研究報告

バイヤー法におけるソーダライト族化合物について (第3報)

ソーダライト族化合物のアルミン酸ナトリウム溶液に
対する溶解現象について

清 宮 滋* 森 重 敏*

Study on sodalite compounds in the bayer process (3rd Report)

(UDC 669.712.1)

Dissolution phenomenon of sodalite compounds in sodium aluminate solution

SEIMIYA Shigeru* MORI Shigetoshi*

The dissolution quantity, at 60°C and 110°C, of various sodalite compounds synthesized in the liquid phase and also of red mud from the plant, in the sodium aluminate solution (with $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of both 3.2 and 1.6, with Na_2O concentration of 150g/liter) was measured and the change of crystal structure of solid phase during dissolution was investigated.

The results obtained are summed up as follows:

(1) The dissolution quantity of zeolitic compounds which is believed to be formed during liquid phase is larger than that of sodalite compound and this is over 0.4g/liter as SiO_2 concentration. However, this zeolitic compound transformed into sodalite at 110°C and the dissolution quantity becomes smaller.

(2) There is no great difference in the dissolution quantity of the different kinds of sodalite. Also, red mud indicates almost same degree of dissolution quantity as the synthesized hydroxy sodalite.

(3) There is a tendency for the dissolution quantity of sodalites to become smaller as the molar ratio of sodium aluminate solution becomes larger and also as the temperature becomes higher. The dissolution quantity of the various sodalites at 110°C is 0.12-0.16g/liter as SiO_2 concentration in a solution with molar ratio of 3.2 and 0.18-0.23g/liter in a solution with molar ratio of 1.6.

(Received June, 9, 1962)

1. 緒 言

ボーキサイトからアルミナ抽出の際、同時にボーキサイト中のケイ酸も溶解が行なわれ、のち脱ケイ生成物としてソーダライトを生成し、赤泥中の一部を占める。バイヤー法においては、アルミナ抽出工程における脱ケイは、非常に大切に、十分な脱ケイが行なわれない限り、以後の工程中にスケールの発生をみ、あるいは製品としてのアルミナの純度をさげる結果にもなる。このような点で、バイヤー法では溶液中のケイ酸の濃度は極力小さくすることが望ましい。

本報では、バイヤー溶液中における脱ケイ量の一応の基準ともいうべきものを知る目的で、液相で合成した各種のソーダライト族化合物および工場の赤泥について、アルミン酸ナトリウム溶液に対する溶解量を検討した。

2. 試料および実験方法

2.1 供 試 試 料

合成ソーダライトとしては、アルミン酸ナトリウム溶液(Na_2O 140 g/l, Al_2O_3 60 g/l)単味のもの、塩化ナトリウムおよび硫酸ナトリウムをそれぞれ 30g/l 添加した3種類の溶液に、ケイ酸ナトリウム溶液をケイ酸として約 5 g/l になるように加え、150°Cまたは110°Cで3時間処理し、得られた生成物を105°Cで乾燥したものを用いた。またこれらの他に、工場より採取した赤泥をも試料とした。

これら試料の合成条件および分析組成を Table 1 に、X線回折図を Fig. 1 に示す。

Table 1 および Fig. 1 よりソーダライト構造を示すものは、試料 No. 1~No. 3 であり、No. 1 はハイドロオキシソーダライト、No. 2はクロライドソーダライト、

* (株)日本軽金属総合研究所 Nippon Light Metal Research Laboratory, Limited

Table 1 Chemical analysis of sodalite compound synthesized by various conditions

Sample	Synthesis condition			Chemical analysis (%)						
	Temp. (°C)	Time (hrs)	Salt added	H ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ X	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
No. 1	150	3	none	9.20	20.47	33.42	36.02	—	0	0
No. 2	150	3	NaCl	4.05	19.35	32.71	35.32	NaCl 7.18	0	0
No. 3	150	3	Na ₂ SO ₄	5.10	18.15	31.31	35.28	Na ₂ SO ₄ 9.51	0	0
No. 4	110	3	none	12.50	18.08	33.50	35.42	—	0	0
No. 5	Red mud from plant			11.02	11.92	21.18	22.38	—	30.32	1.80

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of synthetic sodalite compound.

No. 3はサルフェイトソーダライトである。また、試料No. 5の赤泥についてはX線回折を行っていないが、脱ケイ生成物の基本構造は、ハイドロオキシソーダライトである。試料No. 4のみはソーダライト構造を示さないが、この化合物は第2報で報告した¹⁾沸石化合物で、合成温度が低いばあいソーダライト生成の中間体としてできるものである。

2.2 実験方法

溶媒としてのアルミン酸ナトリウム溶液は、Na₂O 150 g/lの濃度で、Na₂O/Al₂O₃のモル比は3.2および1.6の両溶液を使用し、モル比3.2の溶液に対しては110°Cおよび60°C、モル比1.6の溶液に対しては60°Cのばあいについて、各試料の平衡溶解量を測定し、ケイ酸の濃度

により溶解量を示した。

実験方法は容器としてステンレス製のボンベを用い、これに溶媒としてのアルミン酸ナトリウム溶液、200 ccと、試料約5 gを加え、このステンレス製容器を所定温度の恒温槽内で、容器ごと回転しつつ一定時間ごとに溶液の一部をとりだし、ただちに口過し、口液中のケイ酸の濃度を比色法により定量し、平衡にいたるまで実験を続けた。また一部の試験においては、溶解最終時の溶解残渣を採取し、化学分析およびX線回折を行ない、溶解前後における固相の変化を比較した。

3. 実験結果

3.1 60°Cにおける溶解量

溶媒にNa₂O/Al₂O₃モル比3.2のアルミン酸ナトリウム溶液を用いたばあいの各試料の時間に対する溶解曲線をFig. 2に示す。

Fig. 2よりわかるように、いずれの試料も大体30時間程度では平衡に達する。溶解量は試料No. 1～No. 3およびNo. 5の赤泥においては、あまり大きな差はなく、SiO₂濃度としてNo. 1が0.20 g/l、No. 2が0.23 g/l、

Fig. 2 Solubility of sodalite compound in sodium aluminate solution at 60°C.

No. 3 が 0.17 g/l, No. 5 が 0.18 g/l がとなっており, これらソーダライト族のうちではNo. 3のサルフェイトソーダライトがもつとも低い値を示している。これらにくらべると試料No. 4のみは 0.43 g/l で, 約 2 倍の溶解量を示しているが, この試料のみは, ソーダライト構造ではないことから, 構造上の相違がこのような差として現われたと考えられる。

3.2 110°Cにおける溶解量

溶媒として $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 3.2 のアルミン酸ナトリウム溶液を用いたばあいの各試料の時間に対する溶解曲線を Fig. 3 に, またこの試験終了後の残渣の化学組成およびX線回折結果を Table 2および Fig. 4 に示す。

溶媒として $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 1.6 のアルミン酸ナトリウム溶液を用いたばあいの各試料の時間に対する溶解曲線を Fig. 5 に示す。

Fig. 3, Fig. 5 の溶解曲線を, 60°Cにおける Fig. 2 の結果とくらべたばあい, とくに試料No. 4は, いちじるしく傾向が違い, 初期に一旦溶解量が増加し, 漸次低下し

Fig. 3 Solubility of sodalite compound in sodium aluminate solution at 110°C.

Table 2 Chemical analysis of residue in solubility test (%) (after 200 hrs. treatment)

Sample	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	Na_2X	Fe_2O_3	TiO_2
No. 1	20.88	32.41	36.04	—	0	0
No. 2	20.18	31.91	35.70	NaCl 4.58	0	0
No. 3	19.50	30.64	35.68	Na_2SO_4 7.17	0	0
No. 4	21.16	31.68	35.80	—	0	0
No. 5	13.25	21.85	21.64	—	29.85	1.80

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of residue in solubility test.

Fig. 5 Solubility of sodalite compound in sodium aluminate solution at 110°C.

つつ平衡に近づく。この理由は、Table 2 および Fig.4 からわかるように、溶解試験後の残渣の化学組成は、もとの試料よりも Na_2O の含有量は増加し、形態が沸石化化合物からソーダライト構造に変化したためであつて、この温度では沸石化化合物は安定相として存在し得ないことを示している。したがつて初期のケイ酸濃度の高いところは、沸石化化合物の溶解量を示し、時間とともに一旦溶解したケイ酸はソーダライトの形で再析出が行なわれる。このため最終における溶解量はソーダライトとしてのものであり、他の試料と大差のない結果を示している。また他の試料においても、初期濃度増加の現象は、Table 2 の化学分析と原試料の化学分析とを比較すれば、いく分組成の相違がみられるように、もとの試料が完全な安定相でなかつたことを示す。Fig. 4 のX線回折結果においては、試料No. 3 ではソーダライト以外の回折線が、 $d = 4.7\text{\AA}$ ($2\theta = 23.7^\circ$)、 $d = 3.26\text{\AA}$ ($2\theta = 34.6^\circ$)、および $d = 2.76\text{\AA}$ ($2\theta = 41.1^\circ$) に現われている。この不明相については、筆者らはすでに本誌上で²⁾、サルフェイトソーダライトを合成する際に存在していることを報告している。

つぎに、アルミン酸ナトリウム溶液のモル比が溶解量におよぼす影響については、いずれの試料のばあいも、モル比 3.2 の溶液よりも 1.6 の溶液の方が、約 1.5 倍量ほど高くなつている。また溶解温度のおよぼす影響については、Fig. 2 および Fig. 3 に示すように 60°C のばあいにくらべ、 110°C の方が溶解量は小さい。なお、これらの試料中では、No. 3 がもつとも小さい値を示す。

3. 総 括

液相で合成したソーダライト族化合物および工場の赤泥について、 Na_2O 150 g/l のモル比のことなるアルミン酸ナトリウム溶液における溶解量を測定し、同時に溶解中における固相の変化を調べた。これらの結果を総括すると、

(1) 60°C における試験では、沸石化化合物とソーダライト族では溶解量に大きな差があり、前者では 0.4 g/l 以上、後者では 0.17~0.23 g/l であつた。

(2) 110°C における試験では、固相の全部、あるいは一部が形態を変化する。すなわち沸石化化合物はソーダライトに変化し、平衡濃度はソーダライトとしての溶解量を示した。

(3) ソーダライトの種類による溶解量には、あまり大きな差はないが、これらの試料中ではNo. 3 のサルフェイトソーダライトがもつとも小さく、またNo. 5 の赤泥もNo. 1 のハイドロオキシソーダライトと大体同程度の値を示した。

(4) ソーダライト族の溶解量は、アルミン酸ナトリウム溶液のモル比が大きく、また温度が高い程溶解量は小になる傾向がある。各種ソーダライトの 110°C における溶解量は、モル比 3.2 の溶液では SiO_2 濃度として、0.12~0.16 g/l、モル比 1.6 の溶液では0.18~0.23 g/l であつた。

参 考 文 献

- 1) 清宮，森：軽金属 Vol. 12, No. 55 (1962) 6
- 2) 森，清宮，石川：軽金属，No. 24 (1957)，32