ギブサイト、ベーマイトおよびボーキサイト 鉱石のカセイソーダ浸出速度

江島 辰彦*・嶋影 和宣*・我妻 和男**

A kinetics study on the leaching reaction of gibbsite, boehmite
and bauxite ores in sodium hydroxide solutions

UDC: 669.713 : 553.492

Tatsuhiko EJIMA*, Kazuyoshi SHIMAKAGE* and Kazuo AGATSUMA**

Influences of sodium hydroxide and sodium aluminate concentrations, stirring velocity, temperature and particle size of the ores were studied. The leaching reactions gradually proceed with the prolonged leaching time. The leaching rates are accelerated by increasing the sodium hydroxide concentration and the surface area. The apparent activation energies calculated from the Arrhenius plots are 19.6, 17.1, 10.5 and 12.5 kcal/mol for gibbsite, boehmite, Seaba ore and Comalco ore respectively. The leaching rates are independent of the stirring velocity and addition of sodium aluminate into the leaching solution. The rate-determining step in the leaching reactions of gibbsite, boehmite and bauxite ores is a chemical reaction process rather than mass transport one. The leaching rates for gibbsite and boehmite are expressed as $K \cdot A \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot \exp(-19600/1.987T)$ and $K \cdot A \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot \exp(-17100/1.987T)$ respectively, where K is the rate constant, A the surface area of aluminumhydroxide, C_{NaOH} the sodium hydroxide concentration and T the absolute temperature.

(Received August 6, 1979)

1. 緒 言

アルミニウム製錬の新方式については種々の方法が提案され工業化試験まで行なわれたものもあるが、現行のバイヤー法およびホール・エルー法に優る製錬法は確立されていない。近年アルコア社が高温塩化物浴電解法¹⁾に成功したと言われているが、塩化アルミニウム製造用のアルミナは主として従来のバイヤー法によつて製造しなければならぬ²⁾。この様に電解法によつてアルミニウムを生産する方法が今後とも続くならば、ボーキサイト鉱石から純アルミナを製造する工程はアルミニウム生産上省くことはできない。ボーキサイト鉱石は通常50%以上のアルミナを含むが、近年その含有量が次第に低下し、30~45%のものも使用される傾向にある。また最近の資源ナショナリズムの風潮を考えると、資源開発の立場から低品位ボーキサイト鉱石の利用にも注目すべきである。

従来カセイソーダ水溶液によるアルミナ水和物の研究

は溶解度³⁾、密度^{3),4)}、平衡定数^{4),5)}およびソーダライト化合物形成⁶⁾などに関する研究が行なわれているが、これらは主として平衡論の立場から行なわれたものも多く、アルミナ水和物の速度論的研究は実験上の困難性からほとんど行なわれていない。そこで本研究ではバイヤー法における浸出工程を再検討する目的で、低品位ボーキサイト鉱石の処理に対する基礎的資料を得るため、速度論的立場からカセイソーダ水溶液におけるギブサイトおよびベーマイト両水和物の浸出反応速度について調べ、両水和物を含有するボーキサイト鉱石に応用した。本報告はその結果を報告するものである。

2. 試 料

アルミナ水和物の試料としては市販のギブサイトと水熱法によつて合成したベーマイトを使用した。鉱石試料はシーバ産およびコマルコ産のボーキサイト鉱石である。均一粒径の試料を用いて実験を行なうため、アルミナ水和物および両鉱石を110℃で24 hr 乾燥し、付着水分

*東北大学工学部 (仙台市)。Faculty of Engineering, University of Tohoku (Sendai)

**東北大学大学院 (仙台市)。^{〔現在、株式会社神戸製鋼所 (秦野市)°〕} Graduate School, University of Tohoku (Sendai). Presently at Kobe Steel Ltd. (Hatano).

Table 1 Chemical compositions of bauxite ores.

Ore	Element wt%	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
Seaba		53.80	11.66	4.98	0.89
Comalco		55.13	8.23	4.43	2.27

Fig. 1 Schematic diagram of stainless steel autoclave.

を除去してから、ティラー篩いで整粒し、アルミナ水和物は $-200 \sim +250$ mesh、鉍石で $-65 \sim +100$ mesh の範囲のものを使用した。ボーキサイト鉍石の化学分析値を **Table 1** に示す。アルミナ含有量は両鉍石とも50%以上ではほぼ同程度であるが、酸化鉄とシリカの含有量が異なる。X線分析によつて鉍物組成を同定するとギブサイトおよびペーマイトの回折図形は ASTM カード⁷⁾ と良く一致し、純粋なアルミナ水和物であることが判つた。シーバ鉍の回折図形中にはギブサイト、ゲーサイト、シリカの回折ピークが認められ、コマルコ鉍ではこれらのピーク以外にペーマイトに対応するピークも認められ、化学分析の結果その含有量は約12.5%程度であつた。

3. 実験装置および方法

カセイソーダ浸出実験には18-8ステンレス鋼製のオートクレーブを使用した。その概略図を **Fig. 1** に示す。容積1 l, 最大加圧力300 kg/cm², 最高使用温度300℃のもので電磁誘導による上下攪拌装置が付属しており、その回転は40~140 r. p. m. の範囲で任意に調節可能である。実際の使用に際しては **Fig. 1** の拡大図で示した試料装

Fig. 2 Leaching curves of gibbsite and boehmite in various sodium hydroxide solutions.

Leaching conditions:	Gibbsite	Boehmite
Temperature	100°C	100°C
Agitating velocity	40 r.p.m.	100 r.p.m.
Sample weight	50 g	15 g
Leaching solution	500 ml	500 ml

填セルを製作して取り付け、浸出液の昇温中におけるアルミナ水和物の溶解を防ぎ、また自動温度調節器を取り付け温度調節を容易にし、内部にテフロン製の容器を装入して実験を行なつた。

浸出方法は次の通りである。最初に450 mlの浸出液を調査してオートクレーブ中に封入し、温度を実験温度まで上げて一定に保持する。次にオートクレーブの上蓋に取り付けた試料装填セルの試料装入口から液量50 mlのスラリー状にした試料を反応容器内に窒素ガスを用いて圧入し、浸出実験を開始する。このときを反応開始時とした。反応の経過はオートクレーブに付属する試料採取管を通して一定時間ごとに浸出液を採つて、これをろ過

Fig. 3 Plots of $[1 - (1 - f)^{1/3}]$ vs. leaching time in various sodium hydroxide solutions.

Leaching conditions:	Gibbsite	Boehmite
Temperature	100°C	100°C
Stirring velocity	40 r.p.m.	100 r.p.m.
Sample weight	50 g	15 g
Leaching solution	500 ml	500 ml

し、母液中に溶解しているアルミニウム量を定量して調べた。アルミニウムの定量分析には EDTA による亜鉛標準液を用いる逆滴定法⁹⁾を採用した。尚アルミニウム浸出率は試料のアルミニウム量と溶出したアルミニウム量との比から求めた。

4. 実験結果および考察

4.1 ギブサイトおよびベーマイトの浸出

ギブサイトはベーマイトと比べるとカセイソーダ水溶液に著しく溶解し易く、ベーマイトと同一の条件で浸出実験を行なったのでは溶解速度が速く、浸出の時間的変化を追跡することが困難である。そこでギブサイトの浸出では試料の採取量を 15 g から 50 g に増加して行なつ

た。したがってギブサイト粉末とベーマイト粉末の浸出挙動について数量的な比較はできないが、両者の結果を対比しながら本質的な差を検討する。

(1) 浸出時間曲線

ギブサイトおよびベーマイトがカセイソーダ水溶液に溶解する反応は(1)式、(2)式で表わすことができる。

(1)式、(2)式から判るように、アルミナ水和物のカセイソーダ浸出反応に対し影響を与える因子としてはカセイソーダ濃度、アルミン酸ソーダ濃度、浸出温度、攪拌速度、アルミナ水和物量などが考えられる。まず最初に各カセイソーダ濃度におけるギブサイト、ベーマイトのアルミニウム浸出率に対する時間的変化について調べた。その結果を Fig. 2 に示す。両水和物ともアルミニウム浸出率は時間の経過とともに放物線に増加する。一般に溶液中に懸濁している微粒子の溶解反応に対して従来多くの実験式^{9),10)}が提案されており、その溶解反応は吾妻¹¹⁾らにより次の様に分類されている。(a)零次反応¹²⁾: 溶解の進行にかかわらず反応速度は常に一定である。(b)1次反応¹³⁾: 反応速度は懸濁している微粒子の濃度に比例して増加する。(c)界面反応¹⁴⁾: 粒子の全表面積が反応に関係し、反応速度はその反応時における表面積に比例する。速度式は幾何学的モデルから導出される。(d)皮膜内拡散¹⁴⁾: 粒子の表面に反応生成物の皮膜が形成され、皮膜内の拡散によって反応が支配される。

アルミナ水和物のカセイソーダ浸出反応は(1)式、(2)式にしたがつて溶解するが、その浸出時間曲線は Fig. 2 に示したように放物線的な変化を示す。これらの結果は浸出反応の進行とともに反応に関与する試料の有効表面積が次第に減少することによるものであると考え、アルミナ水和物の浸出反応は前述した溶解反応の界面反応型に対応する。そこで粒子の表面積とその重量の関係から導出される速度式 $1 - (1 - f)^{1/3} = kt$ (f : 浸出分率) によつて、アルミナ水和物の浸出時間曲線を整理してみた。その代表的な例として Fig. 2 の反応率プロットを Fig. 3 に示す。ギブサイトおよびベーマイトの両水和物とも浸出時間 t と $1 - (1 - f)^{1/3}$ との関係はいずれのカセイソーダ濃度の場合にも反応初期において直線関係が成立することが判明した。

(2) カセイソーダ濃度の影響

Fig. 3 の各直線の勾配からアルミニウムの浸出速度定数を求め、カセイソーダ濃度の影響について調べた。その結果を Fig. 4 に示す。縦軸の左側はギブサイト、右側はベーマイトの浸出速度定数を示す。ギブサイトおよびベーマイトの両者ともアルミニウムの浸出速度はカセイソーダ濃度に比例して増加し、その影響の度合はベーマ

Fig. 4 Effect of sodium hydroxide concentration on the leaching rates of gibbsite and boehmite in a sodium hydroxide solution.

Leaching conditions:	Gibbsite	Boehmite
Temperature	100°C	100°C
Stirring velocity	40 r.p.m.	100 r.p.m.
Sample weight	50 g	15 g
Leaching solution	500 ml	500 ml

Table 2 Effect of stirring velocity on the leaching rates of gibbsite and boehmite in a sodium hydroxide solution.

Stirring velocity (r.p.m.)	Gibbsite Leaching rate constant (min^{-1})	Boehmite Leaching rate constant (min^{-1})
40	3.68×10^{-2}	3.20×10^{-4}
70	4.15×10^{-2}	2.81×10^{-4}
100	3.52×10^{-2}	3.08×10^{-4}
130	4.03×10^{-2}	3.65×10^{-4}

Leaching conditions:	Gibbsite	Boehmite
NaOH concentration	3 mol/l	5 mol/l
Temperature	100°C	100°C
Sample weight	50 g	15 g
Leaching solution	500 ml	500 ml

イトよりもギブサイトの方が大きいことが判る。また本浸出実験条件下におけるギブサイトの浸出速度はベーマイトのそれと比較すると約 100 倍の速さを有することが判る。尚、ギブサイトの浸出速度はカセイソーダ濃度の 2 乗に比例して増加するという報告もある¹⁵⁾。

(3) 攪拌速度依存性

オートクレープ内におけるギブサイトおよびベーマイトのカセイソーダ水溶液中での浸出反応を素過程に分けて考えると次の(1)~(5)の各過程が考えられる。

- (1) 浸出液中の溶質イオンがネルンスト境膜層を通してアルミナ水和物表面へ拡散する過程
- (2) 溶質イオンのアルミナ水和物表面における吸着
- (3) アルミナ水和物表面における化学反応
- (4) 反応生成物であるアルミン酸イオンの脱離
- (5) アルミン酸イオンの浸出液相への拡散

Table 3 Effect of sodium aluminate on the leaching rates of gibbsite and boehmite in a sodium hydroxide solution.

Sample	Gibbsite		Boehmite	
NaAlO ₂ (g)	0	32	0	20
Leaching rate constant (min^{-1})	3.68×10^{-2}	3.81×10^{-2}	3.20×10^{-4}	3.07×10^{-4}

Leaching conditions:	Gibbsite	Boehmite
NaOH concentration	3 mol/l	5 mol/l
Temperature	100°C	100°C
Stirring velocity	40 r.p.m.	100 r.p.m.
Sample weight	50 g	15 g
Leaching solution	500 ml	500 ml

上記のいずれの過程が律速段階であるかを知るため、オートクレープに付属する攪拌器の回転数を変え、ギブサイトおよびベーマイトの浸出速度におよぼす攪拌速度の影響について調べた。その律速プロットから求めた浸出速度定数と回転数との関係を **Table 2** に示す。ギブサイトおよびベーマイトの両水和物とも回転数の増加に伴う反応速度の増加は認められず、両者の関係は実験誤差範囲内ではほぼ一定値を示す。したがってこの結果からギブサイトおよびベーマイトのカセイソーダ浸出反応は溶質イオンの拡散過程よりもむしろ吸着過程かあるいは化学反応過程が律速段階に関係するものと想定される。

(4) アルミン酸ソーダの影響

ギブサイトおよびベーマイトのカセイソーダ浸出反応が化学反応支配であることを確認するため浸出液にあらかじめアルミン酸ソーダを添加して反応生成物の拡散の影響について調べた。添加量は浸出実験に使用したアルミナ水和物に含まれるアルミニウム量と同量で、アルミニウム浸出率 100% のときのアルミン酸イオンに対応する量である。得られた測定結果を **Table 3** に示す。アルミナ水和物の浸出速度定数はアルミン酸イオンが存在する場合ギブサイトでは $3.81 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ で、ベーマイトでは $3.07 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ である。これらの値はアルミン酸イオンが存在していないときの値と実験誤差範囲内で一致している。この事実はアルミナ水和物の浸出反応がアルミン酸イオンの存在によつて影響を受けず、律速過程にアルミン酸イオンの拡散が無関係であることを示唆している。

(5) 温度依存性

浸出温度を 50°~140°C の範囲で変えたときの浸出時間とアルミニウム浸出率との関係を **Fig. 5** に示す。ギブサイトおよびベーマイトの浸出時間曲線の形状は温度の上昇に対しても変化せず、アルミニウム浸出率は浸出時間に対して放物線的に変化する。ギブサイトは 85°C 以上の温度で急速に浸出反応が進行し、120°C では 5 分以内

Fig. 5 Leaching curves of gibbsite and boehmite in a sodium hydroxide solution at various temperatures.

Leaching conditions:	Gibbsite	Boehmite
NaOH concentration	3 mol/l	5 mol/l
Stirring velocity	40 r.p.m.	100 r.p.m.
Sample weight	50 g	15 g
Leaching solution	500 ml	500 ml

で90%以上が溶解する。他方ペーサイトは125℃付近から浸出速度が急激に増加し、140℃での浸出率は100℃のほぼ6倍に達する。またギブサイトの浸出速度はペーサイトに比べてはるかに大きく、その増加の度合は温度が高いほど著しくなる傾向を示す。次に Fig. 5 の各浸出曲線を反応率プロットによって整理し、得られた各直線の勾配から浸出速度定数を求め、温度依存性について検討した。そのアレニウスプロットを Fig. 6 に示す。ギブサイトおよびペーサイトの両水和物とも浸出速度は温度の上昇とともに指数関数的に増加し、アレニウスプロットは直線で近似可能である。そこでこの直線の勾配を

Fig. 6 Effect of temperature on the leaching rates of gibbsite and boehmite in a sodium hydroxide solution.

Leaching conditions:	Gibbsite	Boehmite
NaOH concentration	3 mol/l	5 mol/l
Stirring velocity	40 r.p.m.	40 r.p.m.
Sample weight	50 g	15 g
Leaching solution	500 ml	500 ml

Table 4 Effect of the particle size of sample on the leaching rates of gibbsite and boehmite in a sodium hydroxide solution.

Particle size (mm)	Gibbsite	Boehmite
	Leaching rate constant (min ⁻¹)	Leaching rate constant (min ⁻¹)
0.045	4.16×10^{-2}	3.60×10^{-4}
0.061	3.65×10^{-2}	3.26×10^{-4}
0.074	3.36×10^{-2}	3.18×10^{-4}

Leaching conditions:	Gibbsite	Boehmite
NaOH concentration	3 mol/l	5 mol/l
Temperature	100°C	100°C
Stirring velocity	40 r.p.m.	100 r.p.m.
Sample weight	50 g	15 g
Leaching solution	500 ml	500 ml

最小 2 乗法によって求め、見掛けの活性化エネルギーを計算するとギブサイトでは19.6 kcal/mol、ペーサイトでは17.1 kcal/mol であった。これらの見掛けの活性化エネルギーが高い値を示すことから、アルミナ水和物のカセイソーダ浸出反応の律速段階は化学反応過程が支配的であることが推察される。またこの事はギブサイトおよびペーサイトの浸出反応が前述したように攪拌速度によって影響されない Table 2 の結果とも一致する。

(6) アルミナ水和物の粒径の影響

ギブサイトおよびペーサイトの粉末を+200 mesh, -200~+250 mesh, -250~+325 mesh に整粒し、これらの試料を用いて浸出速度におよぼすアルミナ水和物の粒径の影響について調べた。その結果を Table 4 に示す。ギブサイトおよびペーサイトの両水和物とも浸出反応速

Fig. 7 Leaching curves of Seaba and Comalco ores in a sodium hydroxide solution.

Leaching conditions:	Seaba ore	Comalco ore
NaOH concentration	3 mol/l	3 mol/l
Temperature	100°C	100°C
Stirring velocity	40 r.p.m.	40 r.p.m.
Sample weight	20 g	20 g
Leaching solution	500 ml	500 ml

度は粒径が小さいほど大きく、近似的に粒径の逆数にほぼ比例する。試料の粒径を変えて実験を行なうことは実質的には反応に関与するアルミナ水和物の表面積を変えることになるから、ギブサイトおよびペーマイトのカセイソーダ浸出反応速度は表面積の増加とともに増大することを示唆している。

以上ギブサイトおよびペーマイトのカセイソーダ浸出反応について各因子の影響を調べたが、両水和物の浸出速度が、(a)カセイソーダ濃度に比例して増加する、(b)表面積の増加とともに増加する、(c)温度の上昇とともに指数関数的に増加し、見掛けの活性化エネルギーがギブサイトでは19.6 kcal/mol、ペーマイトでは17.1 kcal/molと高い値を示す、(d)浸出液の搅拌およびアルミン酸イオンの添加によつて影響されない、という結果から、アルミナ水和物のカセイソーダ浸出反応の律速段階は化学反応過程で、それらの浸出速度は(3)式、(4)式で表わすことができる。

ギブサイト

$$\text{浸出速度} = K \cdot A \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot \exp \left[\frac{-19600}{1.987 T} \right] \quad (3)$$

ペーマイト

$$\text{浸出速度} = K \cdot A \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot \exp \left[\frac{-17100}{1.987 T} \right] \quad (4)$$

ここでは K は定数、 A は表面積、 C_{NaOH} はカセイソーダ濃度、 T は絶対温度である。

4.2 ボーキサイト鉱石の浸出

使用したボーキサイト鉱石の化学組成は Table 1 に示したが、シーバ鉱石中のアルミナ水和物はほとんどギブサイトで、コマルコ鉱石中のアルミナ水和物はギブサイトとペーマイトが混在している。この様に鉱物組成の異なる2種類のボーキサイト鉱石を試料に用い、両鉱石のカセイソーダ浸出反応について調べ、ギブサイトおよびペーマイトのアルミナ水和物の浸出反応と比較検討し

Fig. 8 Leaching curves of Seaba and Comalco ores in a sodium hydroxide solution.

Leaching conditions:	Seaba ore	Comalco ore
Temperature	100°C	100°C
Stirring velocity	40 r.p.m.	40 r.p.m.
Sample weight	20 g	20 g
Leaching solution	500 ml	500 ml

た。

(1) 浸出時間曲線

ボーキサイト鉱石のカセイソーダ浸出反応ではアルミナ水和物単独の浸出と異なり、不純物酸化物として存在するシリカも溶解し、アルミン酸イオンと結合して不溶性珪酸塩であるソーダライト化合物を形成し、アルミナおよびソーダの損失が起る。この可溶性シリカの溶解による影響を知るため、シーバ鉱およびコマルコ鉱のカセイソーダ浸出を20 hr 行なつてアルミニウム浸出率の時間的変化について調べた。その結果を Fig. 7 に示す。シリカの溶解によるソーダライト化合物の形成はアルミニウム浸出率の低下する浸出時間約2 hr 後から始まり、20 hr

Fig. 9 Effect of sodium hydroxide concentration on the leaching rates of Seaba and Comalco ores in a sodium hydroxide solution.

Leaching conditions:	Seaba ore	Comalco ore
Temperature	100°C	100°C
Stirring velocity	40 r.p.m.	40 r.p.m.
Sample weight	20 g	20 g
Leaching solution	500 ml	500 ml

Table 5 Effect of stirring velocity on the leaching rates of Seaba and Comalco ores in a sodium hydroxide solution.

Stirring velocity (r.p.m.)	Seaba ore Leaching rate constant (min ⁻¹)	Comalco ore Leaching rate constant (min ⁻¹)
40	2.51×10^{-2}	2.23×10^{-2}
100	2.87×10^{-2}	2.14×10^{-2}
130	2.33×10^{-2}	2.63×10^{-2}

Leaching conditions:	Seaba ore	Comalco ore
NaOH concentration	3 mol/l	5 mol/l
Temperature	100°C	100°C
Sample weight	20 g	20 g
Leaching solution	500 ml	500 ml

後では約20%のアルミナの損失を生ずることが判る。シーバ鉱、コマルコ鉱のソーダライト化合物形成の挙動については両者に本質的な差は認められず、また形成するソーダライト化合物の量は両者ともほぼ同じである。このことは Table 1 に示した鉱石の化学分析結果と一致する。

(2) カセイソーダ濃度の影響

同一の浸出条件でカセイソーダ濃度を0.5～5 mol/lの範囲で変え、浸出反応におよぼすカセイソーダ濃度の影響について検討した。その浸出時間曲線を Fig. 8 に示す。シーバ鉱、コマルコ鉱ともアルミニウムの浸出率は時間の経過とともに次第に増加する傾向を示す。この結果をアルミナ水和物の浸出反応の場合に適用したと同様に浸出時間 t と $1 - (1 - f)^{1/3}$ の関係を用い、浸出反

Table 6 Effect of sodium aluminate on the leaching rates of Seaba and Comalco ores in a sodium hydroxide solution.

Ore	Seaba ore		Comalco ore	
NaAlO ₂ (g)	0	15	0	15
Leaching rate constant (min ⁻¹)	2.50×10^{-2}	2.61×10^{-2}	2.23×10^{-2}	2.37×10^{-2}

Leaching conditions:	Seaba ore	Comalco ore
NaOH concentration	3 mol/l	3 mol/l
Temperature	100°C	100°C
Stirring velocity	40 r.p.m.	40 r.p.m.
Sample weight	20 g	20 g
Leaching solution	500 ml	500 ml

応の時間曲線を整理した。その結果浸出反応の初期においてはいずれのカセイソーダ濃度の曲線でも直線関係が成立することが判り、その勾配から浸出速度定数を求めることができた。求めた速度定数とカセイソーダ濃度との関係を Fig. 9 に示す。図から判るように0.5～5 mol/lのカセイソーダ濃度範囲における浸出速度はシーバ鉱、コマルコ鉱の両者ともカセイソーダ濃度の1/2乗にほぼ比例して増加する。この結果は Fig. 4 に示したアルミナ水和物の結果と傾向が異なるが、これは鉱石中に存在するシリカもカセイソーダと反応し、溶出するからであると考えられる。またコマルコ鉱の浸出速度の濃度依存性はシーバ鉱より大きい、これはカセイソーダ濃度が高いと鉱石中のペーサイトが溶解し易いからであると推察される。

(3) 攪拌速度依存性

純粋なアルミナ水和物の浸出速度は Table 2 に示したように浸出液の攪拌によつて影響されないが、鉱石の浸出では他の鉱物成分が反応に関与するから、反応が攪拌によつて影響を受けるとも考えられる。そこで鉱石の浸出反応における攪拌速度の影響について調べた。得られた結果を Table 5 に示す。この表から判るようにシーバ鉱、コマルコ鉱とも浸出反応速度は溶液の攪拌状態によつて影響されずほぼ一定値を示す。この結果からボーキサイト鉱石のカセイソーダ浸出反応は拡散過程よりも化学反応過程が律速段階に関与するものと推察される。

(4) アルミン酸ソーダの影響

アルミナ水和物の浸出と同様に15 gのアルミン酸ソーダを前もつて浸出液に添加し、反応生成物であるアルミン酸イオンの浸出速度に対する影響について調べた。その結果を Table 6 に示す。シーバおよびコマルコの両鉱石ともアルミン酸ソーダの添加によつて浸出速度は変化せず、実験誤差内でほぼ一定値を示す。この結果より、ボーキサイト鉱石のカセイソーダ浸出反応は純粋なアルミナ水和物の浸出と同様にアルミン酸イオンの存在に

Fig. 10 Effect of temperature on the leaching rates of Seaba and Comalco ores in a sodium hydroxide solution.

Leaching conditions:	Seaba ore	Comalco ore
NaOH concentration	3 mol/l	3 mol/l
Stirring velocity	40 r.p.m.	40 r.p.m.
Sample weight	20 g	20 g
Leaching solution	500 ml	500 ml

よつて影響されず、アルミン酸イオンは浸出反応の律速段階に関係しないことが判る。

(5) 温度依存性

カセイソーダ濃度 3 mol/l, 攪拌速度 40 r. p. m. 試料量 20 g の一定条件で、浸出反応におよぼす温度の影響について調べた。そのアレニウスプロットを **Fig. 10** に示す。シーバ、コマルコの両鉱石とも直接関係が成立し、最小 2 乗法によつてその勾配を求め、見掛けの活性化エネルギーを計算すると、シーバ鉱では 10.5 kcal/mol, コマルコ鉱では 12.5 kcal/mol を示した。固-液反応におけるこのような高い値は両鉱石のカセイソーダ浸出反応の律速段階は拡散過程ではなく、むしろ化学反応過程が支配的であることを示すものである。この結果はシーバ鉱およびコマルコ鉱のカセイソーダ浸出反応が浸出液の攪拌およびアルミン酸ソーダの添加によつて影響されないことによつても示唆される。

5. 結 言

ボーキサイト鉱石の主成分であるギブサイトおよびペーサイト両水和物のカセイソーダ浸出反応における浸出速度におよぼすカセイソーダ濃度、攪拌速度、温度、粒子径、アルミン酸ソーダなどの各因子の影響について調べ、さらに実際にシーバ産、コマルコ産のボーキサイト鉱石を用いて両鉱石のカセイソーダ浸出反応について検討を加えた。得られた結果を要約すると次の通りである。

カセイソーダ溶液におけるギブサイト、ペーサイト、シーバ鉱、コマルコ鉱の浸出反応ではアルミニウム浸出率が時間の経過とともに漸次増加する傾向を示した。そこで試料粒子の表面積の変化と重量との関係から導出される速度式、 $1 - (1 - f)^{1/3} = kt$ の関係を用いて時間曲

線を整理した。浸出反応はカセイソーダ濃度の増加とともに増大し、温度の上昇によつて促進した。アレニウスプロットから計算した見掛けの活性化エネルギーはギブサイトでは 19.6 kcal/mol, ペーサイトでは 17.1 kcal/mol, シーバ鉱では 10.5 kcal/mol およびコマルコ鉱では 12.5 kcal/mol であった。浸出反応速度は浸出液の攪拌およびアルミン酸ソーダの添加によつて影響されなかった。以上の結果からギブサイト、ペーサイトおよびボーキサイト鉱のカセイソーダ浸出反応の律速段階は拡散過程ではなく化学反応過程が支配的であると推察した。

謝 辞

試料のペーサイトおよびボーキサイト鉱石の提供に際して御援助賜わつた株式会社日本軽金属総合研究所、常泉徳次氏、田中正二氏に深謝する。またボーキサイト鉱石の分析を行なつて戴いた仙台通商産業局分析課の関係各位に感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) Alcoa announces development of pollution free aluminium process: E/M, J. **174** (1973), 30.
- 2) アルコア社：日本特許公報，昭和48年—36094
- 3) A. S. Russell, J. D. Edwards and C. S. Taylor: *J. Metals*, **7** (1955), 1123.
- 4) 一方井，岡田：軽金属 **12** (1962), 77.
- 5) 友成：化学と工業 **45** (1942) 669, **47** (1944), 28.
- 6) 森，石川，清宮：軽金属 No. 12 (1957), 32.
- 7) ASTM card: Gibbsite No. 7-324, Boehmite No. 5-0190.
- 8) 上野：キレート滴定法，南江堂 (1972), 245.
- 9) F. Habashi: *Principles of Extractive Metallurgy*, Gordon and Breach Science Publishers Vol. 1 (1970), 232.
- 10) H. Y. Sohn and M. E. Wadsworth: *Rate Processes of Extractive Metallurgy*, Plenum Press (1979), 133.
- 11) 吾妻，亀谷，斉藤：日本鉱業会誌 **89** (1973), 539.
- 12) K. Shimakage and S. Morioka: *Trans./Sec. C Min. Metall.*, **80** (1971), C228.
- 13) P.H. Yu, C.K. Hanson and M.E. Wadsworth: *Trans. Met. Soc.*, **4B** (1973), 213.
- 14) R. B. Munoz, J. D. Miller and M. E. Wadsworth: *Trans. Met. Soc.*, **10B** (1979), 149.
- 15) H. Y. Sohn and M. E. Wadsworth: *Rate Processes of Extractive Metallurgy*, Plenum Press (1979), 185.