ドロマイトを用いたアルミン酸ソーダ 溶液の脱ケイ酸処理について*

正 会 員 伊 藤 尚**

正 会 員 柳 ケ 瀬 勉**

正 会 員 宮 本 乙 次 郎***

Removal of Silica in Sodium Aluminate Solution by Dolomite

Hisashi ITO, Tsutomu YANAGASE and Otojiro MIYAMOTO

The removal of silica dissolved in sodium aluminate solution is one of the serious problems in production of highly purified alumina. The solution used here was prepared by leaching the laterite ore roasted with Na_2CO_3 . Among various addition agents so far used for removal of silica, it was found that the dolomite gave the best results and about 99% of silica was removed as a result of heat treatment of the solution in autoclave at 170°C , thus resulted in less than 0.03 as a value of $\text{SiO}_2 \times 100 / \text{Al}_2\text{O}_3$ in the solution. The products formed by addition of dolomite powder contained calcium silicate hydrate, calcium aluminum hydroxide and basic aluminum silicate besides excess dolomite.

1. 結 言

金属アルミニウムの製造原料であるアルミナは高純度のボーキサイトを原料として、苛性ソーダを用いて、アルミナをアルミン酸ソーダ(NaAlO_2)として抽出し、不純物の鉄やケイ酸などは不溶性の赤泥として分離除去した後に、水酸化アルミニウムを析出させ、分離、焙焼してアルミナとするいわゆるバイヤー法、およびその改良法によって広く製造されているが^{1),2)}、金属アルミニウムの需要急増にもかかわらず、高品位のボーキサイトが世界的に不足しつつある現在、ボーキサイト以外の原料から経済的なアルミナ製造が重要視されてきた。しかし、このような低品位アルミナ鉱を原料とした場合の問題点の一つに、抽出液のケイ酸濃度の高いことがあげられ、この液の脱ケイ酸は、アルミナを析出した後では非常にむずかしいのでアルミナ析出前にケイ酸を除去し清浄なアルミン酸ソーダ溶液とすることが必要である。

本実験では、ラテライトを原料とし、これにソーダ灰を添加し高温焙焼したものを水で抽出して得られた、いわゆるソーダ焙焼抽出液を用いて種々な脱ケイ酸剤、脱ケイ酸条件について比較検討を行なった。用いたアルミン酸ソーダ溶液は、溶液中の Al_2O_3 の溶存量が $30 \sim 60\text{g/l}$

とかなり低濃度で、しかもケイ酸量は $0.5 \sim 2.0\text{g/l}$ と高くこの溶液をオートクレーブを用いて高温加圧方式で各種単味の添加剤および組合せ添加剤を用いた脱ケイ酸処理実験を行ない、さらに添加量などの影響について検討した。その中で現在まで用いられたことのなかったドロマイト $[\text{Ca}, \text{Mg}(\text{CO}_3)_2]$ の生鉱および焼鉱を脱ケイ酸剤として添加した場合、良好な結果が得られる事を見出したのでその添加量、粒度の影響およびその他の添加物を組合せての脱ケイ酸処理実験を行ない、あわせて脱ケイ酸機構についても検討を加えた結果を報告する。

2. 装置および添加剤

2.1 装 置

脱ケイ酸処理には、次のオートクレーブを用い、ケイ酸の定量には島津分光光度計を使用した。

(a) 坂下式電磁攪拌オートクレーブSE-50型
釜材質……ステンレス製、容量……500mL、常用圧力……300ATM、常用温度…… 300°C

(b) 島津QR型分光光度計(1cmセルを使用)

2.2 添加剤

脱ケイ酸処理には次のような添加剤を使用した。

(a) $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は実験室で調製し、湿つたままと、これを 120°C で2時間乾燥したものを用いた。

(b) Dolomite はすべて -200mesh に粉碎した生鉱

* 昭和42年8月18日受理 昭和42年4月、日本鉱業会春季大会にて発表

** 工博 九州大学教授 工学部冶金学科

*** 九州大学助手 工学部冶金学科

とこれを1,000℃で2時間以上カ焼したものをを用いた。

(c) 鉍滓, 電気炉・転炉・平炉滓などを-200meshに粉碎して用いた。

(d) カオリン $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の生鉍物を-200meshに粉碎して用いた。

その他の添加剤はすべて試薬一級品を用いた。

3. 抽出液の経時変化

抽出液中に多量のケイ酸が存在すると, アルミナやソーダなどと結合してゲル状の沈殿物が生成し, 日時の経過にしたがい抽出液の組成を刻々変化させる。その沈殿物の形態は常温ではZeolite [$\text{Na} \cdot \text{Al} \cdot \text{SiO}_4$] $_{12} \cdot m\text{H}_2\text{O}$]であるが, これは変化しやすく, 長時間抽出液中に放置すると次第に Basic Sodalite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) に変化する。また文献によれば温度の影響によつてその変化が促進されるともいわれている^{3), 4)}。このような生成物の形態を知るため, 抽出液近似の合成液を調製し, これに水ガラス(Na_2SiO_3)水溶液をケイ酸として約5g/lになるように加えた混合液を分取し, 室温で1日1~2回かきまぜながら数日間放置後, 得られた生成物, ならびに前述の混合液をオートクレーブに移し130℃, 155℃, 170℃の各温度で2時間高温加圧処理して得られた生成物をX線回折によつてその構造を検討した結果, 常温および130℃処理生成物はZeoliteで, 155℃処理生成物ではZeoliteとBasic Sodaliteが混在し, 170℃処理でほとんどBasic Sodaliteとして生成することを認めた。次にアルカリ濃度の異なつた抽出液を毎月組成分析を行ない組成の変化を検討した結果を第1表に示す。

これによつてわかるようにケイ酸は, 焙焼の際に添加するソーダ量の少ない No. 1~2 抽出液では, 5カ月間

に70%以上減少し, ソーダ量の多い抽出液では経過日時が浅くその挙動の変化については考察し難いが, 1カ月後において6~17%減少している。アルミナも大体ケイ酸の挙動と同じことがいえるが, 特に No. 1 抽出液のごとくソーダ灰配合量の少ない抽出液において約30%の減少率を示している。またソーダも同様に日時の経過にしたがい減少している。このことから次式

のように不溶性のナトリウム・アルミニウム・シリケートを作り減少したものと考えられる。一般に抽出液中のアルカリ濃度の弱いほど SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O の減少は増大し, その経時変化が顕著であることがいえる。

4. 脱ケイ酸処理

前述のように抽出液中にケイ酸が存在すると高価なソーダやアルミナが脱ケイ酸生成物として失なわれる。特に重要な問題は不十分な脱ケイによるアルミナ品位の低下である。

そこで抽出液中のケイ酸濃度を極力小さくするため, オートクレーブを用いた高温加圧方式を採用し⁵⁾, 各種単味および組合せ脱ケイ剤を用いた脱ケイ酸処理実験を行ない, さらにその添加量の影響についても検討した。

4.1 実験方法

一定量の試料溶液と脱ケイ剤をオートクレーブに入れ攪拌しながら170℃で2時間高温加圧処理を行ない, 1夜放置後, ろ過洗浄した精製液の組成分析を行ない, 脱ケイ剤の差異による脱ケイ率およびその組成の変化を検討した。

4.2 実験結果および考察

(1) 各種脱ケイ剤による脱ケイ酸 抽出液 50ml を分取し, MgSO_4 , FeSO_4 , FeCO_3 , CaCl_2 , CaSO_4 , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, カオリン鉍物および鉍滓などを各々10g/lの割合で添加し, 前述の実験方法にもとづき脱ケイ酸処理を行なった後の精製液の組成分析を行ない組成の変化を検討した結果を第2表に示す。

これによると脱ケイ剤を添加しない場合の脱ケイ率は59%と低い, 種々の脱ケイ剤を添加すると70%以上に上昇する。とくにCa系の添加物が最も優秀な脱ケイ率を示し, 精製液中における $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \times 100$ の値も0.05~0.03程度に低下し良好な結果を得た。しかるにCa系の添加物を用いた場合, 溶液中の Al^{+++} の減少がはなばなく20%以上損失することがわかつた。

その他 MgSO_4 , Fe系, カオリンおよび各種鉍滓などの添加物も70~95%と脱ケイ剤としての効果は現われているが, いずれも $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \times 100$ の値が0.1以上で期待された結果は得られなかつた。

第1表 抽出液組成の経時変化

No.	抽出原液 種 別	経過 月	液 組 成					
			SiO_2 (mg/l)	Al_2O_3 (g/l)	CrO_3 (g/l)	NaOH (g/l)	Na_2CO_3 (g/l)	T. Na_2O (g/l)
1	Na_2CO_3 150kg/t	0	493	26.35	9.84	16.43	18.82	23.51
		1	430	25.15	9.86	14.16	24.16	25.11
		2	300	21.50	9.86	13.92	25.52	25.72
		3	240	21.35	9.92	13.09	25.69	25.17
		4	120	18.45	9.91	13.87	23.43	24.45
2	Na_2CO_3 248kg/t	0	980	30.80	21.20	22.80	48.10	45.90
		2	690	30.60	21.17	28.20	35.90	42.90
		3	603	29.30	21.17	25.10	41.90	44.80
		4	430	29.65	21.27	26.56	39.47	43.69
		5	270	29.30	21.38	26.88	36.87	42.69
3	Na_2CO_3 300kg/t	0	1,665	—	15.05	57.49	47.49	71.17
		1	1,525	49.15	14.97	58.97	39.85	69.02
4	Na_2CO_3 400kg/t	0	1,525	57.20	17.86	83.67	44.86	91.08
		1	1,260	56.75	17.80	78.76	51.66	91.26
		2	1,300	55.00	17.60	83.49	41.51	88.98
5	Na_2CO_3 500kg/t	0	1,950	54.75	15.04	94.69	52.29	103.98
		1	1,815	54.75	14.87	94.33	45.48	99.71
		2	1,830	54.25	14.89	96.72	42.72	99.99

第2表 各種添加物による脱ケイ率の変化

A抽出液採取量 50mL, B抽出液採取量
500mL, 処理温度および処理時間
170°C 2h, 放置時間 1日

No.	原 液 組 成						$\frac{\text{SiO}_2 \times 100}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
	SiO ₂ (g/l)	Al ₂ O ₃ (g/l)	CrO ₃ (g/l)	NaOH(g/l)	Na ₂ CO ₃ (g/l)	T. Na ₂ O(g/l)	
A	0.900	30.30	8.64	33.52	28.98	42.93	2.970
B	0.603	29.30	21.17	25.10	41.90	44.80	2.058

No.	添 加 剤			精 製 液								SiO ₂ ×100 Al ₂ O ₃
	種 別	mesh	使用量 (g)	SiO ₂		Al ₂ O ₃		CrO ₃		T. Na ₂ O		
				g/l	脱ケイ率 (%)	g/l	減 少 率 (%)	g/l	減 少 率 (%)	g/l	減 少 率 (%)	
A-1	な し	-	-	0.528	58.70	30.00	0.01	8.64	0	42.83	0.23	1.760
A-2	MgSO ₄	-	0.5	0.081	91.00	29.15	3.80	8.69	-0.58	43.72	-1.84	0.278
A-3	FeSO ₄	-	0.5	0.265	70.56	29.50	2.64	8.02	7.18	40.41	5.87	0.898
A-4	FeCO ₃	-	0.5	0.218	75.78	30.30	0	8.88	-2.78	40.40	5.89	0.719
A-5	CaCl ₂	-	0.5	0.017	98.11	27.10	10.56	8.60	0.46	40.24	6.27	0.063
A-6	CaSO ₄	-	0.5	0.021	97.67	24.10	20.46	8.66	-0.23	38.82	9.57	0.087
A-7	Ca(OH) ₂	-	0.5	0.020	97.78	26.45	12.71	8.19	5.21	41.39	3.59	0.076
A-8	CaCO ₃	-	0.5	0.019	97.89	23.60	22.11	8.69	-0.58	40.62	5.38	0.081
A-9	カオリン	-200	0.5	0.180	80.00	27.10	10.56	8.49	1.74	38.32	10.74	0.664
B-1	電気炉用スラグ	-200	5.0	0.026	95.69	24.90	15.02	21.10	0.33	40.09	10.51	0.104
B-2	転炉用 //	-200	5.0	0.042	93.03	28.85	1.54	21.20	-0.14	43.30	3.35	0.146
B-3	平炉用 //	-200	5.0	0.040	93.37	29.10	0.68	21.50	-1.56	43.17	3.64	0.137

第3表 Al, Ca各水酸化物添加量の影響

原液採取量50mL, 処理温度および処理時間
170°C 2h, 放置時間 1日

原 液 組 成						$\frac{\text{SiO}_2 \times 100}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
SiO ₂ (g/l)	Al ₂ O ₃ (g/l)	CrO ₃ (g/l)	NaOH(g/l)	Na ₂ CO ₃ (g/l)	T. Na ₂ O(g/l)	
0.895	30.20	8.80	33.53	28.89	42.94	2.964

添 加 剤		精 製 液								
種 別	使用量 (g)	SiO ₂		Al ₂ O ₃		CrO ₃		T. Na ₂ O		SiO ₂ ×100 Al ₂ O ₃
		g/l	脱ケイ率 (%)	g/l	減少率 (%)	g/l	減少率 (%)	g/l	減少率 (%)	
Wet, Al(OH) ₃	0.25	0.205	77.09	30.90	{ -2.32 (7.60)	9.09	-3.30	41.05	4.40	0.663
〃	0.50	0.097	89.16	32.60	{ -7.95 (11.41)	8.87	-0.80	40.55	5.57	0.298
〃	0.75	0.051	94.30	32.20	{ -6.62 (19.50)	8.66	1.59	41.36	3.68	0.158
Dry, Al(OH) ₃	0.25	0.063	92.96	32.20	{ -6.60 (3.59)	8.38	4.77	43.01	-0.16	0.195
〃	0.50	0.057	93.63	32.90	{ -8.94 (10.60)	8.56	2.73	40.61	5.43	0.173
〃	0.75	0.046	94.96	38.30	-26.82	9.11	-3.52	41.37	3.66	0.120
Wet, Ca(OH) ₂	0.10	0.038	95.75	26.95	10.76	8.41	4.43	41.79	2.68	0.141
〃	0.25	0.029	96.76	27.50	8.94	8.01	8.98	40.85	4.87	0.105
〃	0.50	0.022	97.54	23.25	23.01	8.15	7.39	41.65	3.00	0.095
〃	0.75	0.018	97.99	22.65	25.00	8.01	8.98	41.09	4.31	0.079
Dry, Ca(OH) ₂	0.25	0.028	96.97	26.90	10.93	8.16	7.27	39.72	7.50	0.104
〃	0.50	0.015	98.32	25.10	16.89	8.00	9.09	41.15	4.17	0.059
〃	0.75	0.016	98.21	24.10	20.20	7.99	9.20	41.46	3.45	0.066
Dry, Ca(OH) ₂ } 1:1 Dry, Al(OH) ₃ }	0.5	0.029	96.76	30.90	{ -2.32 (7.60)	8.66	1.59	41.04	4.42	0.092

次に実験室で調製した Al(OH)₃ および Ca(OH)₂ を添加剤としてその添加量を変えて脱ケイ酸処理した結果を第3表に示す。

この結果を脱ケイ率の良い順位からみると乾燥 Ca(OH)₂, 湿Ca(OH)₂, 乾燥 Ca(OH)₂ と乾燥 Al(OH)₃ を1:1の割合で混合したもの, 乾燥 Al(OH)₃, 湿Al(OH)₃ の順序となり, 両添加剤とも乾燥物を用いた方が良好であった。特に乾燥 Ca(OH)₂ では SiO₂/Al₂O₃×100 の値が0.06まで低下し, 目標の0.03には達していないが脱ケイ率も98%とまずよい結果を示した。また添加剤の増加にしたがい脱ケイ率は上昇するが, Al₂O₃ が前述同様多量に減少し最高25%の損失率を示している。

(2) ドロマイトによる脱ケイ酸 以上の結果からとくにCa系添加剤が良好な結果を示し, Mg系もかならずしも不良とは考えられないことから, これらと近似の組成をもつドロマイトを添加剤として用い, その添加量, 抽出液処理量および添加剤の組合せなどの影響について検討した結果を第4表に一括して示す。

No. Aは抽出原液50mLにドロマイト生鉱, 焼鉱を10g/l の割合で添加し脱ケイ酸処理を行なった場合の結果で, いずれを用いても脱ケイ率は良好で SiO₂/Al₂O₃×100の値も0.04~0.06と目標値に近い結果を示している。

No. Bは抽出原液処理量を500mLと増量してドロマイト, 生鉱の添加量を3~10g/lの間で変え, 脱ケイ酸処理

第4表 ドロマイトによる脱ケイ率およびミルススケール添加の影響

No.	原 液 組 成						
	SiO ₂ (g/l)	Al ₂ O ₃ (g/l)	CrO ₃ (g/l)	NaOH(g/l)	Na ₂ CO ₃ (g/l)	T. Na ₂ O(g/l)	SiO ₂ ×100 Al ₂ O ₃
A	0.900	30.30	8.64	33.52	28.98	42.93	2.970
B	0.980	30.80	21.20	22.80	48.10	45.50	5.182
C	0.478	47.85	15.38	62.82	33.47	68.27	0.999

A原液採取量 50ml, BおよびC原液採取量 500ml, 処理温度および処理時間 170℃ 2h, 放置時間 1日

原 液 No.	添 加 剤			精 製 液								SiO ₂ × 100 Al ₂ O ₃
	種 別	mesh	使用量 (g)	SiO ₂		Al ₂ O ₃		CrO ₃		T. Na ₂ O		
				g/l	脱ケイ率 (%)	g/l	脱ケイ率 (%)	g/l	減少率 (%)	g/l	減少率 (%)	
A-1	ドロマイト (生鉱) + ミルススケール 3 % 〃 (焼鉱) + ミルススケール 5 % 〃 (生鉱) + ミルススケール 10 % ドロマイト (焼鉱) + ミルススケール 3 % 〃 (生鉱) + ミルススケール 5 % 〃 (焼鉱) + ミルススケール 10 %	-200	0.5	0.015	98.33	25.90	14.52	8.54	1.16	39.42	8.18	0.058
A-2		-200	0.5	0.010	98.89	25.90	14.52	8.40	2.78	40.32	6.08	0.039
B-1		-200	1.5	0.0195	98.01	29.00	5.84	21.12	0.38	42.73	6.91	0.067
B-2		-200	2.5	0.0175	98.21	28.35	7.95	21.20	0	41.13	10.39	0.062
B-3		-200	5.0	0.010	98.97	27.60	10.39	21.10	0.47	42.43	7.56	0.036
C-1		-200	5.0	0.010	97.91	42.87	10.39	15.31	0.47	64.15	6.04	0.023
C-2		-200	5.0	0.012	97.49	42.96	10.21	15.34	0.50	65.42	4.17	0.028
C-3	ドロマイト (生鉱) + ミルススケール 3 % 〃 (焼鉱) + ミルススケール 5 % 〃 (生鉱) + ミルススケール 10 % ドロマイト (焼鉱) + ミルススケール 3 % 〃 (生鉱) + ミルススケール 5 % 〃 (焼鉱) + ミルススケール 10 %	-200	5.0	0.008	98.33	42.26	11.69	15.33	0.30	65.75	3.69	0.020
C-4		-200	5.0	0.009	98.12	42.84	10.48	15.33	0.30	65.36	4.26	0.021
C-5		-200	5.0	0.008	98.33	41.63	12.99	15.28	0.60	65.45	4.13	0.019
C-6		-200	5.0	0.007	98.54	41.10	14.10	15.29	0.60	66.31	2.87	0.017
C-7		-200	5.0	0.0085	98.22	41.37	13.55	15.29	0.60	67.34	1.36	0.021

第5表 各種ドロマイト粒度の影響

原 液 No.	原 液 組 成						
	SiO ₂ (g/l)	Al ₂ O ₃ (g/l)	CrO ₃ (g/l)	NaOH(g/l)	Na ₂ CO ₃ (g/l)	T. Na ₂ O(g/l)	SiO ₂ ×100 Al ₂ O ₃
A	0.980	30.80	21.20	22.80	48.10	45.50	3.182
B	0.690	30.60	21.17	28.20	35.90	42.90	2.255
C	0.603	29.30	21.17	25.10	41.90	44.80	2.058
D	0.430	29.65	21.27	26.56	39.47	43.69	1.450

原液採取量 500ml, 処理温度および処理時間 170℃ 2h, 放置時間 1日

原 液 No.	添 加 剤			精 製 液								SiO ₂ ×100 Al ₂ O ₃	
	種 別	mash	使用量 (g/l)	SiO ₂		Al ₂ O ₃		CrO ₃		T. Na ₂ O			
				mg/l	脱ケイ率 (%)	g/l	減少率 (%)	g/l	減少率 (%)	g/l	減少率 (%)		
D	レンガ用ドロマイト	(生鉱)	-80~+100	10.0	31.5	92.67	29.05	2.02	21.46	0.89	42.39	2.98	0.108
D	〃	〃	-150~+200	10.0	35.0	91.86	31.00	-4.55	21.34	-0.33	42.51	2.70	0.139
A	〃	〃	-200	10.0	27.0	97.24	28.75	6.66	21.19	-0.05	40.99	10.70	0.094
D	平炉用ドロマイト	(生鉱)	-80~+100	10.0	44.0	89.77	32.00	-7.92	21.29	-0.09	42.34	3.09	0.138
D	〃	〃	-150~+200	10.0	21.5	95.00	28.85	2.70	21.27	0	44.59	-2.06	0.075
A	〃	〃	-200	10.0	19.0	98.06	29.00	5.84	21.17	-0.14	42.49	7.43	0.066
D	電気炉用ドロマイト	(生鉱)	-80~+100	10.0	48.0	88.84	29.10	1.86	21.31	-0.19	43.95	-0.69	0.165
D	〃	〃	-150~+200	10.0	39.0	90.93	29.65	0	21.46	-0.89	44.33	-1.46	0.132
A	〃	〃	-200	10.0	19.5	98.01	28.90	6.17	21.18	-0.09	40.74	11.24	0.068
B	平炉用ドロマイト	(焼鉱)	-80~+100	10.0	16.0	97.69	26.90	8.79	21.17	-0.47	42.15	1.75	0.060
D	〃	〃	-100~+150	10.0	17.0	96.05	27.20	8.26	21.33	-0.28	43.09	1.37	0.063
D	〃	〃	-150~+200	10.0	13.0	96.98	26.45	10.79	21.22	0.24	43.31	0.87	0.049
C	電気炉用ドロマイト	(焼鉱)	-80~+100	10.0	21.0	96.52	28.90	1.37	21.40	-1.09	43.54	2.81	0.073
D	〃	〃	-100~+150	10.0	13.0	96.98	27.25	8.09	21.46	-0.89	43.12	1.31	0.048
D	〃	〃	-150~+200	10.0	19.5	95.47	27.35	7.76	21.26	0.05	43.44	0.57	0.071
D	〃	〃	-200	10.0	12.0	97.21	26.05	12.14	21.24	0.15	41.74	4.46	0.046

実験を行なった結果、添加量の増加にしたがい精製液中のケイ酸量は減少し、10g/lの添加量で抽出液の処理量に関係なく約99%の脱ケイ率を示しSiO₂/Al₂O₃×100の値も0.04と目標値の0.03と遜色ない結果が得られた。

次に各種の添加剤を組合せ、オートクレーブを用いて前述のように脱ケイ酸処理実験を行なったが、ドロマイト単体に匹敵する添加物は見あたらなかった。しかるにドロマイト生鉱にミルススケール(-200mesh)を3~10%添加混合したものと、これらを1,000℃で2時間力焼したものゝを添加剤として用いた結果、No. C-2~C-7に示すようにミルススケールの添加量にはあまり関係なく、いずれもSiO₂/Al₂O₃×100の値は目標値の0.03以下で

ドロマイト単体の場合より低値を示し、Al₂O₃の損失率も10.21~14.10%と最良の結果が得られた。この原因については現在検討中である。

(3) ドロマイト粒度の影響 ドロマイトが良好な脱ケイ剤であることを見出したので、各種ドロマイトを-80meshより-200meshに粉碎し、粒度別による脱ケイ率を検討した結果を第5表に示す。これによると生鉱ではいずれも粉碎度がかかなり影響し、-200mesh以上を必要とし、焼鉱では一部異なつた結果がでてゐるが大体約-100meshの粉碎度で一定した脱ケイ率を示している。また各種ドロマイトの-200mesh粉碎の生鉱を利用した場合、いずれも脱ケイ率にはあまり大差はないが、ケ

イ酸含有量の少ない程、脱ケイ率が幾分上昇していることから、比較的純度の高いドロマイトの使用が望ましい。

(4) ソーダ配合量の脱ケイ率におよぼす影響 各種アルカリ濃度の異なった抽出液にドロマイト生鉱および焼鉱(−200mesh)を10g/l添加して脱ケイ酸処理を行ない、精製液の脱ケイ率、残留ケイ酸および $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \times 100$ の値とソーダ配合量との関係を第1図に示す。これによると脱ケイ率はいずれの添加剤においてもソーダ灰配合量にあまり関係はないが、残留ケイ酸および $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \times 100$ の値はソーダ灰配合量の増大とともに増加し、ケイ酸の除去が困難となることからわかる。原液組成に示すごとく、No. 3~No. 5 抽出液中のケイ酸量は大きく異なるにもかかわらずソーダ配合量の少ない No. 3 抽出液では、いずれの添加剤でも残留ケイ酸は約32mg/l、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \times 100$ の値は約0.07で、ソーダ灰配合量の多い No. 4~5 抽出液と比較して低い値を示し、抽出液中のアルカリ濃度が脱ケイ酸に相当影響があることが十分考えられる。

5. ドロマイトによる脱ケイ酸の機構

高温加圧方式による脱ケイ酸処理実験の結果、ドロマイト(生鉱、焼鉱)を添加剤として用いた場合 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \times 100$ の値が目標値の0.03に近い良好な結果が得られたので、その脱ケイ機構を明らかにするため脱ケイ

No.	ソーダ灰配合量	SiO_2 (g/l)	Al_2O_3 (g/l)	Cr_2O_3 (g/l)	NaOH (g/l)	Na_2CO_3 (g/l)	Na_2O (g/l)	$\text{SiO}_2 \times 100 / \text{Al}_2\text{O}_3$
1	150 kg/t	0.120	18.45	9.91	13.87	23.43	24.45	0.650
2	248 kg/t	0.270	29.30	21.38	26.88	36.87	42.69	0.922
3	300 kg/t	1.525	49.15	14.97	58.97	39.85	69.02	3.103
4	400 kg/t	1.300	55.00	17.60	83.49	41.51	88.98	2.364
5	500 kg/t	1.830	54.25	14.89	96.73	42.72	99.99	3.367

第1図 ソーダ配合量の脱ケイ率におよぼす影響

酸処理を行なった際の生成物を組成分析およびX線回折によって検討した。すなわち抽出液に添加剤としてドロマイト生鉱(−200mesh)を10g/l加えてオートクレーブを用いた高温加圧方式(170°C, 2h)により脱ケイ酸処理を行ない、1夜放置後ろ過洗浄した沈殿物を105°Cで2時間乾燥したものと添加剤に用いたドロマイト生鉱物の組成分析結果を第6表に示す。

第6表 ドロマイトおよび脱ケイ生成物分析表

試料	H_2O (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	Cr_2O_3 (%)	CO_2 (%)	Na_2O (%)
ドロマイト (生鉱)	—*	0.45	1.37	35.09	17.46	—*	—*	—*
脱ケイ生成物	4.95	5.67	20.09	29.29	15.77	0.35	27.23	1.51

(* 印成分は分析を行なっていない)

これからわかるように生成物中の主成分はドロマイトであるが、その他に Al_2O_3 、 SiO_2 がかなり多量に含まれている。 Na_2O は1.5%程度でこれは生成物中に Soda-lite 族化合物が混在するものと考えられ、Crは含有量も低いことから洗浄不十分による吸着と考えられる。

次にドロマイト生鉱および焼鉱ならびにこれらドロマイトにミルスケールを添加混合したものなどを用いた場合の脱ケイ酸生成物をX線回折によってその構造を調べた結果を第2図に示す。④は生鉱ドロマイトを用いた場合の生成物の回折線図で、これを ASTM カードで比較検討した結果、添加した $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ および CaCO_3 の回折線の他に Calcium silicate hydrate, Calcium aluminum hydroxide の強い回折線を確認した。その他に Basic calcium magnesium silicate hydrate, Basic aluminum silicate, Calcium aluminum hydrate らしき回折線もあるが確認は困難であった。⑤はドロマイト焼鉱を用いた場合の生成物の回折線図で、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以外はすべて④と同様の回折線を示した。またドロマイト生

- A—Calcium silicate hydrate ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)
- B—Calcium aluminum hydroxide ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$)
- C—Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)
- D—Calcium carbonate (CaCO_3)
- E—Basic aluminum silicate ($\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)
- F—Calcium aluminum hydrate ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$)
- M—Magnesium hydroxide ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)

第2図 脱ケイ生成物のX線回折図

鉱にミルスケールを10%混合したものと、これを1,000°Cで2時間力焼して用いた場合の生成物の回折線は、前者は④と、後者は⑥と全く同一の回折線を示し、添加したミルスケールすなわち鉄系化合物の回折線は確認が困難であった。これら脱ケイ生成物中の Calcium silicate hydrate は数多くの異なつた回折線がある中の $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ であることも確認した。

5.1 生成物の焼成による変化

ドロマイト（生鉱）を用いた場合の脱ケイ生成物について、示差熱分析を行ない、その熱変化を検討した⁹⁾。すなわち、試料0.5gを秤取し、炉の温度上昇速度を10°C/minとし、熱変化曲線を求めた結果を第3図-Aに示す。これによると、250°C付近にやや鋭い吸熱ピークと410°C付近に弱い吸熱のピーク、さらに440°Cと540°C付近にやや鋭い吸熱のピークが現われている。これは250°Cにおいて結晶水の脱水、410°Cでは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解、540°Cでは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分解を示すものと考えられ440°Cの吸熱ピークは生成した化合物、すなわち Calcium silicate hydrate, Calcium aluminum hydroxide などの分解が考えられる。また780°C付近と860°C付近の鋭い吸熱のピークは添加したドロマイトの分解によるものである。これからわかるように、ドロマイト以外の化合物のすべてが、550°C以下で完全に変化していることがわかったので、上述の生成物を550°Cで1時間力焼後の試料についてX線回折によつてその構造を検討した結果を第3図-Bに示す。

これによると主成分のドロマイトの回折線の外に、Calcium silicate, Calcium aluminum oxide の回折線が強く確認され、またドロマイトの回折線と一部重なる

第3図 脱ケイ生成物の焼成による変化

が Calcium magnesium aluminum silicate の回折線も弱い確認された。確認された Calcium silicate は $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ と $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ で、Calcium aluminum oxide は $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ であることもわかった。以上X線回折の結果からドロマイトを脱ケイ剤として用いた場合の脱ケイ生成物の形態が Calcium silicate hydrate および Calcium aluminum hydroxide が主体であることが焼成物からも認められ、確認されたカルシウムシリケート水和物は、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 3成分系に属する多くの化合物中の Rustumite の組成と一致する。なお組成分析の結果から Na_2O がわずかに含有されているので、Sodalite 族化合物の混在も十分考えられるがX線回折図よりの確認は困難であった。

6. 結 言

ソーダ焙焼抽出液の脱ケイ酸を目的とし、精製液のケイ酸濃度を目標値まで下げる処理方法につき脱ケイ剤の選択、処理条件などの基礎的研究を行ない、高純度アルミナ製造に必要なケイ酸濃度すなわち $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \times 100 = 0.03$ の目標値に達する方法を確立することができた。

最適条件としては、脱ケイ剤としてドロマイト（生鉱）の場合は、-200mesh、焼鉱では-100mesh）を10~20g/l 添加してオートクレーブを用いて170°Cで2時間高温加圧処理を行ない、1夜放置後ろ過洗浄して精製液とする。なおドロマイトにミルスケールを添加混合するとさらに好結果が得られ、 Al_2O_3 の損失も10%前後におさえることができる。脱ケイ剤としてのドロマイトの粒度は、生鉱では粉碎度がかなり影響し-200meshを必要とし、焼鉱の場合は-100mesh程度の粉碎度で一定した結果が得られる。またドロマイトはケイ酸の少ない純度のよいものがのぞましい。

ドロマイトを用いた場合の脱ケイ生成物は Calcium silicate hydrate, Calcium aluminum hydroxide が主体で、その他に Basic calcium magnesium silicate hydrate, Basic aluminum silicate, Calcium aluminum hydrateと近似の回折線が現われているが、Sodalite 族の回折線の確認は困難であった。

またカルシウム系添加剤も $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \times 100$ の値が0.5~0.6に低下し、添加量の増加とともに脱ケイ率も98%と上昇しているが、精製液の Al_2O_3 の減少がはなはだしく20%以上の損失率を示した。

参 考 文 献

- 1) Edited by G. Gerard & P. T. Stroup: Extractive Metallurgy of Aluminum. Vol. 1, Alumina
- 2) 日本金属学会：非鉄金属製錬(昭39) p. 260
- 3) 須藤俊男：鉱物化学II(昭34) p. 244~248
- 4) 森・清宮・石川：軽金属, No. 24 (1957) 32
- 5) エ・イ・ベリヤエフ：軽金属冶金学, p. 43
- 6) 清宮・森：軽金属, Vol. 12, No. 55 (1962) 6