

Title	廻転炉焼成法に依るアルミナ製造研究(第5報)
Sub Title	Studies on the manufacturing of alumina by the rotary kiln (V)
Author	山口, 太郎(Yamaguchi, Taro)
Publisher	慶應義塾大学藤原記念工学部
Publication year	1949
Jtitle	慶應義塾大学藤原記念工学部研究報告 (Proceedings of Faculty of Engineering, Keiogijuku University). Vol.2, No.5 (1949. 7) ,p.45(1)- 48(4)
JaLC DOI	
Abstract	<p>Some of the silica may be retained in soluble form in the sodium aluminate solution, so it is usually necessary to subject the solution to some treatment to remove as much of the silica as possible before proceeding with the precipitation of the alumina by CO₂ gas.</p> <p>Various methods were tried for the purification of the solution and the results of these tests were already informed in the Journal of the Japanese Ceramic Association vol. 53. No. 620 (1944), December.</p> <p>Here, only the results of studying on the mechanism of the reaction that all of the silica may be removed from the solution by merely digesting it with adequate quantity of lime at ordinary pressure, will be described.</p> <p>The experiments pointed out that the removal of all of the silica from the solution was caused only by the formation of an insoluble calcium aluminosilicate, so the complete desilication might be impossible even when sodium silicate soln were digested with large quantity of lime.</p>
Notes	
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KO50001004-00020005-0001

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

廻轉爐燒成法に依るアルミナ製造研究(第5報)

昭和23年(1948)2月25日受理

山口 太郎*

Taro Yamaguchi: Studies on the manufacturing of Alumina by the Rotary Kiln (V). Some of the silica may be retained in soluble form in the sodium aluminate solution, so it is usually necessary to subject the solution to some treatment to remove as much of the silica as possible before proceeding with the precipitation of the alumina by CO_2 gas.

Various methods were tried for the purification of the solution and the results of these tests were already informed in the Journal of the Japanese Ceramic Association vol. 53. No. 620 (1944), December.

Here, only the results of studying on the mechanism of the reaction that all of the silica may be removed from the solution by merely digesting it with adequate quantity of lime at ordinary pressure, will be described.

The experiments pointed out that the removal of all of the silica from the solution was caused only by the formation of an insoluble calcium alumino-silicate, so the complete desilication might be impossible even when sodium silicate soln. were digested with large quantity of lime.

第4章 アルミン酸ソーダ溶液の脱珪酸に就て

焼塊をアルカリ溶液で処理して得られるアルミン酸ソーダ溶液中の珪酸は処理条件に依つて異なるが溶出アルミナに對して大約0.5~3.0%である。故に此の儘では炭酸ガス分解法を用ふれば勿論自然分解法に依つても高純度のアルミナを得る事は困難である。換言すれば高純度のアルミナを得るためには分解前に溶液中の珪酸を除去精製する脱珪酸の工程を是非經なければならぬ。殊に炭酸ガス分酸法に依つて2~3時間内に90%以上を分解させる場合には溶液中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \times 100$ を0.10以下に精製しておくが必要である。

従來アルミン酸ソーダ溶液の精製法としては、此を其の儘乃至は活性又は不活性の難溶性物質を加へ數氣壓の下に加壓加熱する方法とアルカリ土類金屬の酸化物又は水酸物の様なアルミン酸ソーダ液に活性の物質を添加して常壓加熱する方法が行はれ、此等に関して澤山の特許がある。

著者も此の兩系統の精製法に就て研討を行い特に石灰を加へて常壓加熱する方法に就て處理条件を確立し其の概要を寮協52, 昭19, 136. に報告した。依て爰には此等結果の記載を省略し石灰脱珪法の反應機構に就て行つた研討の若干を報告する事とする。

第1節 常壓石灰脱珪酸處理の反應機構

§1 石灰に依る珪酸ソーダ溶液の脱珪酸

* 工博, 慶應義塾大學教授, Dr. Eng., Prof. of Keiogijuku University.

T. Na₂O 52.49 g/l, Na₂O as Na₂CO₃ 1.10 g/l, SiO₂ 0.97 g/l, SiO₂/T. Na₂O 1.85 の組成を持つた珪酸ソーダ溶液に對して純藥消石灰を加え 95°C に 30 分間加熱攪拌し脱珪効果を見た。結果は第 59 表の如くである。

Table 59. Results of de-silication tests of sodium-silicat solution by calciumhydroxide.

Quantity of Ca(OH) ₂ added		Composition of desilicated solution		
*F. Ca(OH) ₂ T. Na ₂ O	*F. Ca(OH) ₂ SiO ₂	T. Na ₂ O (g/l)	SiO ₂ (g/l)	SiO ₂ T. Na ₂ O × 100
0	0	52.4	0.97	1.85
0.07	3.78	50.0	0.18	0.36
0.13	7.03	56.1	0.16	0.29
0.20	10.81	52.0	0.16	0.31
0.26	14.05	46.2	0.16	0.35
0.33	17.34	49.9	0.11	0.22
0.40	21.62	48.6	0.14	0.29
0.46	24.86	57.8	0.11	0.19

* F. Ca(OH)₂ means the free Ca(OH)₂ remaining for CaCO₃ formation with CO₂ in the solution.

上表から明らかな様に溶存珪酸量は之を SiO₂/T. Na₂O × 100 で示すと 0.19 以下になし得ないのである。換言すれば珪酸ソーダ溶液中の珪酸は相當多量の石灰を添加しても痕跡の程度まで之を除去する事が出来ないのである。此の點はアルミン酸ソーダ溶液中の珪酸の除去と著しく趣を異にして居る。

§ 2 供試アルミン酸ソーダ溶液中の珪酸量とアルミナ損失との關係

SiO₂/Al₂O₃ × 100 を著しく異にした 4 種のアルミン酸ソーダ溶液を試料に取つて、其の各々に就て石灰添加量を變化して脱珪酸處理を行い、其の際のアルミナ損失を測定し、同時に脱珪處理殘渣から炭酸ソーダに依る損失アルミナの回收試験を行つて見た。其の結果は第 60 表の如くである。

Table 6). Effect of silica content in the crude solution on the alumina not recovered when the desilication residues treated by sodium-carbonate solution.

Ref. No.	SiO ₂ Al ₂ O ₃ × 100 in the solution	Volume of solution used cc	Quantity of lime added gr	Al ₂ O ₃ lost by desili- cation treatment %	Al ₂ O ₃ re- covered by Na ₂ CO ₃ solution %	Al ₂ O ₃ not recovered by Na ₂ CO ₃ solution %
61	0	500	6.00	10.71	10.71	0
62	0.82	500	4.05	3.61	2.60	1.01
		"	5.46	5.40	4.55	0.85
		"	6.86	8.80	7.11	0.99
63	1.50	400	6.18	7.90	5.46	2.50
		300	6.55	10.45	7.69	2.76
		200	6.50	13.20	10.81	2.39
64	2.86	200	6.73	16.08	10.61	5.47
		200	8.30	19.20	12.46	6.74
		150	7.36	26.64	19.81	6.83

The composition of the solution used for experiment as follows;

Ref. No.	T. Na ₂ O (g/l)	Na ₂ O as Na ₂ CO ₃ (g/l)	Al ₂ O ₃ (g/l)	SiO ₂ (g/l)	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} \times 100$
61	60.50	1.21	51.31	tr	0
62	39.40	3.30	37.30	0.30	0.82
63	47.75	4.75	50.94	0.76	1.50
64	79.80	21.38	53.40	1.53	2.86

本表から明らかな様に同一溶液に就ては石灰の添加量の増加と共にアルミナ損失は増大して居るが、同時に処理残渣中の損失アルミナの回収率も向上して居る。而して回収不能のアルミナ率は同一の供試液に就ては石灰の添加量に無關係に略々一定し、供試液中の珪酸含量即ち $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \times 100$ の大きい場合ほど究極の損失が多くなつて居る。No. 61 溶液の様に珪酸を含まない純粋な溶液に於ては回収不能アルミナ率は零になつて居る。

§3 脱珪処理残渣及アルミナ回収残渣の加熱減量曲線

脱珪処理残渣及び之を炭酸ソーダ溶液で処理してアルミナを溶出した回収残渣を、何も十分に洗滌した後 105°C に乾燥した試料に就て加熱減量曲線を求めた。

供試脱珪処理残渣及び回収残渣の分析結果を第 61 表に、加熱減量曲線を第 36 圖に示す。

Table 61. Chemical analyses of desilication residues before and after treatment with Na₂CO₃ solution.

No. of residue	Ig. loss (CO ₂) %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	Na ₂ O %
D ₆	31.48(13.25)	1.70	15.36	51.13	0.18
D ₆ '	41.27(37.02)	0.92	2.03	54.85	0.10
D ₇	32.88(18.18)	2.09	13.01	51.80	0.16
D ₇ '	42.10(36.34)	1.38	2.14	53.60	0.09

D₆ and D₇ express the residues before Na₂CO₃ treatment
D₆' and D₇' " " " " after " " "

第 36 圖から明らかな様に脱珪残渣の加熱減量曲線 D₆ 及び D₇ 曲線は何れも 250°C~350°C 及び 450°~500°C 附近で急激な減量を示して居るが本残渣を炭酸ソーダで処理した回収残渣 D₆' 及び D₇' の曲線に於ては上記の急激な減量は全く消滅し 700°~800°C に於ける減量が著しく増大して居る。此の減量は炭酸石灰の分解に依るものであろうから脱珪残渣中の 250°~350°C 及び 450°~500°C で急激な減量を示す化合物は炭酸ソーダ溶液処理で簡単に炭酸石灰を生成する化合物であると推測される。

有森氏は礬土酸三石灰鹽水和物は 250°~350°C で急激に結晶水を放出すると報告して居る(工化: 46, 昭 18, 1146) 又本化合物は炭酸ソーダ溶液に依つて容易にアルミン酸ソーダと炭酸石灰に複分解する。従て脱珪残渣中で 250°~350°C で急激な加熱減量を示す化合物は礬土酸三石灰鹽水和物であろう。

又前章第 4 節 §4 の第 33 圖から明らかな様に水酸化カルシュームは 450~500°C で急激に分解して水を放出する。従つて脱珪残渣中で 450°~500°C で加熱減量を示す化合物は水酸化カルシュームであろう。

猶ほ回収残渣曲線に於て 250°~650°C に亘つて減量が示されて居るが此に就ては後述する。

§4 結論

以上の諸實驗結果を總括して結論を下すと次の如くである。

- (イ) 珪酸ソーダ溶液に石灰を添加しても溶存珪酸は痕跡の程度にはなり得ない。
- (ロ) 然るにアルミン酸ソーダ溶液中の珪酸は石灰に依つて完全に除去出来る。
- (ハ) 珪酸を含まない純アルミン酸溶液に石灰を添加すればアルミナの一部は石灰と共に沈澱するが此のアルミナは沈澱物を炭酸ソーダ溶液で處理する事に依つて再び完全に溶出して来る。
- (ニ) 之に反して珪酸を含有する粗アルミン酸ソーダ溶液の場合に於ては沈澱したアルミナは炭酸ソーダで處理しても完全に回収する事は出来ない。而も此の回収不能アルミナ量は粗アルミン酸ソーダ溶液中の珪酸含量が多くなる程多くなつて居る。

- (ホ) 脱珪處理殘渣及び回収殘渣中のソーダの含量は極めて微量である(第 60 表参照) 故に不溶性のソーダ化合物の生成は考へられない。

以上の様な諸結果を綜合考察すると粗アルミン酸ソーダ溶液中の珪酸は珪酸石灰鹽水和物或はネフェリン型化合物として除去されるのではなく主として珪酸礬土石灰鹽水和物に固定され而も本化合物は炭酸ソーダに對して安定であると考えるのが妥當であらう。従つて第 36 圖に於ける D_6' 及び D_7' 曲線の $250^\circ\sim 350^\circ\text{C}$ の加熱減量は本水和物の脱水に依ると考へ得る。

斯くて脱珪殘渣中の反應生成物は主として炭酸石灰、水酸化石灰、礬土酸三石灰及び珪酸礬土石灰鹽水和で、回収殘渣中の化合物は主として珪酸礬土石灰鹽水和物及び炭酸石灰であらう。故に脱珪處理の反應機構は次の如く考へ得る。即ち(イ)添加石灰はアルミン酸ソーダ溶液中のアルミナ、珪酸及び炭酸根と作用して先ず炭酸石灰を生じ次で礬土酸三石灰鹽水和物及び珪酸石灰鹽水和物を生成する。(ロ)礬土酸三石灰鹽水和物と珪酸石灰鹽水和物とは前者の餘剰の存在の下に次第に珪酸礬土石灰鹽水和物に移行する。(ハ)斯くて脱珪殘渣中の究極の生成物は未反應の水酸化石灰、礬土酸三石灰鹽、珪酸礬土石灰鹽水和物並びに炭酸石灰となる。(ニ)アルミナ回収處理に依つて礬土酸三石灰鹽水和物は炭酸石灰とアルミン酸ソーダとに複分解してアルミナは溶出回収され又水酸化石灰も炭酸石灰となる。唯だ珪酸礬土石灰鹽水和物は反應せず其の儘残る。

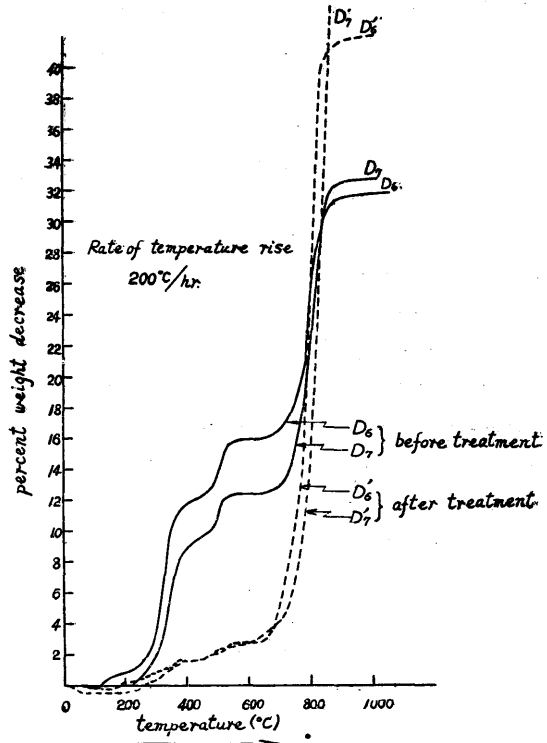


Fig. 36. Weight decrease on heating of the desilication residues before and after treatment with Na_2CO_3 solution.