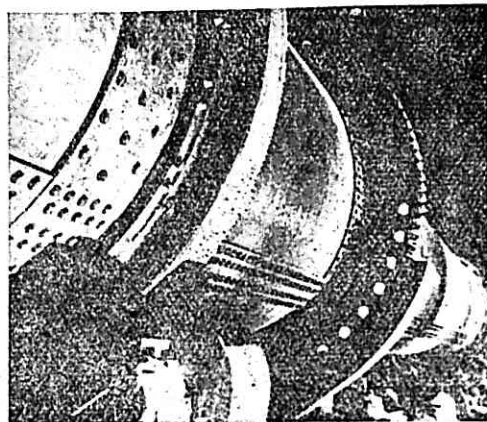


# アルミニウムから アルミナへ

山邊武郎 (應化)



ロータリーキルン

## 1 はしがき

ボーキサイトは鑽石の一般概念から見て、非常に特異の存在といわねばならない。

第1に良質のボーキサイトは赤色を呈する。太平洋戦争の末期、この赤い鑽石を積んだ我國の貨物船の多くは米國潜水艦の好餌となつたそうであるが、それ程特徴と見られたこのボーキサイトの赤色は、實はその不純物の色であるに過ぎないのである。

第2にボーキサイトは一定の成分を持たない。(1) 主成分は含水アルミナであるが、水の量は一定でない。ボーキサイトを一定成分の鑛物であるとして、その成分は  $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$  であるとされていたが、今日では  $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$  の組成の鑛物は存在しないことが明らかとなつた。

第3にアルミニウムは地球上で酸素、珪素に次いで多量に存在し、鉄やカルシウムやナトリウムよりも遙かに多量に存在するにもかかわらず、その鑛石としては、現在はボーキサイトのある特殊なもの(赤色ボーキサイト)のみが用いられているに過ぎない。

これらの點を中心として、ボーキサイトよりアルミナの製造について簡単にのべる。

## 2 ボーキサイトの生産額

ボーキサイトは始め南フランスの Les Beaux 地方で採掘せられたので、Bauxite と呼ばれるようになった。

第1表 ボーキサイト産額(1936年)

	0	10萬	20萬	30萬	40萬	50萬
フランス	.....48萬t					
アメリカ	.....42萬t					
ハンガリー	.....37萬t					
英領ギヤナ	.....30萬t					
ユーゴ	.....27萬t					
蘭領ギヤナ	.....25萬t					
イタリー	.....20萬t					
ビンタン島	.....15萬t					

1936年(昭和11年)のボーキサイトの世界産額は約290萬tで、主要生産地は第1表のようである。これらの産地の中、ギヤナ(英領、蘭領)産ボーキサイトは主として米國へ、ハンガリー及ユーゴ産ボーキサイトは主として獨逸へ輸出せられた。ソ連は20萬t臺の産額を示した。

わが國はアルミニウムの生産開始が遅れて、パイヤー法の工場は1937年に操業を始めたので、この表には關與しないが、その後我國が主として用いた鑛石は、南方地域のボーキサイトで、第1表のインドネシアのビンタン島をはじめとして、マレー地方のジョホール南洋諸島のペラオ島等がその主要産地で、1943年(昭和18年)には約60萬tのボーキサイトを消費した。(3)

## 3 赤色ボーキサイトと白色ボーキサイト

ボーキサイトはその不純物によつて用途を異にする。ボーキサイトの不純物として量の上からも、質の上からも重要な影響を及ぼすものは、酸化鐵と珪酸である。赤色ボーキサイトは酸化鐵を多量に含むそのために赤色を呈し珪酸は少量である。これに反して白色ボーキサイトは常に不純物として珪酸を多量に含む酸化鐵は少量である。

さて後でのべるように、アルミニウム製錬に好都合の純粋なアルミナを得るためには、ボーキサイトの珪酸含有量がなるべく少いことが必要である。そのためには酸化鐵は多少含んでいても、珪酸の少い赤色ボーキサイトが喜ばれる。

現在アルミナ製造に用いられている赤色ボーキサイトにアルミナ( $Al_2O_3$ )50%以上、珪酸( $SiO_2$ )5%以下、酸化鐵( $Fe_2O_3$ )20%以下とされている。酸化チタン( $TiO_2$ )も珪酸と同じ害をなすが、ボーキサイト中には普通1~2%程度であるので、問題にはならない。

さて南洋産ボーキサイトの代表であるインドネシアの

ベントナイトボーキサイトについていえば<sup>(1)</sup>、 $\text{SiO}_2$  4%以下のものは、埋藏量数千萬tと考えられ、まず我々としては、良質のボーキサイト供給源として充分期待して差支えないと信ずる。

4 ボーキサイトの成分

ボーキサイトは土状または塊状を呈し、純粹のものは白色であるが、天然には純粹のものは殆んどなく、成分が著しく変動するので白、灰、黄、褐、赤褐色など種々の色を呈す。

第2表に各地の赤色ボーキサイトの成分を示す。この表で明らかな様に、ボーキサイトはその水分( $\text{H}_2\text{O}$ )によつて、2種類に大別し得ることが分る。

第2表 各地ボーキサイトの成分(%)

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
フランス	55~70	1~5	5~24	1~4	11~14
ハンガリー	57~52	2~7	12~20	1~3	11~16
ユーゴスラビア*	52~59	1	24~26	—	11~16
イタリア	57~59	2~8	18~27	1	11~13
アメリカ**	52~59	2~7	2~10	2~4	29~32
ギアナ	59~70	1~3	1~5	1~2	27~32
ベントナイト	52~55	2~4	11~13	1~2	28~31
マレー地方	56~58	2~5	6~9	1	25~30
パラオ島	51~53	2~3	15~18	1	28~29

\* ダルマチヤ地方 \*\* アーカンサス州

第1は水分が 11~16% の範囲にあるもので、主として歐洲に産する。この型のボーキサイトは赤土型と稱し頁岩等の分解により生じた含水アルミナが石灰質岩石に洗滌して生じたものである。これはペーサイト( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )を含んでいる。

第2は水分が 25~32% の範囲にあるもので、主として熱帯及亜熱帯地方に産する。南洋産ボーキサイトもこれに属す。この型のボーキサイトはラテライト型と稱し長石等のアルミナに富む岩石が分解して生じた粘土がさらに分解して珪酸分が溶出し去り、アルミナと酸化鐵に富むラテライトになり、これが要にボーキサイトになったものである。これはギブサイト(ハイドラージライトとも稱す)( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )を含んでいる。

さてアルミナの變態として、 $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$  の5種が知られているが、その中で特に顯著なものは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  とである。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  は安定な結晶で、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  はそれに比べると、酸、アルカリに溶解し易い。

含水アルミナは脱水すると、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  になるが、それによつて含水アルミナを $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  等と記す。ペーサイトは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、ギブサイトは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  である。含水アルミナにはなおダイアスポア $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  がある。

ボーキサイトには例外としてダイアスポアを含むもの

(佛印産ボーキサイト)もあるが、一般にはペーサイト、ギブサイトを含み、アルカリ等に容易に溶ける。赤色ボーキサイトがアルミニウム原料として喜ばれるのは、他の原料に比して、珪酸含有量の少いことが第1であるがこのアルカリによく溶ける性質も大いにあざかつている。

5 バイヤー法<sup>(2)(7)</sup>

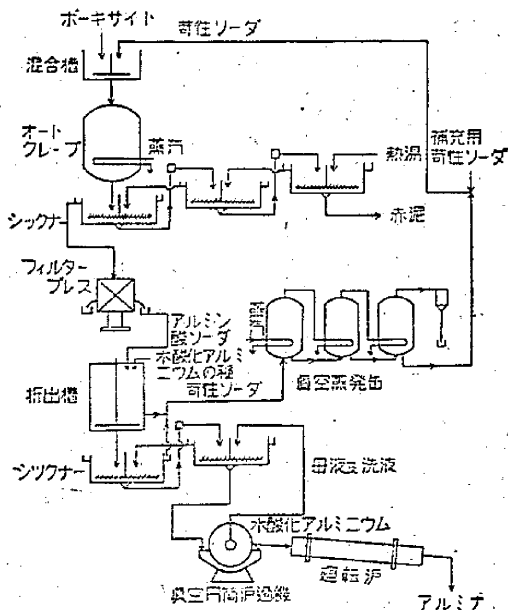
ボーキサイトよりアルミニウムを製錬するには、まず純粹(98~99.9%)のアルミナを得なければならぬ。

アルミニウム製錬はこのアルミナを次の還元工程で、熔融電解して金屬アルミニウムとするのであるが、他の金屬例えば銅などと違つて、一度粗金屬として、これをさらに精製することは極めて困難である。そのために充分純粹なアルミナを得る必要がある。

ボーキサイトより純粹のアルミナを得るにはバイヤー法で行う。バイヤー法は所謂濕式法で、苛性ソーダを用いる。

バイヤー法の場合、原料中の不純物、或は工程から来る不純物としては、酸化鐵、珪酸、酸化チタン、アルカリ、水が考えられる。原料の不純物として、少量の重金屬例えばマンガン酸化物を含む場合もあるが、これらの重金屬は大體酸化鐵と同じ行動をとるものと考えて差支えない。

第1圖はバイヤー法の工程圖である。<sup>(5)</sup>これに従つてとくに上にのべた不純物の行動を中心としてバイヤー法

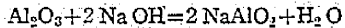


第1圖

を説明することとする。ボーキサイトは粗碎した後、迴轉爐で 350~400C° で煆焼する。この煆焼を行わない工場

もあるが、ボーキサイト中には少量ながら有機物がありこれを除かないと後の水酸化アルミニウムの析出を妨げるので行つた方が好い。次いでボールミル等で微粉砕して前処理を終る。

ボーキサイトは攪拌機を備えた混合槽で、濃度約42%の苛性ソーダと混合し、次いでオートクレーヴで、5~6気圧、160~170°Cで蒸気により、ボーキサイト中のアルミナをアルミン酸ソーダ溶液とする、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  1モルに $\text{NaOH}$  3.6モルを用い、鑛石中のアルミナの90%程度が溶液となる。



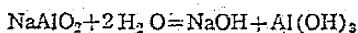
酸化鐵は水酸化鐵の形で不溶性のまま残る。

珪酸はこれに反しアルカリ、アルミナと共にゼオライト ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) の形で不溶性となる。即ち珪酸も不溶性にはなるが、同時に沈澱中にアルカリ、アルミナを含み、その大きな損失となる。かつ珪酸の一部は珪酸ソーダとして溶液に行く。これが珪酸の多いボーキサイトがアルミナの製造に嫌われる理由である。

酸化チタンも酸性メタチタン酸ソーダ ( $\text{NaHTiO}_3$ ) として不溶性になり、アルカリの損失を招くが、これは一般に含有量が少いので、あまり問題にならない。

さてこれらの不純物は珪酸の少量を除いて沈澱(水酸化鐵のため赤色を呈するので赤泥という)となる。それ故赤泥と溶液との分離はきわめて重要で、これが不十分であると、得たアルミナが不純になる。この分離にはシツクナーを用いる。シツクナーは泥状液を攪拌して上澄と沈澱とに分離する装置で、圖のように數臺を併置し、沈澱はその底部より抜き次のシツクナーに送り、上澄はシツクナーの上部から溢せしめ、前のシツクナーに戻し、かくして1番最後のシツクナーには熱湯を加え、アルミン酸ソーダを完全に除いた赤泥を底部より除く。最初のシツクナーの上澄液はアルカリ約23%程度まで稀釋せられた清澄なアルミン酸ソーダ溶液を得、さらに必要に応じてフィルタープレスで赤泥を完全に除く。液を稀釋することはフィルタープレスの濾布の保護と後の析出工程のため必要である。

稀釋したアルミン酸ソーダ溶液は不安定で、水酸化アルミニウムの種を加え、25~35°Cで約3日攪拌するとアルミナの約70%は加水分解して水酸化アルミニウム即ち含水アルミナの沈澱が析出する。

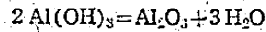


この種を加える析出工程はBayerによつて考案せられたもので、バイヤー法の生命である<sup>(4)</sup>。即ちこの結果得る水酸化アルミニウムの沈澱は結晶質で濾過が容易で、そのため母液(苛性ソーダ)とよく分離出来て、高純度の水酸化アルミニウムを得る。また少量落けて来た珪酸ソーダは、アルミン酸ソーダの分解を70%程度に止め

たときは溶液中に止まる。また母液は苛性ソーダ故、これは単に濃縮することにより、循環使用し得る。従来は沈澱生成に炭酸ガスを用いたので、母液は炭酸ソーダとなつて、これは石灰により苛性ソーダに変化する必要があつた。

析出槽は縦型の槽で、水酸化アルミニウムを析出せしめた後、上澄を分離し、沈澱はシツクナーにより母液とよく分離し、最後に真空回筒濾過機により、完全に母液を除いて、水酸化アルミニウムの沈澱を得る。母液はアルミン酸ソーダを含む苛性ソーダで、真空蒸發罐により濃縮し、苛性ソーダを補充し、始めの混合槽に戻す。

水酸化アルミニウムは脱水してアルミナとする。カートの寫眞のような廻轉爐を用い、1300~1400°Cに煇燒して水分を完全に除く。



このようにバイヤー法では、細心の管理の下では、ボーキサイト中の珪酸が多量でない限り、原料及び工程から来る不純物は完全に除去出来ることが最大の特徴である。バイヤー法で得たアルミナの品位の1例は<sup>(2)</sup>、 $\text{SiO}_2$  0.03%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.03%、 $\text{TiO}_2$  0.01%、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.19%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  99.74%である。

バイヤー法の缺點としては赤泥の分離、水酸化アルミニウムの析出、真空蒸發等に細心の管理が必要であることとオートクレーヴ及真空蒸發罐に用いる蒸気、脱水及煇燒に用いる熱源として燃料を多量に必要とすることである。

バイヤー法ではアルミナ1tにボーキサイト ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  60%程度) 約2t、石炭約2t、(7000カロリー程度)を必要とする。

バイヤー法は以上のような特徴及び缺點をもつが、今日これに代り得る方法はまだない。

## 6 非バイヤー法

バイヤー法以外のアルミナ製造方法を總稱して非バイヤー法と言う、

非バイヤー法として最も成功したのは、所謂ソーダ石灰法である<sup>(3)</sup>。これは珪酸の多い原料をソーダ灰と石灰とで半融状態とし、アルミナはアルミン酸ソーダ溶液として溶出し、珪酸は珪酸カルシウムの沈澱として兩者を分離する方法である。米國は今次大戦中高純度ボーキサイトにバイヤー法を適用し、得た赤泥にこの方法を適用して好結果を得た<sup>(6)</sup>。

## 7 むすび

(1) アルミニウム原料としては、珪酸の少い赤色ボーキサイトが用いられる。南洋のビンタン島には良質のボーキサイトを多量産出するので、我々は充分期待し得る。

(2) ボーキサイトより高純度のアルミナを得るにはバイヤー法を用う。バイヤー法は湿式法で苛性ソーダによりアルミナをアルミン酸ソーダ溶液とし、不純物を赤泥として除き、これに水酸化アルミニウムの種を加えて加水分解により水酸化アルミニウムの沈澱を析出せしめこの沈澱を焼いてアルミナを得る。(1950.1.22)

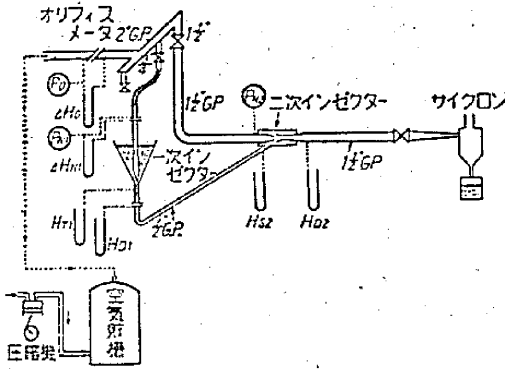
文 献

- (1) 吉木「耐火物工学」p. 169.
- (2) 「電気化学便覧」p. 471~479.
- (3) 「本邦化学工業の概観」井上「監査録」p. 79.
- (4) Bayer, 獨逸特許, 43977 (1888)
- (5) 「化学工業製造工程圖集」p. 21
- (6) Gould, Ind. Eng. Chem. Ind. Ed., 37, 797 (1945)
- (7) Anderson, "The Metallurgy of Aluminium and Aluminium alloys" 1925. p. 77~81.

速報 22 微粉炭インゼクターの實驗

桑 井 源 順 (化学博士)

氣流中に粉粒體を供給する三型式の装置の特性については既に報告したが、<sup>1)</sup> その中の 1 型式、壁型インゼクター式について、最近微粉炭を内壓を有する爐に吹込むという實際の要求により一連の實驗を行い工業化の目的を得たので、その概要をここに報告する。



微粉炭インゼクター實驗装置

實驗装置は附圖の如く、空気壓縮機、空気貯槽、1次及び2次インゼクター、サイクロン分離器がその主要部で、測定箇所は圖中に記入した通りである。インゼクターの主要寸法は第1表に示す。1次インゼクターはホッパー底部にノズルを設け、<sup>2)</sup> 粉炭・空気混合

第1表 インゼクター主要寸法

	1 次	2 次	中間實驗(1次)
ノズルスロート径 [mm]	2.5	7.6	15
ノズル出口径 [mm]	3.3	7.6	20
ディフューザ スロート径 [mm]	6.0	15.8	30
ディフューザ出口径 [mm]	16.0	41.0	81
ディフューザ スロート長 [mm]	35.0	95.0	150
ノズル径・ディフューザ 入口間隔 [mm]	5	5.0	10.5

物をディフューザで壓力回復せしめるもので、ホッパー内での閉塞及飛塵を防ぎ、円滑な粉炭の供給を行うことができる。又供給量はノズルのディフューザに對

注 1) 筆者, 化学機械, 13 190 (1949)  
2) ホッパー側壁傾角 45°, ノズルの設置は粉炭の架橋現象を防ぐに役立つ。

する相対位地によつて調節できる。2次インゼクターは昇壓と稀釋の作用をする。

第2表 實驗値の例 (室温: 9.5~12°C)

$P_{N1}$	$P_{N2}$	$H_T$	$H_{D1}$	$H_{S2}$	$H_{D2}$	$S$	$G_1$	$G_2$	$\frac{S}{G_1}$ / $\frac{S}{G_1+G_2}$	
									atg	mmHg(ゲージ)
1.0	0.4	-22	-50	-55	19	1.54	0.108	0.918	14.2	1.50
		-14	-10	-20	49	1.25	0.105	0.920	14.9	1.22
		-8	3	2	80	0.810	"	0.910	7.72	0.790
		-7	27	28	119	0.473	"	"	4.50	0.465
		-5	47	49	135	0.303	"	"	2.87	0.298
		10	86	85	172	0.143	"	"	1.36	0.142
1.6	0.4	-34	-18	-15	49	1.13	0.143	0.792	7.90	1.21
		-7	16	21	91	0.744	0.135	0.798	5.50	0.750
		-5	62	65	140	0.419	"	"	3.04	0.439
		10	90	140	210	0.179	"	"	1.33	0.192
		30	100	160	230	0.130	"	"	0.96	0.138
2.0	0.3	-13	-26	-22	17	1.15	0.172	0.692	6.67	1.33
		-10	4	6	46	1.04	"	"	6.08	1.21
		3	31	39	78	0.804	"	"	4.68	0.931
		20	65	73	130	0.552	"	"	3.21	0.639
		27	85	116	176	0.403	"	"	2.34	0.468
		57	120	-	270	0.143	0.166	0.698	0.86	0.165

60メッシュ通過の微粉炭を用いて行つた實驗結果の 1 例を第 2 表に示す。表中 S は微粉炭流量 [kg/min],  $G_1$  及び  $G_2$  はそれぞれ 1 次及び 2 次ノズル通過空気流量を示す。ノズル壓  $P_{N1}$  を高くするほど、大なる背壓  $H_{D2}$  に打克つて微粉炭を供給することができるが、背壓が高くなると混合比  $S/G_1$  が低下する。

基礎實驗に引続き、某精鍊所の實際條件に適合する大型一次インゼクター (主要寸法は第 1 表参照) を試作し、中間實驗を行つたが、最高ノズル壓 5atg を用うれば、一次インゼクターのみで背壓 850 mmHg に打克つて、微粉炭を 1.8 [kg/min] の割合で円滑に供給することができた。

この研究に當つては、三菱鐵業、三菱化工機、科學研究所高島氏、當研究室北條、後藤氏、機械科學生小松、八木氏等の力強い協力を得たことを厚く感謝したい。實驗は範圍を擴げ、精度を増すために今尚續行中であるが、工業第一段に好結果を収めた今日、以上の概要を速報した次第である。(1950.1.18)