変質ピッチを原料とする難黒鉛化性高硬度炭素材^{*1,*2}

(昭和43年8月21日受理)

大谷 杉郎・大谷 朝男・中川 勇・深堀 孝夫^{*3}

コールタールピッチを空気を吹き込みながら 400°C で乾留し、その残留物を 200°C まで空気中で加熱する。得られたピッチ原料(変質ピッチ)は 216~234°C の融点を示し、処理の全過程で空気と接触しているにもかかわらず酸素を含んでいなかった。

この変質ピッチの粉末を加圧によって直径 20 mm, 厚さ約 4.5 mm の円板に成形した。この円板を空気中で小さな昇温速度を用いて 300°C まで加熱し、その後窒素気流中で 2800°C 以下の種々の温度まで焼成した。

得られた炭素試片は、難黒鉛化性で、高い硬度と低い有孔率を示した。たとえば、1200 から 2800°C までの範囲で焼成した試片は有孔率 10.5~13.0%, ショアー硬度 125~105 を示す。

400~600°C 間における焼結で、ある種の多孔質構造が発生し、1000~1200°C 間で閉孔が生ずるように思われる。面間隔 d_{002} は 1400°C まで焼結の進行につれて 3.46 Å から 3.50 Å まで徐々に増加し、より以上の加熱によって減少した。2200°C 以上で非対称の (002) 回折図形がみとめられ、これを二つの対称な成分に分離することを試みた。これら二つの成分から求めた面間隔は熱処理温度の上昇につれて 3.42 Å と 3.78 Å までそれぞれ減少した。

1 緒 言

軟化点を上昇させることと、必要ならば熱反応性の大きな基を導入することなどを目的とする適当な処理を施したピッチ(変質ピッチ)だけを原料として特性の異なる種々の炭素材をつくり出すことを見出した¹⁾。著者らは、この変質ピッチを原料とする一連の炭素材をピッチカーボンと呼ぶことにした。前報²⁾では、易黒鉛化性で、かつ低有孔率、高硬度のピッチカーボンについて報告した。本報告では、低有孔率、高硬度を示す難黒鉛化性のピッチカーボンにつき、その代表的な製法と、熱処理温度による二、三の特性およびX線の構造の変化について報告する。

2 実 験

原料として、前報と同じ軟化点^{*4} 65°C の川鉄化学製コールタールピッチを用いた。成形用原料である変質ピッチをつくるために、1 l 用のレトルト中に原料ピッチ 700 g をとり、空気を吹き込みながら 3°C/分の昇温速度で 400°C まで加熱し、その温度で 80 分間乾留をつづけた後放冷した(収率 68~70%)。400°C での乾留操作中にピッチの粘度が急速に大きくなり、特にレトルト壁に近い部分はかなり流動性に乏しくなるようにみえる。得られた乾留残を微粉砕後 200°C まで空気中で 1.0~1.5°C/分の昇温速度で加熱した。このようにして得られた変質ピッチの軟化点は 216~234°C で、元素分析値は表 1 のとおりであった。

変質ピッチの水素含有率が原料ピッチにくらべて 0.7% 減少し

表 1 変質ピッチの化学組成

	C%	H%	100-(C+H)%
原料コールタールピッチ	91.5	4.6	3.9
変 質 ピ ッ チ	92.0	3.9	4.1

*1 この報文を「変質ピッチを原料とする炭素材(第3報)」とする。

*2 前報(第2報)、大谷杉郎、大谷朝男、深堀孝夫、工化、72, 317 (1969)。

*3 Sugio ŌTANI, Asao ŌYA, Isamu NAKAGAWA, Takao FUKABORI 群馬大学工学部：桐生市天神町。

1) 大谷、久保田、大谷、小板橋、炭素、No. 52, 13 (1968)。

2) 大谷、大谷、深堀、工化、72, 317 (1969)。

*4 測定は文献 2) の方法によった。

ているが、炭素、水素以外の元素の含有率の増加は 0.2% の増加にすぎない。元素分析の測定誤差(C: ±0.3%, H: ±0.1%)も考慮に入れると、このことは、空気吹き込みによる乾留、200°C までの空気酸化などの処理が、主として水素引き抜きによる重縮合反応の促進だけに働き、軟化点を高くする効果は大きい、オゾン処理の場合のような、酸素を含む官能基の導入にはほとんど効果のないことを示している。赤外吸収スペクトルによる観察でも、原料ピッチと変質ピッチとの間にはほとんど差がみられない。

変質ピッチを 100 メッシュ以下に粉砕後、その 1.3 g を 400 kg/cm² の圧力で、直径 20 mm, 厚さ約 4.5 mm の円板状に成形し、焼成した。他に適宜直径 40 mm の成型物をつくり、この場合もほとんど同じ結果の得られることを確かめた。この加圧成形試料を窒素雰囲気中で室温から次第に温度を上げてゆくと、200°C 付近からガスの発生と軟化がおこり、ふくれ上ってくる。しかし最初から空気中で加熱し、150 から 300°C までの間を 0.2°C/分程度の小さな速度で昇温させることによってこのふくれ上りを防ぐことができた。この 300°C までの空気中での加熱を予備焼成と呼ぶことにする。予備焼成のおわった試料は、窒素気流中で 5°C/分の昇温速度を用いて 2800°C 以下の種々の温度まで加熱し、各最終温度に 30 分間保持した。

また数種の添加剤の影響を検討したが、この場合には、成形直前の変質ピッチ 1.3 g に、つぎの添加剤のそれぞれ 0.0005 mol を加え、十分粉砕混合を行なった後無添加の場合とまったく同様に成形し焼成した。用いた添加剤はニッケル粉、イオウ、硫化銅および塩化アルミニウムの 4 種である。

得られた炭素試片の諸性質の測定は、前報²⁾とまったく同じである。

3 結 果

3.1 重量減少と径収縮

図 1 に焼成温度の変化による重量減少率と径収縮率の変化を示した。前報で述べた易黒鉛化性ピッチカーボンの場合には、1400°C 以上の焼成温度では、減量、径収縮ともにほとんど変化がみられなかったが、本実験試料では、いずれの場合も 2800°C までわずかながら増加する。2800°C 焼成物の重量減少率は 23.1%, 径収縮率は 19.5% であった。

図 1 熱処理温度による減量と径収縮率の変化

—○—: 重量減少率, —●—: 径収縮率

3・2 比重, 有孔率および硬度

水浸漬法による見掛け比重, 嵩比重, 有孔率およびショアー硬度の焼成温度による変化を図 2 に示した。

有孔率は 600°C 焼成物の示す 17% から, 焼成温度の上昇につれて増加し, 800°C で最大値 23% を示すが, 1200°C までの間に大きく減少して 12% 程度となる。さらに焼成温度を上げてこの値はほとんど変化しない。

図 2 熱処理温度による諸性質の変化

—○—: 有孔率, —●—: 見掛け比重, —●—: 嵩比重, —△—: ショアー硬度

嵩比重は焼成温度の上昇につれて増加するが, 1200°C までの増加が特に大きく, 2800°C 焼成物の値は 1.55 であった。

見掛け比重は焼成温度 1000°C で最大値 1.80 を示し, 1200°C までの間であきらかに減少した後再び増加の傾向を示す。

ショアー硬度は 600°C 焼成物が最高で 131 を示し, それ以上の焼成温度でやや減少するが, それでも 2000°C までは 120 以上である。2000°C 以上における硬度低下の割合も, 前報で述べた易黒鉛化性ピッチカーボンに比較すれば小さい。

3・3 表面積および吸着速度

CO₂ を用いた BET 法による表面積と焼成温度との関係を図 3 に示した。図には比較のため易黒鉛化性ピッチカーボンのうちから 2 試料を選びその測定値を併記した。

いずれの試料も極大値を示した後急激に減少し, 1200°C 以上の焼成物では 10~20 m²/g の値を示した。この BET 法による測定を行なう場合に, CO₂ 圧が 200 mmHg に達するまで小さな圧力から順次 5 点の測定圧を選び, 各 CO₂ 圧において吸着平衡に達するまでに要した時間の合計を求め, これをもって各焼成物の

図 3 熱処理温度による表面積変化

—●—: 本試料, —○—: No. 500, —□—: No. 2.5

図 4 熱処理温度による吸着平衡時間の変化

—●—: 本試料, —○—: No. 500, —□—: No. 2.5

吸着速度を比較した。図 4 に試料の焼成温度とこのようにして得られた吸着平衡に達するまでに要した時間(吸着速度)との関係を示した。

いずれの試料においても, 表面積の変化と対応し, 表面積の極大値を示す焼成温度で吸着速度は逆に極小点を示し, 表面積の減少する焼成温度範囲で極大点を示している。

3・4 X線の構造変化

全焼成温度範囲を通じて回折強度は小さいが, 1800°C 付近から (002) 回折線の強度は比較的大きくなる。また 2200°C 以上で図 5 に示したように (002) 回折図形の非対称性が明らかとなり, 同時にピークが高角度側に移動する。

非対称図形のあらわれる原因として, つぎの二つが考えられる。

図 5 熱処理温度による (002) 回折図形の変化

その一つは、本質的な構造に由来するものである。他の一つは、乾留時におけるレトルト内のピッチの流動性が乏しくなるため、得られた変質ピッチがマクロな意味で不均質なものになっている可能性があることである。しかし乾留のさいに、レトルト壁に近い部分と、中央部とからそれぞれ別にピッチを採取し、まったく同一の条件で炭素試料をつくり、それぞれのX線解析を行なったところ、いずれも同様な非対称図形を示した。この結果から、図5に示した非対称図形のあらわれる原因は、本質的な構造に由来するものと考えた。

非対称図形は異なる面間隔を有する層構造の共存することが、その基本的原因であると考えられており、観測された非対称図形の分離については多くの報告³⁾がある。最近では野田、稲垣ら⁴⁾による高圧下での黒鉛化に関する研究や、本田ら^{3,5)}による各種樹脂炭の研究などがある。野田や本田らによる分離の方法は、例外的な場合をのぞき 2θ として 25.9° と 26.5° に典型的な乱層構造と黒鉛構造に基づく回折があることを前提として分離を行なっている。本田らの場合には、もう一つ 21° から 29° (2θ) にまたがるきわめて幅広いピークを考慮して、全部で3成分に分離している。いずれにしても彼らの扱った (002) 回折線には、 25.9° と 26.5° の位置にあきらかなピークの存在が認められるか、または、さほど存在があきらかでなくとも、分離後の結果は総括的にみて妥当なものになっている。図5に示した図形を同じ方法、すなわち 2θ として 25.9° と 26.5° にピークがあるものとして2成分に分離をしようとすると、分離後の各成分の回折図形の対称性が著しくわるくなる。また分離後の各成分の対称性を重視すると、さらに多数の成分を考えざるを得なくなる。このような多数の成分に分離をすることは、その方法や結果の解釈について詳細な検討を行なう価値のある問題ではあるが、現在のところ妥当な方法を得るに至らなかった。これまでの例では、フェノール-ホルマリン系樹脂の 700°C 炭化物の高圧下加熱処理物³⁾についてみられる回折図形が最も今回の場合に似ている。そこでこの例を参考にしながら、図5の図形に最も忠実に、対称な2成分に分離することが現状での最も妥当な方法と考えた。このため、 25.9° や 26.5° の位置にとらわれずに、 1800°C および 2000°C の対称とみられる回折線の一つの基準とし、試行錯誤法によって、全体的に最も無理のないように、補正後の回折線を対称な2成分に分離することを試みた。図6に分離の状態を、図7にこのような分離操作によって得られたデータを含め、全焼成温度範囲の測定結果を示した。比較のため易黒鉛化性試料の例として前報²⁾の No. 500 の結果を点線で併記した。

面間隔 d_{002} は焼成温度 400°C で $3.46\text{ \AA}$ であるが、焼成温度が上昇するにつれて増大し、 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ で極大値 $3.50\text{ \AA}$ に達した後は減少をつづける。 2200°C 以上で結果が二つにわかれているのは前述した分離の結果である。焼成温度 2800°C では、低角側成分が $3.42\text{ \AA}$ 、高角側成分が $3.38\text{ \AA}$ であった。

層の積み重なり厚さ $L_{c(002)}$ は、焼成温度 600°C で $20\text{ \AA}$ であったものが、 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ でやや減少する。それ以上の焼成温度では成長がみられ、 2800°C では高角側成分は約 $500\text{ \AA}$ 、低角

図6 (002) 回折図形の分離

図7 熱処理温度による d_{002} および $L_{c(002)}$ の変化

—○—: d_{002} , —●—: $L_{c(002)}$, — —: No. 500²⁾

側成分は約 $60\text{ \AA}$ であった。また分離後の高角側成分が示す d_{002} 、 L_c とともに易黒鉛化性炭素材のそれらが示す曲線とほぼ平行な変化を示している。

3.5 顕微鏡による観察

顕微鏡による観察結果を図8に示した。予備焼成の終わった 300°C 焼成物では個々の粒界は明らかでなく、半融状態をとまなう焼結が行なわれたことを示している。 400°C 焼成物でもよく似た状態がつづく。 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 間で構造が大きく変わり、多数の細孔をもった一種のスポンジ状となり、局部的にやや大きな空所の発生がみられる。 800°C でも総体的な様子は似ているが、 600°C 焼成物よりもより小さな、より多数の細孔をもった構造となり、 1200°C 以上ではこれまでの傾向とは逆に全体の構造が密になり、写真にあらわれる細孔部分の面積は小さくなる。

3.6 添加剤の影響

いずれの添加剤についても共通に認められることは、一般に有孔率が数%増加し、ショア硬度も5ないし10程度小さな値を示すことである。嵩比重は無添加の場合とほとんど変わらないが、見掛け比重においては 1200°C 付近での低下をいくぶん小さくす

3) 小林、菅原、神谷、稲垣、平野、第5回炭素セミナー資料(1967)。

4) 稲垣、神谷、野田、工化、71、652 (1968)。

5) 本田、小林、菅原、学振資料 117-91-A2 (1966)。

図 8 炭素試験片内部の顕微鏡写真

る傾向がみられた。X線回折図形については、ニッケル粉以外は特に影響は認められない。ニッケル粉の場合だけは 2000°C 焼成物から (002) 回折線の 2θ の位置に小さなピークがあらわれ、焼成温度の上昇とともに成長した。

4 考 察

前項で述べた結果から、ピッチを原料とするこの炭素材の特徴が、難黒鉛化性で高硬度低有孔率を示す点にあることがわかる。ショア硬度は、これまでに知られている炭素材のなかで最も大きな値を示す各種のガラス状炭素⁶⁾の値に相当する。また見掛け有孔率の値は、1200°C 以上の焼成温度で 10 ないし 13% を示し、アセトン・フルフルール系樹脂を原料とするピトロカーボンの値⁷⁾に相当する。ボールミルで 3 時間以上粉碎した変質ピッチを用いた場合には、半光沢を有するガラス状に近い破断面を示し、外観や特性面からすれば、ピッチを原料とするガラス状炭素とみることでもできそうである。しかし、その炭化、黒鉛化の過程は、樹脂類を原料とするこれまでのガラス状炭素とかなりの差がみられる。その差のあらわれる重要な因子は二つで、その一つは樹脂系ガラス状炭素が均質な重縮合物を出発原料とし、ピッチカーボンは粉末成形物を出発原料とすることである。他の一つは樹脂系では主として芳香族以外の構造から出発している場合が多いのに対し、ピッチカーボンでは多環芳香族を主体とし、メチル基程度の側鎖以外の脂肪族構造を含まない物質⁸⁾から出発していることである。これらの点は樹脂系ガラス状炭素よりも本田ら⁹⁾の石炭を直接原料とする炭素材に似ている。石炭系の場合は、鹿町炭のような強粘結炭 (C 88.7%, H 4.70%) を使用したときにのみ有孔率 (最小 7.10%), 硬度 (最高 112) からみて本報告に近い特性のものが得られるらしい。しかし表 1 に示した変質ピッチ (C 91.96%, H 3.91%) と同程度の炭素含有率を示す半無煙炭 (C 90.90%, H 3.92%) の場合には粘着力不足で粗ばうな試料しか得られていない。結局石炭系よりもさらに芳香族性の高い原料から出発しているものと考えてよさそうである。

粉体成形物から出発しているため、この場合も前報の場合と同様に、焼成の初期段階での半融状態の生成と、橋かけ結合の増加による焼結が十分に行なわれることが、高硬度、低有孔率な焼成物を得るための必要な条件である。用いた変質ピッチが酸素を含まず、熱反応性の大きい基の存在が考えられない。このため橋かけ結合を十分に多くし、過度の溶融によるふくれ上りを防ぐためには空気中での予備焼成段階で 0.2°C/分 という小さい昇温速度をとることが必要となってくる。

300°C 以上の窒素気相中での焼成過程における特性変化は、3・5 で述べた顕微鏡観察の結果とよく対応している。すなわち 400~600°C 間で 8% 程度の減量に相当する分解ガスの発生と同時に、分子の再配列と重縮合が生じてスポンジ状になる。この重縮合のため平面分子の配列が乱れて面間隔が大きくなり硬度が急に上昇する。有孔率、表面積が増加し、吸着速度の大きくなることもスポンジ状多孔質構造が発生することから容易に理解できる。800°C までは類似の変化が引きつづいて行なわれる。

800~1000°C 間で BET 表面積が 1/3 になり、吸着速度も急に小さくなる。このことはこの温度でまず CO₂ ガスが自由に移動できる程度の細孔が消失することを示している。ついで 1000~1200°C 間で BET 表面積が 15 m²/g と小さくなり、有孔率もまた急に小さくなって 12% 程度となる。同時に見掛け比重も急に減少する。一方顕微鏡的にはこの段階でもまだかなり多孔質の状態を示している。これらの事実から 1200°C 付近の構造は、多量の閉孔を主体とする多孔質構造と考えられる。

このように 400~600°C 間での多孔質構造の発生をともなう焼結、800~1000°C 間における CO₂ 分子程度の大きさの細孔の消失をおこす焼結、そしてさらに 1000~1200°C 間における閉孔の発生をともなう焼結のすべての段階を通じ、焼結の進行とともに多環芳香族平面の配列は次第に乱れ、面間隔は増加をつづける。

1200°C 以上になると、有孔率、表面積、比重、収縮率、減量などの特性はあまり大きな変化を示さず、硬度だけが黒鉛化の進行にともなって 2200°C から明らかな減少をみせる。したがって 1200~1400°C 以上の温度範囲では、巨視的な状態はほとんど変化せず、主要な変化は微視的な X 線の構造の変化が主となってくる。X 線の構造の変化については、3・4 で述べたように 2200°C 以上の焼成温度であられる非対称な (002) 回折線の取り扱いが最も問題の多いところである。しかし著者らとしては、目下のと

6) 武井, 河嶋, 山田編, 新しい工業材料の科学 (A-8 炭素と黒鉛製品), 金原出版 (1967) p. 265.

7) 本田, 真田, 古田, 寺西, 炭素, 46, 2 (1966).

8) S. Otani, 8th Carbon conference on Carbon at Buffalo (1967).

9) 本田, 持田, 真田, 資技試報告, No. 44 (1954).

ころ他に妥当と思われる方法を見出し得なかったので、一つの試みとして前述のような分離法を試みた。その結果によれば、本報告の試料が難黒鉛化性炭素材に属するものであるが、最も特徴的な点はつぎの点である。すなわち、難黒鉛化性と言っても 2θ で 25.9° と 26.5° の成分が明らかでなく、2相分離をした後の各成分が、あたかも易黒鉛化性炭素の(002)回折線の場合と同じように半価幅が小さくなりながら高角側に次第に移行することである。

前報の易黒鉛化性ピッチカーボンと、本報告の難黒鉛化性のそれとは、出発原料ピッチはいずれも同じ川鉄化学製コールタールピッチである。にもかかわらず得られる炭素材の黒鉛化性に差の

あらわれる基本的な因子は、乾留時の条件の差による変質ピッチの構造の差であると考えている。目下各種のモデル物質を用いて黒鉛化性の難易の差のあらわれる原因を追求しているの、詳細は別に論ずることにしたい。

また顕微鏡的にみた構造でも、易黒鉛化性ピッチカーボンと難黒鉛化性のそれとはかなりの差がある。すなわち、後者が図8に示したように細い閉孔の多い多孔質構造を示すのに対し、前者では、前報 No.10 の 800°C 焼成物の写真でもあきらかなようにはるかに広い面が成長している。この点に関してもX線の構造の差と同様にまことに興味深いものがあるが、その差のあらわれる理由についてはさらに検討を進める必要がある。

ミョウバン石の安水浸出残分のアルカリ処理^{*1,*2}

(昭和43年7月28日受理)

謝 牧 謙・岡部 泰二郎^{*3}

ミョウバン石(韓国黄山産)の安水(アンモニア水)浸出残分中に含まれている約73%のベーマイト態アルミナをアルミナ原料として利用する目的で反応温度 $130\sim 200^\circ\text{C}$ 、ソーダ濃度 Na_2O 167 g/l と 271 g/l、ソーダ、アルミナモル比 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 1.4~2.0 の範囲にわたって最適アルカリ処理条件の探索を行なった。その結果 200°C 、271 Na_2O g/l、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 1.98、スラリー濃度 3.09 g/10 ml の条件が最もよく、反応は約1時間で完了し、液組成 Na_2O 186 g/l、 SiO_2 2.4 g/l のものが得られ、アルミナ回収率は83%であった。

ボーキサイト(オーストラリア、ワイパー産、アルミナ含有量59%、その内約1/4がベーマイト態である)との比較試験では、浸出残分の反応性は多少ボーキサイトより劣る。

また抽出反応における浸出残分の脱ケイ生成物は、反応初期では Noselite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{SO}_3$) が生成し、ソーダ濃度と $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が高いほど、反応後期には Cancrinite ($3\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{NaOH}$) が生成する。

1 緒 言

ミョウバン石の総合利用に関する一連の研究において、前報では「アンモニア水によるミョウバン石の加圧浸出」について報告した。その構想としてはミョウバン石の生鉱石を粉砕し、 200°C の加圧安水で処理を行ない、含まれているカリ、硫酸根成分を抽出して、硫酸、硫酸カリの混合肥料を得る一方、高品位のアルミナを含む浸出残分も耐火物原料またはアルミナ原料としての利用を試みたものである。

本研究はこの一環をなすもので、前報に引き続き、浸出残分をアルミナ製造原料に用いることを目的として、アルカリによる処理について実験を行なったものである。

カセイソーダを用いて、ボーキサイト鉱石よりアルミナを抽出する方法はバイヤー法^{1,2)}として知られ、原料中のシリカも一緒

に抽出される。このシリカはアルミナ、ソーダと結合して不溶性のソーダライト型のケイ酸塩として除かれるが、ナトリウムやアルミナの損失を招くので、一般にアルミナ原料として用いられているボーキサイト鉱石のシリカ許容最大含有量は7%であり、通常4~5%のものが多く^{*4}。それに反し、本実験の対象となるミョウバン石の安水浸出残分はシリカ分を多く含むが、アルミナの含有率も高い、ボーキサイト鉱石との優劣を比較すると次のとおりである。

利点：

1. アルミナの品位が高い。原鉱品位または安水処理条件にもよるが、韓国黄山産の場合、浸出残分は約73%のアルミナを含む。

2. 不純物が少ない。鉄分はごくわずかで、バナジウム、チタン等の不純物を含まない。

欠点：

1. 含まれているアルミナはすべてベーマイト態(一水和物型)であるため、アルカリ処理条件が苛酷である。

2. シリカ含有量がやや多い韓国黄山産の場合、浸出残分は約11~12%を含む。

ただし上述欠点2であるシリカ分は必要に応じて陽イオン捕収

*1 この報文を「ミョウバン石の利用に関する研究(第3報)」とする。

*2 前報(第2報)、謝 牧謙、白石晋一、上川誠一、岡部泰二郎、中川鹿蔵、工化、70、2244 (1967)。

*3 Mu-Chang SHIEH, Taijiro OKABE 東北大学工学部応用化学科：仙台市荒巻字青葉。

1) 亀山直人、“電気化学の理論と応用(下巻1)”，丸善(1955) p. 151。

2) AIME, “Extractive Metallurgy of Aluminum, Vol. 1, Alumina”, Interscience Pub. Inc., New York (1963) p. 115。

*4 それ以上のシリカを含む場合は高ケイ酸処理法として、ソーダ石灰法、Peniakoff 法、Combination 法等数多くの方法があるが、余り使用されていない。