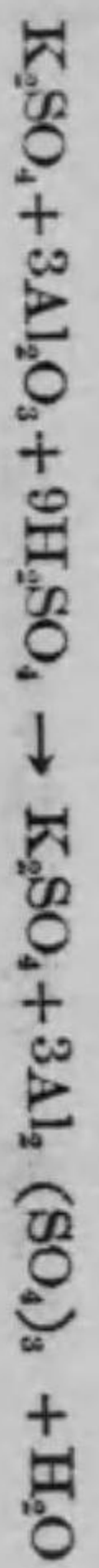


燒成温度ト硫酸ニ於ケル溶解

細粉明礬石十瓦宛ヲ前記ノ如ク、電氣爐ニテ種々ノ温度ニテ三時間燒成セリ。而シテ加熱温度ノ高低ニヨリ分解生成物ハ前記ノ如ク一樣ナラザレドモ、本實驗ニ於テハ操作ヲ簡單ナラシムルタメ比較

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

試験トシテハ聊カ不完全ナル嫌ヒアレドモ、何レノ温度ニテ焼成シタルモノモ左式ニ依リ硫酸ノ添加量ヲ定メタリ。



其濃度ハ「ボーマ」四〇・一度ニシテ、粘土ノ硫酸處理ニ於ケル如ク湯煎上ノ「コルベ」ニテ攪拌シツ、三時間加熱溶解セシメタリ。其結果ハ次ノ如シ

第五表

原 料	燒成温度	燒成減量 %	「アルミナ」ノ溶解率		酸化鐵ノ溶解率	
			重 量	%	重 量	%
五二〇	一〇・五四	〇・二九〇〇	八・二七	〇・〇四五九	八八・二五	
五五〇	一一・三二	二・六一九六	七四・六八	〇・〇三七二	七二・九二	
七〇〇	一四・四四	三・四六二五	九七・五一	〇・〇四一九	八〇・六一	
七五〇	一五・五八	三・一六七五	八九・五〇	〇・〇二七九	五三・七四	
八〇〇	三四・四〇	二・八〇六六	八〇・〇四	〇・〇二五九	四九・九〇	
九〇〇	三八・五三	二・七〇五〇	七七・一一	〇・〇一九九	三八・三八	
九四〇	三九・〇一	二・六〇七〇	七四・三二	〇・〇一八〇	三四・六一	
一〇〇〇	三九・三九	二・六四二〇	七五・三二	〇・〇一八〇	三四・六一	
		二・四三八五	六九・五一			

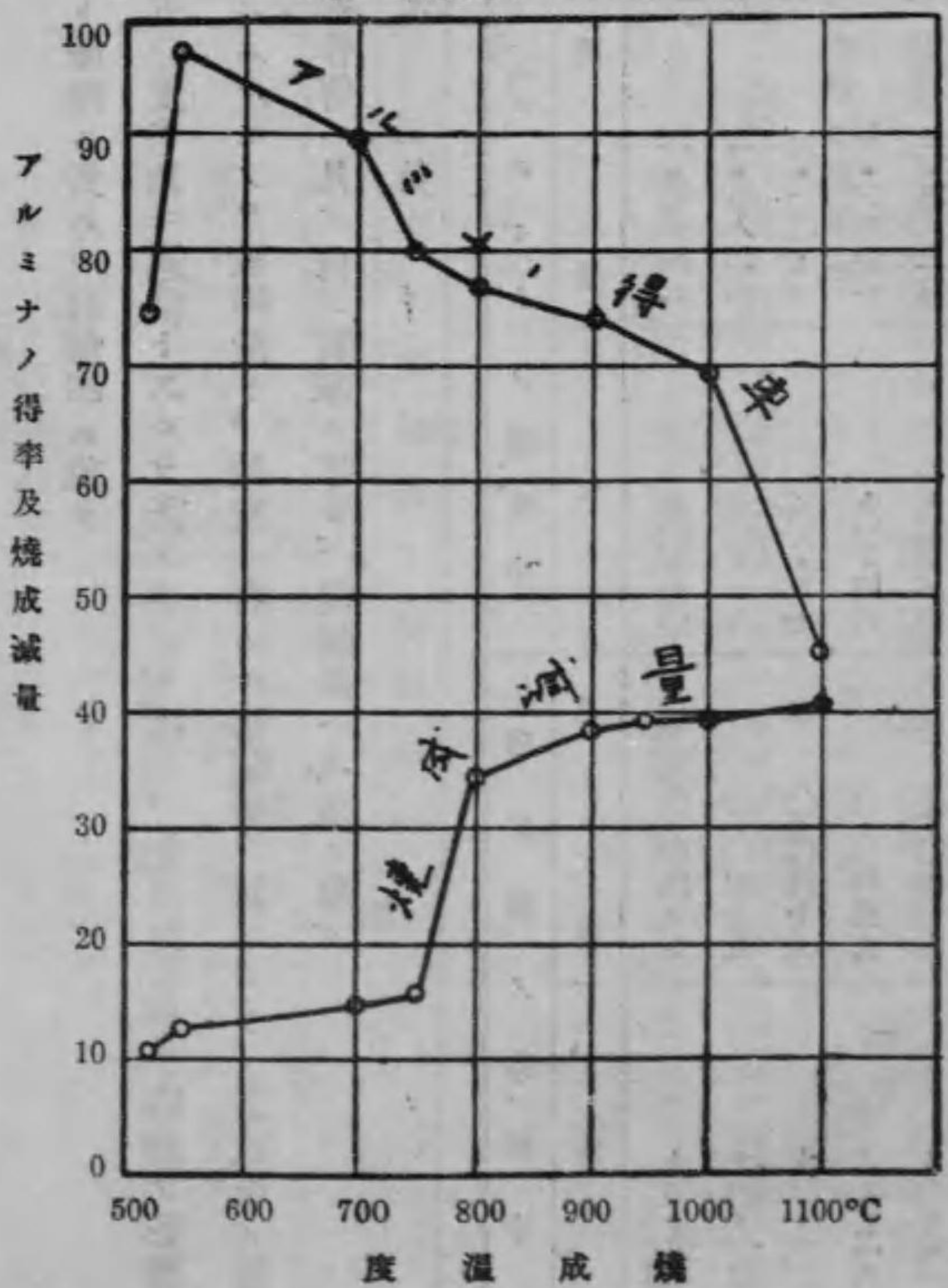
一一〇〇	四〇・六八	一・五八一〇	四五・〇七		
------	-------	--------	-------	--	--

第五表及ビ第三圖

ノ示ス如ク、温度五五〇度即チ第一段ノ加熱分解ヲ完結シ、未ダ第二段ノ分解ヲ起サザル温度ニテ焼成シタル所謂脱水明礬石 $[K_2SO_4 \cdot 3Al_2O_3 \cdot 20H_2O]$ ニ相當スルモノガ、硫酸ニ對スル溶解率最モ大ナリ。而シテ第二段ノ加熱

第三圖

明礬石ノ燒成温度ト硫酸處理處ニ於ケルアルミナノ得率ニ就テ



分解ヲ進ムルニ從ヒ漸次其溶解率減少シ、一〇〇〇度以上ニ於テハ頓ニ著シク減少ス、然レドモ粘土

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

ノ場合ト其程度及ビ趣キヲ異ニスルハ最モ注目スベキコトナリトス、鐵ノ溶解率ハ「アルミニウム」ノソレニ殆ド比例ス。

燒成時間ト硫酸ニ對スル溶解率ニ就テ

燒成溫度ハ前實驗ニ於テ五五〇度ヲ最モ適當トスルヲ認メタルガ故ニ、此溫度ニ於テ時間ノ影響ヲ試驗セントシ、燒成時間ヲ異ニスルモノヲ數種造リ、硫酸ニ對スル溶解率ヲ試ミタリ。其試料ノ使用量硫酸ノ濃度、混合割合及ビ操作等ハ凡テ前ノ實驗ニ等シ。其結果ハ次表ニ擧グ

第 六 表

燒成時間	燒成減量	「アルミナ」ノ溶解率		酸化鐵ノ溶解率	
		重 量	%	重 量	%
三〇分	六・一四	一・七六	五〇・三〇	〇・〇四	九五・九六
四五	六・七二	一・八六	五三・三八	〇・〇四	九二・二二
六〇	一一・〇二	三・一〇	八八・五七	〇・〇四	九二・二二
一一〇	一一・九四	三・三四	九二・四八	〇・〇四	八八・二八
一八〇	一一・三二	三・四六	九七・五一	〇・〇四	八〇・六一
三三〇	一一・三七	三・四〇	九六・九五	〇・〇四	八四・四五
三三〇	一一・四一	三・四一	九七・三一	〇・〇四	八四・四五

此結果ヨリ見ルニ燒成時間ハ約三時間ガ最モ適當ニシテ、明礬石ノ所謂脱水反應完結シタル時ガ硫酸ニ對スル溶解率最大ニ達ス。而シテ燒成時間ヲ長クスルトキハ、酸化鐵ノ溶出量ヲ減ズルコトヲ見ルハ是原礬中ニ第一酸化鐵ノ状態ニテ存在セルモノガ、第二酸化鐵ニ酸化セラレシ爲ナルベシ。

硫酸ノ濃度及ビ注加量

細粉トセル明礬石一〇瓦宛ヲ五五〇度ニ於テ三時間焙燒シタルモノニ、四種ノ濃度ノ硫酸ヲ當量即チ $K_2SO_4(Al_2O_3) = \frac{1}{6}$ ナル「モル」比ノ量ヲ注加シ前記實驗ノ如ク湯煎上ニテ、三時間加熱シテ作用セシメタリ。

第 七 表

濃 度	「アルミナ」ノ溶解率		酸化鐵ノ溶解率		備 考
	重 量	%	重 量	%	
四〇・一	一一・九五	八四・一八	〇・〇三	六一・四一	硫酸ヲ添加後直ニ固化ス 漸次粘稠状態トナリ終リニ於テ固 化セズ 固化セズ 固化セズ
三〇・四	三・二八	九三・七五	〇・〇四	八四・四五	
二五・〇	三・二二	九一・九三	〇・〇三	七六・七七	
二〇・三	三・一四	八九・五八	〇・〇三	七六・七七	

此ノ明礬石ノ場合ハ溶解スレバ溫度一〇〇度以下ニ於テハ、濃溶液ヨリ加里明礬ヲ直ニ品出スルガ「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

故ニ濃度大ナラザル「ボーマ」三〇度位ノモノヲ用フル事適當ナリ。

次ニ「ボーマ」四〇度ノ硫酸ヲ用ヒテ、五五〇度ニ於ケル燒成明礬石トノ混合割合ヲ變ジテ前操作ノ如ク三時間反應セシメタリ。其結果ハ次ノ如シ

第 八 表

硫酸ノ使用量 (明礬石「モ ル」ニ對シ)	「アルミナ」ノ溶解率		酸化鐵ノ溶解率		備 考
	重 量	%	重 量	%	
九・〇〇	三・三四〇	九五・二一	〇・〇三九九	七六・七七	終リ迄殆ンド固ラズ
七・五〇	三・三一七五	九四・五七	〇・〇三九九	七六・七七	頗ル粘濁状態トナル
六・七五	三・二〇六〇	九一・三九	〇・〇四三九	八四・四五	約三十分ノ後固化ス
六・〇〇	二・九五三一	八四・一八	〇・〇三一九	六一・四一	暫クシテ固化ス

此實驗ハ「ボーマ」四〇度ノ硫酸ヲ用ヒタルガ故ニ、當量即チ六「モル」ヲ添加シタルトキハ直ニ固
化シタルタメ溶解率甚ダ少ナケレドモ、前實驗ヲ併セテ考フレバ固化セザル程度ノ濃度ノモノヲ使用
スルモ硫酸ノ過剰ノ添加ハ溶解率ニ著シキ影響ナキコトヲ認メタリ。

溫度五五〇度附近ニテ焙燒シタル、脫水明礬石ニ「アルミナ」ニ對シ當量ノ硫酸ヲ加フルトキハ
 $K_2SO_3(Al_2O_3) + 6H_2SO_4 = K_2SO_4 + 3Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$ ナル變化ヲ起シ、其得タル溶液中ニハ加里

明礬一分子ニ硫酸「アルミニウム」二分子ノ割合ニテ存在スルモノナリ。故ニ之ヲ濃縮スレバ低温ニ
テハ溶解度小ナル加里明礬ハ殆ド全部晶出シ、母液中ニハ硫酸「アルミニウム」ヲ殘存ス、又硫酸處
理液ニ其中ニ溶存スル硫酸「アルミニウム」ガ明礬ヲ生ズルニ必要量ノ硫酸加里或ハ硫酸「アムモニ
ウム」ノ溶液ヲ添加スルトキハ、「アルミニウム」ヲ殆ド全部明礬トシテ析出セシムルコトヲ得ルナリ
是古クヨリ明礬石ヨリ加里明礬及ビ硫酸「アルミニウム」ノ製造ニ用ヒラレタル方法ナリ。

三 硫酸「アルミニウム」溶液ヨリ鐵分ノ除去

「アルミニウム」製造原料中ニ鐵分ヲ含有スルコトハ、最モ忌ムベキ所ニシテ之ガ除去ハ重要ナル行
程ニ屬ス、前記實驗ニ記載セル如ク、焙燒粘土ノ硫酸處理ニ依リ得タル硫酸「アルミニウム」溶液中
ニハ粘土中ニ含有セシ鐵分ハ硫酸鐵トシテ混入ス、此混合液中ヨリ鐵分ノミヲ除去スルコト甚ダ困難
ナルガ溶液中ノ硫酸「アルミニウム」ヲ「アムモニウム」明礬トシテ結晶法ニ依リ鐵分ヲ除去スルコ
トヲ得ベシ、「アムモニウム」明礬ノ溶解度ハ、溫度ノ高低ニ依リ著シキ差アルヲ以テ結晶ヲ得ルコト
甚ダ容易ナリ。之ニハ先ヅ鐵ト「アルミニウム」トノ比ヲ種々ニ變化セシメタル硫酸鐵及ビ硫酸「アル
ミニウム」ノ混合溶液ヲ造リ、此一定量ヲ「ピーカー」ニ取り其中ニ硫酸「アルミニウム」ガ明礬ヲ
作ルニ必要ナル硫酸「アムモニウム」ヲ加へ、七〇度ニ熱シ之ヲ冷却スレバ殆ド大部分ノ硫酸「アル
ミニウム」ハ「アムモニウム」明礬トシテ晶出ス、多クノ實驗中ヨリ其一、二ヲ擧ゲンニ、溶液中鐵

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」
及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

ノ含有量ガ「アルミナ」ニ對シ酸化鐵トシテ二%含有スルモノヨリ品出シタル明礬中ニハ〇・二六三%トナリ、之ヲ水ニ溶解シテ再結晶ヲ行フトキハ〇・一一六%トナリ、第三回目ノ結晶中ニハ〇・〇四%ニ低減ス。

次ニ原液中ニ酸化鐵トシテ「アルミナ」ニ對シ七%含有スルモノヨリ得タル結晶中ニハ、二・九五%ヲ含有シ、之ヲ再結晶ニ付セシニ〇・二七八%トナリ、第三回目ニハ〇・一四三%、第四回目ニハ〇・〇八三%ニ減少セリ。斯ノ如ク明礬トシテ精製スルトキハ、作業簡單ニシテ再結晶ヲ反覆スルコトニ依リ任意ニ鐵分ヲ除去スルヲ得ベク、且「アルミナ」ノ損失ハ極メテ僅少ナリ、而シテ之ト同時ニ不純物タル珪酸ヲモ除去シ得ベシ。結晶精製ニ際シテ其操作ヲ簡單ニシ、鐵分ヲ可及的迅速ニ除去セントシテ諸種ノ方法ニ就キ研究セシガ、其中鐵鹽ヲ還元シテ第一鐵鹽トナシタル溶液中ヨリ品出セシムルハ甚ダ有効ナルヲ認メタリ、之ニハ粘土ヲ硫酸ニテ處理シタル溶液中ニ亞硫酸瓦斯ヲ通ジ、鐵鹽ヲ還元シ然ル後明礬ヲ品出セシメシニ原液中酸化鐵ガ「アルミナ」ニ對シ七%存在セシニ、第一回ノ結晶中ニハ僅ニ〇・七二%含有シ來レリ、之ニ反シ原液ヲ還元スルコトナク、直接品出セシメタルモノニハ二・九五%ヲ含有シテ其間著シキ差違ヲ示セリ、而シテ前者ヲ同様ノ操作ニテ再結晶ヲ行ヒシニ、酸化鐵ハ〇・〇六%迄低減セリ之ヲ以テ見ルニ亞硫酸還元ト、結晶法トヲ併用スレバ最モ迅速且容易ニ鐵分ヲ除去シ得ベシ。

四 水酸化「アルミニウム」ノ生成

精製セル「アムモニウム」明礬ヨリ水酸化「アルミニウム」ヲ生成セシムルニ當リ、一般ニ行ハル、如ク此水溶液ヨリ「アムモニウム」ヲ用ヒテ得タル水酸化「アルミニウム」ハ如何ナル狀況ニ於テ沈澱セシムルモ常ニ糊狀ヲ呈シ、其容積大ニシテ之ガ濾過洗滌極メテ困難ニシテ、純粹ナル水酸化「アルミニウム」ヲ得ルコト難シ、殊ニ之ガ工業的作業ノ目的ニ向ツテハ殆ド不可能ト云フヲ得ベシ。

茲ニ於テ余ハ濾過洗滌ニ適スルトコロノ水酸化「アルミニウム」ヲ得ントシテ大ニ工夫ヲ凝シ、幾多ノ日子ヲ費シテ之ニ努力シ種々研究中「アムモニヤ」瓦斯ト固體「アムモニウム」明礬トノ直接作用ニ就テ考索シ、之ニ向ツテ深ク研究ヲ進メタリ。

「アムモニウム」明礬ノ細カキ結晶或ハ粉末ト爲シタルモノニ、乾燥セル「アムモニウム」瓦斯ヲ作用セシムルトキハ、激烈ナル發熱反應ヲ起シテ水酸化「アルミニウム」トナル、該反應ハ殆ド瞬間的ニ起リ恰モ、硫酸ニ「アムモニヤ」瓦斯ヲ作用セシメタル場合ノ觀アリ。斯クシテ得タル生成物ヲ水ニテ浸出スルトキハ、粒狀ニシテ沈降性ニ富ミ比重ノ大ナル水酸化「アルミニウム」ヲ得、此物ハ直ニ器底ニ沈ミ上層ハ清澄液トナリ極メテ濾過シ易キ沈澱ナリ。

「アムモニヤ」瓦斯ノ作用ハ、瓦斯導入ノ速度並ニ明礬ノ結晶ノ大小ニヨリ遲速アルハ勿論ナレドモ細カキ結晶或ハ大ナル結晶ヲ細粉シタルモノニ五瓦ヲ取り、徑二・五糧長サ一五糧ノ硝子管ニ詰メ之

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」
及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

ヲ横タヘ一方ヨリ、「アムモニヤ」瓦斯ヲ通ズルトキハ反應ノ進行ト共ニ、其發熱部漸次前進シ反應ノ終リタル部分ハ溫度直ニ降下シ結晶ノ光澤ヲ失ヒ、容積ハ縮少シテ反應ノ模様ヲ明カニ目撃スルコトヲ得、而シテ最高溫度七五度ヲ示セリ。此實驗ニ於テハ一分間ニ一・五種宛反應ノ進行スル程度ニ「アムモニヤ」瓦斯ヲ通ジ、反應完了迄ノ時間ハ約一〇分ヲ要セリ。然ル後直ニ七〇度位ノ空氣ヲ通ジテ過剰ニ存在スル「アムモニヤ」瓦斯ヲ追出シ、之ヲ水ニ投ジ煮沸シタル後濾過セシニ、其濾液中ニハ「アルミニウム」鹽ノ痕跡ヲ止メズ「アルミニウム」ハ悉ク水酸化「アルミニウム」トナルヲ認メタリ。

次ニ「アムモニウム」明礬八・三瓦ヲ取り含有「アルミニウム」ニ當量ノ「アムモニヤ」瓦斯ヲ五分間ニテ導入シ三〇分間放置シタル後悉ク之ヲ水中ニ投ジ、煮沸シタル後濾過シ濾液ヲ檢セシニ「アルミニウム」鹽類ノ存在ヲ認メザリキ、斯ノ如キ實驗ヲ數多行ヒ其生成物ニ就キ研究シタルニ、此沈澱水酸化「アルミニウム」中ニ少量ナレドモ常ニ硫酸基ノ存在ヲ認メタリ、此水酸化「アルミニウム」中ニ幾分ノ鹽基性硫酸「アルミニウム」ヲ混入スルカ、或ハ又一種ノ鹽基性硫酸「アルミニウム」ノ生成セルモノナルカ聊カ疑問ニ屬ス。

斯ノ如ク生成水酸化「アルミニウム」中ニ硫酸基ヲ含有スルヲ以テ、此含有量ト反應時ニ於ケル溫度ノ影響トノ關係ヲ研究セリ。

前記ノ裝置ヲ用ヒ外部ヨリ之ヲ温メ、或ハ冷却シ種々ノ溫度ニ於ケル反應生成物中ノ硫酸基ヲ定量

セリ、然ルニ反應熱ニ依リ溫度約七五度ニ昇レルモノヲ外部ヨリ熱ヲ加ヘテ、此溫度ヲ保持反應ヲ完了セシメタルトキハ、生成物中「アルミナ」ニ對スル硫酸基ハ約九%ノモノヲ得、反應熱ノ發生ノ儘之ヲ自然ニ放置セバ溫度ハ徐々ニ降下シテ常溫ニ至ル、此際ハ硫酸基ハ一三—一四%ニ増加ス。

次ニ外部ヨリ冷却シテ反應室ノ溫度ヲ一〇度内外ニ保ツトキハ、硫酸基ハ二〇—二二%ノ含有量ヲ示セリ、之ニ依リ明カナル如ク反應系ノ溫度ヲ高クセバ、硫酸基ヲ減少セシムルコトヲ得ルナリ。

然レドモ溫度九〇度以上ニ於テハ、明礬ハ結晶水ニ溶解シテ瓦斯トノ反應困難トナルヲ以テ、常ニ九〇度以上ニ至ラザル様注意ヲ要ス。

次ニ明礬ノ多量ヲ取り其層ヲ厚クシ、注意シテ溫度ヲ七五—八〇度ニ調節シ「アムモニヤ」瓦斯ヲ作用セシメテ得タル水酸化「アルミニウム」中ニハ硫酸基ノ含有量ハ常ニ少ク、九%ヲ超ユルコト稀ニシテ多クノ實驗中四—七%ナリ。故ニ鹽基性鹽類トシテ硫酸基ノ損失ハ極メテ少量ナルベシ。

此等ノ事實ヨリ考フルニ明礬ニ「アムモニヤ」瓦斯ノ反應ハ先ヅ鹽基性「アルミニウム」鹽ヲ生ジ溫度低キカ或ハ「アムモニヤ」ノ不足ナルトキハ多ク鹽基性鹽ニテ止マリ、比較的高キ溫度及ビ過剰ノ「アムモニヤ」ニ依リテ之ガ分解シテ水酸化「アルミニウム」ニ變化スルモノナルベシ、之ニ關スル詳細ナル研究ハ後日ニ讓ルコト、ス。

五 硫酸「アムモニウム」ノ浸出分離

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

「アムモニウム」明礬ニ「アムモニヤ」瓦斯ヲ作用セシメテ得タル生成物中ニハ、水酸化「アルミニウム」硫酸「アムモニウム」及ビ水分ヲ含ム之ヲ水ニテ浸出シ、水酸化「アルミニウム」ト硫酸「アムモニウム」トヲ分離セリ、前記生成物中ニハ多量ノ水分ヲ含有スルヲ以テ、之ヲ均一ニナスタメ蒸氣浴ニテ乾燥シテ使用セリ。其試料ノ成分ハ左ノ如シ

酸化「アルミニウム」	一五・八六%	珪	酸	痕	跡
酸	〇・〇二四%	「アムモニヤ」	一八・六八%		
無水硫酸	四六・五四%				

試料ニハ常ニ「アルミナ」三五瓦ヲ含有スル量ヲ秤量使用セリ、之ニハ一立ノ「ビーカー」中ニ浸出液六〇〇珪ヲ取り、八〇—八五度ニ温メ試料ヲ投入シ其温度ヲ保持シ攪拌機ヲ以テ烈シク攪拌シツ、五分間持續ス。之ヲ急速濾過器ニテ濾過シ其濾液ヲ室温ニ於テ六〇〇珪トナシ、其比重ヲ測リ分析シテ其抽出率ヲ定メタリ、浸出液トシテハ水或ハ前回ノ浸出ニ依リ得タル稀薄液ヲ使用セリ。

第九表A 浸出試料二二二瓦 浸出液六〇〇珪

浸出回数	浸出後液ノ比重	「アムモニヤ」得タル	浸出率	備考
I	一・一四八	三五・六六瓦	八五・九八%	浸出液ハ水

IV III II	浸出回数	浸出後液ノ比重	「アムモニヤ」得タル	浸出率	備考
		一・〇二四	四・四六	一〇・七五	同
		一・〇〇五	一・〇四	二・五一	同
		一・〇〇一	〇・二二	〇・五三	同
			九九・六七		

第一〇表B 浸出試料二二二瓦 浸出液六〇〇珪

V IV III II I	浸出回数	浸出後ノ比重	「アムモニヤ」得タル	浸出率	備考
		一・二四九	三〇・八四瓦	七四・三六%	浸出液
		一・〇五一	七・五四	一八・一八	A I 得タル
		一・〇一三	一・七四	四・二〇	A II 得タル
		一・〇〇三	〇・五四	一・三〇	A III 得タル
		一・〇〇一	〇・二四	〇・五八	A IV 得タル
			九八・六二		水

前記沈澱ノ成分

「アルミナ」 五四・八六% 硫酸基 七・四九% 酸化鐵 〇・〇二二%

反應生成物中ヨリ硫酸「アムモニウム」ヲ浸出スルハ甚ダ容易ニシテ、第一回ニ於テ既ニ八四—八

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

七%第二回ニ於テ九五—九六%ヲ抽出シ得ベク、第四回ニ於テ殆完全ニ分離スルコトヲ得ルナリ。又前回ノ浸出ニ依リ得タル稀釋硫酸「アムモニウム」溶液ヲ用フルモ第一回ニ於テ八〇%内外ノ硫酸「アムモニウム」ヲ抽出シ濃厚ナル硫酸「アムモニウム」溶液ヲ得、上記實驗ノ證スル如ク第一、第二回ニ前回ノ浸出液ヲ使用シ、第三、第四ノ浸出ニ水ヲ使用スルコトニ依リ充分硫酸「アムモニウム」ヲ浸出分離スルヲ得ベシ。

斯ノ如ク浸出操作ヲ行フモ水酸化「アルミニウム」ノ性状ニハ何等ノ變化ヲ呈セズ常ニ粒狀ニシテ沈降性ニ富ミ、濾過洗滌容易ナルヲ以テ僅々四回ノ浸出操作ニ依リ硫酸「アムモニウム」ト水酸化「アルミニウム」トヲ分離スルコトヲ得ルナリ。

六 生成水酸化「アルミニウム」中ノ硫酸基ノ除去

「アムモニウム」明礬ト「アムモニヤ」瓦斯トノ反應ニ依リ生ジタル生成水酸化「アルミニウム」中ニハ反應時ニ於ケル状態ニ依リ、常ニ多少ノ硫酸基ヲ含有スルコトヲ記述セシガ、是レ一部鹽基性硫酸「アルミニウム」ヲ混ズルモノナリト考へ、之ガ除去ニ就キ二、三ノ實驗ヲ行ヒタリ。硫酸「アムモニウム」ノ浸出分離ニ依リ得タル生成水酸化「アルミニウム」ノ一定量ヲ取り、其中ニ含有セル硫酸基ニ相當或ハ少シク過剩ノ「アムモニウム」ヲ加ヘ加熱攪拌スレバ、其硫酸基ハ著シク減少シ或ハ悉ク除去シ得ラルベシ。

試料ノ分析

「アルミナ」

酸化鐵

無水硫酸

無水硫酸ト「アルミナ」ノ比

五五・九六%

〇〇・五四%

七・七六%

一三・八七%

試料二〇瓦ヲ「ビーカー」ニ取り之ニ水五〇銑ヲ加ヘ、更ニ稀釋「アムモニヤ」水ヲ添加シ、加熱攪拌シテ反應セシメ、然ル後濾過洗滌シテ「アルミナ」及ビ硫酸基ヲ定量セリ。其結果ヲ次ノ表ニ擧グ。

第一一表

「アムモニヤ」添加量	「アルミナ」	無水硫酸	無水硫酸ト「アルミナ」ノ比
當量	五七・七六%	二・八八%	四・九八%
一・五當量	六四・二四	〇・九三	一・四四
二・五當量	六五・六二	〇・五二	〇・七九
四・〇當量	六一・二八	〇・二〇	〇・三二

上記ノ實驗結果ヨリ鹽基性硫酸「アルミニウム」ハ過剩ノ「アムモニヤ」ヲ以テ容易ニ分解スルコトヲ知ル、而シテ第四ノ實驗及ビ之ト同様ナル多クノ實驗ヨリ得タル水酸化「アルミニウム」ヲ分析

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

シ、其中ノ水ノ分子數ヲ定メタルニ $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ニ近似ノ分子式ヲ有スルモノヲ得タリ。

七 水酸化「アルミニウム」沈澱ノ容積ノ比較

水酸化「アルミニウム」ノ性狀ハ其生成ノ際ニ於ケル狀態ニ依リ著シク異ナルモノナルガ、明礬ノ結晶ニ「アムモニヤ」瓦斯ノ作用ニ依リテ生成セルモノハ粒子狀ヲナシ、其容積小ニシテ沈降性ニ富ミ洗滌濾過ノ容易ナルコトハ前章ニ於テ認メシ所ナルガ、之ガ普通溶液ヨリ「アムモニヤ」水ニ依リ生ズル糊狀沈澱物及ビ所謂「バイヤー」法トシテ知ラル、所ノ「アルミン」酸曹達溶液ヨリ析出セシメタル水酸化「アルミニウム」トノ容積ノ比較試驗ヲ行ヒタリ、容積ノ大小ハ製造作業上ニ於テ重大ナル影響ヲ與ヘ、尙且粒子ノ狀態ハ「アルミニウム」精鍊作業ニ重要ナル關係ヲ有スルハ言ヲ俟タズ。

容積ノ比較ニハ刻度管ニ一定量ノ「アムモニウム」明礬ヲ取り水ヲ以テ適當ノ濃度トナシ、所要ノ溫度ニ保チ液中ノ「アルミニウム」鹽ニ相當量ヨリ過剩ノ「アムモニウム」ヲ攪拌シツ、添加シテ沈澱ヲ生ゼシメ一〇分間其溫度ニ保チタル後、回轉數毎分三〇〇〇回ヲ有スル遠心分離機ニ掛ケ、沈澱ヲ管底ニ沈降セシメ容積一定トナリタル後常溫ニ於テ其容積ヲ刻度ニ依リ讀ミタリ。

次ニ「アムモニヤ」明礬一定量ヲ刻度管ニ取り、之ニ適當ノ溫度ニテ「アムモニヤ」瓦斯ヲ作用セシメタル後所要溫度ノ溫湯ヲ加ヘ能ク攪拌シタル後、前記ト同様ノ遠心分離機ニテ沈降セシメ、其容積ヲ測定セリ其實驗結果ヲ次表ニ擧グ。

第一八表 同一量ノ「アルミナ」ニ對スル水酸化「アルミニウム」ノ容積比較

溫度	水酸化「アルミニウム」ノ容積		
	アムモニヤ水法	アムモニヤ瓦斯法	バイヤー法
三〇	五・四	一・一	〇・九
四〇	四・四	一・〇	
五〇	五・〇	一・一	
六〇	五・七	〇・九八	
七〇	五・四	一・一	
八〇	五・三	一・一	

此結果ヨリ明カナル如ク水酸化「アルミニウム」ノ容積ハ「アムモニヤ」瓦斯法ト「バイヤー」法ニ依ルモノトハ殆ド同一ニシテ、「アムモニヤ」水ニテ沈澱セシメタルモノハ凡其五倍大ナリ、溫度ニ依ル影響殆ドナシ、而シテ「アムモニヤ」瓦斯法ニテ得タルモノハ一二〇〇度ニ煨燒スルトキハ、粗粒子狀ヲ呈シ微粉狀トナラズ比重大ニシテ、「アムモニヤ」水ニテ沈澱セシメタル「アルミナ」トハ觸感其他ニ於テ著シキ差異ヲ呈ス、「アルミニウム」精鍊原料トシテ好適ナリ。

八 本研究結果ノ要旨

一、粘土ガ硫酸ニ溶解スルニ最適ナル條件トシテ燒成溫度ハ八〇〇度、酸ノ濃度ハ「ボーメ」四〇度

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

ニシテ其溶解率九四%内外ナリ。

一、明礬石ノ加熱分解ノ機構ヲ研究シ、進ンデ之ヨリ硫酸加里採取ニ適スル加熱分解温度ハ五五〇度ナルコトヲ定メタリ。

一、明礬石ガ硫酸ニ於ケル溶解ニ適スル繞成温度ハ五五〇度ニシテ、明礬石ノ所謂脱水反應完結シタル時ガ溶解率最大ニシテ九七—九八%ニ達ス、酸ノ濃度ハ「ボーム」三〇度ノモノ適當ナリ。

一、硫酸「アルミニウム」溶液中「アルミナ」ト鐵分ヲ分離スルニハ、亞硫酸ヲ用ヒテ鐵鹽ヲ還元シ之ヨリ「アムモニウム」明礬トシテ結晶セシムルヲ便トス。

一、「アムモニウム」明礬ニ「アムモニヤ」瓦斯ノ作用ニ依リ粒狀ニシテ容積小ナル水酸化「アルミニウム」ヲ得タリ、此水酸化「アルミニウム」ノ生成ニハ温度七五度ヲ適當トス、而シテ生成物ノ容積ハ「バイヤー」法ニ依リ得タルモノト殆同一ニシテ、溶液中ヨリ「アムニヤ」ヲ以テ沈澱セシメタルモノニ比シ約五分ノ一ナリ、而シテ $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ ナル分子式ヲ有ス。

第二編 粘土ヨリ「アルミナ」製造ノ工業的實驗

研究室ニ於ケル試驗研究ト其應用ノ工業的作業トハ、素ヨリ密接ノ關係アリト雖自ラ多少其趣ヲ異ニス、從ツテ研究室ニ於ケル新方法ニ依ル所ノ研究成績ヲ以テ、直ニ一躍之ヲ大工場の經營ニ移シテ

工業化セントスルモ、其經濟的成果ヲ舉グルコト難クシテ中途避クベカラザル困難ニ遭遇シ、遂ニ失敗ニ歸シ多大ノ損失ヲ被リ、貴重ナル研究モ其效果ヲ認メラズシテ葬リ去ラルヤ必セリ。從來化學工業ニ關スルモノニ於テ特ニ其例多キヲ見ル、是畢竟其順序ヲ誤レル結果ナリトス、故ニ堅實ナル道程トシテハ先ヅ研究室ニ於ケル結果ヲ基礎トシ、小規模ナル工業的所謂中間試驗ニ移シテ、各種ノ操作ヲ試ミ其實驗ヲ經テ經濟上ノ成算ヲ得タル後之ヲ大工場の經營トナスニアリ。

茲ニ於テ余ハ前章記載ノ研究成績ノ工業的價值ヲ認メ、進ンデ工業的の中間試驗ヲ企テタリシガ經費ノ關係上遺憾ナガラ十分ナル設備ヲ爲ス能ハザリシモ、豫期以上ノ成績ヲ舉ゲタル點多クアリテ、本目的ヲ達スルコトヲ得、其工業的價值ヲ確メタリ、今其設備並ニ作業ノ狀況等ニ關シ詳細記述セントス。

一 反射爐ニテ粘土ノ焙燒

「アルミナ」製造ノ本實驗ニ用ヒタル粘土ハ主トシテ岩手縣嚴美村ノ産出ニシテ、其産額多量且「アルミナ」ノ含有量大ニシテ「アルミニウム」原料トシテハ好適ノモノナリ、其主要成分ハ次ノ如シ。

酸化「アルミニウム」	珪酸	酸化鐵	灼熱減量
一 三九・四七%	四四・八九%	一・四七%	一四・〇二%
二 三九・九四	四四・六七	〇・四九	一四・七五

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

此粘土ノ焙燒ニハ經濟上廻轉爐ヲ使用スルコトヲ適當トスルモ、本實驗ノ如ク小規模ニテハ反射爐ヲ用フルノ外詮方ナキガ故ニ、巾二四米、長四〇米ノ反射爐ヲ築造シ、之ニ豫メ「クラツシヤ」ニテ一種大ニ碎キタル約四〇〇斤ノ粘土ヲ装入シ、十分毎ニ攪拌シツ、七百度、七百五十度及ビ八百度ノ各溫度ニテ八時間焙燒ス、原料ノ装入後所要ノ溫度ニ達シタルトキ先ヅ試料ヲ取り、ソレヨリ一時間毎ニ試料ヲ取りテ之ガ灼熱減量及ビ硫酸ニ對スル溶解率ヲ試驗セリ、之ニ用ヒタル試料ハ五瓦ニシテ之ニ「ボーム」四十一度ノ硫酸ヲ其粘土中ニ含有スル「アルミナ」ノ一・一倍當量ト共ニ「コルベ」ニ入レ、之ヲ湯煎上ニテ攪拌シツ、加熱シタル後濾過シ、其濾液ト殘滓ノ洗滌液トヲ二五〇珎ニ濃縮シ、其中ノ一定量ヲ取り分析ノ結果ヨリ溶解率ヲ定メタリ。

焙燒溫度ト硫酸ニ對スル溶解率ニ就テ

焙燒溫度	七 百 度		七 百 五 十 度		八 百 度	
	灼熱減量 %	「アルミナ」ノ溶解率 %	灼熱減量 %	「アルミナ」ノ溶解率 %	灼熱減量 %	「アルミナ」ノ溶解率 %
焙燒前	一四・七五	二〇・六	一三・三〇	—	—	—
所要溫度ニ達シタルトキ	一二・二三	二八・一二	九・四一	—	一〇・四六	三九・四六
一時間	九・六五	四七・五六	四五・五九	—	四・四九	七一・九二
二時間	六・一六	六九・四五	六・四九	七五・一七	五・六九	八一・一九

溫度	七 百 度		七 百 五 十 度		八 百 度	
	灼熱減量 %	「アルミナ」ノ溶解率 %	灼熱減量 %	「アルミナ」ノ溶解率 %	灼熱減量 %	「アルミナ」ノ溶解率 %
三	一・八一	九〇・七三	二・一三	—	二・〇一	九二・八八
四	一・九九	九四・七六	一・二五	九一・九七	〇・七八	九四・三三
五	一・五〇	九〇・三三	〇・七一	九六・二六	〇・五〇	八七・〇八
六	一・五一	九四・三八	〇・九〇	九二・〇六	〇・五一	八三・一四
七	一・六八	九五・七三	〇・九二	九一・九六	〇・三三	六三・四七

此焙燒ニ於テ勞務者ハ晝夜各二人ヲ要シ、各溫度ニ於テ約四〇〇珎ノ粘土ヲ装入シタル後、所要ノ溫度ニ達シテヨリ八時間其溫度ヲ持續スルニ要シタル石炭ノ量ハ次ノ如シ。

溫度	石炭ノ所要量
七〇〇度	一八六 (三一〇) 斤
七五〇	二二五 (三七五)
八〇〇	三〇〇 (五〇〇)

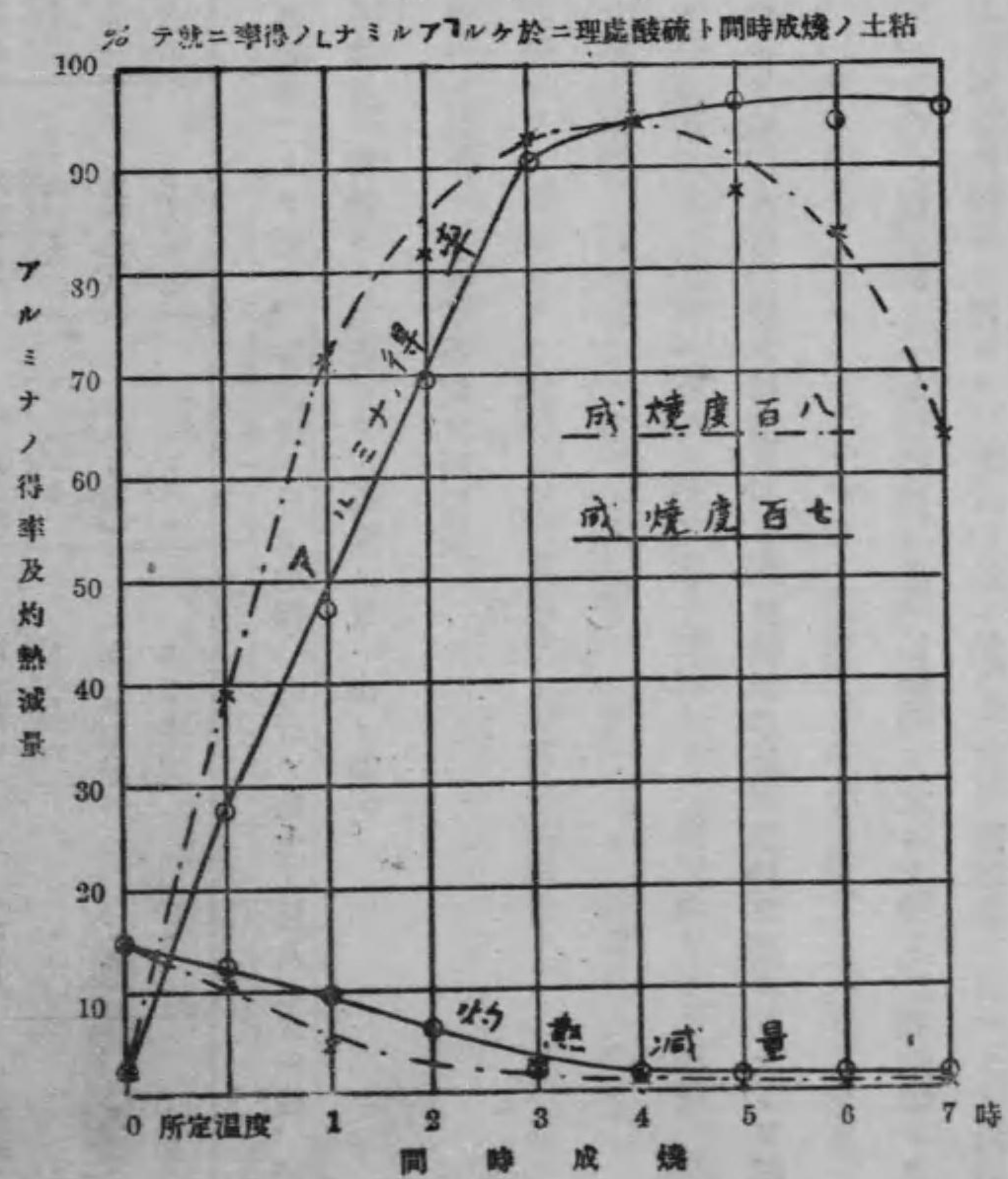
本實驗ニ用ヒタル反射爐ニテハ、八〇〇度ヲ持續スルニハ比較的多量ノ燃料ヲ要スルコトヲ認メラ

ル。前表及ビ第四圖ヲ見ルニ、七〇〇度ニ於テハ焙燒時間ト共ニ溶解率ヲ大ニシ、七時間焙燒シタルモノハ「アルミナ」九五・七三%ノ溶解率ヲ得タリ。七五〇度ニ於テハ五時間焙燒シタルモノ最大溶解

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

率ヲ示シ、此以上焙
 燒ヲ繼續シタルモノ
 ハ溶解率小トナリ、
 七時間ニ於テハ約九
 二%ニ遞下セリ。次
 ニ八〇〇度ニ於テハ
 既ニ四時間ニテ最大
 溶解率ヲ示セドモ之
 ヲリ順次降下シ、七
 時間ニ於テ六二・四
 七%迄遞下セリ。以
 上ニヨリ此粘土ノ焙
 燒溫度ハ七〇〇—七
 五〇度ヲ燃料ノ經濟
 上又溶解率ノ關係ヨリシテ之ヲ適當ト認メ、以後十數回ノ硫酸處理ニ用ヒタル粘土ハ此溫度ニ於テ五

圖 四 第



時間焙燒セリ。

二 粘土ノ硫酸處理

前記ノ如ク反射爐ニテ溫度七〇〇—七五〇度ニテ五時間灼熱シタル粘土ハ、内面花崗石張り石塊ヲ「ボール」トシタル容量百斤ノ「ボールミル」ニテ二—三時間粉碎シ、一平方尺ニ付キ四目ノ篩ヲ通シタルモノヲ用ヒタリ。此硫酸處理ニ用ヒタル容器ハ附圖Aノ如キ底部圓錐狀ノ鍊鐵製内面鉛張ニテ、容量約二五〇〇立ヲ有シ側面ニハ四ヶ所ニ徑四種ノ「ハードレッド」製「バルブ」ヲ附シタル液ノ取出口ヲ備へ、底部ニハ殘滓排出ノタメ「ハードレッド」製徑一〇種ノ「スライスパルブ」ヲ附シタリ、上部ヨリハ壓搾空氣及ビ蒸氣ヲ吹き込ム爲ニ、徑二・五種ノ鉛管三本ヲ容器内ニ懸垂セリ。

先ヅ上記ノ「タンク」中ニ約二〇〇—三〇〇立ノ水ヲ注入シ、之ニ四〇〇斤ノ燒成粘土ヲ入レ泥狀ニ練リタル後硫酸ヲ其所要量ノ三分ノ一乃至二分ノ一量ヲ加へ、壓搾空氣ト蒸氣トヲ同時ニ吹込ミ攪拌シツ、加熱ス、然ルトキハ後ニ記スル如ク四〇—五〇分ヲ經テ一〇〇度以上ニ達シ、激烈ナル反應ヲ起シ激シク沸騰ス、之ヲ放置スルトキハ溢出スルヲ以テ攪拌及ビ加熱ヲ止メ、更ニ時々少量ノ冷水ヲ表面ニ散布ス、斯クスルトキハ暫クニシテ沸騰緩和スルガ故ニ、殘量ノ硫酸ヲ徐々ニ加へ攪拌及ビ加熱ス、然ルトキハ長時間一〇〇度以上ノ溫度ヲ保持シ反應ヲ繼續ス、此反應ノ終結ヲ待テテ溶液中酸化「アルミニウム」ノ約八%位トナル迄水又ハ前回ニ得タル稀薄ナル硫酸「アルミニウム」溶液ニ

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

ヲ稀釋シ攪拌及ビ加熱ヲ止メ靜置セシム、此硫酸處理ハ十數回ノ實驗ヲ試ミタルモ何レモ大同小異ナルヲ以テ其中三回ノ成績ヲ舉グレバ次ノ如シ。(硫酸處理ニ際シテハ毎回共燒成粘土中ヨリ試料ヲ取リ、之ガ硫酸ニ對スル溶解率ヲ實驗室ニ於テ試驗シ工場實驗ノ結果ト比較セリ)

實驗第三 粘土ノ硫酸處理

各回實驗ニ用ヒタル硫酸ハ鉛室硫酸ヲ用ヒ、其比重及ビ含有率並ニ使用燒成粘土ノ含有スル酸化「アルミニウム」ノ量ハ次ノ如シ。

硫酸 比重ボーメ 五〇・九度 (溫度一五度)

含有率 六三・八五% (H₂SO₄)

燒成粘土量

酸化「アルミニウム」含有率 四〇・〇%
四五・二八%

酸化「アルミニウム」含有率 一八一・一二二%
一八二・一二二%

以上ノ燒成粘土ノ處理ニ要スル硫酸ノ計算量ハ八一七・六斤ナルガ、實際ニ用ヒタル硫酸ノ量ハ七五・五斤ニシテ其計算量ニ對シ九五・五九%ナリ。

實驗第三 粘土硫酸處理ノ狀態

時間	溫度	摘	時間	溫度	摘	要
操作開始分	度		分	度		
一五	四二	水二五〇立燒成粘土四〇(斤)ヲ入レタリ	八五分	一〇八	硫酸ノ殘量全部ヲ注加ス	
二五	六二	硫酸三三〇斤ヲ注加ス	一一五	一〇六		
三二	九〇	蒸氣及ビ壓搾空氣ヲ吹込ミテ加熱及ビ攪拌ス	一四五	一〇一		
四〇	一〇二		一六〇	九二	三〇〇立ノ稀薄硫酸「アルミニウム」溶液ヲ注加シ一二〇〇立トス	
四二	一一〇	沸騰ヲ始ム溢出ヲ防グタメ時々冷水ヲ注加ス	二五〇	九二		
五二	一〇四	沸騰殆ド止ム	二九〇	八七	稀薄硫酸「アルミニウム」溶液七〇〇立及ビ水ヲ加ヘテ二二〇〇立トシ攪拌及ビ加熱ス	
五五	一〇四	硫酸ヲ注入ス 沸騰ヲ始ム	三二一	六九		
六八	一一一		三四五	七二	攪拌及ビ加熱ヲ止メ靜置セシム	

實驗第四 粘土硫酸處理

燒成粘土量

酸化「アルミニウム」含有率 四〇・〇%
四五・二〇%

酸化「アルミニウム」含有率 一八〇・八%
一八〇・八%

以上ノ燒成粘土處理ニ要スル硫酸ノ計算量ハ八一六・二斤ナリ。此實驗ニ用ヒタル硫酸ノ量ハ八二「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

三・八七貯ニシテ計算量ニ對シ一〇〇・九四%ナリ。

實驗第四 粘土硫酸處理ノ狀態

時間	温度	摘	時間	温度	摘
操作開始	度	稀薄硫酸「アルミニウム」溶液二六〇立粘土四〇〇貯ヲ注入ス	一〇〇分	一〇五度	硫酸ノ殘量全部ヲ注加ス
三〇	五六	硫酸ヲ三一貯注入シ加熱及攪拌ス	一〇五	一一〇	沸騰中
四〇	七六		一二〇	一〇三	稀薄硫酸「アルミニウム」液ヲ注加シテ一三三五〇立トス
四五	八六		一四五	九二	稀薄硫酸「アルミニウム」液ヲ注加シテ一六〇〇立トス
五〇	九九		二一〇	九一	稀薄硫酸「アルミニウム」液ヲ注加シテ二二五〇立トス
五二	一〇七	沸騰ヲ始ム 溢出ヲ防グタメ時々冷水ヲ注加ス	二五〇	六九	稀薄硫酸「アルミニウム」液ヲ注加シテ二五〇立トス
六五	一〇六	沸騰繼續中 硫酸ヲ入レ始ム	三二〇	六五	稀薄硫酸「アルミニウム」液ヲ注加シテ二二五〇立トス
			三七〇	六七	攪拌及ビ加熱ヲ止メ靜置セシム

實驗第五 粘土ノ硫酸處理

燒成粘土量

酸化「アルミニウム」含有率

酸化「アルミニウム」含有率

四〇〇貯

四四・九八%

一七九・九二貯

以上ノ燒成粘土ヲ處理ニ要スル硫酸ノ計算量ハ八一・二・二貯ナレドモ、實驗ニ用ヒタル硫酸ノ量ハ

七九五貯ナルヲ以テ其計算量ニ對シテハ九七・八八%ナリ。

實驗第五 粘土硫酸處理ノ狀態

時間	温度	摘	時間	温度	摘
操作開始	度	稀薄硫酸「アルミニウム」溶液二一〇立粘土四〇〇貯ヲ加フ	一一〇分	一〇九度	
二〇	三五	硫酸三三五貯ヲ注入シ加熱及攪拌ス	一三五	一〇二	稀薄硫酸「アルミニウム」溶液二二〇立ヲ加ヘテ一三五〇立トス
三五	六七		一四五	九一	
五〇	八〇	沸騰ヲ始ム 溢出ヲ防グタメ時々冷水ヲ注加ス	一六〇	九二	
五五	一一〇	沸騰中硫酸ヲ入レ始ム	二三五	九八	
七〇	一〇四		二七〇	七九	稀薄硫酸「アルミニウム」溶液及ビ水ヲ加ヘテ二二一〇立トス
八五	一〇六	硫酸ノ殘量全部ヲ注加ス	三三〇	八〇	沸騰及ビ加熱ヲ止メ靜置セシム

此三表ノ示ス如ク操作開始後四〇―五〇分ニシテ一〇〇度ニ達ス、此時蒸氣加熱ヲ止ムルモ尙反應熱ニヨリ一一〇度附近ヲ保ツコト約一時間半從ツテ之ニ要スル燃料ハ少量ナリ。

此溶解殘滓ノ完全ニ沈澱スルニハ長時間ヲ要ス、其上澄液ハ「バルブ」ヲ敷キタル漏斗ニヨリテ濾過シ、清澄ナル硫酸「アルミニウム」液ヲ得ルナリ。次ニ溶解槽ニハ約二〇〇立トナル迄水ヲ加ヘ加熱攪拌シタル後靜置セシメ其上澄液ハ前記ノ如ク濾過ス。此第二浸出液ハ蒸發裝置ニヨリ「アルミ

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

ナ」ノ含有量約八%ノ程度ニ濃縮シテ結晶槽ニ送ル、尙殘渣ノ洗滌ハ二―三回行ヒ最後ノ稀薄液ハ次回ノ粘土ノ硫酸處理ニ際シ稀釋スルニ使用ス、其毎回浸出液ノ容量濃度及ビ收得率ヲ前記ノ三回ノ實驗ニ就テ示セバ次ノ如シ。

實驗第三 粘土硫酸處理ノ結果

比 容	第一回浸出液				第二回浸出液				第三回浸出液				第四回浸出液				合 計
	重 量	一〇六五(33.6°c)	一〇九九(31.6°c)	一〇三三(24.6)	重 量	一四〇〇立	一〇五〇立	一七〇〇立	重 量	一三三〇立	一〇九〇立	一〇七〇立	重 量	一三三〇立	一〇九〇立	一〇七〇立	
「アルミナ」得量	一一三・七三	四一・四五三	九・八〇二	三・九二七	一一三・七三	四一・四五三	九・八〇二	三・九二七	一一三・七三	四一・四五三	九・八〇二	三・九二七	一一三・七三	四一・四五三	九・八〇二	三・九二七	
内溶解ノ際用ヒタル前回ノ第三浸出液一〇〇〇立(一立中「アルミナ」二・五五瓦) 差引「アルミナ」ノ實收量																	
「アルミナ」ノ收得率	六・三二八%	珪 酸	七六・二七%	酸化鐵	〇・四七%												

此粘土ノ硫酸處理ニ於ケル殘滓ヲ洗滌シ一〇〇度ニテ乾燥シタルモノ、主成分ヲ次ニ掲グ。

「アルミナ」

六・三二八%

珪 酸

七六・二七%

酸化鐵

〇・四七%

第四回浸出液ハ次回ノ粘土硫酸處理ノ際稀釋ニ用フ。

實驗第四 粘土硫酸處理ノ結果

比 容	第一回浸出液			第二回浸出液			第三回浸出液			合 計
	重 量	一〇六五(33.6°c)	一〇九九(31.6°c)	重 量	一四〇〇立	一〇五〇立	重 量	一四〇〇立	一〇五〇立	
「アルミナ」得量	一一三・七三	四一・四五三	九・八〇二	一一三・七三	四一・四五三	九・八〇二	一一三・七三	四一・四五三	九・八〇二	一五四・三二一
内溶解ノ際用ヒタル前實驗ノ第四浸出液一四五〇立(一立中「アルミナ」二・三二〇瓦) 差引「アルミナ」ノ實收量										三・三五〇
「アルミナ」ノ收得率	六・七六%	珪 酸	七五・二四%	酸化鐵	〇・四九%					一五〇・九七一

前記硫酸處理ノ殘滓ノ主成分ハ次ノ如シ。

「アルミナ」

六・七六%

珪 酸

七五・二四%

酸化鐵

〇・四九%

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

實驗第五 粘土硫酸處理ノ結果

比 容	第一回浸出液			第二回浸出液			第三回浸出液			合 計
	重 量	容 積	比 重	重 量	容 積	比 重	重 量	容 積	比 重	
中立	八〇・七七八	瓦	一・一七五(18°C)	一五〇〇立	一五五〇立	一・〇三五(16°C)	九・二六八	瓦	一五二・四二二	
一	〇・八二二			〇・三八九		〇・一一六	二一・九五四		六・二四三	
含	一九一・〇七〇			七八・六三九		二一・九五四	二・八四五		一四五・一七九	
有	二一・二七八			八・七一		二・八四五			八〇・六九九	
遊離セル無水硫酸										
「アルミナ」ノ得量	八七・二四〇	瓦		四九・八一七	瓦	一四・三六五			一五一・四二二	
内溶解ノ際用ヒタル前實驗ノ第三浸出液(二五〇立)中立「アルミナ」(四・九九四瓦)									六・二四三	
差引「アルミナ」ノ實收量									一四五・一七九	
「アルミナ」ノ收得率									八〇・六九九	

前記ノ硫酸處理ノ殘滓ノ主成分ヲ次ニ示ス。

「アルミナ」 七・三四%

珪 酸 八四・一九%

酸化鐵 〇・四八%

前記ノ表ヲ見ルニ實驗番號第三ニ於テハ殘滓ノ洗滌三回ニシテ、八六・〇二%ノ收得率ヲ得、實驗番號第四ニ於テハ二回ノ洗滌ニテ八三・五〇%ノ收得率ヲ得タリ。

此實驗ニ用ヒタル燒成粘土ヲ實驗室ニ於テ試料五瓦ヲ五〇瓦ノ「コルベ」ニ取り、之ニ粘土中ノ酸化「アルミニウム」ニ對スル化學當量ノ一・一倍ヲ加へ、湯煎上ニテ二時間加熱攪拌シテ溶解率ヲ試ミタルニ八〇・七二%ヲ得タリ。今之ト前記ノ工場實驗ヲ比較スルニ、工場實驗ニ於テハ小實驗ヨリ遙ニ優レル成績ヲ得タリ、是レ小實驗ニ於テハ一時激烈ナル反應ニヨリ溫度上昇スルモ、高溫度ヲ長ク保持スルヲ得ズ從ツテ反應進行緩慢トナル、然ルニ工場實驗ニ於テハ大ナル容器ニテ之ヲ行フ故ニ、前記ノ如ク高溫度ヲ長時間保持シ難溶性ノ部分アルモ、之ヲモ分解スルヲ得ルガ爲ナラント考ヘラ

ル。此等ノ實驗ニ於テ「アルミナ」ノ溶解率九〇%以上ニ達セザルハ、反射爐ニ於ケル燒成ノ不充分ナルニ基因スルモノニシテ、完全ナル焙燒爐ヲ使用シ熟練ヲ重ヌレバ九〇%以上ノ成果ヲ得ルコト容易ナルベシ。此硫酸處理ニ際シ燒成粘土ノ粉末ノ程度ガ收得率ニ影響ヲ來スハ勿論ノコトナレドモ、餘リニ微粉ナルトキハ清澄及ビ濾過ノ際聊手數ヲ多ク要スルコトアリ、又粉末粗ナルトキハ或ハ焙燒過不足ノタメ、若シクハ初メニ當リ水ニテノ混和不充分ノタメニ硫酸ニ依ル分解不完全ナルトキハ、不溶解ノ部分ハ容器ノ底部ニ集リテ岩石狀ニ固着シ、殘渣排出ノ際支障ヲ生ズルコトアルハ十數回ノ實驗中遭遇シタル所ナリ。

前記ノ溶解殘滓ハ殆ド無定形珪酸ノミニシテ鐵ノ含有量少シ、此殘滓ノ有利ナル用途ノ存スルハ疑

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

ナク、而シテ其ノ用途ノ發見ハ此「アルミナ」工業ヲ有利ナラシムルノ一助トナルベシ。

三 明礬ノ結晶操作

結晶装置

結晶槽トシテハ附圖Bニテ示シタル直径一〇六釐、深サ七五釐ノ木製桶ヲ二個用ヒタリ、各槽ニハ木製攪拌機ヲ取付ケ且内壁ニ鉛管製内徑四釐、延長約一二米ノ蛇管ヲ備ヘタリ。此蛇管ハ冷却水ヲ循環セシムル爲ニ製氷機中ノ水槽トヲ遠心「ポンプ」ヲ挾ミテ連結セリ、此攪拌ト冷却トニヨリテ晶出ヲ促進シ、且小ナル結晶ヲ得ントス。

結晶ト母液トノ分離ニハ附圖Cナル直径四五釐ノ銅板製「バスケット」ヲ有スル遠心分離機ニ適當量ヅ、移シ、充分母液ヲ除去シ更ニ少量ノ水ニテ洗滌セリ、母液及ビ洗滌水ハ流入ニ便ナラシメントメ、附圖Dナル地中ニ埋設セル桶中ニ送レリ、「アムモニウム」明礬ノ生成ニ使用スル硫酸「アムモニウム」ハ初メ市販ノモノヲ飽和溶液トシテ用ヒ、第二回目ヨリハ後ニ記スル如キ工場内ニテ得タル溶液ヲ濃縮シテ飽和液トシタルモノヲ用ヒタリ。

前記ノ三回ノ硫酸處理ニヨリテ得タル各回浸出ノ硫酸「アルミニウム」溶液ヲ「アムモニウム」明礬トスル結晶操作ニ就テ溶液ノ調合、操作狀態及ビ其結果ヲ次ニ記載ス。

實驗第三 明礬結晶液ノ調合

硫酸「アルミニウム」溶液ノ容量	第一 浸出液	第二 浸出液ヲ濃縮シタルモノ	第三 浸出液殘及ビ第三浸濃縮シタルモノノ出液ノ
比 一立中「アルミナ」含有量 ニウム」溶液ノ容量 「アルミナ」總量	1.115 (25°C) 八二・六〇八 一三・一〇〇〇 一〇八・二二六	1.275 (27°C) 八六・八二五 三二・七〇〇 二八・三九二	1.253 (20°C) 七八・六七五 三四・〇〇〇 二七・七五〇
比 硫酸「アムモニウム」含有率 硫酸「アムモニウム」溶液ノ容量 硫酸「アムモニウム」總量	1.114 (27°C) 三九・五〇 九八・六〇〇 一四〇・〇一三	1.115 (23°C) 三九・五〇 九八・六〇〇 三八・九四七	1.246 (27°C) 四三・ 八一・三一八 三四・五三七
	四個ノ結晶槽ニテ處理ス	一個ノ結晶槽ニテ處理ス	一個ノ結晶槽ニテ處理ス

前記二液ヲ混合シテ結晶操作ニ付シタリ其操作狀態ハ次ノ如シ。

第一 浸出液處理	硫酸「アルミニウム」液ノ容量	冷却時間	製氷機内温度	冷却度	結晶槽内温度
A B C	立	分	度	度	度
三〇〇	三〇〇	四五	零下三	四	三五
三〇〇	三〇〇	四五	零下三	四	三五
三五〇	三五〇	四五	零下三	四	三五

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

第二浸出液ノ濃縮シタルモノノ處理	三五〇	四五	一一一三、五	一六一二一	三五一一八
第三浸出液濃縮シタルモノノ處理	三四〇	四五	一七一、九、五	一九一二、五	四〇一二一
合計					三三一二、五

此實驗第三ニ於ケル結晶操作ノ結果ハ次ノ如シ。

母液	結晶	第一浸出液處理	第二浸出液ノ濃縮シタルモノノ處理	第三浸出液ノ濃縮シタルモノノ處理及ビ	合計
母液容量 「アルミナ」 一立中	結晶中 「アルミナ」 「アルミナ」ノ收得量 Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	八三三・六二 一一・一六九% 九三・一〇七 〇・一七〇% 一〇五四・七〇 一三・七八二 四・七四 〇・六八 〇・七二	二二一・〇〇 一一・一〇〇% 二四・五五三 〇・〇七三 二三八・二五 一四・〇〇	二〇三・二〇 一一・一〇〇% 二二・五五五 〇・〇二七 二八一・九五 一四・四三〇 〇・八一〇	一四〇・二二五

硫酸「アムモニウム」 遊離無水硫酸 「アルミナ」ノ量 Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	一五・九一 一六・三八 一一・三〇 一三・一〇 一四・九九三 四・八八五	三・三三六	一八・〇六一 四・〇六九 五・六一三	一一・三九八
--	---	-------	--------------------------	--------

實驗第四 明礬結晶液ノ調合

硫酸「アルミニウム」溶液	硫酸「アムモニウム」溶液	第一浸出液	第二浸出液ヲ濃縮シタルモノ
比 一立中「アルミナ」ノ含有量 「アルミナ」ノ總量	比 硫酸「アムモニウム」含有率 硫酸「アムモニウム」ノ總量	一・二六一(20°C) 七四・七五三 一四六〇立 一〇九・一三九	一・二四二(30°C) 六九・三九一 五五〇立 三八・一六五
硫酸「アルミニウム」ノ總量	硫酸「アムモニウム」ノ總量	一・二五〇(18°C) 四四・〇% 三四五・〇九六 一五一・八四二	四三・三% 一二三・二七二 五三・三七七

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」
及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

前記二液ヲ混合シテ結晶操作ニ付シタル其狀態ハ次ノ如シ。

第一浸出液處理	第一浸出液處理				第二浸出液濃縮シタルモノノ處理	合	計
	D	C	B	A			
硫酸「アルミニウム」液容量	三七〇立	三七〇	三三〇	三五〇	二八九・八	二八九・八	二二七・九六三
冷却時間	七五分	七五	四五	四五	二八九・八	二八九・八	二二七・九六三
製氷機内温度始	零下三一・五度	零下三一・五	零下二二・四	零下二二・四	二八九・八	二八九・八	二二七・九六三
製氷機内温度終	零下三一・五度	零下三一・五	零下二二・四	零下二二・四	二八九・八	二八九・八	二二七・九六三
冷却始	零度	零度	零度	零度	二八九・八	二八九・八	二二七・九六三
冷却終	零度	零度	零度	零度	二八九・八	二八九・八	二二七・九六三
結晶槽内温度混合直後	五二・二〇度	五二・二〇	三六・一八	三六・一八	二八九・八	二八九・八	二二七・九六三
結晶槽内温度終	五二・二〇度	五二・二〇	三六・一八	三六・一八	二八九・八	二八九・八	二二七・九六三
第二浸出液ノ濃縮シタルモノノ處理	BA	D C B A			二八九・八	二八九・八	二二七・九六三
第二浸出液ノ濃縮シタルモノノ處理	二七五立	二七五	二七五	二七五	二八九・八	二八九・八	二二七・九六三

此結晶操作ノ結果ハ次ノ如シ。

第一浸出液處理	第二浸出液濃縮シタルモノノ處理	合	計
結晶量	八六六・〇五	二八九・八	二二七・九六三
「アルミナ」ノ得量	一一・〇九三	一一・〇九三	一一・〇九三
「アルミナ」ノ得量	九六・二九三	九六・二九三	九六・二九三
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	〇・二一九	〇・二一九	〇・二一九

實驗第五 明礬結晶液ノ調合

母液	母液容量	第一浸出液	第二浸出液濃縮シタルモノノ處理
一立中 「アルミナ」 「硫酸」 「遊離無水硫酸」 「アルミナ」ノ量 Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	一〇四三立 一一・七三六 〇・九六四 二二・一三一 四一・九五八 一一・二四〇 八・二一四	四六五・二五 一一・二八四 一・〇七六 二二・一四〇 三七・八六五 五・七一五 八・七六一	一七・九五五

硫酸「アルミニウム」溶液	比	第一浸出液	第二浸出液濃縮シタルモノノ處理
一立中「アルミナ」ノ含有量	比	一・二七一(35%)	一・二九七(30%)
「アルミナ」ノ含有率	比	八〇・七七八	八九・〇〇九
「アルミナ」ノ含有率	比	一〇五・七	五八〇立
「アルミナ」ノ含有率	比	八五・三八二	五一・六七二
「アルミナ」ノ含有率	比	CA B	一・二三八(45%)
「アルミナ」ノ含有率	比	CA B	一・二四六(30%)
「アルミナ」ノ含有率	比	CA B	一・二四六(30%)

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

使用量	硫酸「アルミニウム」總量
CA B 一九六・一 八六・七	三個ノ結晶槽ニ分子結晶操作ニ付ス 一〇七・六八二
CA B 一六三・七一八	二個ノ結晶槽ニ分子結晶操作ニ付ス 七〇・四〇

前記ノ二液ヲ混合シテ結晶操作ニ付シタル其状態ハ次ノ如シ。

第一浸出液處理	硫酸「アルミニウム」液ノ容量			冷却時間	製氷機内 温度始 終度	冷却 度始 終度	結晶槽内温度 混合直後 終度
	A	B	C				
三七〇	三七〇	三七〇	立	三五分	零下三 度	一六度	二五・一七・五度
三七〇	三七〇	三七〇	立	三五分	零下三 度	一六度	二七・一七・五度
三三〇	三三〇	三三〇	立	三五分	零下三 度	一六度	二五・一七・五度
二八〇	二八〇	二八〇	立	三五分	零下三 度	一六度	二五・一七・五度

此實驗第五ノ結晶操作ノ結果ハ次ノ如シ。

結晶量	第一浸出液處理	第二浸出液濃縮シタル モノノ處理	合計
「アルミニウム」	六九八・二四	四二六・三八	一一〇四・七
「アルミニウム」	一〇七・六三	一一〇・四七	二一八・一〇
「アルミニウム」	一〇・六六七	一〇・六六七	二一・三三四

結晶中 酸 化 鐵	母液 容量	一立中 酸 化 鐵	
		「アルミニウム」 濃度「アルミニウム」	「アルミニウム」 濃度「アルミニウム」
「アルミニウム」ノ收得量	CA B	八二二・一 瓦	四七・一〇二
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	CA B	〇・〇〇九	〇・〇八一
「アルミニウム」ノ收得量	CA B	七四・九四四	四七・一〇二
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	CA B	〇・二四二	〇・〇八一
「アルミニウム」ノ收得量	CA B	〇・八八九	一・三四五
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	CA B	二二・〇三〇	一六・七三〇
遊離無水硫酸	CA B	二七・七五四	三〇・八一九
「アルミニウム」ノ收得量	CA B	九・八九一	五・〇八〇
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	CA B	七・三九三	一一・一〇五

實驗第三ニ於テハ第一浸出液ハ其儘ノ濃度ニテ、第二浸出液ハ一立中「アルミニウム」ノ含有量二九・六一瓦ヨリ八六・八二五瓦迄濃縮シ、第三浸出液ハ一立中九・三三五瓦ヨリ七八・六七五瓦迄濃縮シ、實驗第四ニ於テハ第一浸出液ハ其儘、第二浸出液ハ一立中一八・五二五瓦ヨリ六九・三九一瓦迄濃縮シ、實驗第五ニ於テハ第一浸出液ハ同前、第二浸出液ハ三三・二二瓦ヨリ八九・〇九瓦ニ濃縮シテ結晶操作ニ付シタリ。

「アルミニウム」材料ヨリ「アルミニウム」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミニウム」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

此硫酸「アルミニウム」溶液ノ濃縮ニ就テハ濃度餘リ大ナルトキハ、結晶ノ析出量ハ大ナルモ鐵ノ含有率ノ増加ヲ來スノミナラズ、最後ニ於テノ攪拌ニ困難ヲ醸シ、且母液ヲ分離機ニ流入セシムルニ不便ヲ生ズ、又該液ノ第二回浸出液其儘ノ如キ稀薄ナルトキハ、鐵ノ含有率小ニシテ良好ナル結晶ヲ得レドモ其得率小ニシテ溶液ノ取扱上ノ不經濟ヲ來ス。今回ノ實驗ノ結果硫酸「アルミニウム」溶液中酸化「アルミニウム」トシテノ含有率八%内外ヲ適當ト認ム。

該表ノ如ク結晶ニ際シ兩原液調合ニヨリ溫度ハ甚ダシク上昇スルコトヲ認ム。次ニ析出セル結晶ノ成分ヲ見ルニ、第一回ノ結晶操作ニヨリテ酸化鐵ノ含有量「アルミナ」ニ對シ〇・二%以上トナルコト稀ニシテ、之ヲ以テ「アルミナ」製品ニ對シ支障ナキ程度トシ、又一回ノ結晶操作ニヨリテ原液ニ對シテ八八%以上ノ大ナル收得率ヲ得タリ。故ニ此結晶操作ハ原料ノ硫酸處理ノ場合ト等シク、小實驗ニ比シテ豫想外ノ好成绩ヲ得テ粘土中ノ酸化鐵ノ含有量一%内外ノモノニテハ、一回ノ結晶操作ニヨリテ使用可能ノ程度ニ鐵ヲ除キ得ラル、コトヲ認メタリ。

母液ノ結晶操作

前記第三、第四、第五實驗ノ各回浸出液ヨリ「アムモニア」明礬ヲ浸出採取シタル後ノ母液ハ各附圖Eナル真空蒸發罐ニテ濃縮シテ明礬ヲ結晶セシメタリ、其操作及ビ結果ヲ次ニ示ス。

實驗番號	母液容量	濃縮液容量	冷却時間	製氷機内溫度 始 終	冷却水溫度 始 終	結晶槽内溫度 始 終
三	一五七五立	三七〇立	一二〇分	零下五—零下一度	零—一二〇度	九〇—一二三度
四	一五〇〇	三七〇	一二〇	零—	二—一七	七二—一九五
五	一二八〇	三〇〇	一三〇	零—	五—一一	八八—一二一

實驗番號	結晶得量	結晶中		酸化鐵ト「アルミナ」トノ比	「アルミナ」得量
		「アルミナ」%	酸化鐵%		
三	一五五・二〇 ^斤	一一・一一八	〇・〇二二	〇・二〇八	一七・二五七 ^斤
四	一四七・〇〇	一〇・六九〇	〇・一二五	一・一五一	一五・七一四
五	一〇九・八八	一〇・七八四	〇・〇五三	〇・四九一	一一・四九五

實驗番號	母液容量	一 立 中 ノ 成 分			酸化鐵ト「アルミナ」トノ比	再母液中「アルミナ」ノ總量
		「アルミナ」%	酸化鐵%	硫酸「アムモニア」%		
三	二二九立	二四・五四五 ^瓦	八・四〇四 ^瓦	八・四〇四 ^瓦	二〇・九三七	五・六二二 ^斤
四	二一六・六	七・〇〇六	三三・〇一六	三三・〇一六	六二・一〇二	一一・五一八
五	二〇〇・五	八・二七一	二七・一八二	二七・一七二	五八・三七	一・六五八

以上ノ結果ニ依リ此母液ヨリ得タル結晶中ノ酸化鐵ノ含有量ハ、實驗番號第三ニ於テハ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

トシテ使用シ得ラル、範圍内ニアリ。第五ハ酸化鐵ガ「アルミナ」ニ對シ〇・四九一%、第四ニ於テハ一・一五二%ヲ含有ス、之等兩者ハ再結晶ノ必要アリ。

此酸化鐵ノ含有量ノ差ヲ來シタル原因ハ、此結晶原液中ノ酸化鐵ノ含有率ノ差ニ依リシナランモ亦此時得タル母液ニ就テ考察シ得ラル、今此母液中ノ硫酸「アムモニウム」ト「アルミナ」トノ「モル」比ヲ算出スレバ次ノ如シ。

實驗番號

硫酸「アムモニウム」ト「アルミナ」ノ「モル」比

三	〇・二七六
四	三・五三〇
五	一一・五三九

即チ實驗番號第三ハ此「モル」比ガ「アムモニア」明礬ヲ造ルニ要スル硫酸「アムモニウム」ヲ不足トシ第四、第五ニ於テハ著シク過剩ナリ。而シテ其程度ハ第四ハ第五ニ比シ尙大ナリ、此事實ヨリ「モル」比ニ於テ硫酸「アムモニウム」ノ大ナルトキハ「アルミナ」ノ得量大ナルモ結晶中ニ酸化鐵ノ比較的多量ニ含マル、コトヲ知ル。

再母液中ニ含マル、「アルミナ」ノ量ハ何レニ於テモ少量ニシテ、遊離硫酸ヲ多量ニ含有スルガ故ニ之ニ「アムモニア」瓦斯ヲ吸收セシメテ肥料用ノ硫酸「アムモニウム」ヲ採集スレバ殆ド硫酸及ビ

硫酸「アムモニウム」ノ損失ナシ。

次ニ前記ノ各實驗ニ於ケル各回浸出液及ビ其母液ヨリ得タル全明礬中ノ「アルミナ」ノ收得率ヲ掲グレバ次ノ如シ。

實驗番號	結晶原液中ノ「アルミナ」ノ總量	收得量		「アルミナ」ノ收得率
		明礬總量	明礬中ノ「アルミナ」量	
三	一六四・三五八 ^研	一四一・三〇二 ^研	一五七・四七二 ^研	九五・八一%
四	一四七・三〇四	一三〇・二八五	一四三・六七七	九七・五四
五	一三七・〇五四	一二三・五〇	一三三・五四一	九七・四四

此表ニヨリ明カナル如ク結晶ノ操作ハ容易且得率大ニシテ、此操作ニ依リ「アルミナ」ノ損失スルコト極メテ僅少ナリ。

前記及ビ記載ヲ省キタル實驗ニヨリ、明礬ノ結晶中ニ含有シ來ル酸化鐵ノ含有率ハ夏期ト冬期ト又冷溶液ト加熱溶液ヨリ結晶スルコトニヨリ差違ヲ呈スル事實ヲ認ム。之レ即チ調合液ノ混合前ノ各液ノ溫度ノ高低ニヨリ析出ノ遲速ガ明カニ大ナル影響ヲ與フルモノナルコトヲ知リタリ。

今之ヲ見易カラシメンガタメ余ノ行ヒタル實驗結果中ヨリ、之ヲ集メ次ニ列記ス。

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

硫酸「アルミニウム」溶液		硫酸「アムモニウム」溶液		混合直後温度	冷却時間	結晶トシテノ「アルミナ」ノ收得率	原液中ノ Fe_2O_3/Al_2O_3	結晶中ノ Fe_2O_3/Al_2O_3
温度	濃度一立中	温度	濃度					
一三度	八〇・七七八	一三度	四三%	二五度	三五分	八五・九%	一〇・七八%	〇・二四〇%
二〇度	七四・七五三	一九度	四四%	三六度	四五分	八六・六九%	一〇・〇〇%	〇・一九五%
二五度	八二・六〇八	二七度	四四%	三五度	四五分	八六・六九%	〇・九五八%	〇・一七七%
二七度	八一・一六八	二八度	四三%	三七度	六〇分	八六・五七%	一〇・二六%	〇・一六五%
四八度	七九・六二	一九度	四四%	五二度	七五分	八六・五七%	一〇・〇〇%	〇・一一九%
五六度	八九・〇九	一一度	四三%	六〇度	一二〇分	九一・一六%	一〇・二〇九%	〇・〇八一%

即チ表ノ示ス如ク混合前ノ硫酸「アルミニウム」液ノ温度高キトキハ、之ヲ冷却品出セシムルニ長時間ヲ要スルコトハ勿論ノコトナレドモ、之ニヨリテ酸化鐵ノ含有率ヲ著シク低下ス、是工場作業上重大ナルコトニシテ原液中ニ多量ノ鐵ヲ含有スルモ、原液ヲ比較的高キ温度ニ熱シ徐々ニ冷却シ結晶セシムルトキハ明礬中ニ鐵ノ含有率ヲ少クスルコトヲ得テ、再結晶ノ操作ヲ省略スルコトヲ得ベシ。

四 「アムモニウム」明礬ニ「アムモニア」瓦斯ノ反應操作

本操作ハ前記ノ結晶操作ニテ得タル固體明礬ニ「アムモニア」瓦斯ノ作用ニテ水酸化「アルミニウム」ヲ得ル作業ナリ。之ニハ最モ簡單ナル斷續作業法ヲ採用スルコト、セリ。其使用セシ装置ハ附圖

ヲFニテ示シタル全部「アルミニウム」製角型ノ箱ニシテ、縦横共ニ五〇糎、高サ一二五糎ニシテ前面ハ一枚ノ戸ヲ有シ、其中ニ縦四七糎、横四八糎、深一〇糎ノ抽キ出狀ノ箱七個ヲ備フ、而シテ瓦斯ノ通過ヲ容易ナラシムルタメ各抽出ノ底ハ細カキ目ノ竹簾ヨリナル、斯ノ如キ装置三個ヲ以テ一組トナシ、各個ヲ内徑四糎ノ「アルミニウム」管ヲ以テ連絡シ、尙各個單獨或ハ並列又ハ直列ニ作業セラ、如キ連絡活栓ヲ備フ。

今其操作ノ大要ヲ記サンニ、各抽出ニ七・五—一—一貯ノ結晶明礬ヲ入レ、然ル後前面ノ蓋ニテ密閉シ之ニ「アムモニア」瓦斯ヲ通ゼシム、今三個ノ箱ヲABCトシ之ヲ直列ニ連絡ス、先ヅ「アムモニア」瓦斯ヲAニ通ズル場合ハAヲ經テBニ達シ、更ニCヲ經テ放出口ニ至ル、Aニ必要量ヨリ少シ過剩ノ「アムモニア」瓦斯ヲ通シ、反應完結シタル後ハ中止シ、之ニ空氣ヲ通シテ殘餘ノ「アムモニア」瓦斯ヲBニ移シ然ル後「アムモニア」瓦斯ヲ入口ヲ切換ヘBニ通ズル如クニシ、Bノ反應終レバ前記Aノ如ク空氣ヲ導入シテB中ニアル殘餘ノ「アムモニア」瓦斯ヲCニ移ス、而シテA或ハBノ内容物ヲ取出シ新ニ詰換ヘヲナス、順次斯ノ如クニシテ操作ヲ繼續スルナリ。

各抽出ニハ「アムモニア」明礬ヲ七・五—一〇貯、即チ一個ノ装置ニ一回ニ就キ五五—一七〇貯ヲ充填スルコト、ナル。之ニ要スル「アムモニア」ハ「アムモニア」ノ「ボンベ」ヲ臺秤上ニ置キテ常ニ導入セシ量ヲ秤量シテ定メタリ。

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

「アムモニア」明礬ト「アムモニア」トノ反應ハ迅速ニシテ著シキ反應熱ヲ發生ス、前記實驗室ノ研究ニ依リ知り得タル如ク反應系ノ溫度ハ七五度—八〇度ヲ限度トシ、溫度ノ調節ハ導入スル「アムモニア」ノ量ノ加減ニ依リ行フヲ得ベシ、而シテ本裝置ノ一回ノ反應終結ニ要スル時間ハ、冬夏等ノ季節ニ依リ多少ノ差アレドモ一時二〇分間乃至二時間ヲ要セリ。

此操作ハ常ニ細心ノ注意ヲ要シ、反應ノ圓滑ニ進行セルトキハ、所謂粒狀水酸化「アルミニウム」ヲ得テ、次回ニ行フ水酸化「アルミニウム」ノ分離作業ヲ極メテ容易ナラシメタリ。本操作ノ裝置ハ連續的作業ヲナシ得ラルベク、且「アムモニア」瓦斯ノ損失ナキ様ニ考案セザルベカラズ。

五 水酸化「アルミニウム」ノ分離操作

此操作ノ裝置トシテ附圖ニG・H・I・K・ニテ示シタル浸出槽壓搾濾過機、及ビ溶液貯藏槽ヲ設備セリ。

浸出槽ハ直徑一・二米、深サ一・二米ニシテ其内部ニ鉛管ノ約一五米ヲ卷キタル蛇管ト、木製攪拌機ヲ備ヘ其蛇管ハ蒸汽ヲ通ジテ加熱ニ供ス。

壓搾濾過機ハ四五種平方ノ木製枠二十枚ヲ有シ、而シテ固形物ノ水洗ニ便ナル爲ニ、三孔型ノモノヲ用ヒタリ。同附屬「ポンプ」トシテハ「シリンドラ」ノ直徑七種「ストローク」一五種ノ「プランジャ」型ヲ用ヒタリ。此「ポンプ」ノ泥漿ノ通過スル部分ハ鐵ノ混入ヲ防グタメ、全部砲金製トシ浸

出槽「ポンプ」及ビ濾過機ハ鉛管ニテ連結シ、浸出槽ト「ポンプ」トノ間ニ「バルブ」ヲ附セル水道管ヲ連結セリ。

溶液ノ貯藏槽ハ濾過シタル硫酸「アムモニウム」溶液ヲ集ムル爲ニ、直徑一・二米、深一・二米ノ桶ヲ二個及ビ直徑一・五米、深一・二米ノ桶一個トヲ設備セリ。此貯藏槽ハ次ニ記載スル如ク第一、第二第三ノ各回浸出ニ於ケル濃度ヲ異ニスル溶液ヲ各別ニ貯藏スルニ用ヒタリ。

其操作ハ豫メ浸出槽ニ水或ハ前浸出操作ニヨリテ得タル、第二回浸出液ノ五〇〇立ヲ注入シ、之ヲ攪拌シツ、前行程ノ操作ニ於テ得タル「アムモニア」明礬ニ「アムモニア」瓦斯ヲ作用セシメタルモノ凡三〇〇斤ヲ裝入ス、而シテ蛇管ニ蒸汽ヲ通ズルコトニヨリテ約八十度ニ加熱シ、一時間加熱シタル後上記ノ「ポンプ」ニヨリテ壓搾濾過機ニ導入シ、水酸化「アルミニウム」ヲ分離ス、猶此物ハ多量ノ硫酸「アムモニウム」ヲ含有スルガ故ニ再ビ浸出槽ニ戻シ前浸出操作ニ於テ得タル第三回浸出液五〇〇立ヲ注入シ、前回ト同様ニ約一時間攪拌シツ、加熱シタル後、壓搾濾過機ニヨリテ濾別ス、斯クスルコト猶二回ニシテ最後ニ水ヲ通ジテ充分洗滌セリ。

斯クシテ生ジタル稀薄ナル浸出液ハ反覆使用シ損失ヲ防ギ、且濃厚ナル溶液ヲ得ルニ努メタリ。

其硫酸「アムモニウム」溶液ハ濃縮シテ結晶ヲ得、又一部分ノ飽和溶液ハ硫酸「アルミニウム」溶液トヲ混合シテ「アムモニウム」明礬ヲ造ルニ用ヒタリ。其數多ノ浸出操作中ニ於ケル一—二ノ結果

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

ヲ表ニテ示セバ次ノ如シ。
 装置ノ不備ナリシガ爲ニ硫酸「アムモニウム」ノ得量ヲ直接ニ測定スルヲ得ザリシモ、其壓搾固形物ノ分析結果ヨリ大ナル損失ナキヲ知レリ。

浸出回数 モ ノ	操作		浸出液中ノ硫酸 濃度	壓搾含水固形物ノ成分	
	硫酸溶液ノ濃度	一時間加熱シタル後ノ温度		「アルミナ」 「アムモニウム」	「アルミナ」ト結合セル無水硫酸
第一回	一〇・四四	八〇	二四・八六	(一〇・六一)	一一・〇〇
第二回	三・八三	八四	一一・八三	一六・四〇	一一・二〇
第三回	水	八五	三・八三	一六・八六	一・五八
第四回	水	八〇	一・四〇	一八・五七	一・六二
第一回	一一・五〇	八四	二六・二四	(一〇・二八)	一一・一六
第二回	五・二三	八〇	一一・七〇	一五・七四	一一・一〇
第三回	水	九〇	五・七五	一七・四六	一・二〇
第四回	水	八九	二・二六	一七・五〇	一・四〇
				一九・一四	一・七六

以上ノ表ヲ見ルニ第一回浸出液ハ硫酸「アムモニウム」二五・二七%ヲ含有シ、之ヲ二分ノ一ニ濃縮スルトキハ品出ヲ始ムルガ故ニ、硫酸「アムモニウム」ヲ全部品出セシムルニ多量ノ燃料ヲ要スルコトナシ。

第四回浸出液ノ濃度ハ一・四—二・六%ニシテ、其洗滌液ハ次回ノ浸出ニ用フルガ故ニ其損失ハ「アルミナ」ニ對シ〇・五—〇・七%ニ止マルベシ。又壓搾シタル浸出生成物ハ、壓搾濾過機ニ於テ一〇〇封度以上ノ壓力ヲ加ヘタルモノナレドモ、「アルミナ」ノ含有量約一九%、即チ水酸化「アルミニウム」トシテ約二九%ニテ尙七〇%ノ附着水ヲ有ス、而シテ硫酸「アムモニウム」ノ殘留スル量ハ「アルミナ」ニ對シ一〇九—一・一四%ニテ、之ヲ「アムモニウム」ニ換算スルトキハ約〇・二九%ナリ。之ニヨリテモ「アムモニウム」ノ損失ノ大ナラザルヲ知ラル。

浸出生成物中ノ硫酸基ハ硫酸「アムモニウム」ヲ形造ル部分ノ外ハ鹽基性硫酸「アルミニウム」トシテ、化學的ニ存在スルモノニシテ、此量ハ明礬ニ「アムモニア」瓦斯ヲ通ズルトキ、或ハ浸出ニ於テノ温度等ノ狀況ニヨリテ増減シ一定ナラザレドモ、多クノ實驗ニ於テ平均約七%ナリ。此硫酸基ハ水酸化「アルミニウム」ヲ焙焼シテ酸化「アルミニウム」トスル際全部飛散ス。從ツテ之ニ依リ硫酸ノ損失ヲ來セドモ、此量ハ「ボーマ」五十度ノモノトシテ「アルミナ」ニ對シ約一四%硫酸ノ全使用量ニ對シテハ約二・五%ナリ。依ツテ此損失モ亦大ナルモノニアラズ。

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

此浸出操作ハ水酸化「アルミニウム」ノ損失ナク完全ニ硫酸「アムモニウム」ヲ除キ、且濃厚ナル硫酸「アムモニウム」溶液ヲ得ルコトヲ必要トスルガ故ニ、其濾過機ノ選擇ニ大ナル意ヲ注ガザルベカラズ。

六 水酸化「アルミニウム」ノ乾燥及ヒ焙燒

水酸化「アルミニウム」ノ乾燥及ヒ焙燒ニハ、油又ハ發生爐瓦斯ヲ使用スル廻轉爐ヲ用フルコトヲ最モ適當トスレドモ、本實驗ニ於テハ此設備ヲ有セザルガ故ニ、不完全ナガラモ窯業用ノ登焰爐ヲ用ヒタリ。

其完全ニ焙燒セシモノ、「アルミナ」ノ成分ヲ外國製ノモノト比較スルコト次ノ如シ。

同	酸化「アルミニウム」	酸化鐵	珪	酸	「ナトリウム」	「カルシウム」	酸化「マグネシウム」	水
本實驗ニヨリ得タルモノ	九九・三%	〇・二一%	〇・一〇四%	〇・〇五	〇・〇一五	〇・〇四	〇・三	〇・四
外國製最上品	九九・六	〇・〇三五	〇・〇六	〇・〇五	〇・〇一五	〇・〇四	〇・三	〇・四
同 普通品	九七・四九五	〇・一六〇	〇・〇八	〇・八九五	〇・二三四	〇・三二二	〇・八一三	

右表ニテ明カナル如ク本工場ノ實驗ニ於テ得タル「アルミナ」ノ品位ハ現在外國製標準最上「アルミナ」ニ比シ鐵及ヒ珪酸ニ於テ幾分多キ觀アレドモ、普通品ニ比シテハ遙ニ優良ナリ。而シテ特ニ其物理的性質ニ於テモ遜色ナク容積小、比重大ニシテ微粉少ナク粒子狀ヲナシ、取扱上損失ヲ醸スコト

少ク電解作業ニ好適ナル「アルミナ」ナリト信ズ。

斯クシテ本實驗工場ニ於テ粘土ヨリ「アルミナ」一〇〇〇貯餘ノ數量ヲ生産セリ。

七 「アルミニウム」ノ電解製造

電 解 作 業

日本輕銀製造株式會社ハ政府ヨリ研究獎勵金ノ補助交付ヲ受ケ、信濃大町工場ニ於テ工業的規模ノ設備ヲ以テ電解精鍊ノ研究ヲ行ヒツ、アリシガ、同工場ニ於テハ前記ノ操業ニ依リ、當所ニ於テ生産シタル「アルミナ」ヲ原料トシテ「アルミニウム」ノ電解試驗ヲ行ヒタリ。

「アルミニウム」製造ニ於テ重要ナル他ノ要素ノ一ハ炭素電極ナリ、之ガ性質並ニ品位ハ電解精鍊ノ操作及ビ「アルミニウム」ノ品位ニ影響スル所甚大ナリ。炭素電極ノ製造ニ就テハ日本「カーボン」會社ガ政府ヨリ研究獎勵金ノ補助交付ヲ受ケ銳意研究シ、日本輕銀株式會社ノ電解精鍊研究ト相應ジ相扶ケ現今ニ於テハ良質ノモノヲ製造スルニ至レリ、其品位ハ灰分〇・六%以下ノモノニシテ、電解作業ニ於テ充分使用ニ堪ヘ、且其消耗量ニ至リテモ良好ノ成績ヲ擧ゲタリ。

其電解作業ニハ五〇「ヴォルト」三〇〇〇「アムペア」(一五〇「キロワット」)ノ直流發電機一基並ニ電解槽四個ヲ使用セリ。其成績ハ稍良好ニシテ電壓平均八・〇「ヴォルト」ニテ、電力消費量ハ最モ順調ナル時ニ於テ「アルミニウム」一噸ニ對シ三〇、〇〇〇「キロワット」時、電極ノ消費量ハ平均一

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

噸以下ヲ示セリ。是レ即チ文獻ニ現レ居ルモノニ近似ス、其詳細ナル報告ハ後日發表セラル、モノナルベキヲ以テ之ヲ略ス。

製品「アルミニウム」ノ性質及び其加工品

吾人ノ製造セル「アルミナ」ヨリノ製品「アルミニウム」ノ成分ヲ左ニ擧ゲ外國製標準品トヲ比較セン。

	「アルミニウム」	珪	素	鐵	備	考
本製品	九八・九%	〇・七六%	〇・三四%	一等品 九九%以上		
外國製品	九九・五九	〇・二五	〇・一五	二等品 九八・九八・九%		
同	九九・〇〇	〇・八九	〇・二三	三等品 九七・九七・九%		
同	九八・四五	一・二九	〇・一〇			

製品「アルミニウム」ノ品位ハ之ヲ外國製品ノ標準三階級ノモノニ比スルニ、其ノ二等品以上ニ位ス之ヲ壓延シテ〇・三耗ノ厚サノ板トナシ、或ハ適當ノ厚サニ壓延シタル板ヨリ種々ノ加工品ヲ製造セシニ優良ナル製作品ヲ得タリ。而シテ壓延加工等ノ作業ハ外國製「アルミニウム」ノ取扱ニ比シ容易ナリト稱セリ。

〇・三耗ノ薄板ノ抗張力及び延伸等ニ就テノ試験結果ハ次ノ如シ。

抗張力 一〇・八軒 (平方耗ニツキ)

延伸 二八—二九%

又東京帝國大學教授後藤博士ノ好意ニ依リ此「アルミニウム」ヲ用ヒ合金「デュラルミン」ヲ作り三耗厚サノ板トナシ其試験ノ結果ハ、抗張力四五軒(平方耗ニツキ)、延伸二四%ニシテ其成績優良ナリト稱セラル。

斯ノ如ク本製品「アルミニウム」ハ各種試験ニ徴スルニ、工業材料トシテ充分使用ニ適スト云フヲ得ベシ。

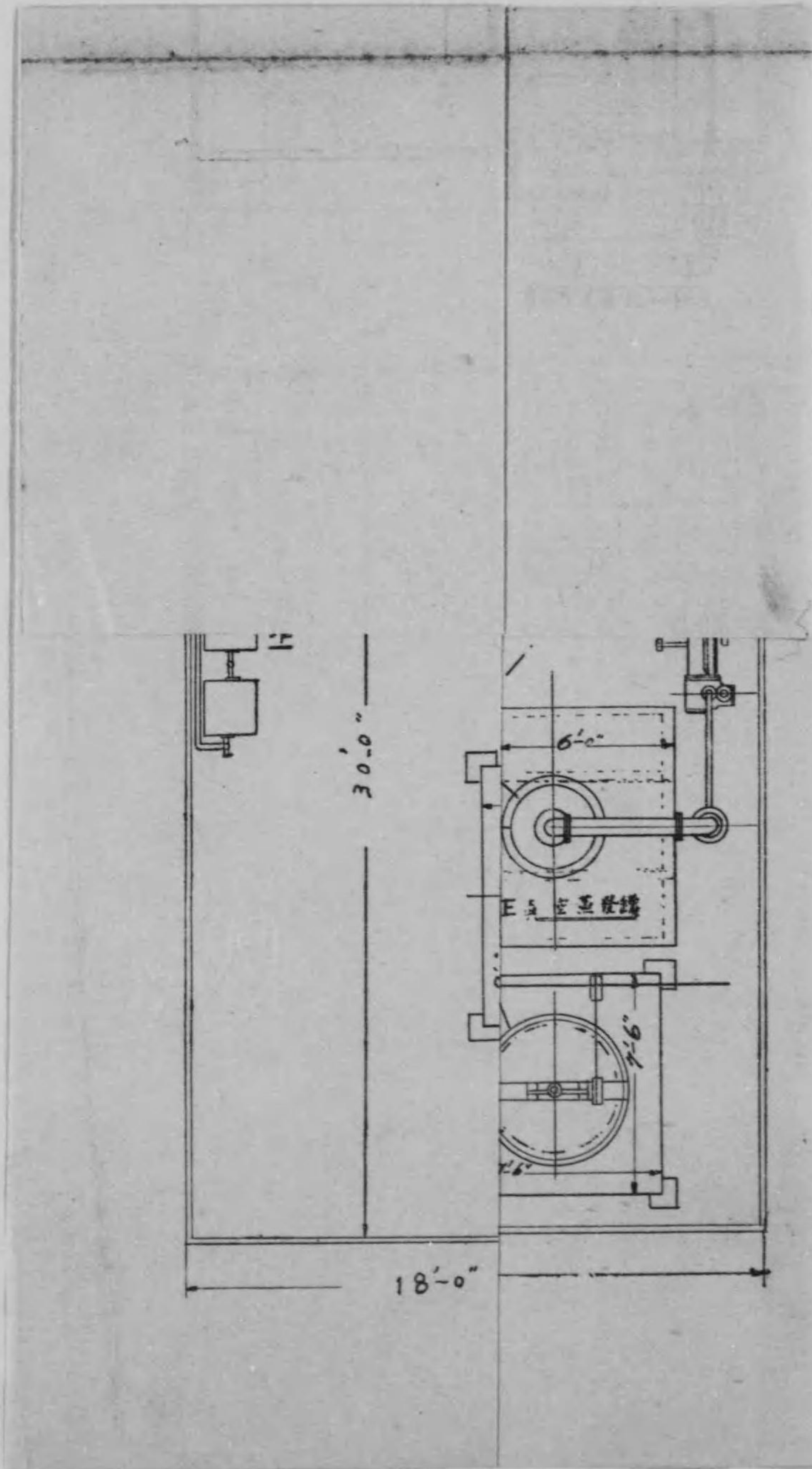
八 本邦ニ於ケル「アルミナ」及び「アルミニウム」金屬ノ生産費

予ハ前記各半工業的實驗ノ成績ヲ基礎トシ、之ニ或ル一部ノ假想數字ヲ用ヒ本邦産粘土及び其他ノ原料ニテ吾人ノ方法ニ依ル「アルミナ」ノ生産費ヲ計算シ更ニ此「アルミナ」及び内地産ノ電極等ヲ使用シタル「アルミニウム」ノ生産費ヲ算出シ次表ニ示ス。

「アルミナ」一噸ノ原價 (一日六噸ノ「アルミナ」ヲ生産スルモノトシテ)

種目	數量	單價	價格
粘土	四、〇噸	噸當リ 一〇、〇	四〇、〇〇
炭	三、三噸	同 一三、〇	四二、九〇
石			六五

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗



第二十一回 第一號

硫酸損失	〇、二噸	同	二、〇〇	六六
「アムモニア」損失	〇、〇三噸	同	四〇〇、〇〇	一一、〇〇〇
勞力	七人	一人	二、〇〇	一四、〇〇〇
動力及ビ電燈	二〇〇「キロワット」時	二「キロワット」時	〇、〇三	六、〇〇〇
工場雜費及ビ事務費 其他				一九、〇〇〇
合計				一三七、九〇〇

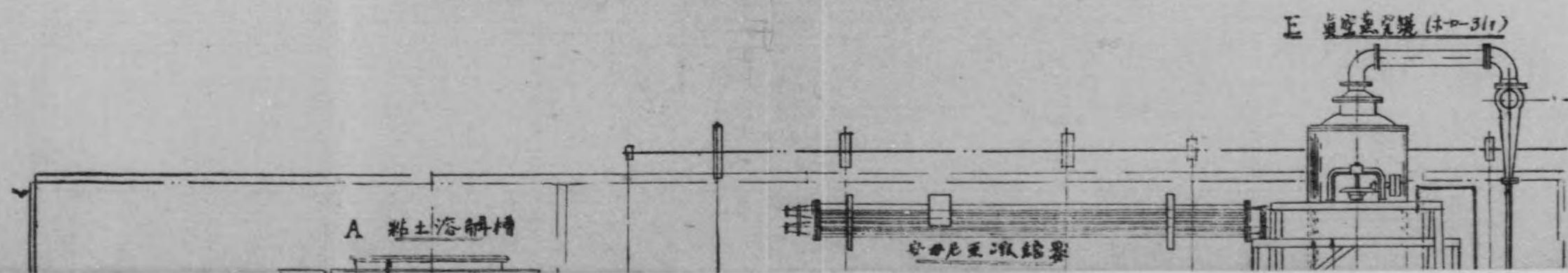
副産物トシテ硫酸「アムモニア」四噸ヲ産ス、此負擔トナシ得ベキ

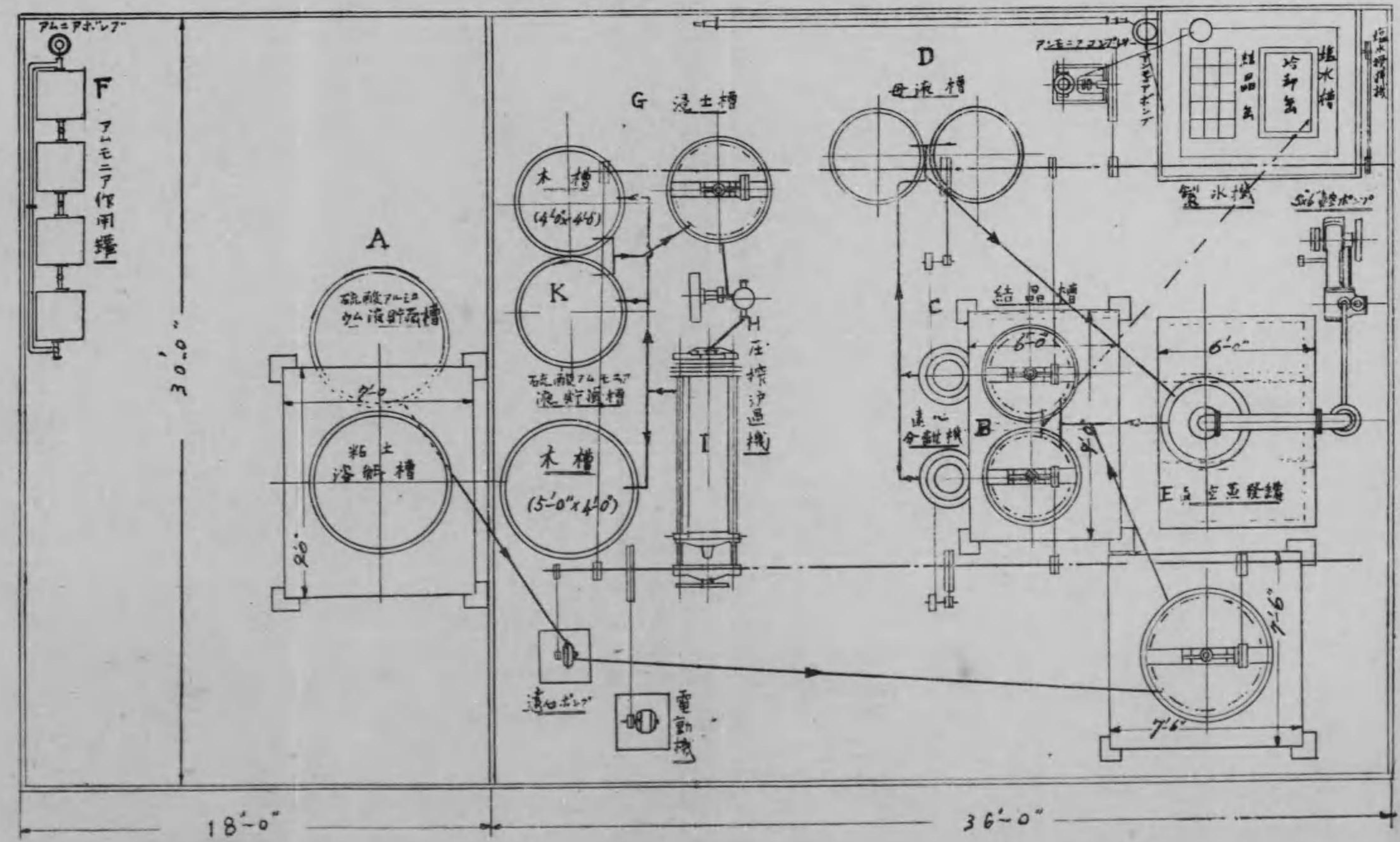
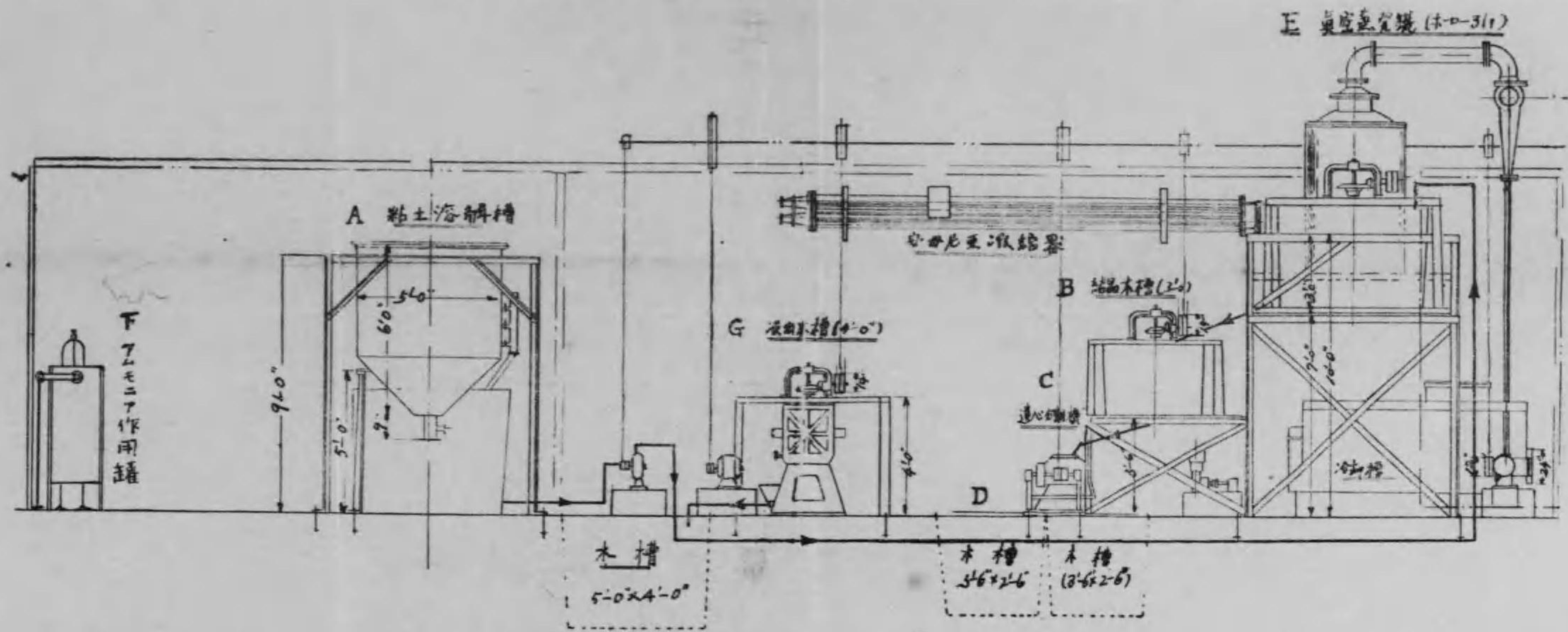
燃料及ビ勞力費ヲ 噸當リ 四、〇〇〇 一六、〇〇〇

差引 一二一、九〇〇

「アルミニウム」	一噸ノ原價	(一日三噸ノ生産トシテ)	價	二四三、八〇
電力	四〇、〇〇〇「キロワット」時	噸當リ	價	三二〇、〇〇〇 (電燈及ビ動力ヲ含ム)
電極	一噸	噸當	價	一二五、〇〇〇
氷晶石其他	一三〇斤	同	價	五八、五〇〇
勞力	一八人	一人	價	三六、〇〇〇
雜費 (運搬費工場雜費事務費等)			價	六〇、〇〇〇
合計			價	八四三、三〇〇

アミルナ製造實驗工場略圖





合計	雜勞水	水晶石其他	一三〇軒
	費力他	(運搬費工場雜費)	一八人
合計	費力他	同	一人
	費力他	四五〇〇〇	二、〇〇〇
合計	費力他	五八、五〇〇	三六、〇〇〇
	費力他	六〇、〇〇〇	八四三、三〇〇

結 論

「アルミナ」材料特ニ粘土ヨリ「アルミニウム」ノ製造ハ、至難ナル問題トシテ殘サレタルモノナルガ、本研究ハ此經濟的製造法ノ一解決ヲ與ヘタルモノナリ。

前記工場實驗ノ結果ノ示ス如ク粘土ノ硫酸處理及ビ明礬ノ結晶操作ハ、作業ノ得率及ビ製品ニ就テ實驗室内ノ成績ニ比シ遙ニ良好ナル結果ヲ得タリ。之ヲ大工場的作業トスルニ先ダテ注意ヲ要スル點ハ硫酸「アルミニウム」液ノ濾過、水酸化「アルミニウム」ノ連續的分離法及ビ「アムモニア」明礬ニ「アムモニア」瓦斯ヲ作用セシムルトキノ連續作業ノ裝置ナリ、此等ノ裝置ノ研究ハ經費ノ關係上充分盡シ得ザリシハ甚ダ遺憾トスルモ、機械工業發展ノ今日ニ於テハ此解決ヲ得ルコトハ困難ナラザルベシ。

本製造法ハ比較的操作簡單ニシテ其間何等精緻ナル作業ナシ、是レ實ニ工場作業中最モ重要ナル因子ナリ。尙窒素肥料製造工場ニ於テ硫酸「アムモニウム」ノ製造工程ヲ少シク變ズルコトニ依リ、硫酸「アムモニウム」ト「アルミナ」トヲ製産シ得ルノ便アリテ、其工業的實行極メテ容易ナリ、而シテ其製品タルヤ品質優良ニシテ外國製品ニ比シ聊ノ遜色モナシ。

現在本邦ニ於ケル「アルミニウム」ノ市價ハ噸當一五〇〇圓ヲ稱ヘ、尙外國市場ニ於テ此金屬ノ價格ハ漸騰ノ傾向ヲ示シツ、アリ。今後現在ノ市價ヲ持續スルカ或ハ然ラザルモ甚シキ低落ヲ見ザルニ

「アルミナ」材料ヨリ「アルミナ」ノ製造法研究、粘土ヨリ「アルミナ」及ビ「アルミニウム」製造ノ工業的實驗

於テハ前記生産費ヲ以テハ本邦ニ於テ「アルミニウム」製造工業ノ成立ヲ期シ得ベシト思考ス。然レドモ本工業ハ企業單位大ニシテ相當大資本ヲ要シ、且全ク新事業ナル爲ニ直ニ相當利益アル成績ヲ擧ゲ得ルコトノ困難ナルハ言フヲ俟タズ、此國家ノ重要ナル工業ノ成立ノ爲ニ夙ニ政府ハ研究費ヲ投ジ其發達ヲ助長セシト雖、此際尙一層ノ適當ナル保護獎勵ノ途ヲ講ズルト同時ニ、事業家モ進ンデ之ヲ企畫シ相互ノ了解ノ下ニ協力一致速ニ事業ノ成立ヲ計ラレンコトヲ切望シテ止マザルモノナリ。

附 記

本研究中「アルミナ」ヨリ「アルミニウム」製造實驗ニ當リ特別ノ厚意ヲ寄セラレタル、日本輕銀製造株式會社林明氏、藤森龍麿氏及ビ日本カーボン會社石川等氏ニ謝意ヲ表ス。

(終)

明礬石ヨリ亞硫酸處理ニ依ル「アルミナ」
ノ製造法研究

目次

緒論	七三
一 明礬石ノ亞硫酸處理	七四
豫備實驗、試料裝置及ビ操作、溫度ノ關係、水ノ添加量、時間ト 溫度トノ關係、水ノ添加量ノ關係、諸種ノ明礬石ニ就テ	
二 亞硫酸處理液ノ熱分解	八四
試液ノ成分、豫備實驗、加熱時間ノ關係、試液ノ濃度ノ關係、析 出物ノ組成及ビ分解ノ機構	
三 亞硫酸處理液ニ亞硫酸「アムモニウム」ヲ添加シタルトキノ熱分解	九五
亞硫酸「アムモニウム」ノ添加量、析出物ノ組成及ビ分解ノ機構	
四 亞硫酸處理液ニ亞硫酸石灰ヲ加ヘタルトキノ熱分解	一〇〇
豫備實驗、石灰ノ添加量	
五 鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ノ焙燒	一〇四

目次

六 工業的實驗ニ就テ……………一〇七

結 論……………一〇九

明礬石ヨリ亞硫酸處理ニ依ル「アルミナ」ノ
製造法研究

東京工業試驗所囑託員 山崎 甚 五 郎
理 學 博 士
元工業試驗所技手 古 川 甚 六

緒 論

余等ハ朝鮮ニ明礬石ノ多量埋藏アルヲ聞キ、我國ノ「アルミニウム」工業開發ノ助ケトセンガタメ
之ヨリ純「アルミナ」製造ノ研究ヲ企テタリ。

明礬石ヨリ明礬及ビ硫酸「アルミニウム」ヲ製造スルコトハ、歐洲ニ於テ一四世紀頃ヨリ行ハレ、
本邦ニ於テモ此ヲ製造スルニ、三ノ工場アリ。歐洲戰亂中北米合衆國ハ加里ノ缺乏ノタメ、此礬石ヲ
焙燒シテ「アルミナ」ト結合セル硫酸基ヲ飛散セシメ、之ヨリ硫酸加里ヲ抽出シ、其殘滓ヨリ純「ア
ルミナ」ノ製造ヲ試ミタレドモ失敗ニ歸シタルガ如シ、而シテ該礬石ヨリ「アルミニウム」ノ原料タ
ル「アルミナ」並ニ硫酸加里ノ製造方法トシテハ、諸外國ニ種々ノ文獻特許アリ其中重ナルモノヲ二

明礬石ヨリ亞硫酸處理ニ依ル「アルミナ」ノ製造法研究

三) 次ニ記ス Mineral resources of the U. S. part II. 1911, Dico. part I. 1918, from U. S. Geological survey. Treatment of Aluminous Comps. U. S. p. 1256605, Improvements in the treatment of Aluminous Compounds. Brit. p. 10999. 然レドモ此等ハ何レモ工業的價値アリト認ムルモノナシ。此利用法ニ就キ余等ノ研究セル前記ノ一方法ハ工業的有利ナルモノナリ。而シテ亦此礬石ノ焙燒セルモノハ亞硫酸ニ容易ニ溶解スルヲ以テ此亞硫酸處理液ノ熱分解ニヨリテ純「アルミナ」ヲ得、殘液ヨリ他ノ成分ヲモ悉ク容易ニ採集セントシテ研究ヲ進メ有望ナル結果ヲ得タルガ故ニ、更ニ工場的實驗ニ及ビタリ茲ニ其研究結果ヲ報告セントス。

一 明礬石亞硫酸處理

豫備實驗ニ於テ前記ノ如ク明礬石ヲ溫度五五〇度ニ焙燒シテ脱水セシモノハ、硫酸ニ對シテ最大ナル溶解率ヲ有スルコトヲ知リタリ。故ニ本實驗ニ於テモ溫度五五〇度ニテ脱水シタルモノヲ終始試料トシテ用ヒタリ。

此豫備實驗ニ用ヒタル粉末燒成明礬石ハ「アルミナ」ト酸化鐵ノ含量トシテ三九・九%ヲ含有スルモノナリ。

此燒成明礬石一〇瓦、亞硫酸「アムモニウム」一〇瓦及ビ水五〇瓦ヲ一〇〇瓦ノ三角「プラスチック」ニ入レ、之ヲ沸騰セザル湯煎上ニ置キ液體亞硫酸ノ「ボンベ」ヨリ亞硫酸瓦斯ヲ通ジテ振騰シツ、二時

間加熱シ、次ニ之ヲ濾過シ洗滌液ト共ニ五〇〇瓦トシ、其中二五瓦ヲ取り加熱シテ亞硫酸ノ大部分ヲ飛散セシメ、硝酸ニテ酸化シ鹽化「アムモニウム」溶液ト「アムモニア」水トヲ加ヘテ得タル沈澱ヲ量リ之ヨリ定メタル結果ハ次ノ如シ。

「アルミナ」及ビ酸化鐵	溶解量	二・九九〇瓦
	溶解率	七四・九四%

前實驗ニ於テハ亞硫酸「アムモニウム」ヲ添加シタルガ故ニ、之ガ亞硫酸ト結合シテ溶液中ノ亞硫酸ノ濃度ヲ大ニシ、從ツテ明礬石ノ溶解率ヲ大トセシニアラザルヤ、其影響ヲ見ンガタメ同上ノ燒成明礬石五瓦ニ水ヲ約五〇瓦加ヘ、上記ト同様ニ一時間半亞硫酸瓦斯ヲ通ジツ、加熱セリ。次ニ之ヲ濾過シテ洗滌液ト共ニ二五〇瓦トシ之ヨリ前記ノ如ク定メタル結果ハ次ノ如シ。

「アルミナ」及ビ酸化鐵	溶解量	一・四一二五瓦
	溶解率	七〇・八〇%

此二實驗ヲ比較スレバ亞硫酸「アムモニウム」ノ影響殆ドナシ。

次ニ試料トセルモノハ珪酸一五・四%ヲ含有スル貧質ナル明礬石ニシテ、之ヲ五五〇度ニ於テ三時間焙燒シタルモノハ「アルミナ」及ビ酸化鐵ヲ三五・六%含有ス。之ヲ五瓦ニ水五〇瓦ヲ加ヘ前記ト同ジク處理シタル、其結果ハ次ノ如クニシテ貧質モ亦同様容易ニ溶解セリ。

「アルミナ」及ビ酸化鐵

溶解量	一・四一八瓦
溶解率	七九・六六%

以上ノ實驗ニ於テ得タル溶液ノ一部分ヲ加熱シタルニ、亞硫酸瓦斯ヲ出ダシ濾別シ易キ白色ノ沈澱ヲ生ジタリ。

明礬石ノ亞硫酸處理

以上ノ豫備實驗ニヨリ燒成明礬石ハ容易ニ亞硫酸ニ溶解シ、之ヲ熱分解ニ處シテ「アルミナ」ヲ得ラル、コトヲ知リタルガ故ニ、次ニ溫度時間及ビ水ノ添加量等ノ諸條件ヲ決定センガタメ次ノ實驗ヲ行ヘリ。

試料

試料ハ五五〇度ニ於テ三時間燒成シタルモノニシテ、其際ノ燒成減量ハ一二・〇三%ニテ其ノ成分ハ次ノ如シ。

「アルミニウム」 酸化	三九・三五%	酸化鐵	〇・五五%	無水硫酸	四一・〇二%	珪酸	七・三四%	「カリウム」 酸化	一〇・七三%	「ナトリウム」 酸化	一・二八%
----------------	--------	-----	-------	------	--------	----	-------	--------------	--------	---------------	-------

裝置及ビ操作

瓦斯導入管、瓦斯放出管及ビ寒暖計ヲ挿入セル「ゴム」栓ニテ閉ヂタル一五〇珪ノ丸形「フラスク」ニ或一定量ノ試料及ビ水ヲ入レ、之ヲ水ヲ以テ滿シタル大ナル「ビーカー」中ニ懸垂シ、所定ノ溫度ニ達シタル後或一定時間亞硫酸瓦斯ヲ通ジ、然ル後之ヲ濾別シ洗滌シテ二五〇珪トス。

分析

液中ノ「アルミナ」及ビ鐵ノ定量ニハ亞硫酸處理液ト其殘渣ノ洗滌液トヲ合シ、二五〇珪トシ其中ヨリ一五珪ヲ取リ、之ヲ稀釋シ煮沸スルトキハ沈澱ヲ生ジ、亞硫酸瓦斯ヲ發生スルヲ以テ悉ク此瓦斯ヲ發散セシメ、其生ジタル沈澱ヲ硝酸ニテ溶解シ此溶液ヨリ「アルミナ」及ビ酸化鐵ヲ水酸化物トシテ析出セシメテ其含量ヲ定量ス、更ニ他ノ五〇珪ヲ取リ硫酸ヲ加ヘテ殆ド蒸發乾固シタル後、水ニ溶解セシメ硫化水素ニテ還元シ、五〇分ノ一規定ノ過滿俺酸加里ニテ滴定シ、酸化鐵ノ量ヲ定メ此兩者ノ差ヲ以テ「アルミナ」トセリ。

溫度ノ關係

燒成明礬石ノ粉末トシタルモノ五瓦ニ水五〇珪（試料一ニ對シ水一〇）ヲ加ヘタルモノニ就テ、三〇—九〇度ノ間ノ各種ノ溫度ニテ各試料ニ三〇分間亞硫酸瓦斯ヲ通ジテ其溶解率ヲ定メタリ。

其試料五瓦中ニハ「アルミナ」一・九六七五瓦、酸化鐵〇・〇二七三瓦ヲ含有ス。

明礬石ヨリ亞硫酸處理ニ依ル「アルミナ」ノ製造法研究

第一表 溫度ノ關係 反應時間三〇分

溫度	「アルミナ」		酸化	
	溶解量	溶解率	溶解量	溶解率
二九度	〇・一六五七	八・四二%	〇・〇一一	四〇・二六%
五〇	〇・五七三七	二八・五〇	〇・〇一三	四七・五八
六〇	〇・七六五三	三八・九〇	〇・〇一三	四七・五八
六五	〇・八六七〇	四四・〇七	〇・〇一三	四七・五八
六九	〇・九九二〇	五〇・四二	〇・〇一三	四七・五八
七五	一・〇四二〇	五二・九六	〇・〇一三	四七・五八
七九	一・〇四二七	五三・〇〇	〇・〇一四	五一・二四
八四	〇・五八六三	二九・八〇	〇・〇〇七	二五・六二
八九	〇・四六六二	二三・七〇	〇・〇〇六	二一・九六

本表ノ示ス如ク溫度七五—八〇度ニ於テ、斯ノ如キ短時間ニテ約五三%ノ大ナル溶解率ヲ得タリ。之ヲ見ルニ低温ニテハ反應緩慢ニシテ又八〇度以上ノ高温ニ於テハ生成シタル、亞硫酸「アルミニウム」ハ分解作用ヲ起シ溶解ト分解トガ同時ニ行ハル、ガ爲ナルベシ。

時間ト溫度トノ關係

前實驗ニヨリテ一定ノ短時間ニ於ケル溫度ノ關係ヲ知り得タレドモ、長時間亞硫酸瓦斯ヲ作用セシメタルトキノ溫度ノ關係ヲ究メンガタメ溫度六〇度、六五度、七〇度及ビ七五度ニ於テ各時間ヲ變ジテ試料五瓦ヲ取り水一五倍量ヲ加ヘテ實驗ヲ行ヒタリ。其結果ヲ第二表及ビ圖ヲ以テ示ス。

第二表 時間ト溫度ノ關係

溫度	時間	「アルミナ」		酸化	
		溶解量	溶解率	溶解量	溶解率
六〇度	三〇分	〇・九五八二	四八・七五%	〇・〇一六八	六一・六四%
同	一	一・一九六三	六〇・八〇	〇・〇一八七	六八・四九
同	二	一・五六〇二	七九・四二	〇・〇二一五	七八・七七
同	三	一・七八七四	九〇・八五	〇・〇二四三	八八・二〇
六五	三〇	一・〇三〇八	五二・三九	〇・〇一五九	五八・二二
同	一	一・二七一三	六四・六二	〇・〇二〇四	七四・五二
同	二	一・七一九一	八七・三七	〇・〇二二五	八二・一九
同	三	一・七八五八	九〇・七六	〇・〇二四三	八九・〇一
同	五	一・八九〇四	九六・〇八	〇・〇二六二	九五・八九
七〇	三〇	一・〇九四九	五五・六五	〇・〇一六八	六一・六四
同	一	一・四〇一三	七一・二二	〇・〇一八七	六八・四九

明礬石ヨリ亞硫酸處理ニ依ル「アルミナ」ノ製造法研究

同	同	同	七五	同	同	同
三	二	一	五	三	二	
			三〇			
一・七七五〇	一・八一五九	一・七九五二	一・一五五六	一・一五四二	一・六二二五	一・五二七五
九〇・二二	九二・二九	九一・二四	五八・五三	七六・六〇	八二・四七	七七・六四
〇・〇二一五	〇・〇二二五	〇・〇二三四	〇・〇一五一	〇・〇二二二	〇・〇二二五	〇・〇二二五
七八・七七	八二・一九	八五・六二	五五・三一	七七・六〇	八二・一九	八二・一九

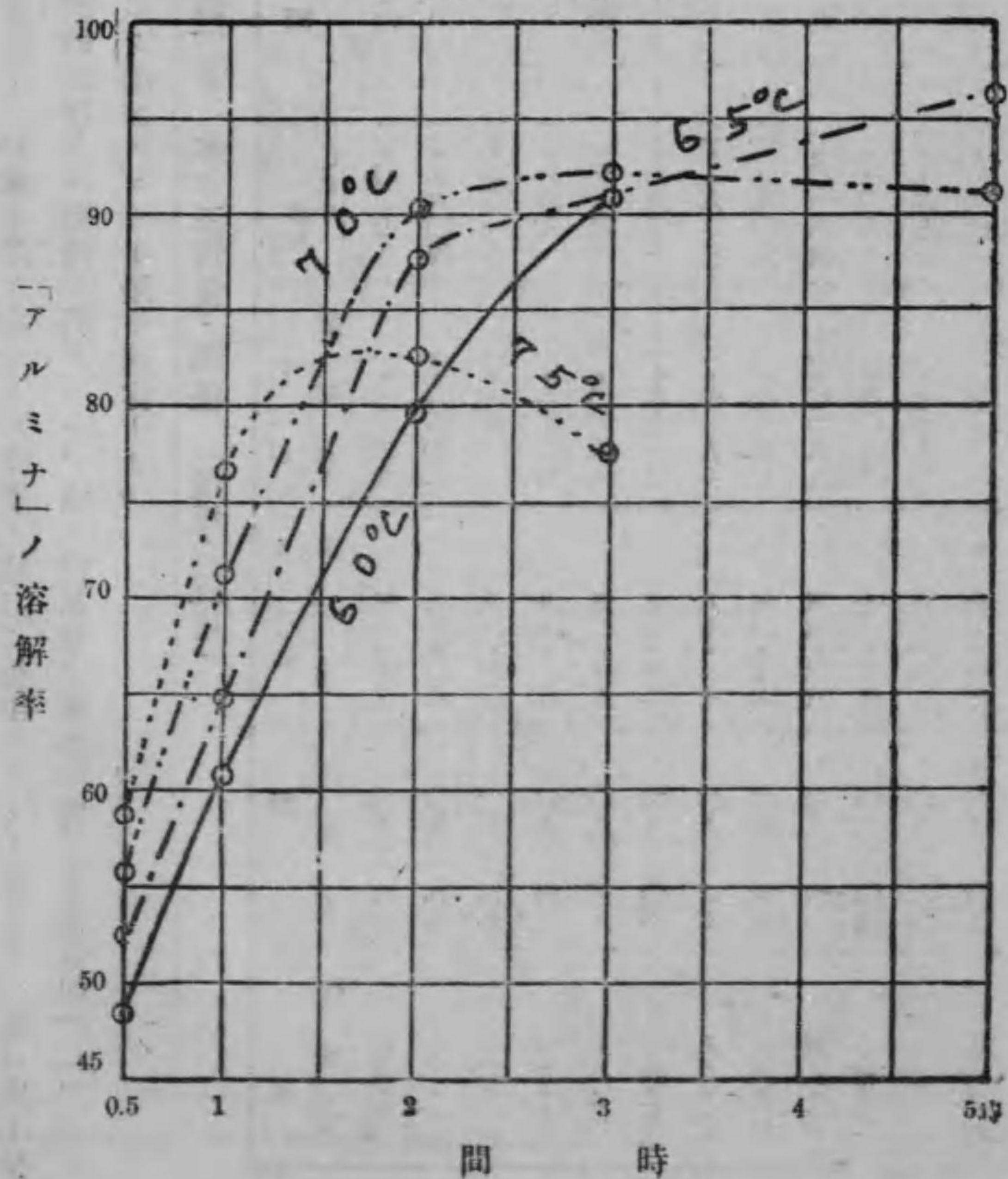
八〇

第二表及ビ圖ノ示ス如ク最初ノ一時間附近迄ハ各溫度特有ノ反應速度ニテ平行ニ進メドモ、七五度ニ於テハ一時間目附近ヨリ増加率ヲ減ジ、二時間目ニ於テ曲線ハ下降ニ傾キ、三時間目ニテハ著シク溶解率ヲ減少ス。是此溫度ニ於テハ初メ激シク亞硫酸ト反應スレドモ、亞硫酸「アルミニウム」ノ濃度増大ト共ニ其生成物ノ分解ヲ始メ、溶解ト分解ト同時ニ行ハル、ガ故ナリ。七〇度ニ於テハ三時間目位迄ハ溶解曲線ハ上昇ノ状態ニアレドモ此附近ヨリ稍下降ノ傾向ヲ示ス、是亞硫酸「アルミニウム」ハ常壓ニ於テハ七〇度附近ニテ分解スルノ性質アルヲ表ハスコトナリ。六五度及ビ六〇度ニ於テハ反應ハ緩慢ナレドモ、溶解曲線ハ常ニ上昇ヲ示シテ分解ノ憂ナキガ故ニ、明礬石ノ亞硫酸ニヨル溶解作業ハ六五度附近ニテ行ハル、コト最モ適當ナリト認メラル。

水ノ添加量ト時間トノ關係

水ノ添加量ガ如何ナル影響アルカラ定メントシテ試料ト水トノ比ヲ次ノ如ク三種ニ變ジ、時間ヲ刻ミテ試料五瓦ニ就テ實驗ヲ行ヒタリ。其結果水ノ添加量ハ其ノ溶解率ニ大ナル差違ナキヲ認メタリ、而シテ水ヲ明礬石ノ五倍量ヲ用フル

テ於ニ理處酸硫亞ノ石礬明
係關ノ度温ト間時



明礬石ヨリ亞硫酸處理ニ依ル「アルミナ」ノ製造法研究

トキハ其亞硫酸處理液ト殘滓トノ分離ニ際シ漏斗上ニ明礬ノ結晶ヲ析出スルノ不便アリ。故ニ此不便ヲ伴ハザル程度ニ於テ比較的濃厚ナル溶液ヲ得ルニハ、水ノ注加量ヲ礬石ニ對シ十倍量即チ「アルミナ」ノ濃度三―四%トスベク添加スルコト最モ適當ナリ。

第三表 水ノ添加量ノ關係 (溫度六五度)

明礬石ニ對シ 水ノ添加量	時 間	生成液ノ「アルミナ」濃度 一〇〇%中	「アルミナ」 溶解量	「アルミナ」 溶解率	酸化ニ對シ 溶解量	酸化ニ對シ 溶解率
一〇倍	三〇分	二・〇二七八	一・〇一三九	五・一五三%	〇・〇一六一	五八・九〇%
同	一	二・五六〇四	一・二八〇二	六五・〇〇六	〇・〇一九八	七二・六〇%
同	二	三・二八一六	一・六四〇八	八三・四〇〇	〇・〇二二五	八二・一九%
同	三	三・六六七	一・八三三五	九三・一九	〇・〇二四五	八九・七八
一五	三〇	一・三七四四	一・〇三〇八	五二・三三九	〇・〇一五九	五八・二二
同	一	一・六九五	一・二七一三	六四・六二	〇・〇二〇四	七四・五二
同	二	二・二九二	一・七一九一	八七・三七	〇・〇二二五	八二・一九
同	三	二・三八〇九	一・七八五七	九〇・七六	〇・〇二四三	八九・〇一
二〇	三〇	一・〇六八九	一・〇六八九	五四・三三	〇・〇一六一	五八・九〇
同	一	一・四〇九六	一・四〇九六	七一・六四	〇・〇二〇四	七四・五二
同	二	一・七四七五	一・七四七五	八八・八二	〇・〇二二四	八二・一九
同	三	一・八八一八	一・八八一八	九五・六五	〇・〇二四七	九〇・三四

諸種ノ明礬石ニ就テ

前記ノ諸實驗ハ良質ノ明礬石ニ就テ行ヒシガ、次ニ產地ヲ異ニスル五種ノ礬石各五瓦ニ就テ水ノ添加量ヲ礬石ノ十倍量トシ、溫度六五度ニ於テ三時間亞硫酸瓦斯ヲ反應セシメテ、溶解率ヲ試驗セリ。其各礬石ノ成分及ビ實驗ノ結果ハ次ノ如シ。

第四表 明礬石ノ分析表

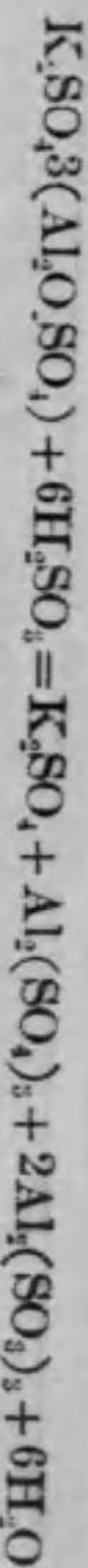
試料番號	產地	酸化「アルミニウム」%	酸化鐵%	無水硫酸珪	酸「カリウム」%	酸化「ナトリウム」%	水%
一	朝鮮 王埋山	三一・二〇	〇・五五	三二・三八	八・一九	〇・四〇	一一・八一
二	同 加沙島	二四・〇九	〇・八六	二二・八一	六・二六	〇・一五	九・四五
三	同 長山面	三一・一四	〇・八二	—	五・七一	一・七八	一〇・五九
四	同	二八・一一	〇・二九	二八・五九	七・二六	〇・九六	一〇・四四
五	米國 ユタ州	三五・九四	〇・一五	三七・九〇	一一・八〇	一・〇九	一三・二七

第五表 溶解率

試料番號	「アルミナ」溶解率	酸化鐵溶解率	試料番號	「アルミナ」溶解率	酸化鐵溶解率
一	九三・六三%	八七・九九%	四	八三・九六%	四九・〇七%
二	八七・〇〇	五五・九二	五	七九・一三	—
三	八八・四六	五五・三八	—	—	—

以上ノ表ニヨリ明カナル如ク珪酸ノ含有量大ナル貧礦ニ就テモ、八〇—九〇%ノ溶解率ヲ見タリ。而シテ此等ノ實驗ハ皆常壓ノ下ニ行ヒタルモノニシテ、之ヲ加壓ノ下ニ亞硫酸ヲ作用セシムレバ尙短時間ニ大ナル溶解率ヲ得ラルベシ。

燒成明礬石ヲ水ノ存在ニテ亞硫酸ヲ作用セシムルトキノ反應ヲ示セバ次ノ如シ。



斯ノ如ク明礬石ノ亞硫酸處理液中ニハ、加里明礬一分子ト亞硫酸「アルミニウム」二分子ノ割合ニテ存在ス。

二 亞硫酸處理液ノ熱分解

亞硫酸「アルミニウム」溶液ハ溫度七〇度ニ於テ熱分解ニヨリ亞硫酸瓦斯ヲ放出シ「アルミナ」ハ鹽基性亞硫酸「アルミニウム」トシテ沈澱ス、其際亞硫酸第一鐵ヲ少量含有スルモ此物ハ空氣ニ觸レシメザレバ「アルミニウム」ヲ殆全部折出シ終ルモ、尙溶液中ニ殘存スルナリ。

本實驗ハ此性質ヲ利用シテ「アルミナ」ヲ採集スルニ必要ナル條件ヲ定メ、同時ニ其分解ノ機構及ビ析出物ノ構造ヲ研究セリ、其結果ヲ本章ニ説述ス。

溶液ノ成分

本研究ヲ行フニ當リ或定マリタル成分ノ溶液ヲ多量ニ得ントシテ、容量二五立ヲ有スル鑄鐵製溶解

釜ヲ使用セリ、溶解釜ハ内部ハ鉛張ニシテ之ニ寒暖計挿入管、瓦斯導入管、瓦斯放出管及ビ攪拌機ヲ附セル蓋ヲ有スル二重釜ナリ。此中ニ五五〇度ニテ燒成シタル粉末明礬石二・五盞ヲ投ジ、亞硫酸ニテ飽和セル溶液ノ二三立ヲ加ヘ、二重釜ノ外側ニ蒸氣ヲ通ジテ加熱シ溫度六五—七〇度ニ保チ攪拌シツ、更ニ亞硫酸瓦斯ヲ通ジ溶解セシム、其時間ハ五時間ニテ操作ヲ止メ次ニ殘滓ヲ濾別ス、而シテ其溶液ハ二二立ヲ得タリ。此溶液ノ比重及ビ成分ハ次ノ如シ。

比 重 一・一一六 (溫度一七・三度)

一立中ノ諸成分ノ含有量 (瓦)

「アルミニウム」 10.246	酸化鐵 0.784	珪 酸 0.815	「カリウム」 8.337	「ナトリウム」 0.553	無水硫酸 33.091	無水亞硫酸 64.405
酸化鐵ト「アルミナ」ノ比 2.64%		珪酸ト「アルミナ」ノ比 0.77%				

以下ノ加熱分解ノ諸實驗ニ此溶液ヲ用ヒタリ。

豫 備 實 驗

前記ノ溶液ヲ熱スルトキハ其中ノ亞硫酸「アルミニウム」ノ全部ヲ分解シ亞硫酸瓦斯ヲ放出シテ原液中含有スル「アルミニウム」ノ六六・六六%ニ相當スル「アルミニウム」ヲ化合物トシテ沈澱シ、其

濾液ヨリハ加里明礬ヲ析出セシメ得ルナラントノ考ヘノ下ニ其定性的實驗ヲ行ヒシニ、初メノ析出物ハ鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ノ如ク更ニ加熱時間ヲ長クスルトキハ析出物中ニ加里ノ存在スルヲ認メタリ。即チ前記ノ溶液一五〇珉ヲ三角「フラスク」ニ取り所定ノ時間加熱分解セシメタル後濾別シ、之ヲ溫湯ニテ洗滌シ六三度ニ於テ一八時間乾燥シ、其中ノ一定量ヲ取り白金坩堝ニテ灼熱シテ得タル殘留物ノ量ト、前記乾燥物ノ他ノ一定量ヲ硝酸ニテ溶解セシメ鹽化「アムモニウム」ト「アムモニア」水トヲ加ヘテ生ジタル沈澱ヲ燒キテ得タル、「アルミナ」及酸化鐵ノ量トヲ比較セシ數字ハ次ノ如シ。

第 六 表

加熱時間	分解生成物ノ量	成 分	
		灼熱殘留物	「アルミナ」及ビ酸化鐵ノ得率
三〇分	三・八八七八 ^瓦	四三・四五	八・五三
四〇	一〇・五三四二	四三・六五	一三・四八
九三	一一・八〇〇〇	四六・一七	一四・二八

此長時間加熱シテ得タル分解生成物ヲ灼熱シタルニ亞硫酸瓦斯ヲ放出シ、其殘留物中ニ硫酸加里ノ存在ヲ認メタリ。故ニ灼熱殘留物ト分析ニヨリテ得タル「アルミナ」及ビ酸化鐵トノ差ハ大部分硫酸

加里ナリト考ヘラル、而シテ三〇分ノ場合ハ其差ナク時間ノ長キニ從ツテ其差大トナル、又分解生成物中ノ硫黃分ノ含有量ハ加熱時間ノ短キ場合ニ於テハ小ナレドモ、加熱時間ノ長キニ從ヒ其量大トナル、是即チ初メ鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ヲ析出シ、更ニ加熱ヲ續クルトキハ之ニ硫酸加里ヲ附着スルモノト推定ス。

加熱時間ノ關係

以上ノ豫備實驗ニヨリテ知ラレタル事實ヲ確定セントシテ次ノ實驗ヲ行ヘリ、前記ノ礬石處理液ノ一定量ヲ寒暖計及ビ、瓦斯放出管ヲ挿入セル栓ニテ閉ヂタル一立ノ「フラスク」中ニ注入シ、之ヲ湯煎上ニ於テ七〇度ニ長時間加熱セシニ僅少ノ沈澱ヲ生ゼシノミ、更ニ沸騰セル湯煎中ニ於テハ稍多量ノ沈澱物ヲ得タルモ液中ノ「アルミニウム」ヲ悉ク析出セシメ得ルコトハ困難ナリキ故ニ本實驗ニ於テハ尙高溫度ニ加熱セントシテ鹽化カルシウム浴ヲ使用セリ。

其礬石處理液ヲ入レタル「フラスク」ヲ鹽化「カルシウム」浴中ニテ各所定ノ時間加熱分解シタル後、之ヲ取出シ外部ニ水ヲ注ギテ急冷シ、直ニ濾過シ溫湯ヲ用ヒテ洗滌セリ。其加熱分解ノ際液ノ溫度ハ常ニ一〇〇—一〇一度迄昇レリ、洗滌シタル沈澱ハ約一〇五度ニ保チタル電熱乾燥器中ニテ、其重量一定トナル迄乾燥シ之ヲ一般ノ方法ニヨリテ分析ス、其結果ハ次ノ如シ。

第七表 加熱分解ノ操作及ビ結果

實驗番號	原液容量	加熱時間	分解析出物重量	「アルミナ」ノ析出率
一四	四〇〇	一〇分	八・一六六	三四・二一
一八	三〇〇	二〇	七・六五三八	三六・八一
一七	二〇〇	三五	一〇・四〇八四	六四・八九
一六	二〇〇	四五	一五・三七六四	八八・八五
一一	二〇〇	五五	一六・二四六二	九〇・四四
一五	二〇〇	一三五	一七・八三四二	九七・四二

第八表 分解析出物ノ成分

實驗番號	酸化「アルミニウム」	無水硫酸	無水亞硫酸	酸化「カリウム」及ビ酸化「ナトリウム」	酸化鐵	珪	酸
一四	五〇・六七〇%	〇・八三三%	一八・六五九	〇・二四五%	〇・〇三〇%		〇・三六三%
一八	四三・六三四	一一・二三七	一五・五八九	三・三〇五	〇・二一六		〇・一九七
一七	三七・七〇九	二二・一九九	一二・四一一	六・二三五	〇・三四一		〇・〇四三
一六	三四・九四八	二七・〇二七	一〇・三二六	七・九五〇	〇・三五二		
一一	三三・六八七	二九・〇六七	八・八一四	八・五五〇	〇・四六三		
一五	三三・〇三八	二八・九〇〇	九・一〇二	八・五〇〇	〇・三六二		

此析出物ノ成分表中無水硫酸ト無水亞硫酸トアルハ、其分析ニ於テ「アルカリ」ハ明礬ノ形ニテ存在スルモノト考ヘ、而シテ其「アルカリ」ノ九五%以上ハ加里ナルガ故ニ此ノ「アルカリ」ヲ全部加里トシテ取扱フモ、大ナル誤差ナキヲ以テ計算ノ便宜上全「アルカリ」ヲ加里ト假定シ之ガ明礬ヲ造ルニ相當スル硫酸ノ量ヲ算出シ、之ヲ硫酸「バリウム」ニ換算シ、析出物中ニ存在スル亞硫酸及ビ硫酸ヲ硫酸「バリウム」トシテ定量シタルモノヨリ差引キ、其差ヲ以テ亞硫酸トセリ。

上記ノ結果ヲ見ルニ豫備實驗ニヨリテ推定セラレタル如ク、初メ鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ヲ析出シ此分解ガ全「アルミナ」ノ三〇%位ニ達スルトキハ、之ニ加里ヲ結合シ來リ其加里ノ結合量ハ加熱時間ト共ニ増大シ「アルミナ」ノ析出量九〇%以上ニ及ブトキハ、實驗番號一五及ビ一一ニ於ケルガ如ク一定ノ物質ヲ形造ルコトヲ認メラル。此事ニヨリ本實驗ノ主旨タル溶液中ニ含有スル「アルミナ」ノ三分ノ二量ヲ析出セシメ、其殘量ヲ加里明礬トシテ取り出スコトハ、第八表ニヨリ明カナル如ク「アルミナ」ノ分解析出率三六・八一%ニ於テ既ニ加里ヲ結合シ、更ニ六四・八九%ノ分解率ニテハ六%ノ加里ヲ結合シ來ルヲ以テ、簡單ナラザルコトヲ知ル。

溶液ノ濃度ノ影響

次ニ溶液ノ濃度ガ、加熱分解ニ際シ加里ノ結合ニ影響ヲ來サルヤノ考ノ下ニ、濃度ヲ三種ニ稀釋シ他ハ前記ト同一狀況ニテ實驗ヲ行ヘリ。其結果ハ次ノ如クニシテ、濃度〇・一二八六「モル」以下ト

スルトキハ溶液中全「アルミナ」ノ四五%或ハ亞硫酸「アルミニウム」ノ六七%位迄ハ加里ノ附着スルコトナシ。更ニ加熱時間ヲ延長シテ亞硫酸「アルミニウム」ノ全部ヲ分解析出セシメントスルトキハ〇・〇九八八「モル」ニ稀釋シタル場合ニ於テモ溶液中ノ全「アルミナ」ノ五六・六六%或ハ亞硫酸「アルミニウム」ノ約八五%ノ分解ニ於テ既ニ三・七%ノ「アルカリ」ノ結合アリ。尙加熱溫度ノ影響モアル如ク考ヘラルレドモ、此事ハ未ダ實驗ヲ行ハズ濃度小ナル場合又ハ加熱溫度ヲ低下スルトキハ、常壓ノ下ニテハ熱分解ノ著シク遅延セラル、コトヲ見ルナリ、尙此コトハ減壓ノ下ニテ行フトキハ如何ナル結果ヲ來スヤ研究ヲ要ス。

以上ノ實驗ニヨリ明礬石ノ亞硫酸處理液ヲ、單ニ常壓ノ下ニテ熱分解ニ付シテ鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ト明礬トニ分離スルコトハ、工業上不可能ナルコトヲ確定セリ。

第九表 溶液ノ濃度ノ影響

礬石ノ亞硫酸處理液「アルミナ」ノ濃度〇・二九六五「モル」ノモノヲ各二〇〇珎使用ス。

操作及ビ結果

實驗番號	水ノ添加量	「アルミナ」ノ濃度	加熱時間	分解析出物ノ重量	「アルミナ」ノ分解析出率
一一一	二〇〇珎	〇・一四八三「モル」	四五分	六・七九五珎	五・六・九三%

一九	三〇〇	〇・一二八六	四五	五・〇二二三	四二・二四
一三	四〇〇	〇・〇九八八	四〇	五・六四七七	四七・六二
二〇	四〇〇	〇・〇九八八	八五	七・九一六八	五六・六六

第十表 分解析出物ノ成分

實驗番號	「アルミニウム」ノ濃度		無水亞硫酸		酸化「カリウム」及「ナトリウム」		酸化鐵珎	
	「アルミニウム」ノ濃度	無水亞硫酸	無水亞硫酸	酸化「カリウム」及「ナトリウム」	酸化鐵珎	珎	酸	
一一	四五・三八〇%	七・七二〇%	一六・八八九%	二・二六八%	〇・二二一%	〇・二二〇%	〇・二二〇%	
一九	五〇・六七〇	〇・五七八	一八・一九一	〇・一七〇	〇・〇三〇	〇・二四五	〇・二四五	
一三	五〇・九九七	〇・九二八	一八・四九二	〇・二七三	〇・〇五三	〇・二二〇	〇・二二〇	
二〇	四三・二八四	一二・五〇〇	一四・八六七	三・六七七	〇・一六六	〇・一二七	〇・一二七	

分解析出物ノ化學式及ビ分解ノ機構

第八表ニ示ス實驗番號一四ノ析出物ナル鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ハ後ノ實驗ニ於テモ得ラレタル如ク常ニ一定ノモノナルガ故ニ今「アルミナ」ト亞硫酸基トノ「モル」比ヲ計算シテ其析出物ノ化學式ヲ確メントス。

第八表 實驗番號一四析出物

酸化「アルミニウム」 五〇・六七%

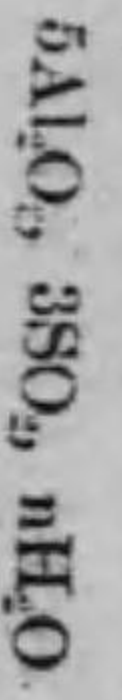
無水亞硫酸 一八・六六%

明礬石ヨリ亞硫酸處理ニ依ル「アルミナ」ノ製造法研究

此ノ「アルミナ」ハ此析出物中ニ存在スル「アルカリ」ニ相當スル明礬中ノ「アルミナ」ト鹽基性亞硫酸「アルミニウム」トシテ存在スルモノトノ和ナリ、今前記ノ如ク「アルカリ」ノ全部ヲ加里ト假定シ $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$ ヨリ「アルミナ」ト酸化加里トノ比ヲ算出スレバ一〇・八五%トナリテ其析出物中ノ「アルカリ」ニ乗ズルトキハ〇・二七%トナリ、之ヲ全「アルミナ」ヨリ差引クトキハ五〇・四〇%トナル、是鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ヲ形造ル「アルミナ」ナリ。故ニ

酸化「アルミニウム」 五〇・四〇% 無水亞硫酸 一八・六六%

トナル之ヨリ「モル」比ヲ算出スレバ「アルミナ」五・〇七六ニ對シ亞硫酸基三トナルナリ。依ツテ其鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ノ化學式ハ



ニ近キモノナラン、而シテ此「アルミナ」ト亞硫酸トノ重量比ハ計算數三七・六五ニ對シ實驗數ハ三七・〇二%ナリ。

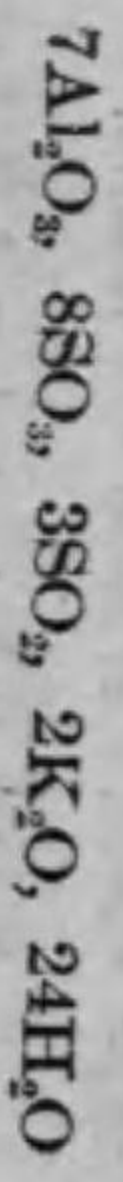
次ニ加熱分解ノ最後ノ生成物ト認メラル、第八表實驗一五ノ析出物ニヨリ其化學式ヲ定メントス。

「アルミニウム」 酸化	無水硫酸	無水亞硫酸	酸化「カリウム」及ビ 酸化「ナトリウム」	水
三三・〇四%	二八・九〇%	九・一〇%	八・五〇%	二〇・四六% (差ヲ以テス)

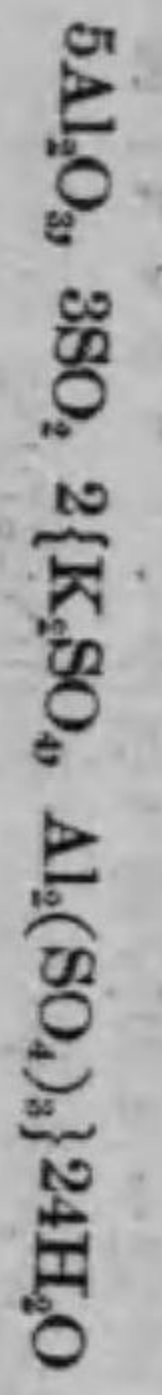
今此「アルカリ」ヲ前記ノ如ク計算ノ便宜上全部ヲ加里ト假定スルトキハ其「モル」比ハ次ノ如シ。

アルミナ	無水硫酸	無水亞硫酸	酸化「カリウム」	水
七・一八	八	三・一四	二	二四・七

然ルニ此物質中ノ亞硫酸ハ空氣中ニ於テ甚ダ酸化シ易キモノニシテ、此物ノ分析ノ際ニハ大部分酸化セルモノナルガ故ニ其分析結果ニ補正ヲ施サルベカラズ、從ツテ其差ヲ以テ水トナス量ハ小トナルヲ以テ二四「モル」ト見ルコト適當ナルベシ、之ヲ化學式ニテ表セバ、



之ヲ書換フレバ



本析出物中ノ「アルカリ」ニ相當スル明礬中ノ「アルミナ」ヲ全「アルミナ」ヨリ差引クトキハ二・八一五%トナリ、今之ト亞硫酸トノ重量比ヲ見ルトキハ三八・二四%トナルナリ。

以上ニヨリ最後ノ分解析出物ハ初メ生ジタルモノニ等シキ、鹽基性亞硫酸「アルミニウム」一分子ニ明礬ノ二分子ヲ結合セルモノナリ。

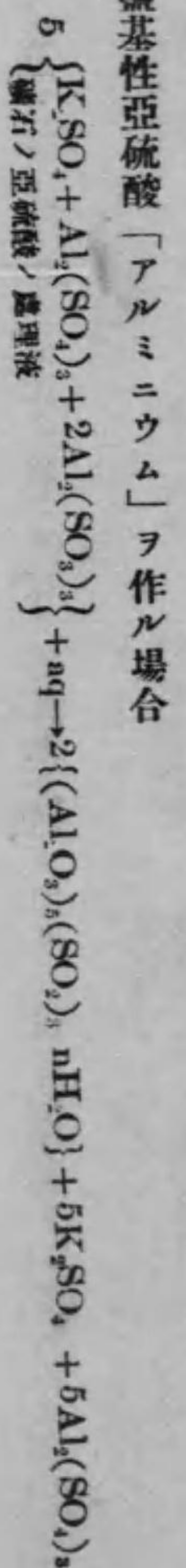
次ニ其ノ中間ニ於ケル析出物ヲ吟味セントス。

第八表實驗第一八析出物

酸化「アルミニウム」	無水亞硫酸	酸化「カリウム」及ビ 酸化「ナトリウム」
四三・六三 %	一五・五九 %	三・三一 %

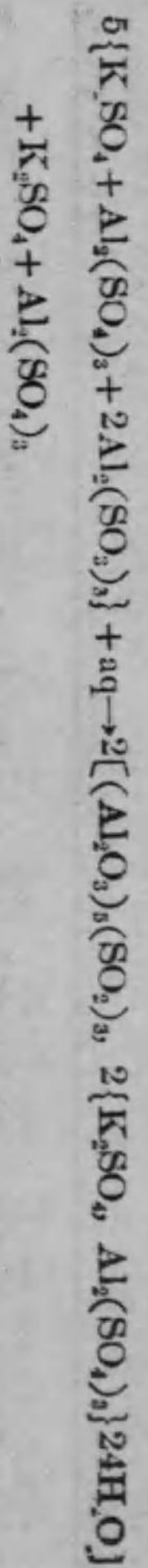
今此「アルカリ」ノ全部ヲ酸化加里ト假定シ、之ガ形作ル明礬ニ相當スル「アルミナ」ヲ算出スレバ三・五九%トナリ、之ヲ「アルミナ」ノ全量ヨリ差引クトキハ四〇・〇四%トナル、而シテ此「アルミナ」ト亞硫酸トノ重量比ハ三八・九四%ニシテ。即チ實驗第一四及第一五ノ析出物ニ就テ計算ニヨリテ得タル鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ノ比ニ近似ス。

是即チ實驗第一八ノ析出物ハ鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ニ若干ノ明礬ヲ結合セルモノト認ムルヲ得ルナリ。此等ノ結果ヨリ見ルニ、此溶液加熱分解ニ於テハ、最初鹽基性亞硫酸「アルミニウム」 $5Al_2O_3 \cdot 3SO_2 \cdot nH_2O$ ヲ生ジ最後ニ $5Al_2O_3 \cdot 3SO_2 \cdot 2[K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3] \cdot 24H_2O$ ヲ形成シ其中間ニ於テハ兩者ノ混合物ヲ作ルモノト考ヘラル今此ノ加熱分解ヲ反應式ヲ用ヒテ示セバ次ノ如シ。



鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ヲ作ル場合

最後ノ場合



三 亞硫酸處理液ニ亞硫酸「アムモニウム」ヲ添加

シタルトキノ熱分解

亞硫酸「アムモニウム」ノ添加量ニ就テ

前記ノ礦石ノ亞硫酸處理液中ノ「アルミナ」ヲ全部硫酸加里ト分離シテ析出セシメンニハ、其ノ溶液中ノ硫酸「アルミニウム」ヲ亞硫酸「アルミニウム」トナス必要アリ、此爲ニハ其硫酸「アルミニウム」ニ相當量ナル亞硫酸「アルカリ」若クハ亞硫酸石灰ヲ添加セザルベカラズ、亞硫酸「アルカリ」ノ場合ニ於テハ經濟的見地ヨリ亞硫酸「アンモニウム」ヲ用フルヲ最モ適當トス。然ルトキハ「アルミナ」ヲ收得シタル後ノ溶液ヨリ硫酸加里及ビ使用シタル「アムモニア」ハ礦石中ノ硫酸ト結合シテ、硫酸「アムモニウム」トシテ得ラル、ナリ。此方法ニ就キテ行ヒタル實驗ノ成績ヲ次ニ記載ス、其操作ハ所要量ノ亞硫酸「アムモニウム」ヲ約二〇%ノ溶液トナシ、之ヲ加熱前ニ加ヘタルコトノミヲ異ニシ、其他ハ前記ノ亞硫酸處理液ヲ單ニ加熱分解セシメタル場合ト全ク同一狀況ニテ行ヘリ。

今亞硫酸「アムモニウム」ノ添加量ヲ三種トシ、又ハ二回ニ分チテ加熱分解シタル其實驗ノ操作及

ビ結果ハ次ノ如シ。

但シ亞硫酸「アルミニウム」ハ甚ダ酸化シ易キモノニシテ、濾別洗滌乾燥ノ際七〇—八〇%ハ酸化ス、次ノ分析表ハ斯クノ如ク大部分酸化セルモノニ就キテ行ヒタルガ故ニ、析出セル其マ、ノモノトハ各成分ニ係數的ノ誤差アリ。

第十一表 實驗ノ操作及ビ結果

實驗番號	試液容量	亞硫酸「アルミニウム」 添加量		加熱時間	析出物重量	「アルミナ」ノ 分解析出率	備 要
		重 量	率				
八	二〇〇	八・六〇	一〇〇%	三五分	一〇・八五一九	九二・四七%	三倍ニ稀釋シテ加熱ス 二回ニ分チテ分解ス IIニ於テハIノ析出物ノ洗 滌液ト共ニ五〇〇トナル 同様IIニ於テハ洗滌液ト共 ニ六〇〇トナル
九	二〇〇	九・三一	一一〇	三五	一一・〇三四九	九四・三七	
五	二〇〇	一〇・三三	一二〇	三五	一一・二三六〇	九四・〇一	
七	二〇〇	一〇・三三	一二〇	五〇	一〇・九五六九	九一・五二	
一	三〇〇	一二・八四四	一〇〇	三五	一四・二二四〇	七六・九二	
三	四〇〇	一七・二二五	一〇〇	四五	一三・三九六六	五五・五一	
III	四〇〇	〇〇・四八	〇・二二七	III	六・八一二五	二八・八九	
III	四〇〇	〇〇・四八	〇・二二七	III	六・八一二五	二八・八九	

第十二表 分解析出物ノ成分

實驗番號	酸化「アルミ ニウム」%	酸化鐵	珪	硫	酸化「カリウム」及ビ 「ナトリウム」	無水亞硫酸	酸化「アルミナ」ノ比	珪酸ト「アル ミナ」ノ比
八	五一・五〇二	〇・四八	〇・二二七	〇・一四一	〇・一四一	一九・〇三六	〇・〇九三	〇・二四七
九	五一・七二七	〇・〇七三	〇・一三〇	〇・二五四	〇・二五四	一九・二二八	〇・一四二	〇・二五一
五	五〇・六〇七	〇・〇九三	〇・一三三	〇・三三六	〇・三三六	一九・二七四	〇・一八四	〇・二六三
七	五〇・五二二	〇・〇五三	〇・一二七	〇・一二二	〇・一二二	一八・七〇七	〇・一〇四	〇・二五一
一	四九・〇六六	〇・〇三四	〇・一五五	〇・一八〇	分析セズ	一九・三八四	〇・〇八〇	〇・三三六
三	五〇・二二四	〇・〇二六	〇・〇二〇	〇・二〇〇	〇・二〇〇	一八・三九三	〇・〇五二	〇・三三九
III	五一・三〇一	〇・〇四九	〇・〇二二	〇・二〇〇	〇・二〇〇	一八・六一五	〇・〇九六	〇・四一九

本實驗ニ於テハ亞硫酸「アルミニウム」ヲ硫酸「アルミニウム」ニ對シテ適含量若クハ適含量以上ニ添加シタルガ故ニ、本表中ノ「アルカリ」ハ明瞭トシテ存在スルニアラズシテ、硫酸加里トシテ存在スルモノト認め、之レヨリ亞硫酸、硫酸ノ含有率ヲ決定セリ。

本實驗ノ結果該方法ハ十分價値アルコト、亞硫酸「アルミニウム」ノ添加量ハ化學反應式上ノ計算量ニテ可ナルコト實驗番號一、及ビ三ヨリ珪酸ハ分解ノ初メニ於テ析出スルコト及ビ、其分解析出物ハ殆ド一定組成ニテ前實驗ノ亞硫酸處理液ヲ、單獨加熱ノ場合ニ於テ最初ニ析離スルモノト同一ナルコトヲ知リタリ。

析出物ノ化學式及ビ分解ノ機構

此析出セル鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ハ濾別洗滌及ビ乾燥ヲ空氣中ニテ行フトキハ、前記ノ如ク大部分酸化スルガ故ニ特種ノ裝置ヲ用フルノ外、正密ニ其組成ヲ確ムルヲ得ザレドモ、今上記實驗ノ析出物ヲ分析ノ際其一定量ヲ沃度ノ十分ノ一規定液ノ一定量ト、稀鹽酸トノ混合液中ニ加ヘ溶解シタル後「チオ」硫酸曹達ノ十分ノ一規定液ニテ滴定シテ、其試料ノ未ダ酸化セザル亞硫酸ヲ定メ、之ト硫酸「バリウム」法ニヨリテ定メタル亞硫酸トヨリ酸化率ヲ定メ、次ニ此酸化ノ爲ニ結合セル酸素ノ量ヲ算出シ、之ニ依ツテ試料ノ重量ニ補正ヲ施シ其組成ヲ定メントス。

實驗第七ノ析出物ニ就テハ次ノ如シ。

酸化「アルミニウム」 五〇・五二二% 無水亞硫酸 一八・七〇七%
沃度法ニヨリテ得タル 無水亞硫酸 三・八九〇%

故ニ酸化率ハ七九・二一%トナリテ、本試料ノ吸收シタル酸素ハ〇・〇三七瓦ナリ。今試料ノ採取量ニ補正ヲ施セバ酸化セルモノ一ニ對シ〇・九六三瓦トナリ、而シテ分析結果ヲ補正スレバ次ノ如シ。

酸化「アルミニウム」 五二・四六三% 無水亞硫酸 一九・四二六%

今茲ニ $5Al_2O_3 \cdot 3SO_2 \cdot 15H_2O$ ナルモノヲ假定シ、之ヨリ「アルミナ」及ビ亞硫酸ノ百分率ヲ計算スルトキハ

酸化「アルミニウム」 五二・五〇二% 無水亞硫酸 一九・七四五%

トナリ、前記實驗結果ヲ補正シタルモノトヨク相一致スルガ故ニ此分解析出物ハ $5Al_2O_3 \cdot 3SO_2 \cdot 15H_2O$ ナリト認ムルヲ得。此形ノ鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ハ從來ノ文献ニテ見ザル所ノモノナリ。

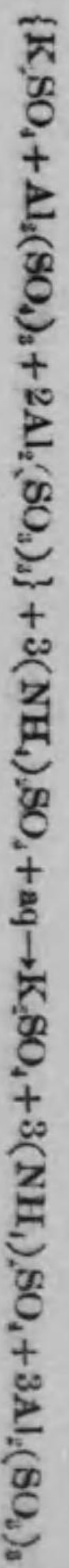
此鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ノ生成ハ亞硫酸「アルミニウム」ガ硫酸加里及ビ硫酸「アムモニウム」ノ如キ鹽類ノ存在ニ於テ加熱スルトキニ生ズルモノニアラザルヤノ疑問ヲ解決センガため、次ノ實驗ヲ行ヒタリ。

前記ノ亞硫酸處理液ニ亞硫酸「アムモニウム」ノ適合量ヲ加ヘ加熱分解シテ、濾別洗滌シテ得タル沈澱ヲ亞硫酸ニ溶解セシメテ再ビ加熱分解シ、其沈澱ヲ得之ニ就テ同操作ヲ尙ニ回反覆シテ得タル沈澱ヲ多量ノ熱湯ニテ洗滌シタル後、一〇〇度ニ於テ殆ド一定量トナル迄乾燥セルモノ、分析ノ結果ハ次ノ如シ。

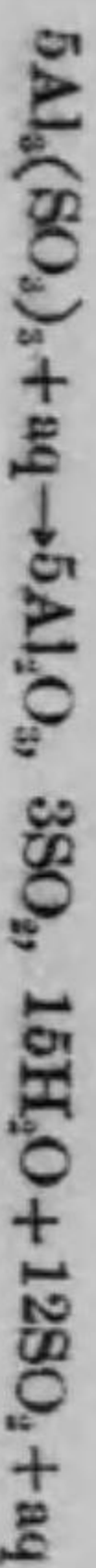
酸化「アルミニウム」 五一・〇一% 無水亞硫酸 一九・六六%

此析出物ハ前操作ニテ得タルモノト殆ド相等シ、而シテ斯クシテ得タル沈澱ハ亞硫酸「アルミニウム」ノ單獨ノ溶液ヨリ析出シタルモノト認メ得ラル、ガ故ニ、此物ノ析出ハ硫酸加里、硫酸「アムモニウム」ノ存在ノ影響ニアラザルコトヲ知ルナリ。次ニ此明礬石ノ亞硫酸處理液ニ亞硫酸「アムモニウム」ヲ加ヘ加熱分解スルトキノ化學反應ヲ方程式ヲ用ヒテ示セバ次ノ如シ。

礬石ノ亞硫酸處理液ニ亞硫酸「アムモニウム」ヲ加フルトキハ



此亞硫酸「アムモニウム」ヲ添加シタル溶液ヲ一〇〇度附近ニテ加熱スルトキハ、其中ノ亞硫酸「アルミニウム」ハ次ノ如ク分解ス。



溶液中ニ來リシ鐵ハ「アルミナ」ト同ジク亞硫酸鹽、「チオ」硫酸鐵及ビ硫酸第一鐵トシテ存在スルヲ以テ加熱ニ際シ亞硫酸「アルミニウム」ノ如ク容易ニ分解セズシテ溶液中ニ止リ、之ガ空氣ノ爲ニ酸化セラレテ水酸化鐵トナリテ析出ス。



斯クシテ「アルミナ」ヲ分離シタル後ノ溶液ヲ空氣中ニテ濃縮スレバ、鐵ハ赤色ノ水酸化鐵トナリテ析離スルガ故ニ之ヲ濾別シ、更ニ濃縮シテ冷却シ硫酸加里硫酸「アムモニウム」ヲ析出セシムルナリ。而シテ此二鹽ハ結晶法ニヨリテ分離スルヲ得ルナリ。

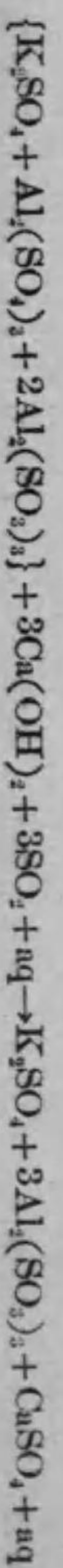
四 明礬石ノ亞硫酸處理液ニ亞硫酸石灰ヲ加フル場合ノ熱分解

明礬石ノ亞硫酸處理液中ノ「アルミナ」ヲ全部一度ニ析出セシムルノ一方法トシテ、其溶液ニ亞硫酸石灰ヲ加フルトキハ、之ト硫酸「アルミニウム」トハ複分解ヲ起シ、硫酸石灰ヲ沈澱シ亞硫酸「ア

ルミニウム」及ビ硫酸加里ハ液中ニ存在ス、之ヲ濾別シ濾液ヲ加熱分解スレバ、前記ノ鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ヲ析出ス。次ニ其濾液ヲ濃縮シテ硫酸加里ヲ晶出セシム。

然ルニ此方法ヲ實行スルニ於テ亞硫酸石灰ハ溶解度小ナルヲ以テ、先ヅ礬石ノ亞硫酸處理液ニ石灰ヲ加ヘ更ニ亞硫酸瓦斯ヲ通ジテ反應セシムルナリ。

之ヲ反應式ニテ示セバ次ノ如シ。



此方法ニ就テノ豫備實驗

前實驗ニ用ヒタル明礬石ノ亞硫酸處理液一三〇珎ヲ丸形「フラスク」ニ取り、之ニ三瓦ノ石灰ヲ加ヘ五十度ニ熱シ攪拌シツ、亞硫酸瓦斯ヲ通ズ、其反應ノ終リト認メタルトキ瓦斯ノ吹込ヲ止メ、沈澱セル硫酸石灰ヲ濾別シ、之ヲ約一五〇珎ノ溫湯ニテ洗滌ス、次ニ此濾液ヲ洗滌液ト共ニ一立「フラスク」ニ入レ石綿張金網上ニテ攪拌シツ、加熱分解ヲ起サシム、次ニ之ヲ濾別シ其析出物ハ十分洗滌シタル後一〇五度ニ於テ二〇時間乾燥シタルモノヲ秤量シ、其一部分ヲ取リテ試験セリ。

分解析出物 七・三六三二瓦

其物ノ成分ハ次ノ如シ。

酸化「アルミニウム」及ビ酸化鐵 四八・一〇% 無水亞硫酸 一八・一三%

此物ノ中ニ「カルシウム」、「アルカリ」ノ兩者ハ殆ド認めラレズ。

「アルミナ」ト酸化鐵ノ含量ノ分解率ハ八七・七七%ニシテ、此物質ト亞硫酸トノ比ヲ求ムレバ三七・六七%ナリ。即チ前記ノ鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ノ比ニ相等シ、次ニ操作ノ條件ヲ確定センガタメ次ノ實驗ヲ行ヘリ。

石灰ノ添加率ニ就テ

此實驗ニ用ヒタル明礬石ノ亞硫酸處理液一立中ノ成分ハ次ノ如シ。

「アルミニウム」 ^酸 化	酸化鐵	珪酸	無水硫酸	無水亞硫酸	「カリウム」及「ナトリウム」 ^酸 化
二五・八二四 瓦	二・八二五 瓦	〇・八一〇 瓦	四四・五二四 瓦	四七・五六四 瓦	二二・八二一 瓦

此溶液三〇〇珪ヲ「フラスコ」ニトリ其液中ノ硫酸「アルミニウム」ニ相當スル石灰ノ計算量、若クハ僅ノ過剰量ヲ加ヘ攪拌シツ、亞硫酸瓦斯ヲ通ズ、約二時間ノ後其反應ノ終リタリト認めタルトキ沈澱セル硫酸「カルシウム」ヲ急速濾過器ニテ濾別シ、更ニ約三〇〇珪ノ水ニテ洗滌シ次ニ洗滌液ト共ニ約六〇〇珪トナシタル溶液ヲ前記ノ亞硫酸「アムモニウム」ヲ添加シタル場合ト同様ニ鹽化「カルシウム」浴中ニテ加熱分解ス、其溶液ノ溫度ハ最後ニ於テハ一〇一度迄上昇セリ。其石灰ノ添加量ヲ變ジ行ヒタル實驗結果ハ次ノ如シ。

第十三表 操作及ビ結果

實驗番號	試液容量	石灰ノ添加量		加熱時間	析出物ノ量	「アルミナ」ノ得率
		重量	添加率			
一	三〇〇 珪	五・六五二七 瓦	一〇〇 %	七〇分	一三・七一三 瓦	八七・三九 %
二	三〇〇	六・二一八〇	一一〇	七〇	一四・二四六五	九一・二二
三	三〇〇	六・七八三三	一二〇	八〇	一四・六〇九七	九三・九八

第十四表 分解析出物ノ成分

實驗番號	「アルミニウム」 ^酸 化		酸化鐵		珪酸		「カリウム」及「ナトリウム」 ^酸 化		無水亞硫酸
	含量	%	含量	%	含量	%	含量	%	
一	四九・三五〇	〇・〇五〇	〇・二六〇	〇・三二〇	一七・四三三				一七・四三三 %
二	四九・五三〇	〇・〇七〇	〇・二四〇	〇・一八八	一七・五二二				一七・五二二 %
三	四九・八一五	〇・一三五	〇・二三七	〇・一〇八	一七・七二五				一七・七二五 %

此表ノ示ス如ク石灰ノ添加量ガ計算量ナルトキハ、「アルミナ」ノ收得率少ク、且分解析出物中ニ「アルカリ」ヲ含有スルガ故ニ一〇—二〇%ノ過剰ヲ使用スルコトヲ必要トス。而シテ濾別シタル硫酸「カルシウム」ハ鐵ノ含有量小ナルガ故ニ、之ヲ煨燒スレバ優良ナル石膏ヲ得ラル、又最後ノ濾液ハ濃縮シテ硫酸加里ヲ晶出セシム、斯クノ如ク此方法ハ前記亞硫酸「アムモニウム」ヲ添加スル方法ト共ニ

何レモ礫石中有有効成分全部ヲ有用ナルモノトシテ採集シ得ラル、ナリ。

以上ノ熱分解ノ實驗ハ何レモ常壓ノ下ニテ、溫度ハ一〇〇度以上ニ於テ行ヒタレドモ、之ヲ減壓ノ下ニ於テ行フトキハ低溫度ニテ分解スルコトハ勿論ナリ。約五耗ノ低壓ニ於テハ溫度六〇度ニテ完全ニ分解ス。而シテ其分解析出物ハ勤務ノ都合上充分確ムルヲ得ザリシハ遺憾ナレドモ、嘗テ M. S. bert. und M. Eken (Zeit. Anorg. Chem. 1893 S. 65.) ニヨリテ定メラレタル $4Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 18H_2O$ ナル分子式ヲ有スルモノニ近キ析出物ヲ得ラル、コトヲ一、二ノ實驗ニ依リ認メタリシガ詳細ナル研究ハ後日ニ譲ルコト、ス。

五 鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ノ焙燒

前記ノ如クニシテ得タル鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ヲ焙燒スレバ、水及ビ亞硫酸瓦斯ヲ放出シテ「アルミナ」ヲ殘留ス、今此鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ヲ焙燒スルニ適當ナル溫度ヲ探究スルタメ、試料〇・五—〇・六瓦ヲ白金製「ボート」ニ取り、之ヲ水平管式電氣爐中ニ入レ種々ノ溫度ニテ熱シ時々取出シテ秤量シ、殆一定トナリタルトキヲ以テ其溫度ニ於ケル試料ノ燒成減量ト定メ、而シテ其燒成物分析ニヨリテ分解程度ヲ見タリ、之ヲ表示スレバ次ノ如シ。

第十五表 鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ノ熱分解

溫度	燒成時間	燒成減量	燒成物			燒成物中 無水硫酸 アルミニウム ノ比	摘 要
			酸化「アルミニウム」	無水硫酸	水		
一五〇度	七時	二・八一%	五三・七六%	二二・九一%	二二・三三%		
二〇〇	一二・五	一一・九八	五八・八四	二四・九八	一六・一八		
三〇〇	九	二〇・八七	六五・六〇	二七・八七	六・五三		
四〇〇	九	二四・八八	六八・七五	二九・〇四	二・二一		
五〇〇	九	二六・四七	七〇・三四	二九・四二	〇・二四		
六〇〇	六	二八・〇〇	七一・〇九	二八・三八	〇・五三		
七〇〇	六	二九・四六	七二・二六	二七・三三	〇・四一		
八〇〇	六	三三・六二	七六・一九				
九〇〇	六	四七・六六	九六・六五				

脱水ノ完結ト同時ニ硫酸根ノ分解始マル

此熱分解ニ用ヒタル試料ハ一部分酸化セシモノ故、分析結果ヲ表ハスニ無水硫酸トシテ示セリ。

此表ニヨリテ知ラル、如ク一五〇度附近ニテ脱水作用ヲ始メ、二〇〇度以下ニテハ其分解緩慢ニシテ、三〇〇度附近ニテ急速トナリ。而シテ四〇〇度附近マデハ亞硫酸或ハ硫酸ノ分離スルコト殆ド無ク、五〇〇度附近ニ至リテ其分解ヲ開始スルモ其速度ハ遅々タルモノニシテ、八〇〇度附近ヨリ漸ク其速度ヲ増加ス、故ニ此析出物ヨリ「アルミナ」ヲ得ンニ八九〇〇度以上ニ熱セザルベカラズ。此際

發出スル亞硫酸瓦斯ハ溶液中ニ亞硫酸「アルミニウム」トシテ存在セル量ニ對シ、約二〇%ナリ、此回收ニ就テハ考慮ヲ要ス。

前記ノ熱分解ノ試験ニ就テハ爐ト試料ノ都合上、九〇〇度以上ニ於テノ燒成物ニ就テ其成分ヲ見ルヲ得ザリシモ、他ノ試料ニヨリテ定メタル純度ハ次ノ如シ。

酸化「アルミニウム」 九九・六五% 酸化鐵 〇・〇九一% 珪酸 〇・二四七%

此生成物ハ珪酸ノ聊カ多キ缺點ヲ有ス、此珪酸ハ礦石ノ亞硫酸處理ニヨリテ得タル溶液中ニ溶解性トナリテ存在セルモノニシテ、之ヲ熱分解ニ處シタルトキ混ジ來ルモノナリ。是レ本方法即チ亞硫酸法ノ缺點トスルトコロニシテ、殊ニ粘土ノ如キ珪酸鹽ノ亞硫酸處理ニ於テハ多量ニ混入スルヲ常トス。然レドモ上記本實驗ニ於テ得タル「アルミナ」中ニ含有セル程度ニ於テハ、「アルミニウム」原料トシテ十分使用ニ供セラル、モノナリ。

鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ヨリ硫酸「アルミニウム」ヲ製スルコト

明礬石ノ亞硫酸處理液ヨリ得タル、鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ヲ硫酸ニ溶解セシムルトキハ、鐵ノ含有率極メテ僅少ナル優良硫酸「アルミニウム」ヲ製スルコトヲ得ベシ、是製紙工業ニ極メテ必要ナルモノナリ。

六 工業的實驗ニ就テ

明礬石ノ亞硫酸處理ニヨル「アルミナ」製造法ハ前記實驗室内ノ研究ニヨリテ、興味アル方法ト認メタルガ故ニ、之ガ工業的價值ヲ確メンガタメ設備ヲ整ヘ實驗ニ着手セントシタレドモ、經費等ノ關係ニ依リ豫備實驗ヲ行ヒタルノミニテ、完全ナル實驗ヲ了シ得ザリキ。

其設備ノ主要ナルモノハ、礦石ノ溶解及ビ亞硫酸「アルミニウム」溶液ノ加熱分解ニ要スル裝置ナリ、本實驗ニハ此兩操作ヲ同一裝置ニテ行ヒ得ラル、直径、深サ共一・二米ニテ容量一五〇〇立餘ヲ有シ攪拌機、瓦斯導入管、瓦斯放出管、蒸汽吹込管、寒暖計挿入管ヲ備ヘ其内部ハ全部鉛張りトシタル蓋附二重罐ニシテ蒸汽加熱ヲ行フニ適セシメ、之ニ壓搾濾過機、亞硫酸瓦斯吸收槽、送液「ポンプ」等ヲ附屬セシメタリ。

以上ノ裝置ニヨリテ行ヒタル實驗ニ用ヒシ明礬石ノ成分ハ次ノ如シ。

「アルミニウム」 酸化	酸化鐵	無水硫酸	珪酸	「カリウム」 酸化	「ナトリウム」 酸化	水
二六・二一%	〇・二九%	二六・五九%	二四・三元%	七・二六%	〇・六六%	一〇・四四%

此明礬石ヲ「クラッシュヤ」ニテ破碎シ、其小塊ヲ「エッチランナー」ニテ粉碎シ之ヲ更ニ「ボールミル」ニテ細粉トセリ、次ニ粘土燒成ニ用ヒタル反射爐ヲ豫メ加熱シテ五五〇度ニ昇シ、之ニ粉末明

礬石ノ約二〇〇斤ヲ入レ五五〇度ノ溫度ヲ保持シテ五時間灼熱ス。

先ヅ加熱釜ニ水ヲ約一〇〇〇立注入シ、之ニ亞硫酸瓦斯ヲ吹込ミ一立中ノ含有量四九瓦トナリタル液中ニ燒成粉末明礬石ヲ一〇〇斤裝入シ、蒸汽加熱ニヨリテ約六五度ヲ保持セシメ、攪拌シツ、亞硫酸瓦斯ヲ吹込ミ五時間加熱セリ。次ニ之ヲ排出濾過シ其濾液ヲ前記蒸汽加熱釜ニ再ビ送入シ、之ニ此溶液中ニ存在スル硫酸「アルミニウム」ニ當量ノ亞硫酸「アモモニウム」ニ必要ナル「アンモニア」瓦斯ト亞硫酸瓦斯トヲ吹込ミタル後、溫度一〇〇度以上ニ加熱シテ亞硫酸「アルミニウム」ヲ分解セシメ、其際發出スル亞硫酸瓦斯ハ瓦斯吸收槽ニ吸入セシム、其分解ノ殆ド終リタルトキ壓搾濾過機ニ送り鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ヲ分離セリ。

此生成物ハ鐵ノ含有量ハ小ナレドモ、珪酸ノ含有量稍多キニ過ギタリ。是亞硫酸「アルミニウム」液ノ濾過ノ不完全ナリシニ原因シタルモノナリ、「アルミナ」ノ得率ハ第一回ノ操作ナルガ故ニ、溶液ノ損失等ヲ來シ之ヲ確ムルヲ得ザリキ、然レドモ不完全ナガラ此一回ノ豫備實驗ニヨリテ知りタル點ヲ左ニ記載ス。

此明礬石ノ亞硫酸處理ニ於テハ、礬石ノ焙燒作業ガ最も重要ニシテ、其收得率ハ殆ド之ニ依リテ左右セラレ、而シテ之ノ完全ヲ期セントスルニハ大ナル熟練ヲ要スルコト。

此礬石中ニ不純物トシテ含有セラル、珪酸ノ含有量ノ多寡ニヨリ、生成物ノ品位ヲ上下スルコト。

亞硫酸瓦斯ノ發生及ビ之ガ液化ノ完全ナル裝置ヲ要スルコト。

以上ノ要素ヲ満足セシムルニ於テハ、本方法ノ工業化ハ困難ナラザルベシ。

唯十分ニ工業的實驗ヲ行ヒテ、其結果ヲ數字ニテ明記シ得ザルハ甚ダ遺憾トスルトコロナリ。

結 論

以上ノ研究結果ノ要旨ヲ次ニ記載ス。

- 一、明礬石ノ溫度五五〇度附近ニテ焙燒セルモノヲ、亞硫酸ニ溶解セシムルニハ水ノ添加量ヲ礬石ニ對シ約十倍量トシ、其溫度ハ六五度附近ヲ最も適當トス。
- 二、明礬石ノ亞硫酸處理液ニ亞硫酸「アモモニウム」或ハ亞硫酸石灰ヲ添加シテ得タル亞硫酸「アルミニウム」ノ清澄液ヲ、一〇〇度以上ニ加熱シテ分解セシムレバ殆ド完全ニ「アルミニウム」ハ鹽基性亞硫酸「アルミニウム」トシテ分離スルコトヲ得テ、其殘液ヨリハ硫酸加里ヲ收得セラル。
- 三、明礬石ノ亞硫酸處理液ヲ單ニ或ハ亞硫酸鹽ヲ加ヘテ全「アルミニウム」ヲ亞硫酸「アルミニウム」ニ變ジタルモノ、一〇〇度附近ニ於ケル熱分解ノ機構及ビ其各生成物ノ組成ヲ決定セリ。
- 四、鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ヲ焙燒シテ「アルミナ」ヲ得ンニハ、先ヅ之ヲ乾燥シ然ル後溫度九〇〇度以上ニ加熱スルヲ要ス。

五、斯クシテ得タル「アルミナ」ハ「アルミニウム」原料ニ適スルヲ以テ、本方法ハ工業的價值アリト認ム。

六、鹽基性亞硫酸「アルミニウム」ヲ硫酸ニ溶解シテ、製紙工業上重要ナル純硫酸「アルミニウム」ヲ製スルコトヲ得。

附 記

本研究使用ノ原料明礬石ヲ寄贈セラレタル、淺田明礬製造會社及ビ日本礬土製造會社ノ厚意ニ對シ深謝ス。

(終)

142
117

大正十五年三月廿五日印
大正十五年三月廿八日發行

【不許複製】

編纂兼
發行印刷人

倉橋 藤治 郎

東京市麴町區大手町一、工政會

東京工業試驗所編

發行所

工政會出版部

東京市芝區仲門前町二ノ二三

電話高輪 四二〇二番

振替東京 二七二四番

終

