研究報告

赤泥の炭酸化*

堀口 義一** 片山 駿三***

Carbonation of aqueous suspension containing red mud

(UDC 669. 71. 053)

HORIGUCHI Yoshikazu**, KATAYAMA Shunzo***

Carbonation experiments were carried out on an aqueous suspension containing red mud, a by-product of Al_2O_3 manufacture by the Bayer process.

(1) In the course of carbonation, the components of the red mud cease practically from dissolution after about 120 min.

(2) The quantities of Na, Si, Ca and Mg dissolved by carbonation, which give the highest value at $10^\circ C$, decrease with rising the temperature at which the carbonation is made, respectively.

(3) With increase in the concentration of CO_2 gas, they increase, on the contrary, the quantity of Fe dissolved by carbonation decrease.

(4) With increasing a ratio of red mud to H_2O , the quantities of Na, Ca, Mg and Fe dissolved by carbonation increase, however, that of Si attains the maximum at the ratio of 1 to 20.

(5) The course of carbonation depends upon the variety of red mud to be leached.

(6) It is found from the rate of dissolution of Na amounting to 33% at maximum that a partial decomposition of the sodium aluminosilicate in the red mud may be taken place during carbonation. Generally, the quantities of Si, Ca, Mg and Fe dissolved by carbonation are small.

(7) From the results obtained, some discussions are made for the chemical reactions during the carbonation and an optimum condition is determined to recover Na as $NaHCO_3$ solution from red mud.

(Received October 28, 1964)

1. 緒言

バイヤー法により、ボーキサイト鉱石からアルミナを抽出した残サ、いわゆる赤泥は、含水酸化鉄、抽出工程中に生成するアルミノケイ酸ナトリウムおよびメタチタン酸ナトリウムなどの主成分ならびに抽出工程中に生成するアルミン酸ナトリウム、抽出に使用したカセイソーダ、水分その他未分解鉱石などの付加成分より構成されている¹⁾。このように、赤泥中には有用成分がかなり多く含有されているので、赤泥の利用に関して多数の研究がなされている。赤泥中のナトリウムおよびアルミナを回収するため、Ramsay ら²⁾は赤泥の湿式および乾式炭酸処理法を案出した。この方法によれば、赤泥中のアルミ

ノケイ酸ナトリウムは容易に炭酸ナトリウムと、亜硫酸あるいは酢酸可溶性のアルミナとに分解するといわれているが、Edwards ら³⁾によればこの分解は不完全であるとされている。

著者らは化学工業廃棄物利用の見地から、さきに赤泥および亜硫酸または炭酸処理赤泥がセメント混和材として有効であることを報告したが、^{4), 5), 6)} 本報告では赤泥の湿式炭酸処理に際し、赤泥中の種々な成分の溶出におよぼす処理条件の影響を調べた結果について述べる。

2. 実験

2.1 試料

赤泥****は $110^\circ C$ に2 hr乾燥した後粉碎し、100メッシュ

* 本報を「赤泥の利用に関する研究(第6報)」とする
昭和37年4月2日 日本化学会第15年会で講演

** 理化学研究所, 副主任研究員

Associate chief Researcher, The Institute of Physical and Chemical Research

*** 同所 研究員

Researcher, ditto

**** 昭和電工(株)横浜工場

Table 1 Composition of red mud.

Sample (No.)	Composition (%)								
	Ig. Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	Na ₂ O soluble in H ₂ O
1	14.76	15.49	20.65	36.52	0.67	0.52	2.63	9.35	1.49
2	14.46	15.02	22.43	34.90	0.40	0.44	2.17	8.99	1.40
3	14.43	15.12	21.12	34.93	0.25	0.16	2.17	9.13	2.43
4	15.56	9.67	8.73	57.97	0.05	0.02	1.75	3.63	1.35
5	15.64	10.43	18.29	37.85	4.00	0.62	2.26	8.26	2.86

ユ篩を全通させて試料を調製した。試料の分析結果を Table 1 に示す。

特に記さない場合は、以下の実験には試料を No. 1 用いた。

2.2 実験装置および操作

炭酸処理容器として、カキマゼ機、温度計、炭酸ガス導入および導出管をそなえた容量 500ml の四ツ口フラスコを使用した。サーモスタット中に保持した上記の炭酸処理容器に 250ml の蒸留水を入れ、一定量の赤泥を加えて水中に懸濁させ、500 r.p.m. の定速度でカキマゼながらこれに炭酸ガスを 1l/min の割合で一定時間通じた。炭酸ガスはボンベ入り液化炭酸ガスを使用し、希薄炭酸ガスは炭沢⁷⁾が希薄亜硫酸ガスの発生に用いたものとはほぼ同じ装置を使用し、炭酸ガスと送風機よりの空気を所定の濃度になるようにそれぞれ一定速度でガス混合ビンに送入して調製した。炭酸処理終了後、懸濁液は直ちに吸引口過、不溶物を炭酸飽和水で洗浄し、得られたろ液は容量 500ml のメスフラスコに入れ、標線まで炭酸飽和水を満たし、これより一定量をピペットでとり出し、溶出液中の各成分を定量した。

2.3 溶出液の分析

溶出成分として、Na₂O, SiO₂, CaO, MgO および Fe₂O₃ の 5 成分を下記の方法にしたがって定量した。

定性分析の結果、溶出液中に Al₂O₃ および TiO₂ の存在は認められなかった。

(1) Na₂O の定量⁸⁾：試料溶液 2ml (Na として 2~4mg を含む) に酢酸ウラニル亜鉛溶液 20ml を加え、よくかきまぜて約 1 時間放置する。次に、生成した酢酸ウラニル亜鉛ナトリウムの沈殿をろ過し、酢酸ウラニル亜鉛ナトリウムを飽和した 95% エチルアルコールで数回洗浄したのち少量のアセトンで洗浄する。この沈殿を温水に溶かして 50ml となし、炭酸アンモニウム 1 g および緩衝液約 3ml を加えて pH10 となし、BT を指示薬として EDTA 標準液で溶液中の亜鉛を滴定しナトリウム量を求めた。

(2) CaO の定量⁹⁾：試料溶液 50ml に緩衝液として 8 規定カセイカリ 4ml を加えて約 pH 13 となし、3~5min 間かきまぜてマグネシウムを水酸化物として沈澱させ、次

に妨害重金属のいんぺい剤として 10% シアン化カリウムおよびトリエタノールアミン数滴を加え、NN を指示薬として EDTA 標準液でカルシウムを滴定した。

(3) MgO の定量¹⁰⁾：試料溶液 50ml に緩衝液約 1ml を加えて約 pH 10 となし、次に、CaO の場合と同様に妨害重金属のいんぺい剤を加え、BT を指示薬として EDTA 標準液でマグネシウムおよびカルシウムの含量を滴定し、先に滴定したカルシウム量を差し引いてマグネシウム量を求めた。

(4) SiO₂ の定量¹¹⁾：試料溶液 2ml (SiO₂ として約 10~100μg を含む) を容量 100ml のメスフラスコに入れ、5% モリブデン酸アンモニウム 4ml, 1 規定硫酸 20ml, 5% ハイドロキノン 4ml を順次十分混合したのち加え、水にて標線まで希釈し、20 分後 640mμ で測定した。

(5) Fe₂O₃ の定量¹²⁾：試料溶液 50ml を容量 100ml のメスフラスコに入れ、硫酸 (1:10) 1ml, 10% 塩酸ヒドロキシルアミン 2ml を順次十分混合した後加え、数分間放置して Fe⁺³ を還元し、次に磷酸 (1:4) 1ml, 20% 酢酸アンモニウム 10ml および 0.1% α-ジピリジル 10ml を加えて発色させ、水にて標線まで希釈し、520mμ で測定した。

3. 結果および考察

3.1 時間の影響

試料 25 g を用い、温度 20℃ で、処理時間 5, 10, 20, 30, 60, 120, および 240min における溶出成分を調べた。溶出量および溶出率と処理時間の関係を Fig.1 および 2 にそれぞれ示す。ナトリウムの溶出量は溶出開始後 5min においてナトリウム全溶出量の約 85% に達し、その後は徐々に増加して 120min で最高の溶出量となり、240 min ではわずかに低下する。ケイ酸の溶出量は時間の経過とともに増加して、120min で一定値に達する。カルシウムおよびマグネシウムの溶出量は時間とともに増加して 60 min において最高となり、以後やや減少する。鉄の溶出量は溶出成分のうち、もっとも僅少で時間とともにわずかに増加する。

すでに述べたように、赤泥はバイヤー法によりボーキ

Fig. 1 Course of carbonation of red mud (red mud/ H_2O =1/10) at 20°C .

サイトからアルミナを製造する工程においてアルミン酸ナトリウムを抽出した残サで、主として含水酸化鉄、アルミノケイ酸ナトリウム、メタチタン酸ナトリウムなどの基本成分と、カセイソーダ、アルミン酸ナトリウム、附着水などの付加成分より構成されている¹⁾。この中アルミノケイ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は一種のゼオライトで、抽出に使用したカセイソーダ中に他のナトリウム塩類が存在する時、生成する不溶性残サはソーダライト族 $(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot 2\text{NaX}$ ($\text{X}:\text{Cl}, \text{SO}_4$) であるといわれる^{13), 14)}。

このような組成を有する赤泥に炭酸が作用した場合に起りうる反応として次のごときものが考えられる。すなわち、(1)カセイソーダより炭酸ナトリウムの生成

(2)アルミン酸ナトリウムの炭酸ナトリウムと水酸化アルミニウムへの分解

(3)ゼオライトより hydrogen-zeolite の生成

ゼオライトは炭酸のような弱酸で hydrogen-zeolite を生成する¹⁵⁾。

(4)ゼオライトの分解

炭酸あるいは上記諸反応で生成した炭酸ナトリウムの作用でゼオライトは一部分解してケイ酸、アルミナ、炭酸ナトリウムなどを生ずる^{16), 17)}。

(5)カルシウム、マグネシウム、鉄の重炭酸塩の生成

炭酸化の進行とともに各成分は Fig. 1 のような溶出過程を示すが、Fig. 2 に示したようにナトリウム以外の溶

Fig. 2 Variation of the rate of dissolution during the course of carbonation of red mud (red mud/ H_2O =1/10) at 20°C .

出率は非常に小さい。ナトリウムの溶出速度は非常に大きく、その溶出量は炭酸化開始後5分において Table 1 に示した水溶性 Na_2O を上回るが、以後、増加は緩慢となる。すなわち、濃度の急速な増加は反応(1)および(2)によるもので、引き続き起こる緩慢な増加は(3)および(4)の反応によるものと考えられる。ナトリウムの溶出率は Fig. 2 に示したように20数%にとまり、アルミノケイ酸ナトリウムの分解が不完全であることを表わしているが、これは Edwards らの結果³⁾と一致する。ナトリウムの溶出量が120 min 以上の長時間にわたる炭酸化においてやや減少するのは、次に示するような不溶性ナトリウムアルミノ炭酸塩が生成するためであろう¹⁸⁾。

Fig. 1 に示したケイ酸溶出量からみれば、(4)によるゼオライトの分解は僅少であるが、この実験条件では(2)によりコロイド状の水酸化アルミニウムが生成し易いので¹⁹⁾、生じたケイ酸が吸着されて脱ケイされる可能性が多く、したがって見掛け上反応の進行が少ないのではないと思われる。

カルシウムおよびマグネシウムの濃度の減少は、一度生成した重炭酸塩とゼオライトとの塩基交換反応かあるいは重炭酸塩自身の炭酸塩または塩基性炭酸塩への分解に基づくものと思われる。

3.2 温度の影響

炭酸処理温度を 0° , 10° , 20° , 30° および 40°C に変

Fig. 3 Effect of the temperature of carbonation on the dissolution.

え、その他の条件は 3.1 の実験と同様にして 30 分処理した場合、すなわち、溶出におよぼす温度の影響を調べた結果を Fig. 3 および 4 に示す。ナトリウム、ケイ酸、カルシウムおよびマグネシウム各成分の溶出量は 10°C でいずれも最高値を示す。溶出量の 10°C 以上における減少の傾向は、カルシウムがもつとも顕著で、ケイ酸、マグネシウムがこれに次ぎ、ナトリウムの溶出量の減少の割合はもつとも少ない。鉄の溶出量は処理温度によつてほとんど変化しない。

ナトリウムの溶出量の減少は、温度上昇による炭酸ガス溶解度の減少に由来するものであろう。カルシウムおよびマグネシウムの減少は炭酸化により一度生成した重炭酸塩の分解による炭酸カルシウムあるいは塩基性炭酸マグネシウムの生成による。

ケイ酸を含有するアルミン酸ナトリウム溶液の炭酸化による分解において、溶液中のケイ酸の濃度は析出する水酸化アルミニウムとほとんど同じ速度で減少し、ケイ酸は析出した水酸化アルミニウム中に含まれる²⁰⁾。この場合、ケイ酸と水酸化アルミニウムの共沈が後者による単なる吸着によるものとすれば、この脱ケイ能力は温度上昇により低下するはずである。本実験による結果は、これに反して 10°C 以上の場合、温度上昇によりケイ酸の溶出量は低下している。したがつて (4) のゼオライトの分

Fig. 4 Effect of the temperature of carbonation on the rate of dissolution

解で生じたケイ酸は (2) で生じたコロイド状水酸化アルミニウムと反応して不溶性ケイ酸アルミニウム水化物を形成し²¹⁾、この反応速度が温度とともに上昇したことによつてケイ酸の溶出量が低下したと考えるのが妥当であろう。

3.3 炭酸ガス濃度の影響

炭酸ガス濃度を 0.03 (空気を使用) 1, 3, 5, 10 および 100 % に変え、その他の条件は 3.1 の実験と同様にして 30 min 処理した場合、すなわち、溶出におよぼす炭酸ガス濃度の影響を調べた結果を Fig. 5 および 6 に示す。

Fig. 5 からわかるように、ナトリウム、ケイ酸、カルシウムおよびマグネシウムの溶出量は、いずれも炭酸ガス濃度の上昇にともなつて増加するが、これに対して、鉄の溶出量は、空気を使用した場合を除いて、逆に減少する。炭酸ガス濃度が希薄になるにしたがつて口過に長時間を要し、口液がやや黄色を帯びるようになる。以上の事実から、炭酸ガス濃度の希薄な場合に鉄の溶出量が多いのは、おそらく赤泥中の鉄がコロイド状となつて口液中に混入するためと考えられる。これに対し、炭酸ガス濃度の高い場合には、3.1 で述べたごとくコロイド状水酸化アルミニウムが生成しやすいので、鉄を吸着共沈し、したがつて溶液も透明となり鉄の溶出量が低下するものと考えられる。

Fig. 5 Effect of the concentration of CO_2 on the dissolution.

Fig. 6 Effect of the concentration of CO_2 on the rate of dissolution.

Fig. 7 Effect of the ratio of red mud to H_2O on the dissolution.

3.4 赤泥懸濁液濃度の影響

赤泥使用量を 5, 12.5, 25 および 50 g に変え, その他の条件は 3.1 の場合と同様にして 30 分処理した場合, すなわち, 溶出成分に対する赤泥懸濁液濃度の影響を調べた結果を Fig. 7 および 8 に示す。Fig. 7 より明らかなように, ナトリウムの溶出量は赤泥懸濁液濃度に比例してほぼ直線的に増加する。これに対し, カルシウム, マグネ

Fig. 8 Effect of the ratio of red mud to H_2O on the rate of dissolution.

Table 2 Effect of the variety of red mud on the carbonation.

Sample (No.)	concentration of the solution (g/l)					rate of dissolution (%)				
	Na ₂ O	SiO ₂	CaO × 10 ⁻³	MgO × 10 ⁻³	Fe ₂ O ₃ × 10 ⁻³	Na ₂ O	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃ × 10 ⁻³
1	2.22	0.14	9.90	3.97	0.80	23.80	0.93	1.50	0.76	0.22
2	2.13	0.07	5.25	3.70	1.23	23.70	0.48	1.31	0.84	0.35
3	2.28	0.10	12.47	4.53	1.60	25.00	0.65	5.00	2.83	0.46
4	1.21	0.06	13.13	2.06	1.29	33.50	0.62	26.20	10.30	0.22
5	2.39	0.06	40.03	29.98	1.23	28.90	0.57	1.00	4.84	0.33

Fig. 9 Relation between Na₂O content calculated from the composition of the solution and the conditions under which the carbonation was carried out.

シウムおよび鉄の溶出量は赤泥懸濁液濃度の上昇にしたがって徐々に増加するが、大きな変化は認められない。一方、ケイ酸の溶出量は赤泥使用量12.5 g、すなわち、赤泥/水比 = 1/20 で最大値を示し、さらに使用量が増加すると、かえって低下する。これは赤泥懸濁液濃度の増加にともなつて各成分の溶出量が増加するため、アルミン酸ナトリウムの分解によつて生じたコロイド状水酸化アルミニウムも増加し、ゼオライトの分解によつて生じたケイ酸との反応によるケイ酸アルミニウム水化物の生成が増すことに起因するものと思われる。**Fig. 8**に示したように、溶出率はすべて赤泥使用量の増加にともなつて低下し、ほぼ、それぞれ一定値に近づく傾向が認められる。

3.5 赤泥の種類と溶出成分との関係

Table 1 に示した 5 種類の試料を用い、温度20℃、赤泥/水比 = 1/10、反応時間30min の条件で炭酸処理を行

なつた。結果を **Table 2** に示す。

Table 2 に示したように、ナトリウムの溶出量は試料中の水溶性 Na₂O 含有量、また、ナトリウムの溶出率は試料中の水溶性 Na₂O/全Na₂O 比の順序とそれぞれ一致する。試料 No. 1 および No. 2 についてのみ原試料中の水溶性Na₂Oを上回るナトリウムの溶出、すなわち、3.1 で述べた(3)および(4)の反応が溶出に関与していることを示したがナトリウム溶出量は、試料 No. 3 については原試料中の水溶性 Na₂O 含有量とほぼ等しく、また、試料 No. 4 および No. 5 については原試料中の水溶性 Na₂O 含有量に若干およばなかつた。しかし、試料 No. 4 および No. 5 は、試料中最高および 2 番目の溶出率を有している。ケイ酸の溶出量は試料中のケイ酸含有量と対応した関係を示した。カルシウムおよびマグネシウムについては、試料 No. 5 のように他の試料に比較して含有量の多いものは溶出量も大きい、その他の試料については試料中の含有量と溶出量との間に特定の関係は認められなかつた。

以上のように、赤泥の炭酸処理に対する挙動、すなわち、各成分の溶出は試料によつてまちまちであるが、これは原鉱石および操業条件による赤泥の成分、組成などの差異に基づくものと考えられる。ナトリウムについて難溶性を示した試料 No. 4 は、密度も高く、色および外観もサラサラして他の試料と異なり、また、試料 No. 5 は試料採取後10年を経過したものである。

3.6 処理条件の吟味

以上、赤泥懸濁液の炭酸処理条件と溶出成分との関係について実験的に検討を加えたのであるが、溶出成分の中もつとも重要なものはナトリウムで、本実験の目的の一つも赤泥中のナトリウムの回収に関する目安をつけることにある。そこで、上述の実験結果から、赤泥より炭酸あるいは重炭酸ナトリウムを回収する好適条件を求めてみる。

Fig. 1~8 に示したデータから、溶出成分中の Na₂O 含有率を算出した結果を図示すれば **Fig. 9** を得る。**Fig. 9** から明らかなように、純度の高い炭酸あるいは重炭酸ナトリウム溶液を得るためには、高濃度の赤泥懸濁液を、高温で短時間、希薄な炭酸ガスで処理することが必要で

ある。また、Fig. 1～8から明らかなように、濃厚な炭酸ナトリウムあるいは重炭酸ナトリウム溶液を得るためには、高濃度の赤泥懸濁液を、高温で長時間、濃厚な炭酸ガスで処理することを要し、回収率を重視するとき、懸濁液濃度を低下せしめればよい。以上述べたように、濃厚な純炭酸ナトリウムあるいは重炭酸ナトリウム溶液を取得するための処理時間と炭酸ガス濃度の二つの要因は互いに相いれない。したがって実際には、その回収目的に応じた条件を適宜選択する必要がある。

以上、赤泥懸濁液を炭酸で処理してナトリウムを溶出回収するにあたり、炭酸化によるナトリウムおよび可溶成分の鉄、カルシウム、マグネシウムならびに可溶性ケイ酸の溶出におよぼす処理条件を実験的に調べ、その溶出機構を明らかにし得た。しかし、本法におけるナトリウムの溶出率はかなり低いので、実用化にあたってはさらに高濃度の炭酸溶液による溶出試験を行なう必要がある。

4. 総 括

以上、赤泥の炭酸処理実験を行なった結果を要約すれば次のごとくである。

1. ナトリウム、ケイ酸、カルシウムおよびマグネシウムの溶出量は炭酸化開始後 60～120 min で最高値に達する。ナトリウム、カルシウムおよびマグネシウムの溶出量はそれ以後やや減少する。鉄の溶出量は処理時間に無関係である。
2. 鉄以外の各成分の溶出量は処理温度10℃で最高、温度の上昇とともに減少する。鉄の溶出は温度の影響を受けない。
3. 炭酸ガス濃度の上昇により各成分の溶出量は増加するが、これに対して鉄の溶出量は減少する。
4. 赤泥/水比の増大とともに各成分の溶出量は増加するが、ケイ酸の溶出量は赤泥/水比=1/20で最高となる。
5. 炭酸化による溶出成分の挙動は赤泥の種類によりまちまちである。
6. ナトリウムの溶出率は最高33%で、他の成分の溶出率は一般に低く、炭酸による赤泥中のアルミノケイ酸ナトリウムの分解は不完全である。
7. 以上の実験結果より、赤泥懸濁液の炭酸化によるナトリウム回収の好適条件を求めた。

文 献

- 1) たとえば早川保昌; 電化 **15** (1947) 63
- 2) J. H. Ramsay, F. R. Lowe; Brit. Pat. 9, 705 (1915)
- 3) J. D. Edwards, F. C. Frary, Z. Jefferies; "The Aluminum Industry, Aluminum and Its Production" McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York (1930) p. 193
- 4) 堀口義一, 片山駿三; 理研報告 **37** (1961) 101
- 5) 片山駿三, 堀口義一; *ibid.*, **39** (1963) 224, 407; *ibid.*, **40** (1964) 62, 111
- 6) 片山駿三; *ibid.*, **40** (1964) 194
- 7) 萩沢 浩; 理研 **14** (1939) 1161
- 8), 9), 10) 上野景平; "キレート滴定法" 南江堂, 東京 (1960) p. 285, 224, 274
- 11), 12) 重松恒信; "分析化学講座, 比色分析法" 共立出版, 東京 (1956) p. 163, 60
- 13) H. Ginsberg, K. Wefers; Angew. Chem. **69** (1957) 712
- 14) 森 重敏, 石川栄一, 清宮滋; 軽金属 **7**, No. 3 (1957) 32
- 15) R. E. King, O. M. Smith; Ind. Eng. Chem. **31** (1939) 727
- 16) Gmelins "Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Aufl. Nr. **35 B**" Verlag Chemie G.m.b.H., Berlin (1934) S. 419
- 17) K. D. Glinka; Trav. Soc. Imp. Nat. St. Petersb., **34**, 1: C.A **1** (1907) 2547
- 18) B. Kh. Shvartsman, N. S. Volhova; J. Appl. Chem. U.S.S.R., **35** (1962) 874
- 19) Gmelins, "Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Aufl. Nr. **35 B**" Verlag Chemie G.m.b.H., Berlin (1934) S. 40
- 20) 鈴木 篁; 工化 **47** (1940) 30
- 21) たとえば Gmelins "Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Aufl. Nr. **35 B**" Verlag Chemie G.m.b.H., Berlin (1934) S. 326