

中日科学技術SYMPOSIUM
同濟大学交流会

中国におけるALUMINIUM資源の開発

(社)日本技術士会近畿支部 丹生 光雄

2006年11月3日

主要なAl含有鉱石とAl₂O₃製造法

鉱石名	化学組成	Al ₂ O ₃ 製造方法
● 礬土頁岩(Diaspore)	Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	高温Bayer法
● Bauxite(Gibbsite)	Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	Bayer法
● 白榴石(Leucite)	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂	Blanc法
● 霞石(Nepheline)	3Na ₂ O·K ₂ O·4Al ₂ O ₃ ·9SiO ₂	曹達石灰法
● 明礬石(Alunite)	K ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·6H ₂ O	住友法
● 粘土(Clay/Kaolin)	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	Aloton法

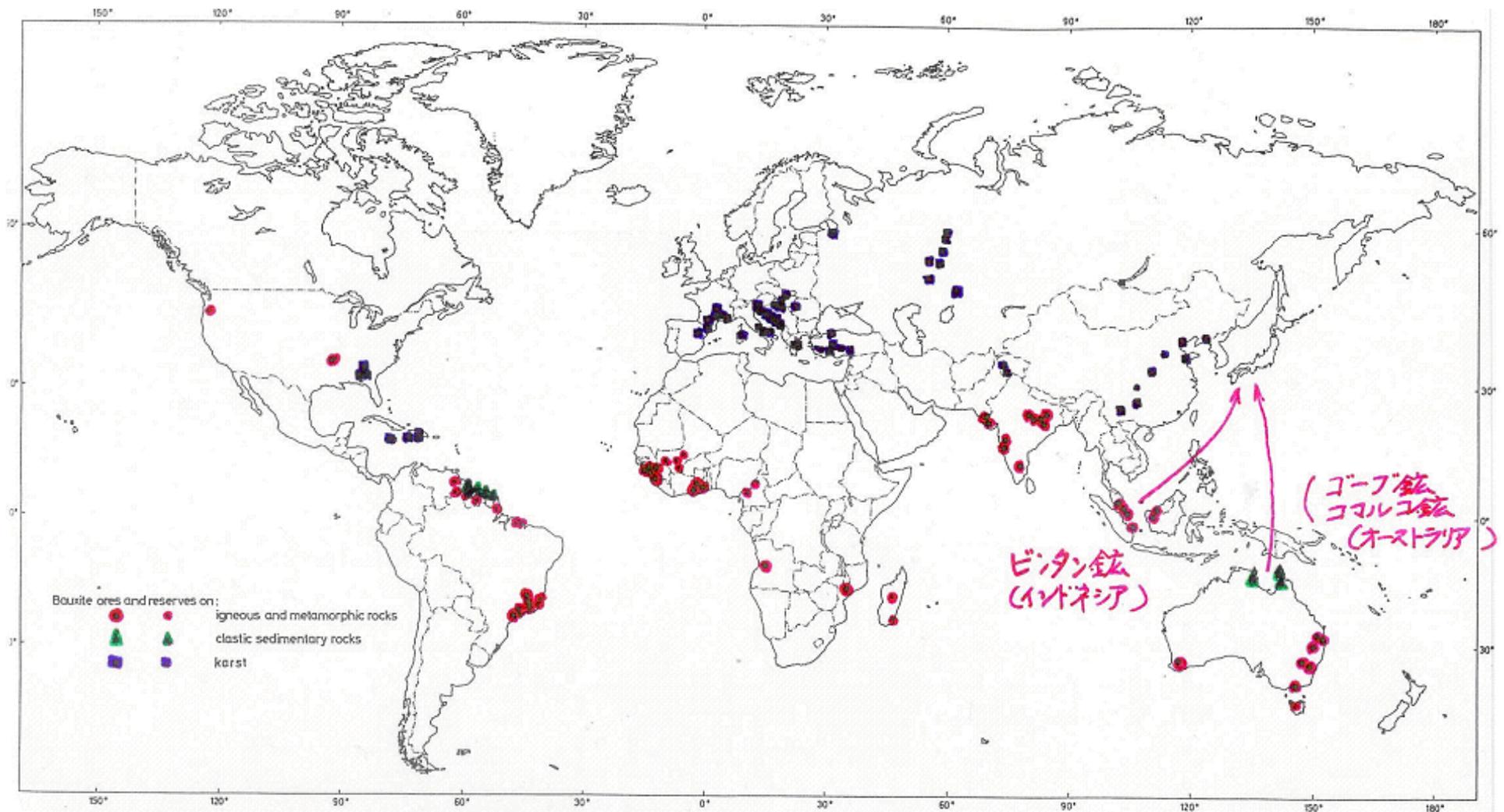
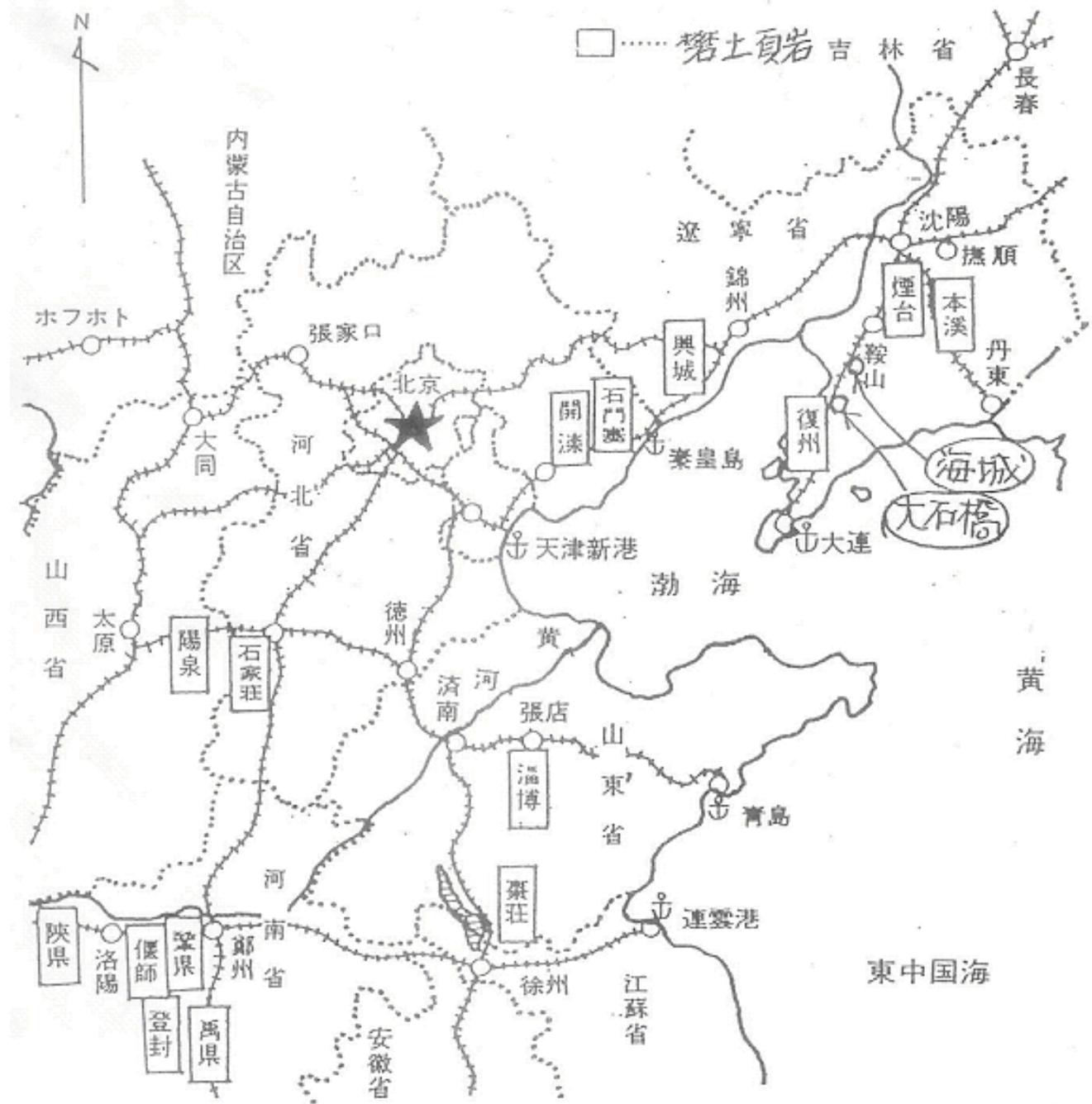


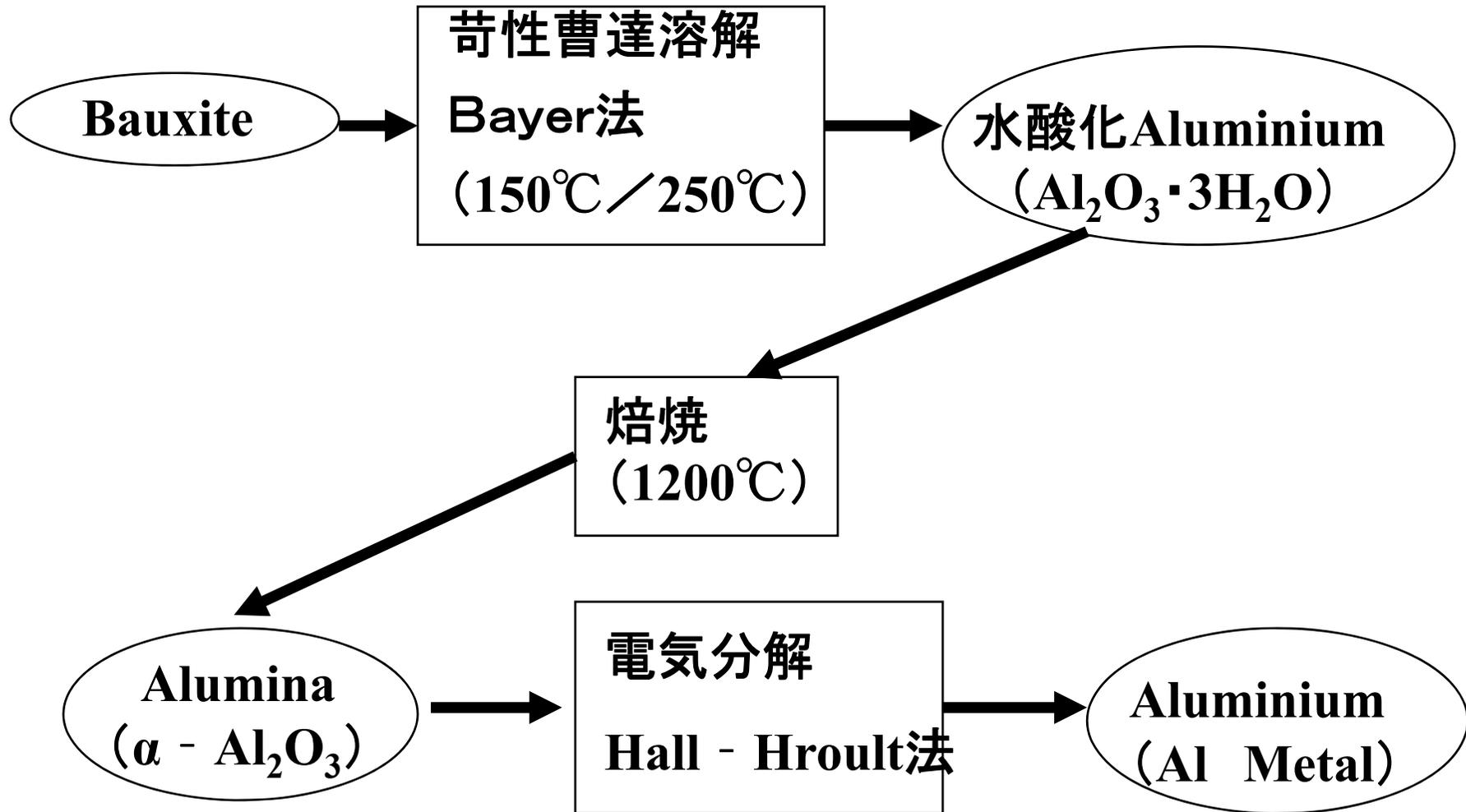
Fig.5. Distribution of bauxite deposits of the world (after PATTERSON, 1967). Patterson presents special maps with all local names.

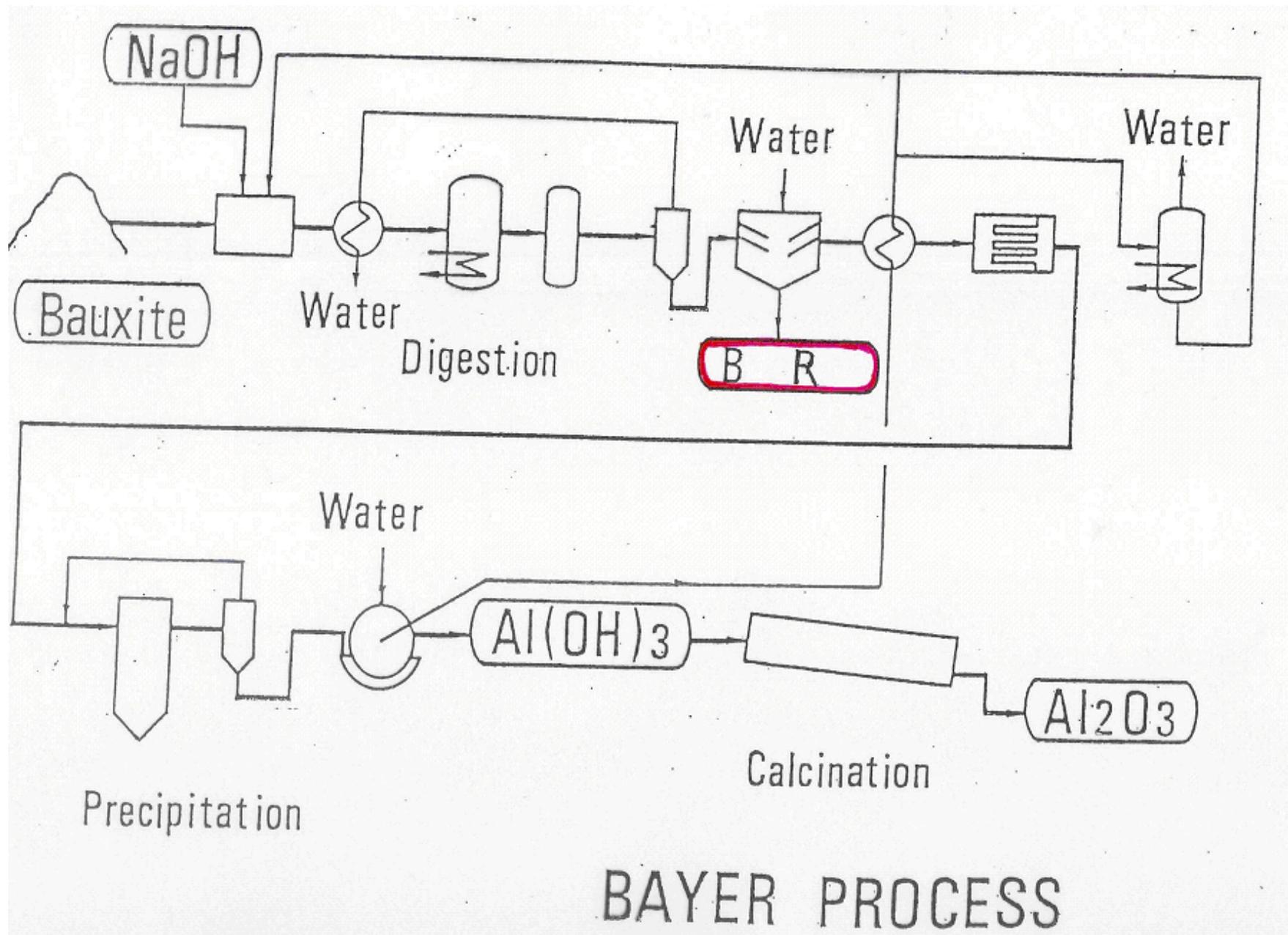


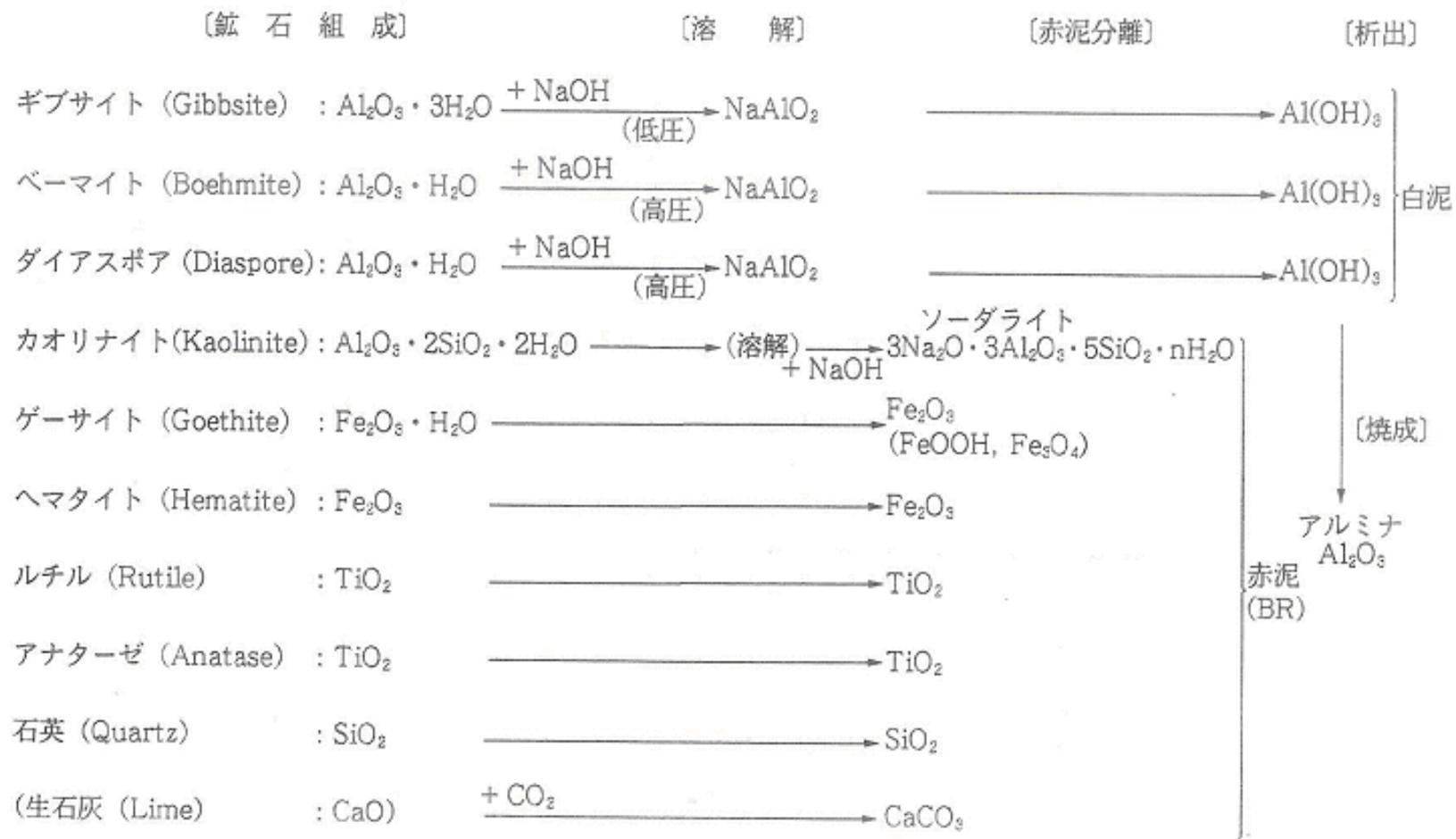
代表的な礫土頁岩鉱床の層序図 (中国)

地質時代		構成岩相	層厚(m)
中生代	三疊紀	砂岩	150~200
	二疊紀	ばん土頁岩(A層)	3~6
古	二疊紀	頁岩・砂岩 石炭層(5層) ばん土頁岩(B層)	100~140
		上石炭部紀	頁岩・砂岩 石炭岩(11~12層) ばん土頁岩(C,D,E層)
代	中部石炭紀	石灰岩	3~4
		ばん土頁岩(F層)	0.5~1
		頁岩・砂岩 石炭層(3層)	60~120
		ばん土頁岩(G層)	4~8
	オルドビス紀	石灰岩	4~8

Aluminiumの製造工程





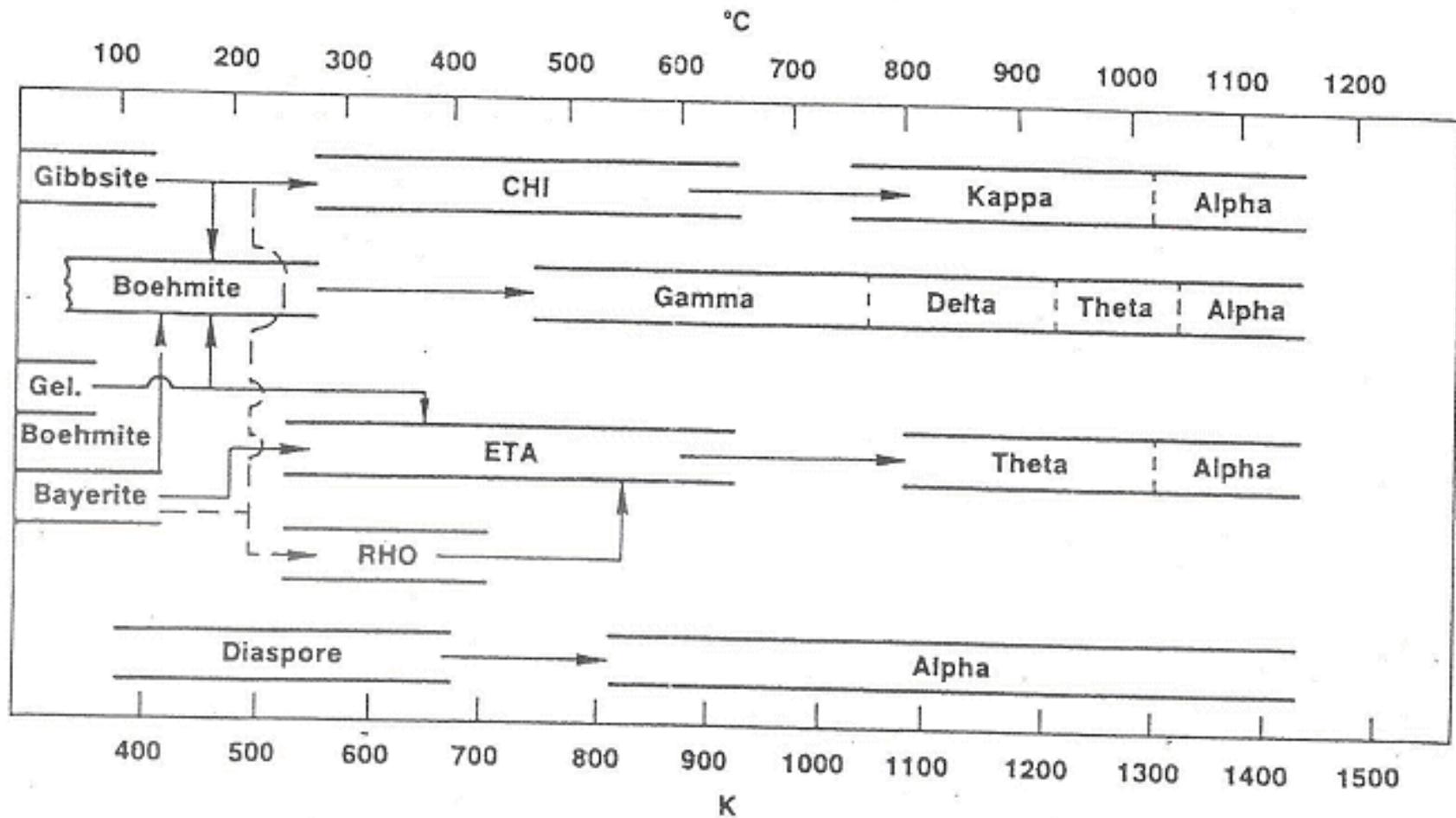


ボーキサイトの溶解工程

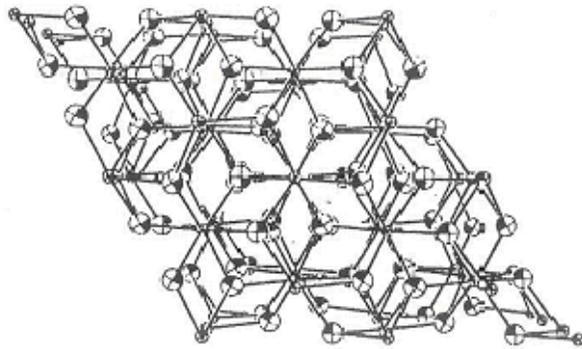
BAUXITEのTYPEによる特徴

TYPE	Bayer法	α -Al ₂ O ₃ への転移温度 (焼成温度)
Gibbsite型Bauxite (Australia他)	低温抽出 (150°C)	1200°C
Diaspore型Bauxite (礬土頁岩)	高温抽出 (250°C)	600°C

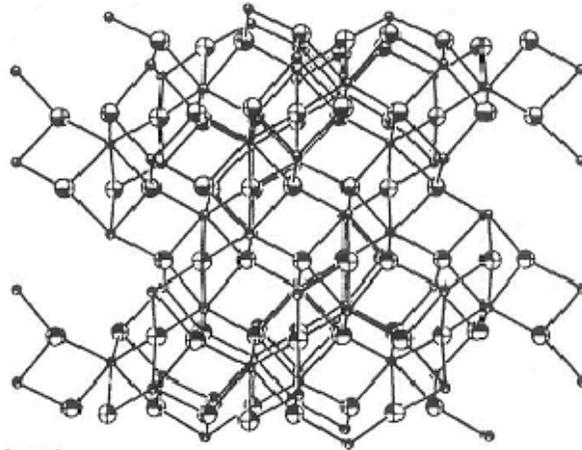
Sequence of transition aluminas.



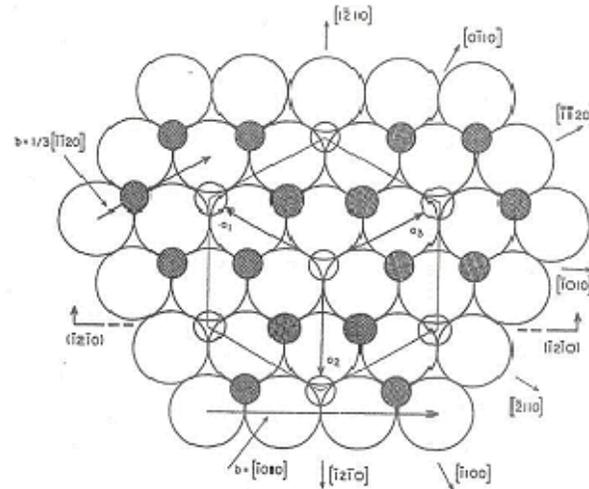
Corundum, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



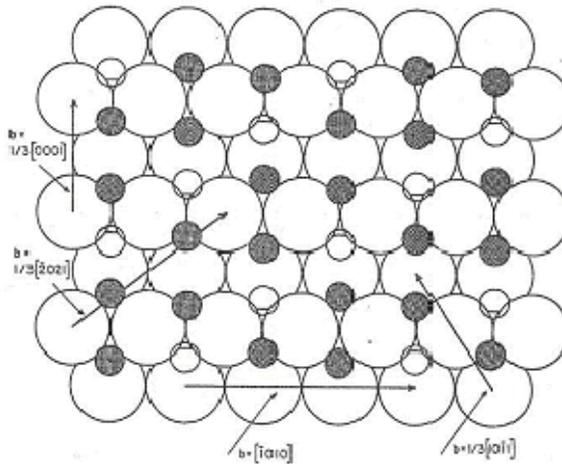
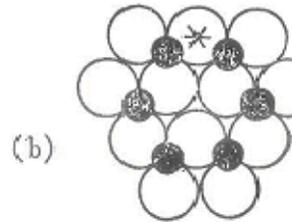
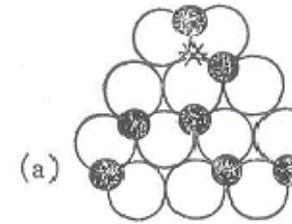
[120]
 \uparrow
 (001) \dashrightarrow [100]



[001]
 \uparrow
 (120) \dashrightarrow [110]



Basal plane projection



Section of the unit cell on the $\{120\}$ plane



ビンタン鋳



ゴーフ鋳



コマルコ鋳

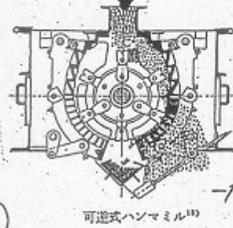


1) BauxiteのProcessing

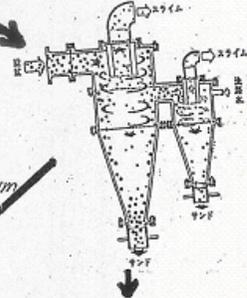
高勾配磁力選鉱(HGMS)と浮遊選鉱

ボーキサイト原鉱

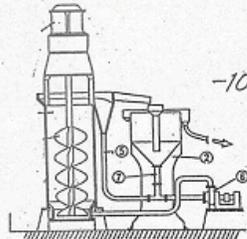
破砕選鉱
(ハンマーミル
イソパイクラシヤ)



分級(微粒カット)
(サイクロン)



微粉研
(タワーミル)

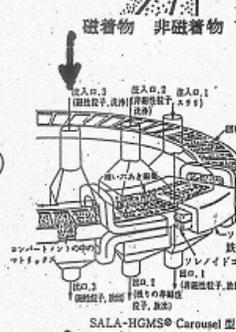


塔式微粉砕機 (露式)
 $\bar{x}_{50} = 3 \sim 5 \mu m$

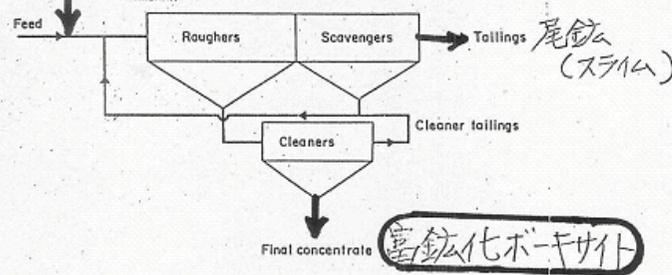
磁選(1)
(LIMS)



磁選(2)
(HGMS)



浮選



高純化ボーキサイト

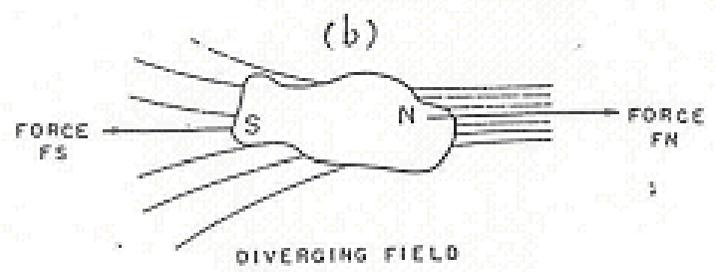
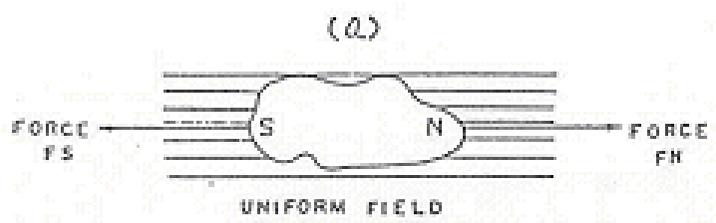
高磁力選別機 (HIMS) と高勾配磁力選別機 (HGMS)

$$F = V \mu \chi (H \cdot \partial H / \partial x)$$

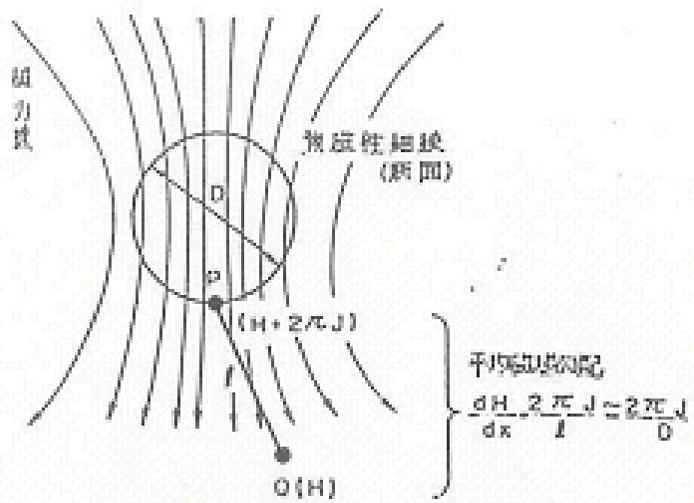
F : 磁力, V : 微少磁性粒子の体積, μ : 真空の透磁力
 χ : 比磁化率, H : 磁界の強さ, $\partial H / \partial x$: 磁界勾配
 $(H \cdot \partial H / \partial x)$: 磁界条件

磁界の強さH, 磁界こう配 (dH/dx), 磁界条件 $H(dH/dx)$

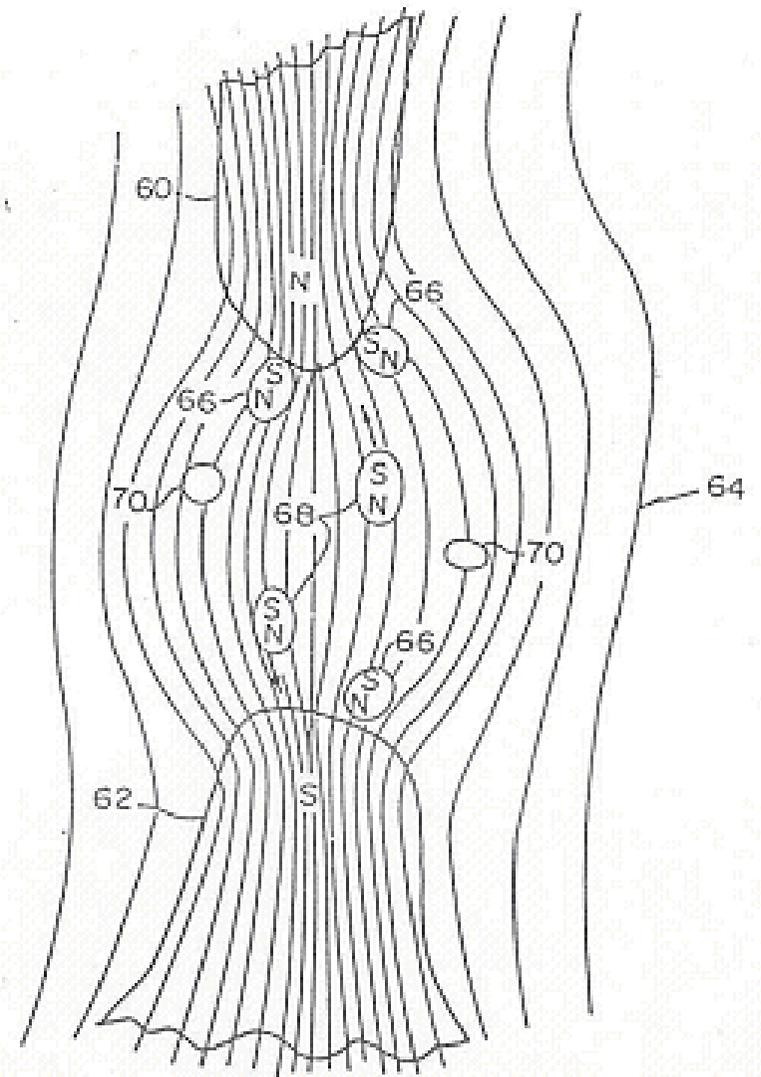
区 分	磁 選 機 名	磁界の強さ H (Oe)	磁界こう配 dH/dx (Oe/cm)	磁界条件 $H(dH/dx)$ (Oe ² /cm)
Conventional Low-intensity	Drum	0.5×10^3	0.5×10^3	0.25×10^6
	Davis Tube Tester	4×10^3	4×10^3	16×10^6
High power	High-intensity	10×10^3	100×10^3	1000×10^6
	NY ¹⁰⁰ Separator	20×10^3	55×10^3	1100×10^6
	Jones Separator	20×10^3	200×10^3	4000×10^6
High-gradient	Kolm-Marston	20×10^3	2000 $\sim 20000 \times 10^3$	40000 $\sim 400000 \times 10^6$



第9圖 (a) 均一磁場
(b) 不均一磁場



第10圖 A配式における磁場勾配



第11圖 強磁性細線と粒子の捕捉

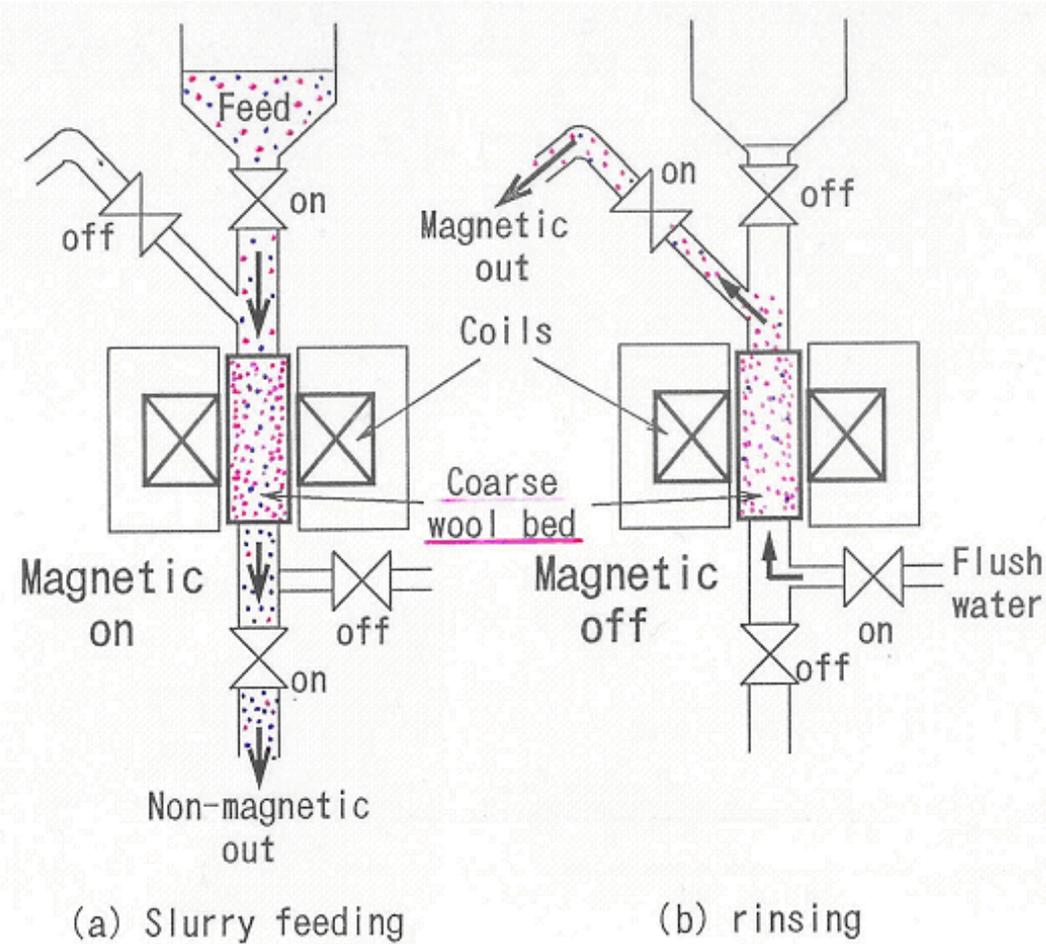
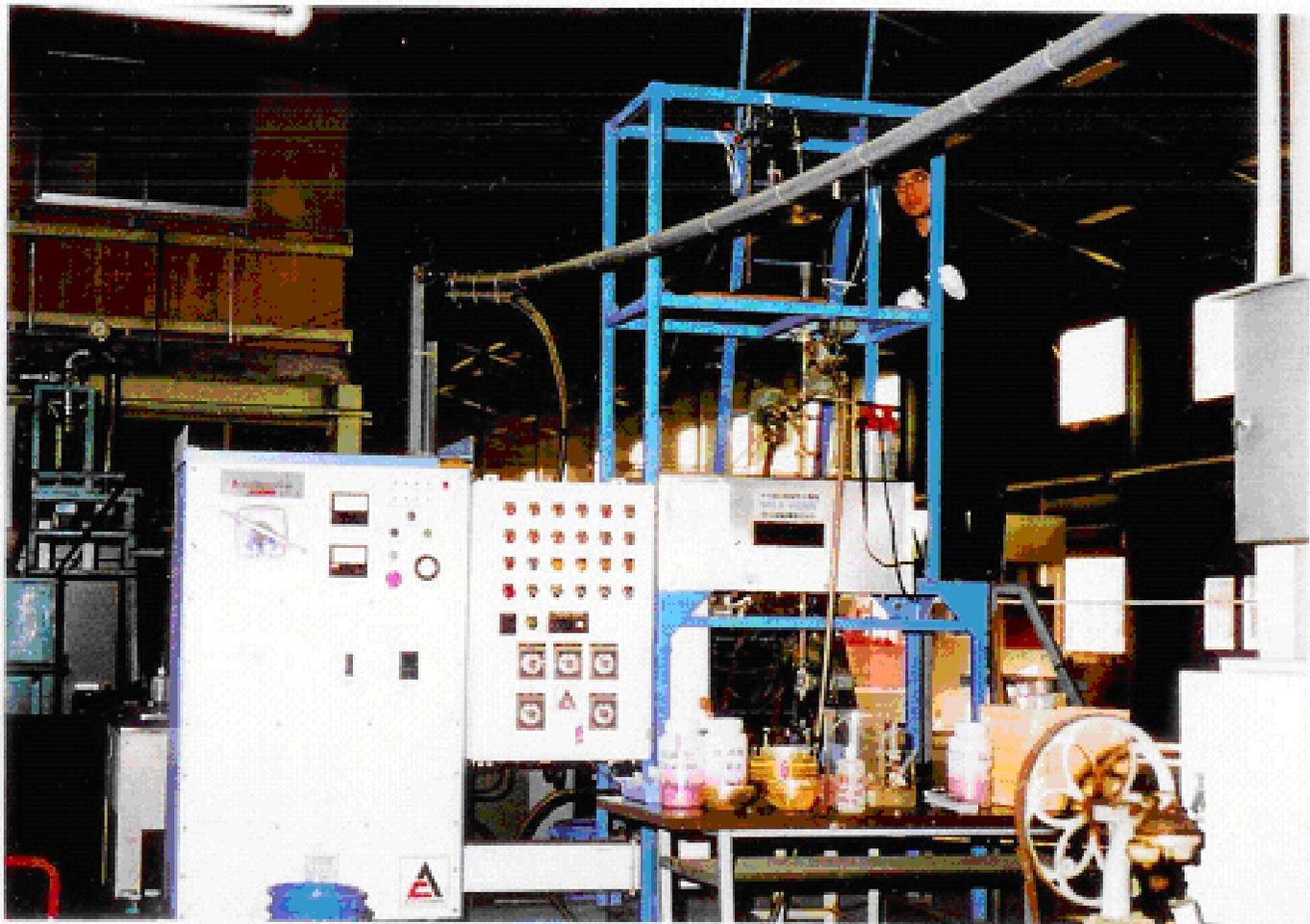


Fig.2. Schematic diagram of slurry feeding and rising operations by a cyclic high gradient magnetic separator (HGMS).



HIGH GRADIENT MAGNETIC SEPARATOR

(SALA-HGMS MODEL 10-15-20)

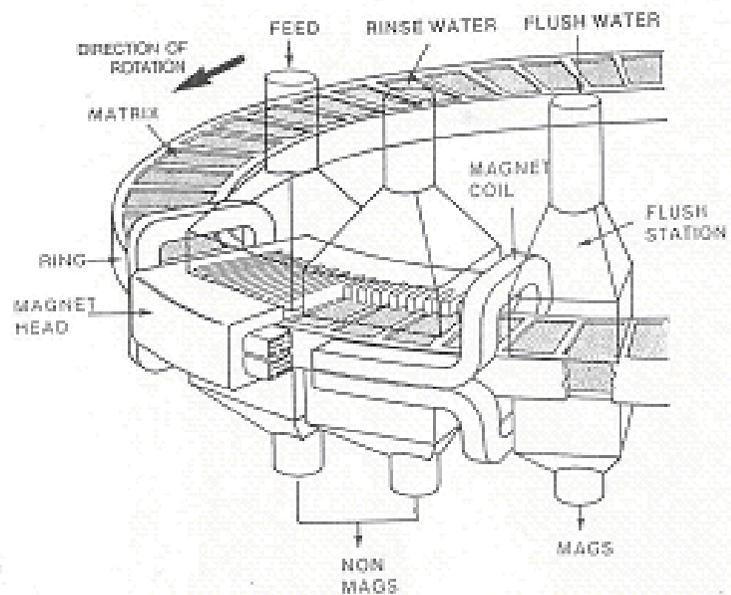


Fig.2-19. Continuous high gradient magnetic separator (courtesy of Sals Magnetics, Inc.).

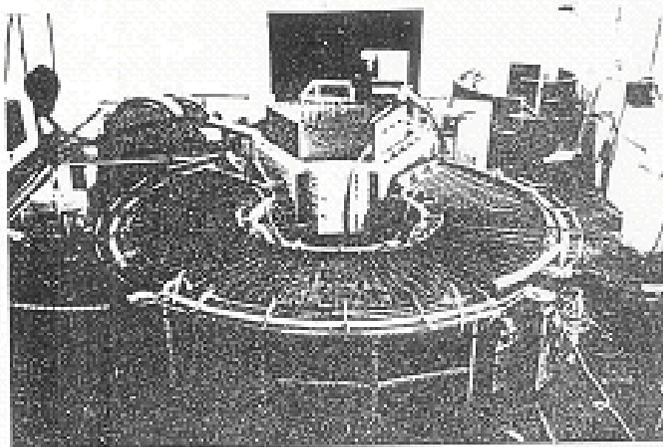
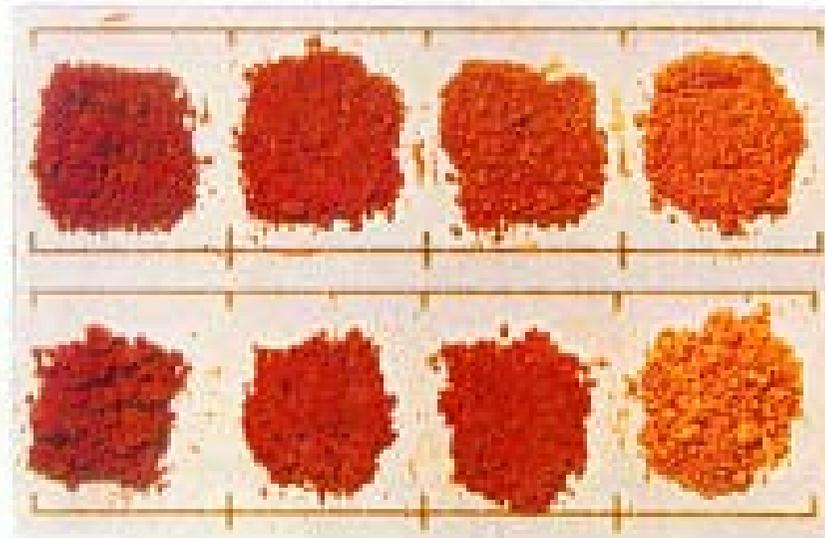


Fig.5-7. SALAMAGNS[®] Model 480-05 continuous separator for large tonnage processing of ores (courtesy of Sals Magnetics, Inc.).

4.3 μm
adjust pH 11.5

4.3 μm
add sodium hexamate-
phosphate



Mag.1

Mag.2

Mag.3

Non-mag.

Mag.1 to 3 represent the magnetics in first, second and third feedings,
in order

Fig.11. Comparison of color of samples separated by the
refeeding procedure.

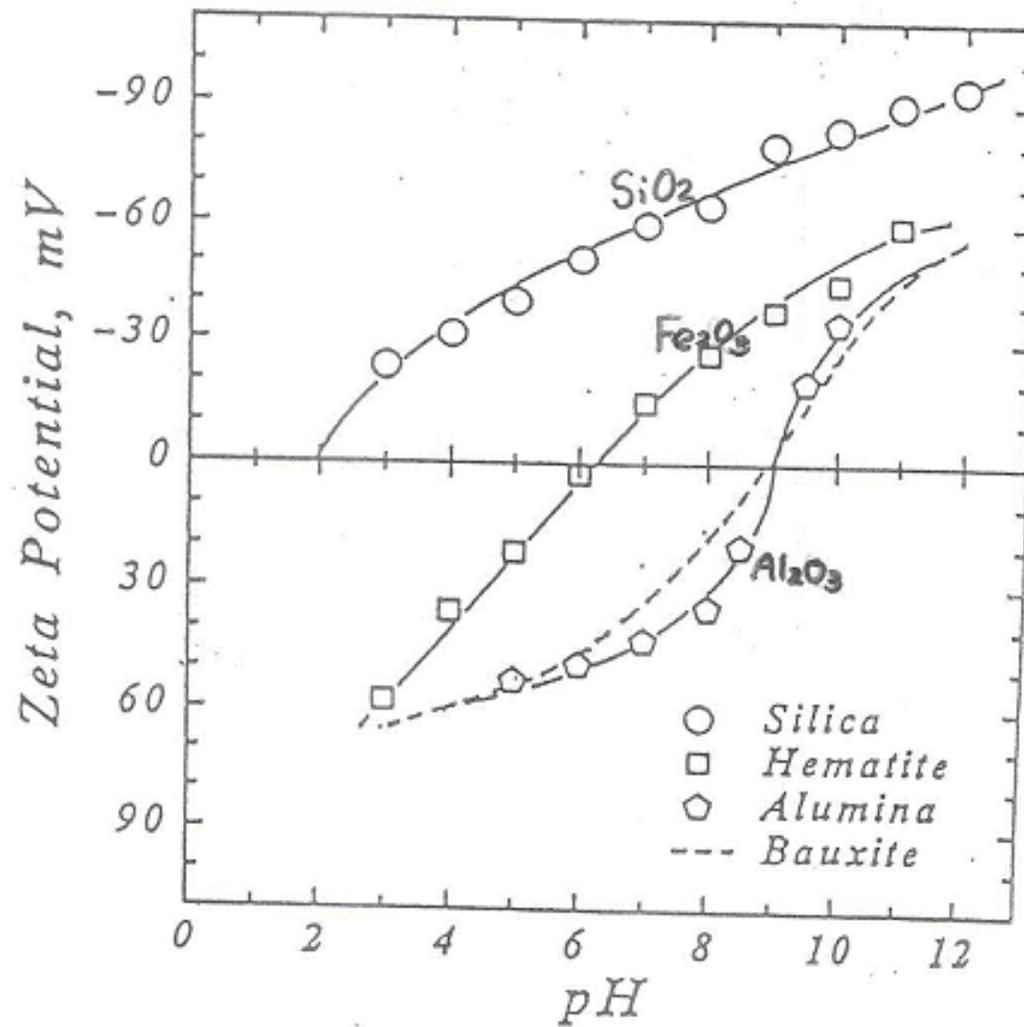
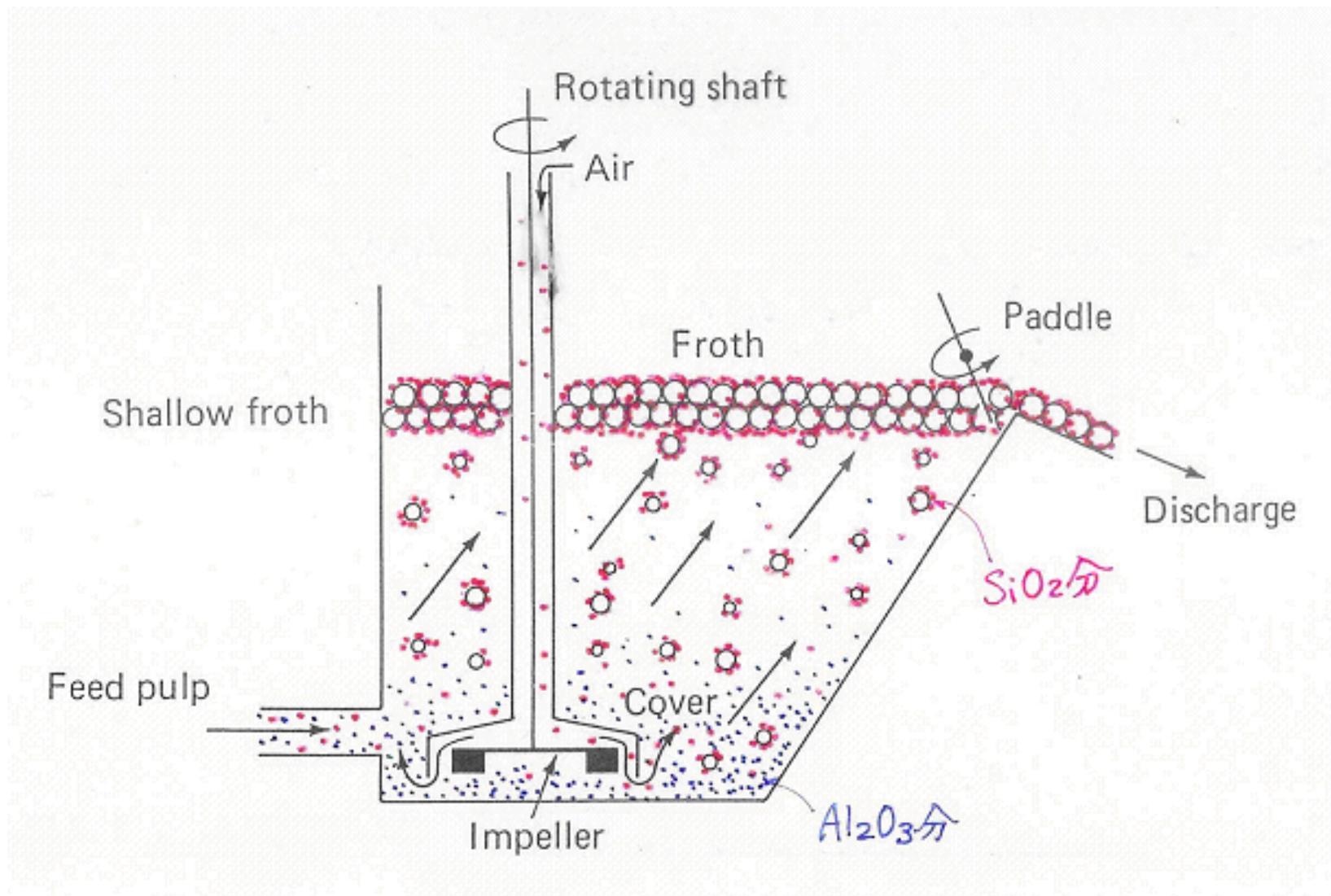


图-6 Zeta potential measurements for Silica, Alumina, Hematite minerals, and Bauxite ore as a function of pH. Supporting electrolyte for silica, hematite and bauxite is 1×10^{-3} mole dm^{-3} KNO_3 and for alumina 1×10^{-3} mole dm^{-3} KCL , at 25°C . (7)

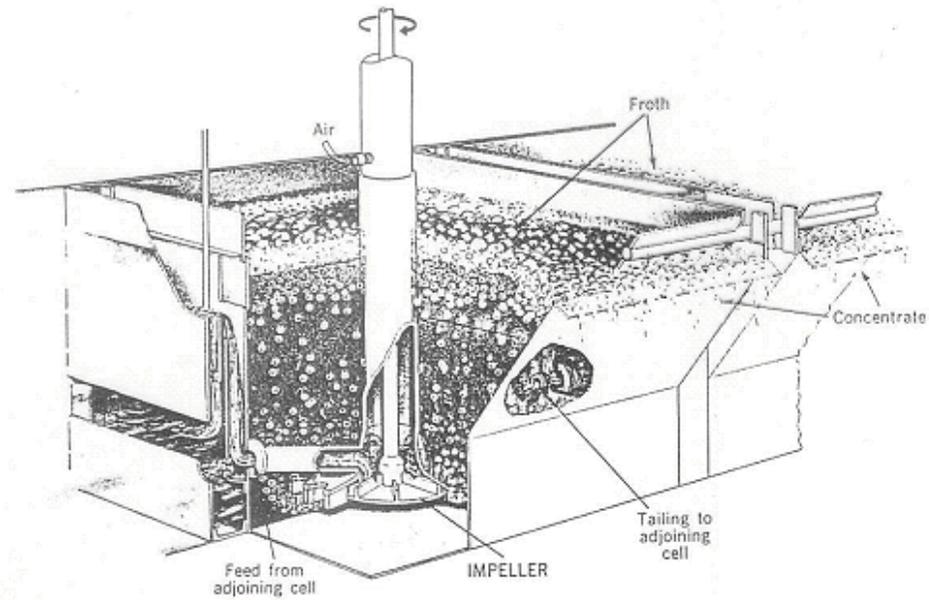


Mechanical flotation cell (cross section).

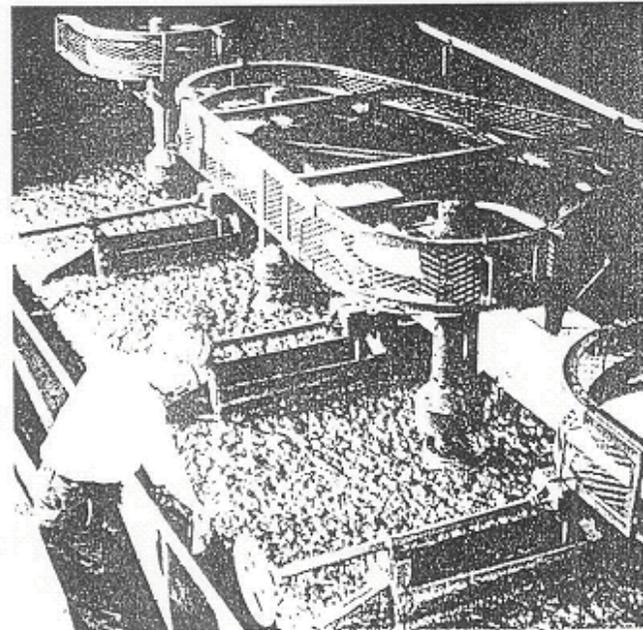


Fahrenwald型浮選試驗機

浮選條件 = {
八
条



Mechanical-type flotation cell. Source: J.R. Boldt, Jr. and P. Queneau, *The Winning of Nickel*, Methuen, London, 1967, Copyright INCO Limited, 1967, p. 200.



Flotation machines. Source: Courtesy of INCO Limited, Canada.

《各選鉱過程での条件》

1. 粗砕工程：
 破碎粒度；-7mm（衝撃破碎）
2. 破碎選鉱（脱 Fe₂O₃）：
 微粒子部カット；-10 μm（液体サイクロン）
3. 粉碎工程：
 微粉碎；5~10 μm
 pH；10~11.5
4. 磁力選鉱の条件（ビンタン鉱の場合）：

 単体分離／単分散条件；-5 μm
 添加剤；ヘキサメタリン酸ソーダ（500 ppm）
 pH；11.5（苛性ソーダ液）
 パルプ濃度；50 g/l-slurry
 パルプ流速；0.8 l/min
 磁界強度；4.7 kG
 マトリックス；コースウール（CW）
 磁選回数；3回
5. 浮遊選鉱の条件（磁選済みビンタン鉱の場合）：

 単体分離／単分散条件；-5 μm
 パルプ濃度；20 g/l-slurry
 捕収剤；DTAB（100 ppm）
 pH；10（苛性ソーダ液）
 条件付時間；10 min
 浮選時間；10 min

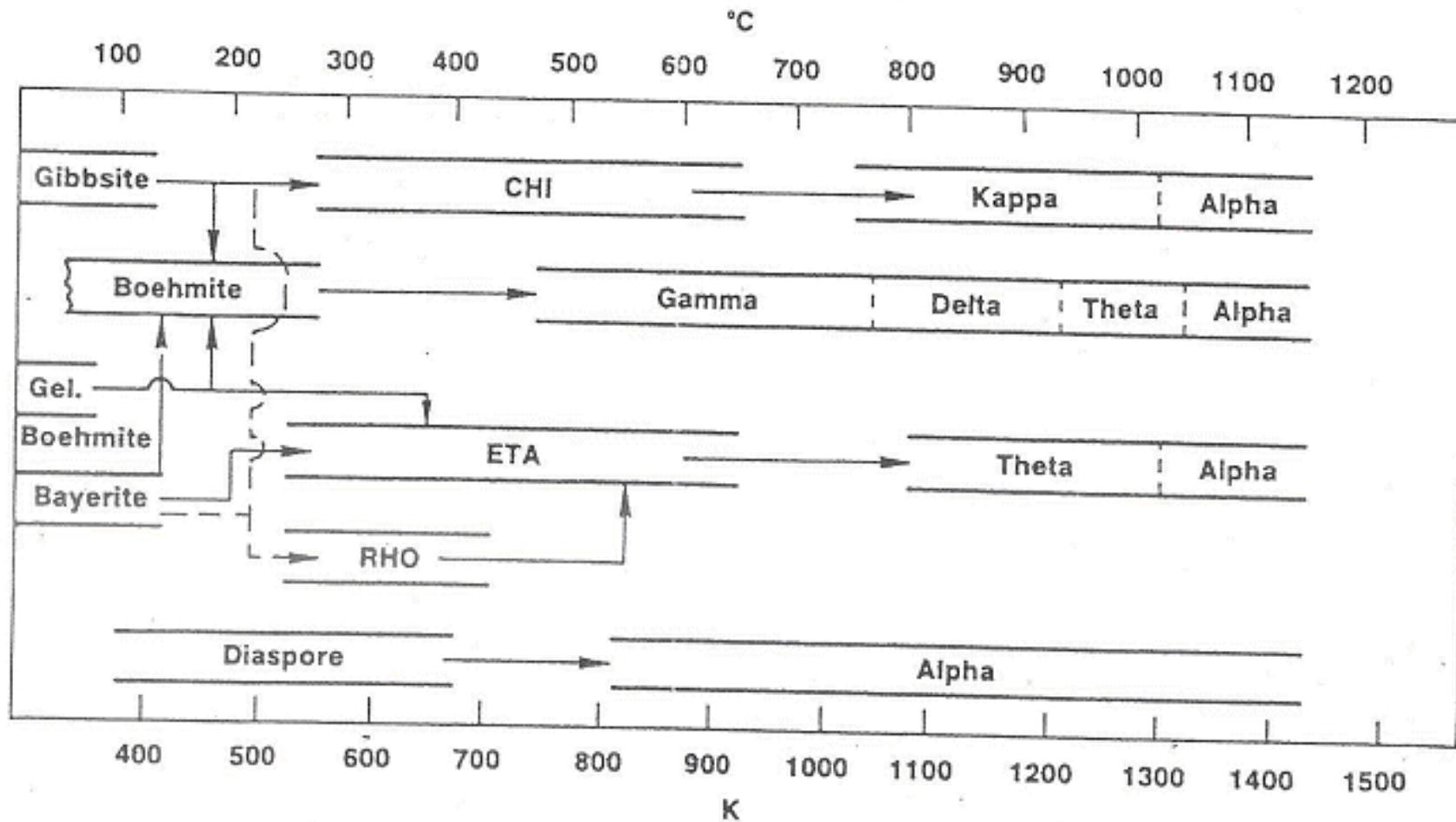
	精鉱収率 (%) ()内は累積%	精鉱 (kg)	尾鉱 (kg)
原鉱 (注) ↓	100 (100)	<u>1,736</u>	—
破碎選鉱 ↓	80 (80)	1,389	347
磁力選鉱 ↓	90 (72)	1,250	139
浮遊選鉱 (富化ボーキサイト)	80 (<u>58</u>)	1,000	250

(注) 原鉱は商業品位の輸入鉱石 (ビントン鉱) を示す。

ボーキサイト原鉱原単位：1,736kg/1,000kg-精鉱 (尾鉱計：736kg)

図-8 選鉱フローのマスバランス

Sequence of transition aluminas.



《 α -アルミナを製造する方法》

1. バイヤー法

三水和物型ボーキサイト
(オーストラリア, インドネシア等)

ボーキサイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

↓

バイヤー法 (溶解/析出)

↓

水アル ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

↓

焼成 (1200°C)

↓

アルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

↓

微粉砕

↓

【易焼結性 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 】

- 1) 従来からの方法で純度が良い。
- 2) バイヤープラント等大型設備要。
- 3) 高温焼成の為、BET低くなる。

2. ダイアスポア焼成法

ダイアスポア鉱 (礬土頁岩)
(中国, 東欧諸国等)

ダイアスポア鉱 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

↓

選鉱 (精製)

↓

粗粉砕

↓

焼成 (600°C)

↓

アルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

↓

微粉砕

↓

【易焼結性 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 】

- 1) コスト安い。
- 2) BET大で、反応性が良い。
- 3) 純度は選鉱次第であるが、バイヤー法より低い。

2) 高粘土低品位bauxite対応のBayer法

住友化学法

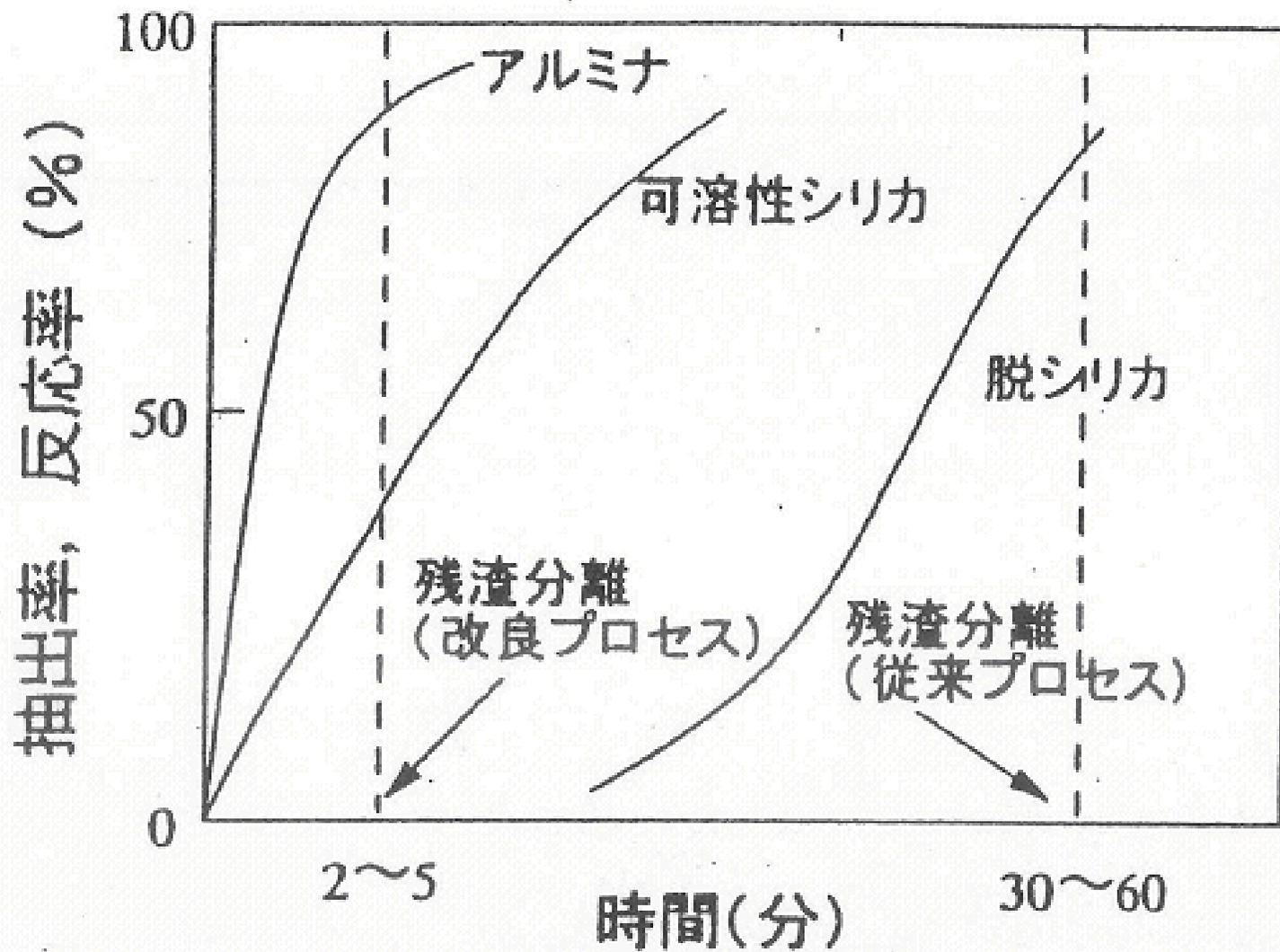


図-9 改良プロセスの原理 (12)

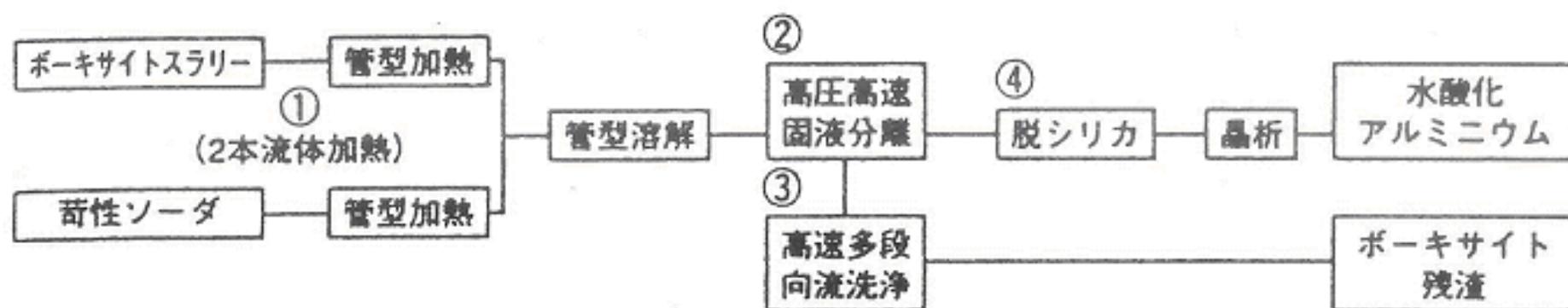


図2 改良バイヤープロセスの概要

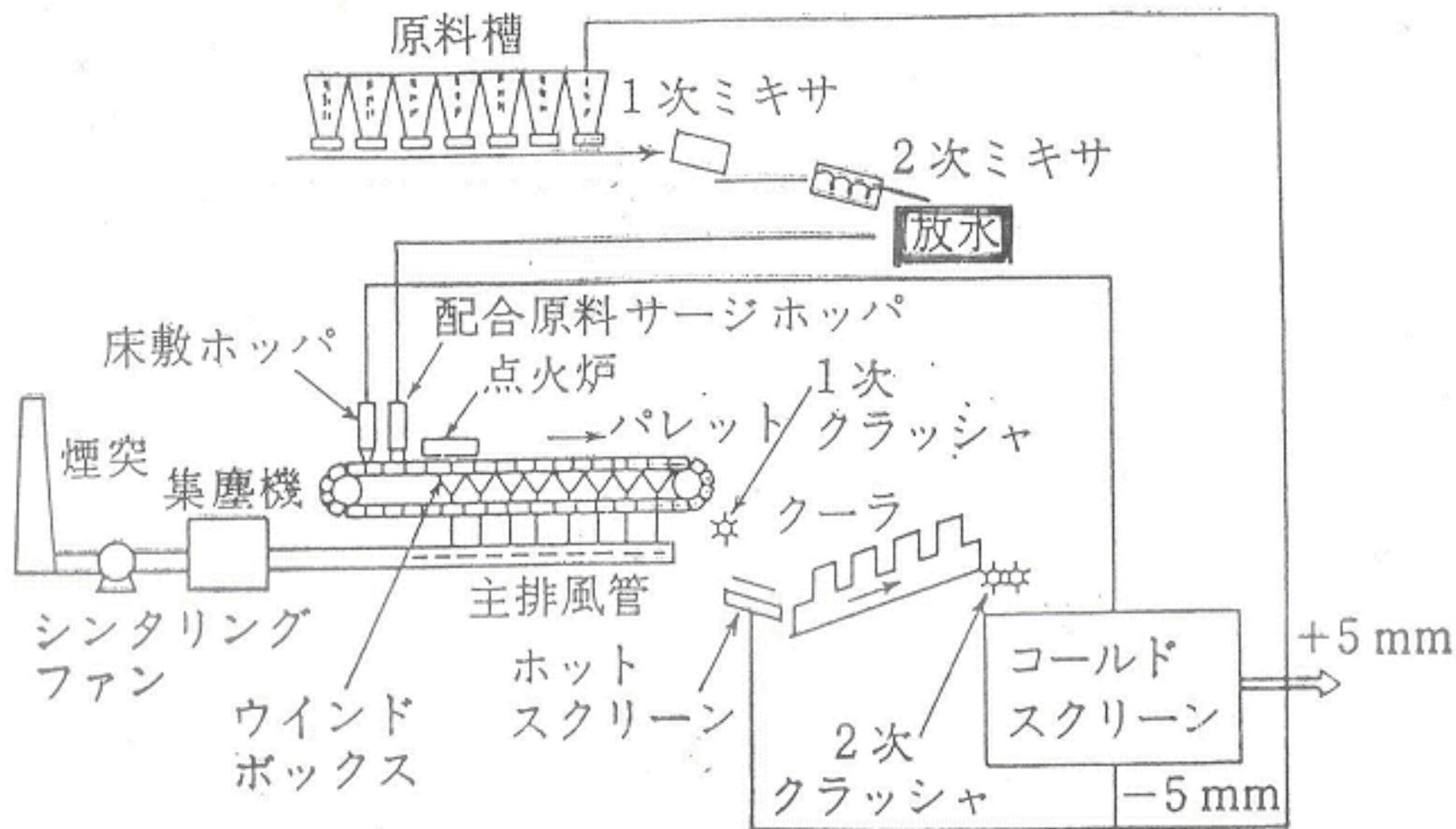
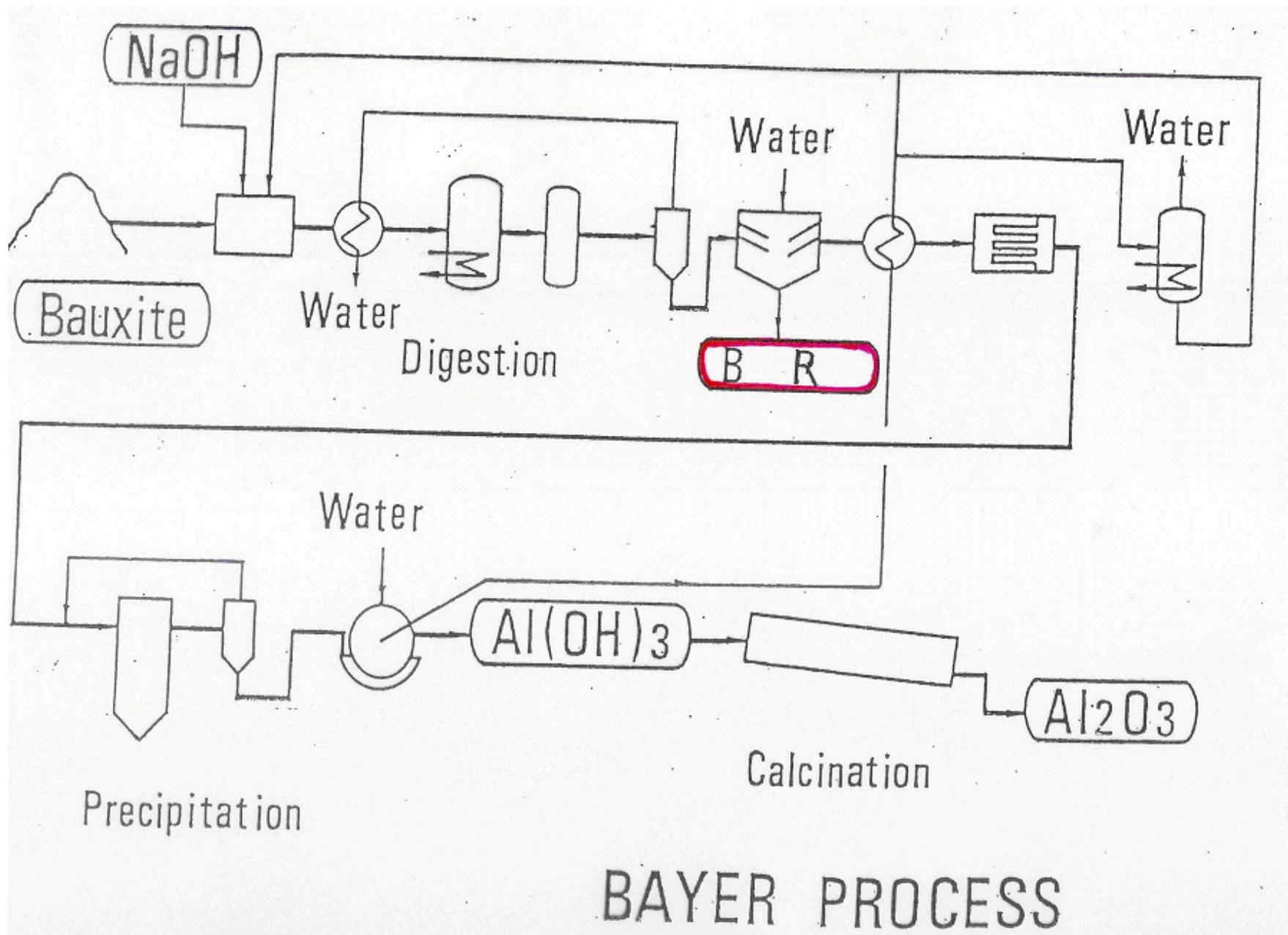


図 2・1 ドワイトロイド式焼結機設備系統図

3) α 種添加による α 化転移温度の低下と

セラミックス強度・靱性の増加

東北大学齋藤文良教授研究室



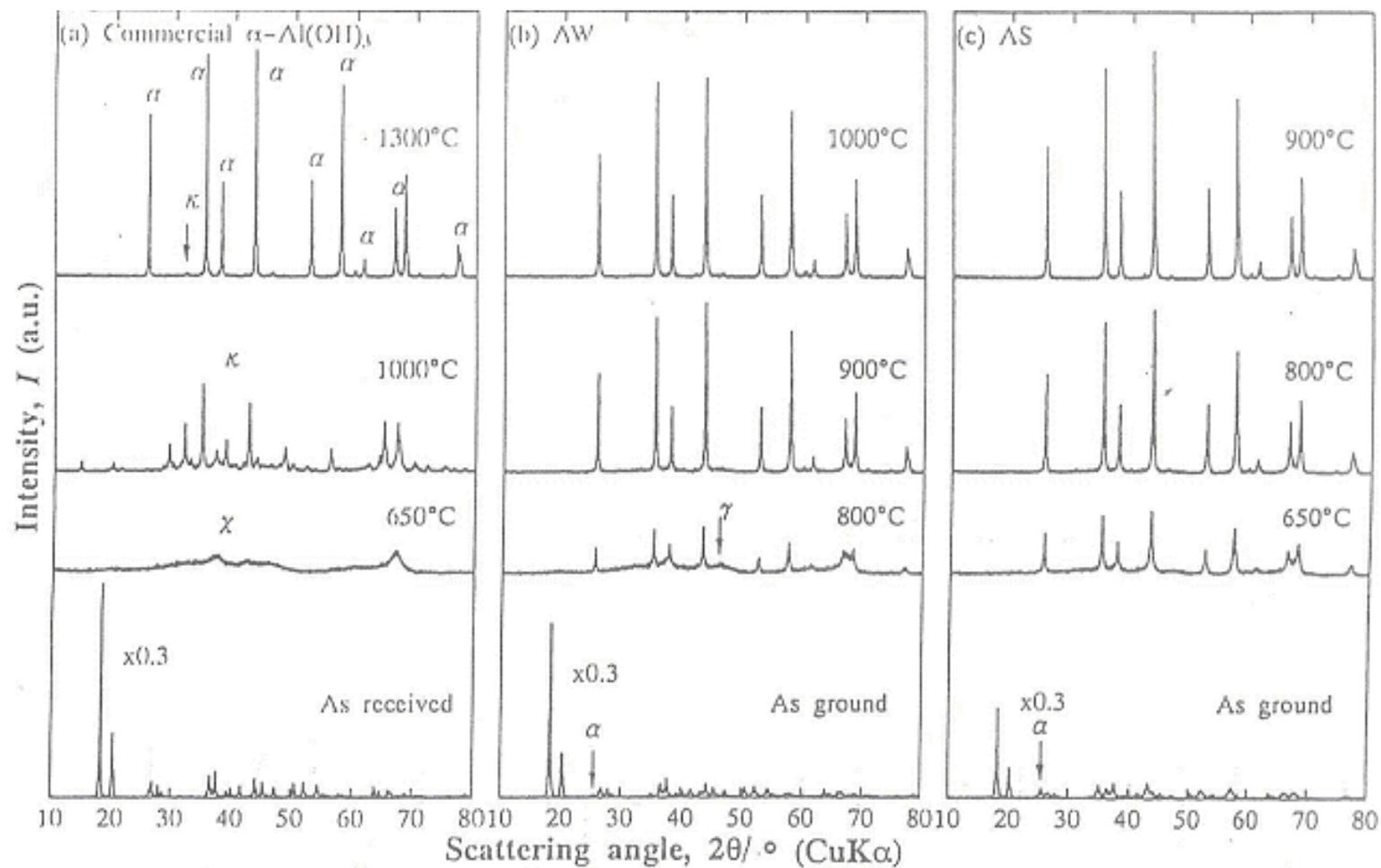
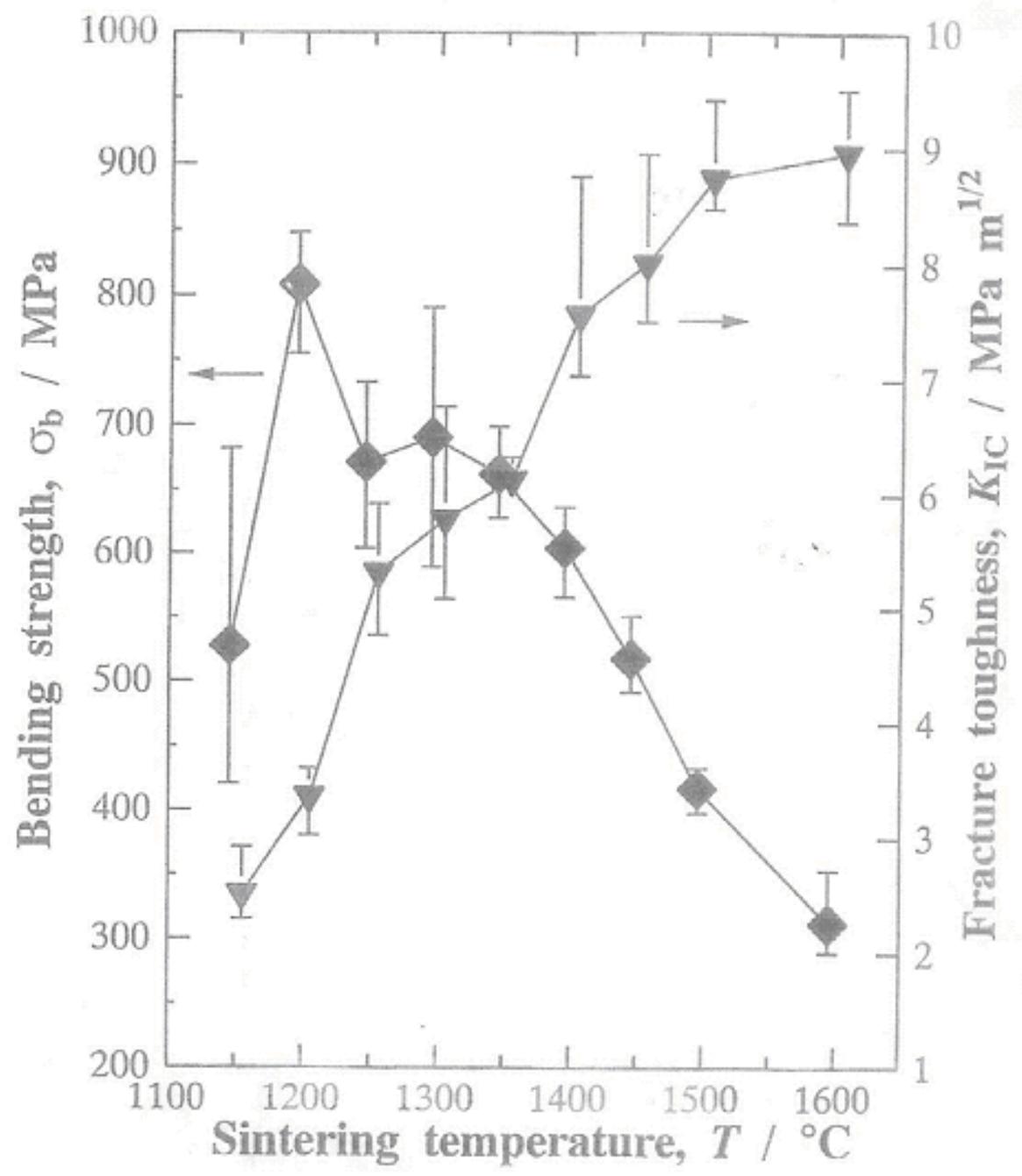


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) commercial fine-grained α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ and (b), (c) ground ones calcined at various temperatures.



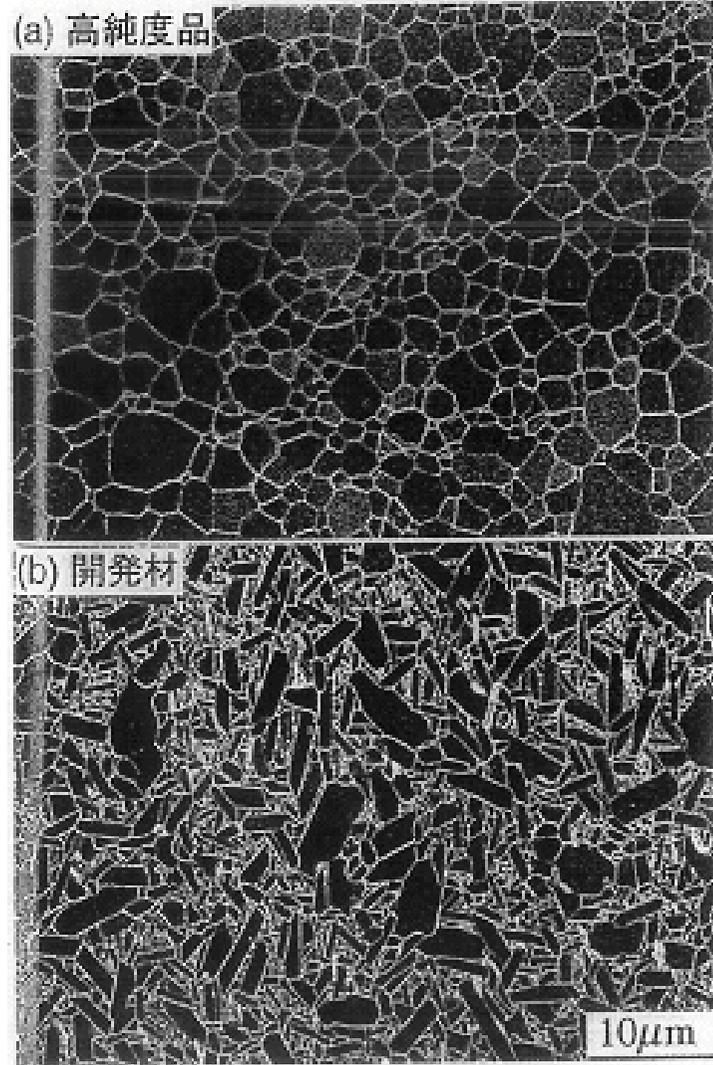


図1 アルミナの微細組織
 (a) 高純度品 (1400℃焼結)
 (b) 開発品 (1400℃焼結)

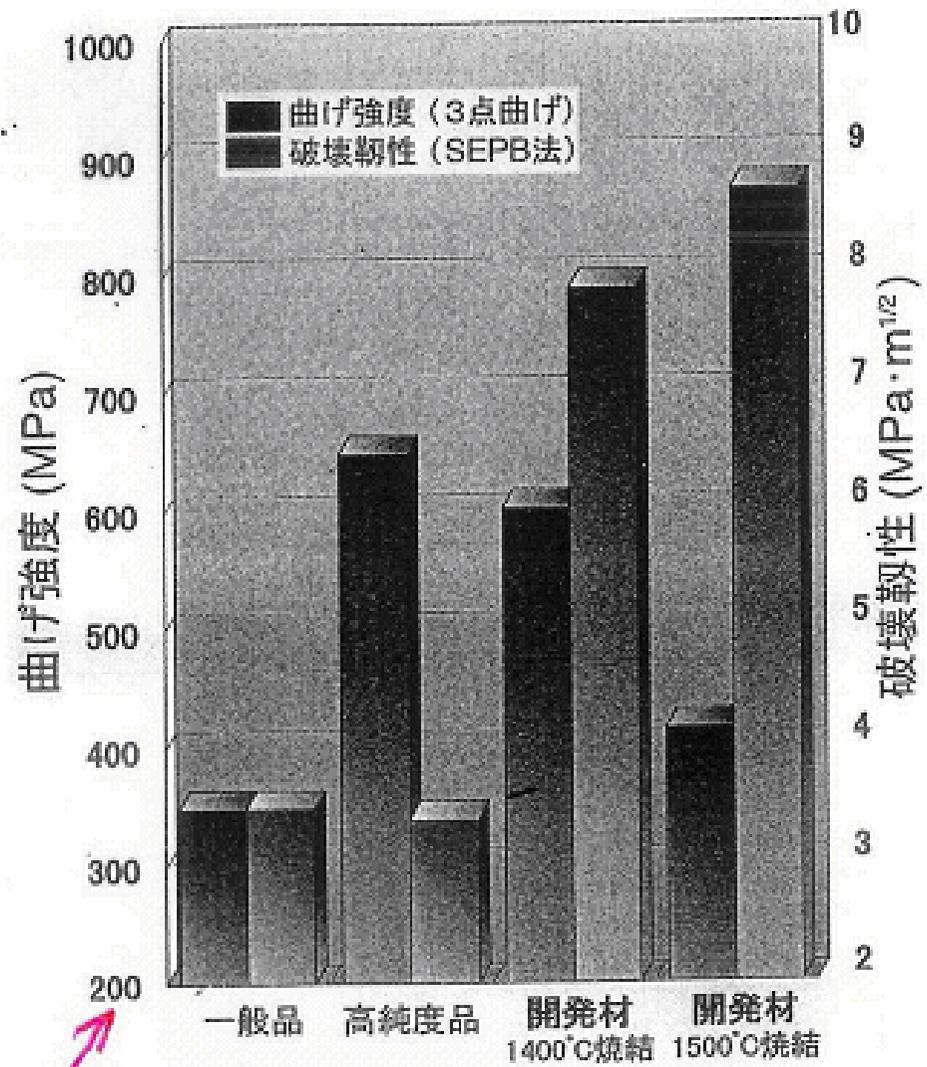


図2 各種アルミナの機械的性質

20kgf/mm²

σ_{0.2} = 40 ~ 500 MPa

本法と従来法の比較

<p>本法 (バイヤ-法水アルに微粒α種添加)</p>	<p>水酸化アルミニウム (ギブサイト) α-Al₂O₃ (種) (0.2~数%添加)</p> <p>900~1100°C 焼成</p> <p>(微細粒) α-Al₂O₃</p> <p>BET=10~50 m²/g</p>	<p>1400°C</p> <p>焼結体</p> <p>細いα-Al₂O₃粒子; 強度発現 板状α-Al₂O₃粒子; 韌性発現 (α→成長した板状晶) (均質に分布)</p>
<p>従来法 (バイヤ-法水アルにα種を焼成)</p>	<p>水酸化アルミニウム (ギブサイト) α-Al₂O₃</p> <p>1200°C 焼成</p>	<p>1600°C</p> <p>焼結体</p> <p>Al₂O₃ 焼結粒子大 粗大異常粒が発生して、強度が低下する可能性がある</p>
<p>本法の現象面での特徴</p>	<p>アルミナ粉の焼成温度が下がる。 α-Al₂O₃粒子が微細</p>	<p>セメント、焼結温度が下がる。</p>
<p>本法の経済的メリット</p>	<p>アルミナ粉の焼成コストダウン</p>	<p>焼結コストダウン アルミナセメントの特性改良</p>

纏

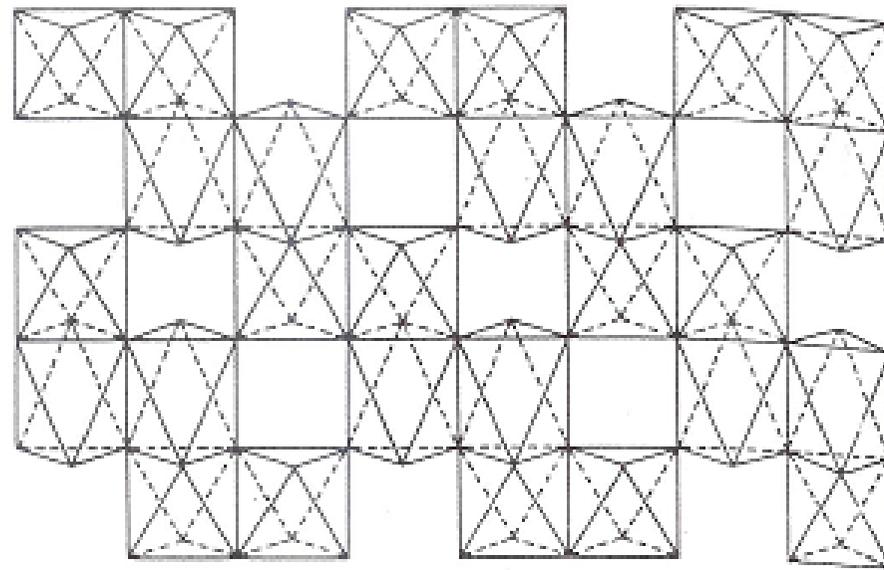
1. 礬土頁岩の高勾配磁力選鉱／DTABを捕集剤とする逆浮遊選鉱の可能性
2. 改良Bayer法による多粘土低品位鉱への適用と赤泥の高炉原料としての有効利用の可能性
3. 析出工程での α 種添加と高強度・高靱性 alumina ceramics の製造方法の可能性

謝謝！

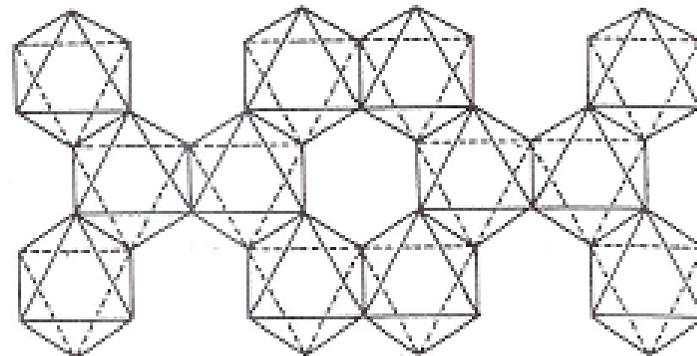
表-3 各選鉱段階での精鉱品位と精鉱収率（単位：wt%）

	原鉱(注)	破碎選鉱	磁力選鉱	浮遊選鉱(精鉱)	所期の目標
Al ₂ O ₃	51	53-54	57-59	59-60	60
Fe ₂ O ₃	14	11-12	4-8	4-8	6
SiO ₂	6	3-4	6-7	3-4	4
精鉱収率	(100)	70-90	70-80	50-70	80-90

（注：原鉱は商業品位の輸入鉱石，精鉱収率は累積%を示す。）



Fundamental structure of alumina,
 α -



Fundamental structure of gibbsite.

