

## ■ ショート・ノート ■

## 天然ダイアスポアからの易焼結性アルミナ

Easy Sintering  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from Natural Diaspore

丹 生 光 雄\*

Mitsuo Tanjo

## 1. はじめに

我国のバイヤープラントは、1970年代のオイルショック以降、アルミニウム製錬用としての使命を終えフェイン化し、今日では耐火物、研磨材、セラミックス、無機薬品などの原材料需要を満たすために存続している。

易焼結性 $\alpha$ -アルミナ（以下、易焼結性アルミナと略す。）もバイヤー法による水酸化アルミニウム（ギブサイト）から製造されるが、本報では別の観点から、安価な天然のダイアスポア鉱石を利用した易焼結性アルミナ製造の可能性について考察する。

## 2. バイヤー法による易焼結性アルミナ

現在のアルミナ製造法は、バイヤー法が世界の主流である。またバイヤー法は、苛性ソーダ溶液への溶解のし易さの点で、アルミナ分が三水和物：ギブサイト（Gibbsite： $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>または $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O）タイプのボーキサイトが適しており、この鉱石による低温～中温（130～200℃程度）バイヤー法が最も普及している。我国もオーストラリアやインドネシア産の三水和物（一部、一水和物のペーマイトを含む）タイプの鉱石を使用している。

汎用のアルミナ粉体は、バイヤー法で精製されるギブサイトを1200℃程度で焼成し、 $\alpha$ -アルミナとしたものである。アルミナメーカーは、易焼結性アルミナをつくるため、不純物を減らし微粒子とする。微粒子を得る方法は、バイヤー法の析出工程でギブサイトの一次粒子自体がより微粒子となるように析出条件をコントロールし、焼成時にできる限り微粒の $\alpha$ -アルミナを生成させ、さらに粉碎によって微粒子を得るなどの方法をとっている。

そのためバイヤー法による易焼結性アルミナの問題点として、次のような点を指摘することができる。

- 1) 1200℃程度で焼成するため $\alpha$ 粒子が0.3 $\mu$ m程度に成長し、粉碎粒径も0.5 $\mu$ m程度が限度である。その結果、焼結体焼成温度が高くなる。
- 2) 微粒子とするための工程管理や微粉碎のためコスト高となり、アルミナ耐火物など大量用途への普及を阻害する。

## 3. ダイアスポアの鉱物学的特徴

よく知られるように、一水和物であるダイアスポア（Diaspore： $\alpha$ -AlOOHまたは $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O）は、バイヤー法によって精製されるギブサイト、ペーマイト等に比べて、鉱物学的に特異な性質を持っている。即ち、ダイアスポアは、中間アルミナを経由せず600～800℃で直接 $\alpha$ -アルミナに遷移する<sup>1)</sup>。これは、ダイアスポアの結晶構造が、より $\alpha$ -アルミナ（Corundum： $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）に近いと考えられている<sup>2)</sup>。

また注目すべき点は、バイヤー法による $\alpha$ -アルミナのBET比表面積が数m<sup>2</sup>/gであるのに対し、ダイアスポアによる $\alpha$ -アルミナのそれは、数十m<sup>2</sup>/gであり、その微細粒子は高活性を示すことである。

## 4. 天然ダイアスポア鉱石

ダイアスポアを含むボーキサイトは、中国、ロシア、東欧諸国など世界に分布している。特に中国のボーキサイトは、ダイアスポアが主体であり、カオリンと共生し、ボーキサイトというよりはバンド頁岩と呼ばれることが多い<sup>3)</sup>。中国の推定埋蔵量は10億トン以上といわれている。またバンド頁岩のうちダイアスポア純度が高いものは、ダイアスポア鉱と呼ばれる。

ダイアスポア鉱は、酸化鉄等の不純物が少ないため、赤泥等の廃棄物の発生が少なく、今日のように環境保全が叫ばれる時代には好ましい鉱石であるが、バイヤー

\*住友化学グループ ㈱キャリアサポート  
〒550-0002 大阪市西区江戸堀1-10-11

表1 Diaspore鋳起源 (D) およびBayer法起源 (B) の $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び焼結性 (\*)

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	LOI	BET	粒子径	焼結密度
	wt%						$\text{m}^2/\text{g}$	$\mu\text{m}$	$\text{g}/\text{cm}^3$
D	90.6	5.1	1.2	2.1	—	0.2	23	2.3	3.5
B	99.7	0.01	0.02	—	0.22	0.1	2	2.0	—

(\*) 1400°Cでの焼結密度

法では、高温溶解が必要で、エネルギー原単位などが悪くなるため、我国ではバイヤー法に使用されることはない。しかし、中国、ロシア、東欧など一部の国々では、この鋳石を250°C前後の高温バイヤー法に適用している<sup>4)</sup>。

## 5. ダイアスポアのこれまでの用途

我国の耐火物業界は古くから、バンド頁岩を耐火物用作として中国から輸入し、これを千数百～2千数百°Cで焼結または溶融し、破碎して耐火物用の骨材として使用してきた。また最近では、アルミナ純度が90% (骨材ベース) を超えるダイアスポア鋳が骨材用として採掘されている<sup>5)</sup>。しかし、骨材用以外では、アルミナセメント配合用など一部を除いて大量に使用された事例を聞かない。

## 6. ダイアスポアからの易焼結性アルミナの製造

ダイアスポアの人工合成は経済性に乏しいが、天然のダイアスポア鋳を使用して易焼結性アルミナを生産することは有効ではないかと考えられる。

即ち、製造方法としては、次のようになる。

- 1) ダイアスポア鋳を数mm程度以下に粗砕または粉碎する
- 2) 必要ならば選鋳 (磁選、浮選等のプロセッシング) をおこなう。
- 3) 600～800°C程度で焼成し $\alpha$ -アルミナとする。
- 4)  $\alpha$ -アルミナをサブミクロンに微粉碎する。

上記4)の微粉碎は、易焼結性とするために必須である。

## 7. ダイアスポアによる $\alpha$ -アルミナの焼結実験

実験では、中国 (河南省) 産ダイアスポア鋳を200メッシュ以下に粉碎し、700°Cで4時間焼成したアルミナ粉をX線回折法で $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ であることを確認した。この $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を湿式ボールミルで50時間粉碎した粉体 (乾体) の物性を表1に示す。この $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体単味を300kg/cm<sup>2</sup>でプレスし、1400°Cで3時間焼結

した焼結体の密度は、3.5g/cm<sup>3</sup>で良好な焼結体をえた。比較のため同条件で焼結実験をしたバイヤー法の易焼結性アルミナ (住友化学製AMS-5) は、1400°Cでは焼結せず、1600°Cで3.4g/cm<sup>3</sup>となった。

## 8. 特徴と期待される用途

本法の特徴として次の点をあげることができる。

- 1) 原料として、安価な天然のダイアスポア鋳を使用できる。
- 2)  $\alpha$ 化遷移温度がバイヤー法によるギブサイトより低いため、焼成コストを低減できる。ただし $\alpha$ 化後の微粉碎は、従来と同程度の粉砕が必要と思われる。
- 3) 本法による $\alpha$ -アルミナは、バイヤー法起源の $\alpha$ -アルミナに比べてBET比表面積が大きく、微粒子で焼結性が高いと予想される。

期待される用途としては、①不定形耐火物などのインダガー②セラミック用易焼結性アルミナ③高比表面積 $\alpha$ -アルミナ触媒担体などが考えられる。

## 9. 今後の問題点

解決すべき問題点は、つぎの通りである。

- 1) アルミナ純度を要求される用途には、ダイアスポアの精製技術が必要である。物理的なプロセッシングでは、除鉄には磁力選鋳<sup>6)</sup>、カオリンなどの脱珪には、アミン等の陽イオン捕収剤を用いた逆浮選法<sup>7)</sup>などが適応できるのではないかとと思われる。
- 2) 焼結性については、不純物の影響を排除した実験が必要である。
- 3) 従来の易焼結アルミナと収縮率やスリップ特性<sup>8)</sup>など物性が異なると思われるので、用途ごとの焼結手法の確立が必要と思われる。

## 10. おわりに

アルミナ純度の精製について、まだ解決しなければならない問題はありますが、耐火物用骨材の純度またはそれ以上にすることは可能である。バンド頁岩を焼結し

た骨材を用いる不定形耐火物等では、バインダーとして用いる従来の易焼結アルミナは、過剰品質である場合があるのではなからうか。環境にやさしい工業原料として、骨材以外にも易焼結性アルミナとして用途開発が行われることを期待したい。

## 引用文献

- 1) Hart L. D. (ED), ALUMINA CHEMICALS, Am. Ceram. Soc. (1990)

- 2) 「金属水酸化物」日ソ通信社, p.15  
 3) 大槻彰一, 小田中真一郎, セラミックデータブック, p.3 (1979)/神谷雅晴, 粘土科学, 27[2], p.62 (1987)  
 4) Liu Zigao et. al., Light Metals 1993 (TMS), p.21 (1993)  
 5) Dilip Jain他, 耐火物, 47 [12], p593 (1995)/C・E Minerals "Alpha Star" カタログ  
 6) 特開平6-39311, 特開平6-340934  
 7) 特開平7-47301  
 8) 風間聡一他, 耐火物, 33 [11], p.34 (1981)/瀬戸英昭他, 耐火物, 34 [4], p.33 (1982)

## 次号予定目次「エネルギー・資源」5月号(115号) (刊行:平成11年5/5)

## 〔展望・解説〕

- 核兵器廃絶への道 .....杏林大学 今井 隆吉  
 環境管理・監査の現状と動向 .....三菱電機(株) 吉田 敬史  
 グリーンデザインについて .....東京大学 岩田 修一

## 〔特集〕

## エネルギー教育

- (1)教育現場からの声「小・中学校におけるエネルギー教育の現状」 .....大阪府教育センター 秦 健吾  
 (2)教育現場からの声「教科書にみる高等学校におけるエネルギー教育の現状」 .....元日本基礎化学教育学会 宮田 光男  
 (3)大学におけるエネルギー教育「京都大学エネルギー科学研究科における取り組み」 .....京都大学 伊藤 靖彦  
 (4)イギリスにおけるエネルギー教育の現状 .....東京女学館高等学校 柄山 正樹  
 (5)米国におけるエネルギー教育の現状 .....筑波大学 長州南海男  
 (6)電力関連のエネルギー教育への取り組み .....東京電力(株) 大浦 宗敏  
 (7)石油関連のエネルギー教育への取り組み .....(株)石油学会 南谷 弘  
 (8)石炭関連のエネルギー教育への取り組み .....(株)石炭利用総合センター 今井 隆  
 (9)天然ガス関連のエネルギー教育への取り組み .....大阪ガス(株) 町井 令尚

## 〔シリーズ特集〕

## 明日を支える資源 (75)

<連載:新シルクロード⑥>

- モンゴル国の鉱物・エネルギー資源 .....モンゴル地質鉱物資源研究所 坂巻 幸雄

## 〔研究論文〕

- 日本の酸性化対策としての国際協力の費用効果性—中国・韓国の脱硫への出資は有効か?—  
 .....(財)電力中央研究所 杉山 大志  
 " .....本藤 祐樹  
 (財)地球環境戦略研究機関 中田 実  
 東北大学 明日香寿川  
 (財)電力中央研究所 市川 陽一

## 〔技術報告〕

- 中国宝山鋼鐵公司における高炉ガス専焼複合発電設備導入による省エネルギー効果について  
 .....川崎重工業(株) 中洲 皓  
 宝鋼集団重慶鋼鐵設計研究院 張 宣万  
 " 胡 志勇

## 〔見聞記〕

- ヨーロッパにおけるコージェネレーションの最新動向 .....大阪府立大学 伊東 弘一

## 〔書評〕

- 「ケミカル・ルネサンス—化学産業の未来が見える—」(吉田 邦夫編著)  
 .....大阪市立工業研究所 小山 清  
 環境「利益」(A. B. Lovins, L. H. Lovins共著, 山藤 泰訳) .....東京大学 吉田 邦夫

## 〔グループ紹介〕月島機械(株)

- 〔技術・行政情報〕 .....(財)電力中央研究所 鈴木達治郎

- 〔談話室〕 .....松下電器産業(株) 蒲生 孝治

- 〔編集委員会便り〕 .....大阪ガス(株) 石田弥重郎

## 〔次号目次〕