

Application Note AN-PAN-1034

オンライン温度滴定を使用したハイ エルアルミン酸リカーの分析

ホーキサイトからアルミナを精製する方法が「ハイヤー法」です。アルミナから直接アルミニウムを精製する方がコストやエネルギー効率が良いため、この製法では、粉碎したホーキサイトを高温の酸化カルシウム(以下、CaO)と水酸化ナトリウム(以下、NaOH)で溶解し、「アルミニン酸溶液」をつくります。また、CaOはアルカリ溶液中で有機物の分解や大気中のCO₂吸収によって生成される炭酸塩を苛性化させ、除去します。

不純物はフロセスの様々な段階で除去されます。ア

ルミニン酸溶液は濾過され、固体として残ったアルミナ結晶は溶解工程に戻し、再利用されます。濾過されたアルミニン酸溶液を利用する前に、水酸化物(苛性)、炭酸塩、アルミナの濃度を測定する必要があります。このプロセスアフリケーションノートでは、メトロームフロセスアナリティクスの2060 TI フロセスアナライサーまたは2035 フロセスアナライサーの温度滴定法により、アルミニン酸溶液中の水酸化物、炭酸塩、アルミナの濃度をオンラインでモニタリングすることに焦点を当てています。

アルミニウムは、自動車、自転車、飲料缶、調理器具、制汗剤など、あらゆるところに使われています。しかし、自然界には存在しません。アルミニウムは反応性の高い卑金属で、ホーキサイトに約60%アルミナ(Al_2O_3)が含まれています。ホーキサイトから直接アルミニウムを精錬するには、融点が高いため非常にコストかかります。ハイヤー法は19世紀後半にホーキサイトからアルミナを精製するために開

発されたもので、精製されたアルミナははるかに製錬しやすく、現在でもほとんどのアルミナ精錬工場でこのサイクルが採用されています。ホーキサイト鉱石は表面積を増やすために細かく粉碎しなければなりません。その後、アルミニン酸溶液、 CaO 、 NaOH と混合され、このスラリーは、高温・高圧下で数時間かけて溶解されます。(図1)。

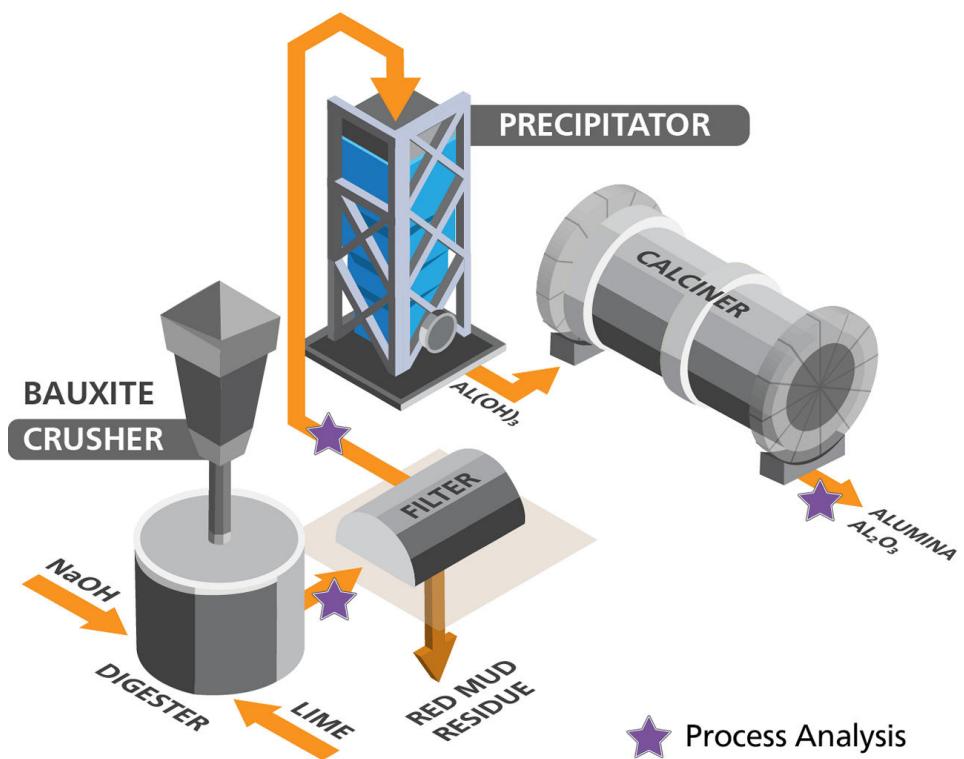


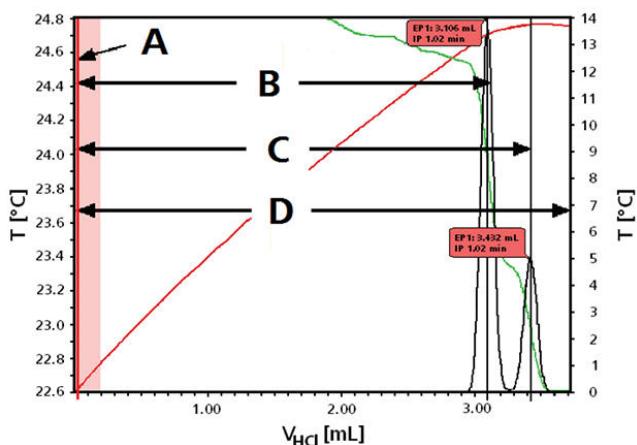
Figure 1. 図1. バイヤー法の工程図 ★印のある工程でオンライン温度測定滴定を実施できます。

はじめに

NaOHはアルミナを選択的に溶解し、アルミニン酸ナトリウム(NaAlO_2)になります。CaOはホーキサイト中の有機物の分解や大気中のCO₂吸収によって生成される炭酸塩(CO_3^{2-})を苛性化するため溶液に添加されます。炭酸塩(CO_3^{2-})を苛性化するとOH⁻が生じ、炭酸カルシウム(CaCO_3)が析出するので、他の不要性不純物や沈殿物と一緒に除去することが出来ます。

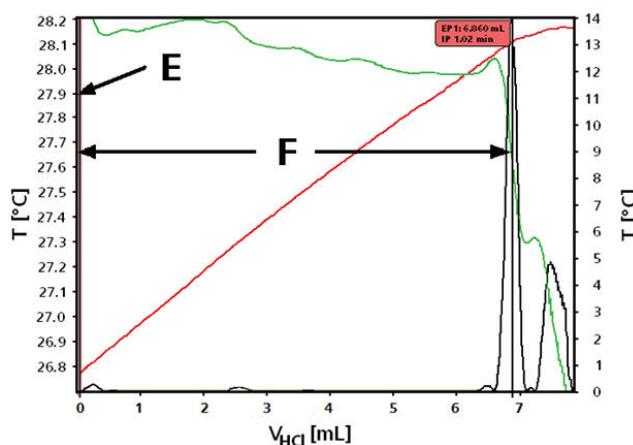
飽和アルミニン酸溶液[Al(OH)^{4-}]を冷した後、結晶化させるため純アルミナの種を撒き、溶液を濾過します。得られた沈殿物を洗浄し、約1000°Cに加熱して乾燥させることにより、アルミニウム金属に精製できる粉末となります。溶液は溶解工程に戻し、不純物を除去した後、CaOとNaOHでさらに濃縮され、初めのサイクルをもう一度行います。最終的にアルミニウムを精製するのに必要なホーキサイトの量は約4:1の割合で、これは、かなりの量の副産物が生成されることを意味します。リサイクル工程内のアルミニン酸溶液の分析はハイヤー法の制御において最も重要な分析作業です。アルミニン酸溶液から最高の生産性を維持しながら、フロセス損失を許容範囲

に抑えるためには、全苛性、炭酸塩、アルミナの濃度について正確に把握する必要があります。また、炭酸塩の量を知ることは、炭酸塩除去フロセスの運転を最適化するためだけなく、アルミニン酸溶液に要求される苛性度に対して炭酸塩のレヘルを調整するためにも必要です。メトロームフロセスアナリティクスは、温度滴定法を用いてハイヤー法抽出したアルミニン酸溶液中の全苛性、全ソーダ、およびアルミナを分析するための、迅速かつ信頼性の高いオンラインソリューションを提供しています(図2)。温度滴定法は、工業フロセス内の分析に最適です。本法は様々な滴定分析に使用でき、堅牢な温度センサーのためアクリッショフサンフルマトリックスを扱うのに適しています。この温度センサーはメンテナンスをほとんど必要とせず、滴定終点は滴定の二次微分から検出されるため、校正は不要です。さらに、温度滴定法は一般に短時間で行われ、高い分析生産性をもたらします。温度滴定法は、電位差滴定することかできない難しいサンフルの問題解決にもなります。



- A: First titration blank volume (mL)
- B: "Total caustic" volume (mL)
- C: "Total caustic" + "Total soda" (mL)
- D: Total volume dispensed (mL)

Endpoints determined by the 2nd derivative of the temperature curve.

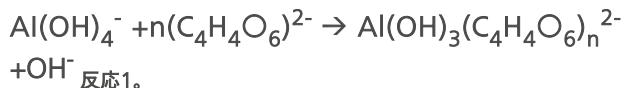


- E: Second titration blank volume (mL)
- F: "Alumina" volume (mL)

Figure 2. 図2.アルミニン酸ナトリウム溶液中の全苛性、全ソーダ、アルミナの定量をした時の温度滴定曲線

アプリケーション

アルミニン酸ナトリウム溶液を脱イオン水で希釈し、酒石酸カリウムナトリウムと反応させ、存在するアルミニン酸の1モルに対して1モルの水酸化物を放出させる(反応1)。



溶液に含まれる全苛性と炭酸塩(全ソータ)の含有量は、塩酸(HCl)による滴定で求められます(反応2)。



フッ化カリウム溶液を添加して、酒石酸アルミニウムを破壊し、不溶性のフッ化カリウム・ナトリウム・アルミニウムを形成し、アルミニン酸の1モルに対

して3モルの水酸化物を放出させ塩酸(HCl)による滴定で求められます(反応3)。



反応3。

次いで、2回目の滴定を自動的かつ直ちに行い、アルミニン酸の含有量(アルミナとして)を求めます。全ソータは、総苛性含有量に液の炭酸塩含有量を加えたものとして定義されます。全苛性はアルミニン酸塩 $[\text{Al(OH)}_4^-]$ アニオン中に含まれる4種の未結合の水酸化物イオンのうち1つの水酸化物イオンからなる溶液および1種の水酸化物イオンを含む全水酸化物含有量と定義されます。

アフリケーション



Figure 3. メトロームプロセスアナリティクスの2060 TI プロセスアナライザー

アフリケーション



Figure 4. 2035 プロセスアナライザー 温度滴定仕様

表1. ハイマー法抽出時、温度測定滴定によりオンラインで測定した3つのハラメータ

ハラメータ	範囲
全苛性	17 ~ 150 g/L (Na ₂ Oとして)
総ソーダ	1 ~ 155 g/L (Na ₂ Oとして)
アルミナ	17 ~ 170 g/L (Al ₂ Oとして)

備考

高度に濃縮された液は、全てのアルミニン酸塩を酒石酸塩試薬と効果的に錯化するために、減少したサンフルサイズおよび改変された滴定剤量を必要とし得ます。非常に希薄な液は直接滴定することさてま

す。純粋なアルミニン酸ナトリウム溶液は、浄水、紙や合成セオライトの製造に使用するためにも製造され、本アフリケーションの分析方法は、それらの溶液にも適しています。

メトロームフロセスアナリティクスの2060 TI フロセスアナライサーおよび2035 フロセスアナライサーの温度滴定法により、アルミナの濃度たけてなく、アルミニン酸溶液中の全苛性および炭酸塩(全ソーダ

)の濃度も測定することができます。この方法は、アクリレッシフなマトリクスに適しており、センサーのメンテナンスをほとんど必要とせず、高感度分析が可能です。

関連参考資料

AN-PAN-1037 温度滴定法によるオイル
https://www.metrohm.com/ja_jp/products/8/005/80005465中の酸価(AN)のオンライン分析
ハンフレット: 2060 フロセス アナライサー – 2060 フロセス アナライサー-最高のフレキシビリテ

イを実現

ハンフレット: 2035 Process Analyzer -- カタログ
:2035 フロセス アナライサー-工業 フロセス および 廃水
向けのカスタマイズ可能なオンラインモニタリング

フロセス分析における温度滴定の利点

- 自動分析によるフロセスの異常検知
- 生産性の向上 製品のスルーフット、再現性、生産速度、化学物質の投与量、及び収益性の向上

- 完全自动診断-サンプルが仕様範囲外にある場合の自動アラーム



CONTACT

メトロームジャパン株式会社
143-0006 東京都大田区平和島6-1-1
null 東京流通センター アネックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



2035 Process Analyzer - Thermometric

温度滴定用2035 フロセスアナライサーは、迅速に作用する高感度温度センサーを使用して自動で滴定を行います。電気化学電位差の代わりに、エンタルヒーの使用、すなわち滴定中の溶液の温度変化の測定により終点を測定します。温度滴定は、この市場において非常に堅固な滴定メソットであり、例えはエッチング浴のモニタリングなど、24時間365日のオンラインフロセスアフリケーションにおいてその性能が非常に優れていることが実証されています。センサーのキャリフレーションは不要、洗浄工程もシンプルです。この方法により調査を迅速に行うことが可能です。例えは酸の混合物では3分以内に分析を完了することができます。

温度滴定は多数の滴定を行う際に使用することでき、温度センサーが頑丈なので、刺激性のサンフル物質などにも非常によく適しています。残留物やその他不都合な相互作用は最低限に抑えられ、また他の滴定メソットで皮膜やタイヤフラムなどに発生する問題がないので、センサーのメンテナンスは不要です。温度滴定は、電位差滴定か不可能な難しいサンフルの解決策であり、フッ化水素を含むサンフルに適した方法です。



2060 Process Analyzer

2060 Process Analyzerは、無数のアプリケーションに対応するオンライン湿式化学分析器です。このフロセス分析器は、「ヘーシックキャヒネット」と呼ばれる中核フラットホームによって構成される新たなモジュラー式コンセフトを提供するものです。

ヘーシックキャヒネットは、2つの部分から構成されます。上部はタッチスクリーンと産業用PCを含みます。下部には、実際の分析のためのハートウェアが格納されるフレキシブルな湿式部が含まれます。基本湿式部の容量や分析課題を解決するのに充分でない場合、最も困難なアプリケーションでも解決できる充分なスペースを確保するため、ヘーシックキャヒネットを4つまでの追加湿式部キャヒネットに拡張することができます。追加キャヒネットは、各湿式部キャヒネットを、分析器の稼働時間を増加させる内蔵式(非接触式)レヘル検出を有する試薬キャヒネットと組み合わせるという方法によってコンフィクレーションすることできます。

2060 Process Analyzerは様々な湿式化学技術を提供します: カール フィッシャー滴定、光度測定、直接測定、および標準追加メソットです。

プロジェクトのすべての要求を満たす(もしくはお客様のすべての必要性を満たすため)、頑丈な分析ソリューションを保証するためのサンフルフレコンティショニングシステムをご利用いただくことも可能です。弊社は、冷却や加熱、減圧、脱気、ろ過などのような、いかなるサンフルフレコンティショニングシステムでも提供することができます。