論文

赤泥の硫酸浸出・アルカリ融解処理による Ti および Zr の濃縮*

笠井利浩¹ 溝田忠人² 高橋克侑³

Enrichment of Ti and Zr from Red Mud by Sulfuric Acid Leaching and Alkali Fusion

by Toshihiro KASAI¹, Tadato MIZOTA² and Katsuyuki TAKAHASHI²

1. Graduate School of Engineering, Yamaguchi University, Ube 755

2. Faculty of Engineering, Yamaguchi University

The Bayer process on alumina production has exhausted so far a great amount of red mud unutilized. It is then desirable to recover such valuable elements as titanium and zirconium from the red mud. First, we could easily decompose and remove sodalite in the red mud with diluted sulfuric acid at room temperature. Further leaching was applied to the pre-leached red mud with sulfuric acid (0.5-2.0mol/l) at 120°C. The dissolution of hematite, a main component of the red mud, enriched acid resisting minerals such as anatase, zircon, quartz, and other insoluble elements by eight to ten times. This experiment resulted in 74% of TiO₂ and 4.5% of ZrO₂ in the leached residue and enriched also yttrium and niobium by twelve times. We finally applied the alkali-fusing to the red mud to remove SiO₂ out of the residue and successively leached the fused cake with water. In this procedure, 60% of quartz was removed and titanium oxide was enriched to 84%.

KEY WORDS : Red mud, Bayer process, Sulfuric acid leaching, Alkali fusion, Ti, Zr

1. 緒 言

アルミニウム製錬赤泥はバイヤー法によりボーキサイトからアルミニウム成分を苛性ソーダ浸出した残渣であるが、排出時は脱ケイ生成物であるソーダライトを含む赤褐色の固体物質（以下赤泥固体と呼ぶ）と浸出液の残液（アルミン酸ナトリウム苛性ソーダ溶液）からなっている。この赤泥の排出量は、世界で年間に数百万 t に達し、投棄などにより環境問題を引き起こしている。一方赤泥中には有用な物質も多く含まれており、回収利用の道が模索されている。

赤泥の処理は、大きく分けて3つに分類される¹⁾⁻⁵⁾。

(1) 埋め立て、沈殿池へのため込み、海洋投棄

(2) セメント原料および骨材としての利用⁶⁾

(3) 有価成分の分離回収

(3) に関する研究は、次の4つの方法が検討されている。a) 赤泥スラリーに亜硫酸ガスを通じ、pH 調節および加熱により、酸化鉄、ソーダ分、シリカゲル、明礬等の有効物質を回収する⁷⁾⁸⁾。b) 硫酸アンモニウムで高温・高圧浸出してナトリウムを回収し、硫酸化焙焼により硫酸アルミニウムを回収する⁹⁾。c) 焙焼後塩酸で酸化鉄等を浸出し、残留するソーダライト成分をゼオライトとして回収す

る¹⁰⁾。以上の湿式処理法を含む処理の他に、d) 気体または固体の還元剤で熔融還元し、Fe等を分離する乾式製錬法¹¹⁾¹²⁾。(2)(3)に関しては経済的に有効な利用法は未だ確立されておらず、(1)についても埋立においては赤泥粉末の飛散による公害、強アルカリ性液体成分の処置方法等の問題があり、これを防ぐために貯泥池で時間をかけて沈殿させる方法も行われているが広い空地を必要とし、公害を防ぐのは困難である。これらの理由から海洋投棄が最も簡便な方法と考えられるが、環境規制により次第に実施不可能となりつつある。

われわれはこれまで赤泥の有効利用および安全な廃棄を目的とし、いくつかの試みを行ってきた。赤泥固体に対しては種々の酸を用いて浸出を行い、浸出特性を明らかにした¹³⁾¹⁴⁾。すなわち、赤泥固体を希硫酸を用いて簡単に浸出処理（前浸出）することにより、バイヤー工程で生成したソーダライトを分解・除去し、以後の赤泥固体の浸出処理における量的負担を2/3に軽減できることを明らかにした¹⁵⁾。赤泥上澄液は、強アルカリ性であり比較的多くのアルミニウムを含むことから、ケイ酸分を添加してゼオライトを合成することにより、合成後残液中の Al および Si 濃度を低下させ、苛性ソーダ溶液としてリサイクルする可能性を示した¹⁵⁾。副産物として得られた合成ゼオライトは種々の用途に用いることができる¹⁶⁾。

本研究では、赤泥中に多く含まれる Fe 等を酸浸出して Ti および Zr を選択的に濃縮することを目的とし、前浸出処理後の赤泥固体に対して硫酸加圧浸出を行い、有価金属（Ti および Zr）を含むアナターゼおよびジルコン等の耐酸性鉱物を残渣中に濃縮した。次

* 1994年5月6日受付 7月6日受理

1. 学生会員 山口大学大学院工学研究科博士後期課程物質工学専攻

2. 正会員 理博 山口大学教授 工学部機能材料工学科

3. 正会員 工博 元山口大学教授 工学部機能材料工学科

キーワード：赤泥、バイヤー法、硫酸浸出、アルカリ融解、チタン、ジルコニウム

に炭酸ナトリウム融解－水浸出処理を行うことにより、残渣中の石英をケイ酸ナトリウムとして溶解除去し、さらに有価成分を濃縮することを試みた。

2. 実験

2・1 試料

使用した赤泥スラリーは、オーストラリア産およびインドネシア産ボーキサイトの混合物を、バイヤー法で処理した際に排出されたものである。赤泥スラリーの沈降物からアルカリを除去するため、洗浄水の pH 低下がなくなるまで十分に洗浄後40℃で24h 乾燥し、赤泥固体試料として実験に用いた。Table 1 に赤泥固体の化学組成および含有鉱物等を示す。一般的に赤泥中の Al はアルミノケイ酸ナトリウム、ギブサイト、ペーマイトの形で存在する。アルミノケイ酸ナトリウムの組成はバイヤー法における抽出条件によって変化すると考えられている⁹⁾が、X 線回折の結果、本研究で用いた赤泥中には $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.73\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS No. 31-1270) の形で比較的多量に存在し、これはソーダライトと同様な水和ケイ酸塩である。赤泥固体中には Ti および Zr が比較的多く含まれている。高橋他¹⁷⁾によると、Ti は赤泥固体粒子中に広く分布

Table 1 Identified minerals and chemical analysis of the red mud.

Element	Mineral	Chemical formula	Oxide/%
Fe	hematite	Fe_2O_3	45.9
Si	quartz	SiO_2	14.3
Al	gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	14.2
	boehmite	AlOOH	
Ti	anatase	TiO_2	8.27
	rutile	TiO_2	
Na	sodalite	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.73\text{H}_2\text{O}^*$	6.14
Ca		$\text{CaO} \cdot 2\text{FeO}$	2.07
Zr	zircon	ZrSiO_4	0.402
Mg			0.125
Nb			0.0087
Y			0.0065
Weight loss heated at 900℃ for 2 h			4.86
Total			96.3

* Chemical formula from JCPDS No. 31-1270

していることから物理的分離は困難であり、湿式処理による以外にないとされている。粒度分布測定の結果、赤泥固体の粒子は Fig. 1 に示されるように粒径73 μm 以下が50%以上を占め¹³⁾、そのまま浸出実験に供した。

本研究で行った分析に用いた装置および条件等は以下のである。X 線回折 (マック・サイエンス MXP³ モノクロメータ使用, Cu-K α 40kV 20mA, スリット系 ($1^\circ-1^\circ-0.3\text{mm}$)), 蛍光 X 線加重法 (理学電機 KG-4, X-ray 管球 W, 分光結晶 LiF) 蛍光 X 線による定量では、試料を石英粉末で希釈し、試薬標準酸化物を所定量加えて混合したものを分析試料として用いた。希釈率、標準酸化物の混合比率、X線管電流等の値は予備実験により最適な条件を求めて行った。用いた標準酸化物は以下の通りである。SiO₂ (高純度化学研究所, 酸化珪素(IV) (quartz), 99.9%, -250mesh), TiO₂ (チタン工業, クロノス (酸化チタン アナターゼ形) KA-10), ZrO₂ (ナカライテスク, 酸化ジルコニウム), Nb₂O₅ (片山化学工業, 五酸化ニオブ, KC-級 99.9%), Y₂O₃ (ナカライテスク, 酸化イットリウム, 99.99%)。

2・2 前浸出

予備実験から、希硫酸浸出により除去できる成分が比較的多いことが分かったので希硫酸による前浸出の条件を検討した。前浸出実験は Fig. 2 a に示すフローシートに従い、0.005~0.25mol/l の濃

Fig. 1 Particle size distributions of the red mud solid.

Fig. 2 Flow sheets for pre-leaching, main-leaching, and alkali fusion, and water-leaching. XRD : X-ray powder diffraction analysis; XFA : X-ray fluorescence analysis; AA : Atomic absorption analysis; FP : Flame photometric analysis.

度の硫酸を用いて行った。上澄液中の各金属濃度を蛍光法および原子吸光法により分析し、浸出率を求めた。残渣は秤量して赤泥固体に対する重量%を求めた。蛍光 X 線加重法、原子吸光法、蛍光法により残渣中の各金属の含有量を定量し、X 線回折により鉱物相の同定を行った。以上の実験結果から、前浸出処理として赤泥固体24gを0.1mol/l 硫酸1,000mlにより室温で10min 攪拌浸出し、得られた残渣を十分水洗して40℃で乾燥したものを次段の主浸出試料とした。以後この試料を残渣 I とする。

2・3 主浸出

主浸出は100℃以上の温度で硫酸浸出を行うため、テフロン容器中に残渣 I と硫酸を入れ、ステンレス製の耐圧容器中に封じて加圧浸出を行った。加圧浸出装置には Hot Stirrer (井内盛栄堂 (株) 製 HS-360H) に補助ヒーター付断熱カバーを付加したものを用いた。温度制御は耐圧容器の表面に接触させた熱電対を用い、PID 制御によって行った。この装置では、100℃以上においても耐圧容器に封入したテフロンビン中の攪拌子により磁力攪拌浸出が可能である。

主浸出実験は Fig. 2b のフローシートに従って行った。テフロン製ビンに 0.5~2.0mol/l の濃度の硫酸と残渣 I を加えて蓋をし、圧力バランスをとるためにビンと耐圧容器の間にイオン交換水 20ml を入れて封入し、1~16h 攪拌浸出した。浸出時間は、耐圧容器の温度が120℃に達した後の時間とした。目的温度までの昇温は、補助ヒーターおよびホットスターラー本体のヒーターの最高出力で行い、約10min を要した。浸出終了後原子吸光法により浸出液中の各金属濃度を定量し、浸出率を求めた。残渣は秤量して残渣 I に対する重量%を求めた。また蛍光 X 線加重法により残渣中の TiO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 含有量を求めた。主浸出残渣の X 線回折分析を行い、鉱物相の同定を行った。以上の実験結果から次段のアルカリ融解実験のための試料として、残渣 I を 2.0mol/l 硫酸により、16h 主浸出した残渣を用いた。以後この試料を残渣 II とする。

2・4 アルカリ融解および水浸出

アルカリ融解処理のフローシートを Fig. 2c に示す。アルカリ融解はニッケル製するつばを用い、残渣 II に対して炭酸ナトリウムを加えて行った。融解後放冷し、純水約200mlを入れたテフロン製ビーカーにするつばとともに入れて水浸出を行った。上澄液中の Ti および Si 濃度は原子吸光法により定量した。残渣は洗浄・乾燥後、電気炉で加熱処理を行った。以後これらの水浸出残渣を融解時の温度を後に付けて残渣 III 860、残渣 III 900、残渣 III 950、残渣 III 1,000、残渣 III 1,050 と呼ぶ。蛍光 X 線加重法および原子吸光法により残渣中の各酸化物の含有量を求めた。

3. 実験結果と考察

3・1 前浸出

前浸出における各金属の浸出率の硫酸濃度依存性を Fig. 3 に示す。Fig. 4 に示す残渣 I の X 線回折パターンから、前浸出により赤泥固体中のソーダライトが完全に浸出されたことが明らかである。その結果 Na100, Al65, Si60, Ca85%が浸出された。ソーダライトは0.1mol/l より濃い硫酸により常温で容易に分解されることが分かった。前浸出を行わず、直接 3~4 N 以上の濃い酸により60℃以上での浸出を行った場合、赤泥固体中にソーダライトとして存在するシリカ成分は、ソーダライトの分解により浸出液中に H_2SiO_3 として溶解後、加水分解してコロイド状になり、残渣中に混入する¹⁴⁾。したがって、このソーダライトに由来する Si を除去するためには、0.1mol/l 硫酸による短時間の前浸出処理が有効である。Fig. 5 に示される赤泥固体に対する前浸出残渣の重量%から、前浸出処理により赤泥固体の量を2/3に減らし、次段の主浸出における処理物の

量的負担が軽減されることが明らかとなった。また前浸出残液は pH が 2 程度であり、容易に中和処理が可能であることが分かった。

3・2 主浸出

主浸出における各金属の浸出率を Fig. 6 に示す。主浸出において2.0mol/l 硫酸を用いることにより、浸出開始後約2hで浸出率は Al96, Si19, Fe96, Ti23, Ca98%に達して以後ほぼ一定となり、各金属の浸出速度は硫酸濃度が低い場合に比べて非常に速い。2.0mol/l 硫酸、120℃、16h の条件下では最高浸出率を示し、残渣 I の Al100, Fe95, Ti25, Ca100, Mg40%がそれぞれ浸出された。主

Fig. 3 Relationship among percent extractions of Na, Al, Si, and Ca in the red mud and acid concentrations by the pre-leaching of the red mud.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the red mud, the residue I leached with 0.1mol/l sulfuric acid, the residue II leached with 2.0mol/l sulfuric acid for 16h, and the residue III leached with water after the alkali-fusing at 1,000°C. A : TiO_2 anatase; Q : SiO_2 quartz; H : Fe_2O_3 hematite; R : TiO_2 rutile; Z : ZrSiO_4 zircon; G : $\text{Al}(\text{OH})_3$ gibbsite; S : $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.73\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS No. 31-1270) sodalite.

Fig. 5 Weight percents of the pre-leached residue and the main-leached residue.

Fig. 6 Percent extractions of Al, Si, Fe, Ti, and Ca in the residue I on the main-leaching at the three stages of acid concentrations as a function of leaching time.

Fig. 7 TiO_2 and ZrO_2 enrichment in the main-leached residue leached with sulfuric acid at 120°C on the main-leaching. The level of acid concentrations is shown in the square.

浸出残渣の TiO_2 および ZrO_2 含有量の硫酸濃度および浸出時間依存性を Fig. 7 に示す。主浸出残渣の分析結果を Table 2 に示す。残渣 I から各金属が浸出された結果、耐酸性鉱物は残渣中に濃縮され、各金属が最高浸出率を示した条件下では、残渣 II 中の TiO_2 および ZrO_2 含有量はそれぞれ 74 および 4.5% となった。Fig. 4 に示される残渣 II の X 線回折パターンから耐酸性鉱物として、アナターゼ、ルチル、ジルコン、石英の存在が確認された。本研究で行った浸出条件下では、ジルコンおよび赤泥中に微量に存在する Y_2O_3 、 Nb_2O_5 は浸出されず、残渣中にすべて濃縮されたことが蛍光 X 線

Table 2 Identified minerals and chemical analysis of the residue I leached with 0.1 mol/l sulfuric acid and the main-leached residue leached with 0.5, 1.0, and 2.0 mol/l sulfuric acid at 120°C for 16h.

Element	Mineral	Chemical formula	Residue I	Oxide/%		
				Main-leached residue		
				H_2SO_4 concentration/mol $^{-1}$		
				0.5	1.0	2.0
Fe	hematite	Fe_2O_3	63.4	63.7	11.8	5.60
Si	quartz	SiO_2	7.98	***	***	***
Al	gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	14.6	1.41	1.23	0.78
	boehmite	AlOOH				
Ti	anatase	TiO_2	12.5	19.8	70.9	74.2
	rutile	TiO_2				
Na			...	...	...	...
Ca		$\text{CaO} \cdot 2 \text{FeO}$	0.380	...	...	...
Zr	zircon	ZrSiO_4	0.658	1.06	3.68	4.51
Mg			0.080	0.049	0.184	0.170
Nb			0.013	0.021	0.073	0.106
Y			0.010	0.016	0.054	0.083
Weight loss heated at 900°C for 2 h			1.41	4.03	2.67	1.87
Total			101.0	90.1	90.6	87.3

*** : Unanalyzed ... : Not detected

分析より明らかとなった。これらの耐酸性物質が濃縮された主な原因は、残渣 I の 60% 以上を占める主成分のヘマタイトが選択的に浸出・除去されたためと考えられる。

3・3 アルカリ融解および水浸出

アルカリ融解による炭酸ナトリウムと各鉱物の反応式を (1)~(5) 式に示す。それぞれの反応は約 $1,000^\circ\text{C}$ で起こり、ジルコンの場合には (1), (2) 式で示されるように $\text{ZrSiO}_4 : \text{Na}_2\text{CO}_3$ の比によって異なった生成物となる。本研究におけるアルカリ融解条件下では、残渣 II に対して炭酸ナトリウムを重量比で 10 倍と多く加えていることから、(1) 式に従って反応が進み、メタジルコン酸塩 (Na_2ZrO_3) の生成が推定される¹⁸⁾¹⁹⁾。石英は (3) 式に従って無水ケイ酸ナトリ

Fig. 8 Effect of alkali-fusing temperature on percent extractions of Ti, Si, and Zr with water.

Table 3 Chemical analysis of the residue III leached with water after the alkali-fusing of the residue II.

Oxide	Oxide content/%				
	Temperature/ $^\circ\text{C}$				
	860	900	950	1000	1050
TiO_2	78.9	75.5	76.4	83.8	83.7
Fe_2O_3	5.19	4.96	6.00	5.36	5.43
ZrO_2	4.15	3.68	4.10	3.72	2.88
Al_2O_3	0.76	0.75	0.66	0.47	0.55
MgO	0.24	0.22	0.18	0.05	0.04
Nb_2O_5	0.12	0.11	0.12	0.12	0.12
Y_2O_3	0.11	0.10	0.10	0.09	0.08
Total	89.47	85.32	87.56	93.61	92.80

ウムになり、アナターゼおよびルチル（酸化チタン）は、(4)式に従ってメタチタン酸ナトリウムになる²⁰⁾。過剰の炭酸ナトリウムは(5)式のように炭酸ガスを放出し、酸化ナトリウムになる。

次に水浸出を行うとケイ酸ナトリウム、チタン酸ナトリウム、酸化ナトリウムは加水分解によりそれぞれ(6)～(8)式に従って反応する。

アルカリ融解－水浸出による Ti, Si, Zr の除去率を Fig. 8 に示す。アルカリ融解により(3)式に従って生成したケイ酸ナトリウムは(6)式のように水ガラスとして容易に溶解し、アルカリ融解物から除去されるが、融解温度が低い場合には Si の除去率も低い。したがって(3)式の反応を十分に進めるためには、1,000℃以上の温度が必要である。1,000℃以上でアルカリ融解を行った場合、残渣Ⅱ中の石英の約60%が選択的に除去された。チタン酸ナトリウムは水に可溶性であるが、(7)式のように加水分解により TiO₂ として完全に沈澱する。これは水浸出後の上澄液から Ti が検出されなかったことより明らかである。残渣Ⅲの化学分析結果を Table 3 に示す。ジルコン酸ナトリウムは水に難溶性であり、そのままの形で沈澱するが、残渣中の ZrO₂ 含有量が残渣Ⅱに比べて低いのは、ジルコン酸ナトリウムの一部が水浸出によって溶解したためと考えられる。以上の結果として、アルカリ処理残渣中の TiO₂ の最高含有量はアルカリ融解温度が1,000℃以上で84%を示した。これに対して融解温度が高くなるほど ZrO₂ 含有量は下がり、1,050℃では2.9%となった。Nb は融解温度が上がっても残渣中の含有量はほとんど変化しなかった。一方 Y は融解温度が上昇すると残渣中への回収率が低下する傾向にある。

4. 結 論

アルミニウム製錬赤泥の有効利用法の一つとして有用金属回収のための基礎実験を目的とし、希硫酸による前処理、硫酸高温浸出およびアルカリ融解処理を適用し、赤泥中の Ti および Zr の濃縮を試みた。得られた結果を以下に示す。

(1) 0.1mol/l の硫酸による前浸出処理により赤泥中のソーダライトが完全に溶解し、Na100, Al65, Si60, Ca85%が選択的に浸出され、処理後の赤泥重量は約2/3になった。結果として、次段の高温

硫酸浸出における赤泥の処理量を2/3に減らすことができる。また高温硫酸浸出液中の Na, Al, Si, Ca 濃度が減少し、浸出された Ti および Fe の分離等の処理に関しても有利になると考えられる。

(2) 高温硫酸浸出(2.0mol/l 硫酸, 120℃, 16h)を行うことにより、赤泥固体希硫酸浸出残渣中の Al100, Fe95, Ti25, Ca100, Mg40%が浸出された。結果として、残渣中の耐酸性鉱物（アナターゼ、ルチル、ジルコン、石英）が赤泥固体に対して8～10倍に濃縮され、TiO₂ および ZrO₂ 含有量はそれぞれ74および4.5%になった。本研究における浸出条件下では、ジルコンおよび微量の Y₂O₃, Nb₂O₅ は浸出されず、残渣中に完全に濃縮され、赤泥固体に対して約12倍に濃縮された。ここで用いた耐圧容器は極めて簡便なものであるが、120℃程度の高温浸出が可能であり、浸出液の蒸発がないのでエネルギー損失が少ない利点もある。

(3) 高温硫酸浸出残渣を炭酸ナトリウムと1,000℃以上でアルカリ融解後、水浸出することにより、残渣中の SiO₂ の約60%が除去された。結果として得られたアルカリ処理残渣中の TiO₂ および ZrO₂ 含有量はそれぞれ84および3%になった。Zr の含有量が低下した原因は、アルカリ融解－水浸出によって Zr 成分が除かれたことによると考えられるが、なお検討が必要である。Nb は、融解処理温度が上昇し、Si が除かれたにもかかわらずその含有量は変わらなかった。これに対して Y は Zr と同じ傾向を示し、融解温度を高くするにつれて一部除去され、残渣中の含有量は低下した。

引 用 文 献

- 1) Thakur, R. S. and Sant, B. R. : J. Sci. Ind. Res., Vol. 33, p. 408-416, (1974)
- 2) 明石和夫・藤興仁：軽金属, Vol. 26, p. 150-163, (1976)
- 3) 柳田博明・清水紀夫：化学工学, Vol. 41, p. 369-370, (1977)
- 4) Thakur, R. S. and Sant, B. R. : J. Sci. Ind. Res., Vol. 42, p. 87-108, (1983)
- 5) Thakur, R. S. and Sant, B. R. : J. Sci. Ind. Res., Vol. 42, p. 456-469, (1983)
- 6) Ikeda, K. : Techn. Repor. Yamaguchi Univ., Vol. 4, p. 195-205, (1989)
- 7) 蔡瑞雄：日本公開特許公報, 昭45-25762, (1970)
- 8) 奥 鶴美・俵 信義・山田興一：日本公開特許公報, 昭49-25118, (1974)
- 9) 江島辰彦・嶋影和宣・星 政義：軽金属, Vol. 27, p. 19-26, (1977)
- 10) 須藤欽吾：日本公開特許公報 (A), 昭63-286526, (1988)
- 11) Guccione, E. : E/MJ, p. 136-138, (1971)
- 12) Fursman, O. C., Mauser, J. E., Butler, M. O. and Stickney, W. A. : U. S. Dept. of the Interior, 32p., (1970)
- 13) 笠井利浩・溝田忠人・高橋克佑：資源処理技術, Vol. 38, p. 111-120, (1991)
- 14) 笠井利浩・溝田忠人・高橋克佑：資源処理技術, Vol. 39, p. 135-142, (1992)
- 15) Kasai, T., Mizota, T. and Takahashi, K. : Proc. Mat. for Properties, H. Henein and T. Oki eds., p. 165-168, (1993)
- 16) 富永博夫・辰巳 敬：資源と素材, Vol. 107, p. 2-7, (1991)
- 17) 高橋克佑・Yarar, B.・Spottiswood, D. J.・Sen, R. : 日本鉱業会誌, Vol. 103, p. 183-188, (1987)
- 18) 宗宮重行：ジルコン－科学と技術－, 316p., (1989), 内田老鶴園 (東京)
- 19) Farnworth, F., Jones, S. L. and McAlpine, I. : Speciality Inorganic Chemicals, p. 248-284, (1981)
- 20) 玉虫文一他編：岩波理化学辞典, p. 388, 516, 654, 831, (1976), 岩波書店 (東京)