赤泥からのナトリウムおよびアルミニウムの回収*

江島 辰彦**・嶋影 和宣**・星 政義**

Studies on the recoveries of sodium and aluminum from red mud*

UDC 669.714 : 669.8834 : 669.053

EJIMA Tatsuhiko**, SHIMAKAGE Kazuyoshi** and HOSHI Masayoshi**

Sodium was recovered by using an ammonium sulfate solution and aluminum was dissolved in water as an aluminum sulfate after the sulfatizing roasting of the leaching residue. Sodalite compounds in red mud react with ammonium sulfate to give ammonium zeolite under the condition of pressure leaching at 100°C. Ammonium zeolite reacts with ammonium bisulfate at temperatures 400° to 450°C to form double salt of an ammonium aluminum sulfate soluble in water. For the recovery of aluminum, the pressure leaching with oxygen is remarkably effective to remove iron. The leaching conditions to ensure the recoveries of sodium and aluminum exceeding 90% are; ammonium sulfate concentration 0.2 mol/l, time 3 hr, stirring rate 100 rpm. and temperature 100°C for the sodium recovery, and oxygen pressure 5 kg/cm², time 10 hr, stirring rate 300 rpm. and temperature 100°C for the aluminum recovery.

(Received July 12, 1976)

1. 緒 言

ボーキサイトをアルカリ処理するバイヤー法の浸出残渣である赤泥には多くの有価成分が含まれているが、現在その大部分は海洋投棄されており¹⁾、環境保全の立場から海洋汚染の危険度が高く、大きな社会問題となつている。また有価成分を利用することなく廃棄していることになるため、省資源の見地からみても、ボーキサイトの全量を海外に依存するわが国にとつてはひじょうに不経済なことでもある。

赤泥の有効利用に関しては現在まで多岐にわたる研究が行なわれ、多くの処理法が提案されているが^{2)~6)}、大量処理が可能な利用法はいまだ見出されていない。しかしバイヤー法によつてアルミナを生産する限り、赤泥も確実に発生するので、アルミニウム製錬業界においてはその処理法の開発に対してひじょうな関心を寄せている⁷⁾。

これらの観点から著者らは赤泥中の有価成分を分離回収する一つの試みとして、硫酸アンモニウムを溶媒とした高温・高圧浸出法によつて赤泥中のナトリウムを回収し、さらに硫酸化焙焼工程を導入して残渣からアルミニウムを溶出する実験を行なつた。本論文はそれらの結果について報告するものである。

2. 試 料

実験にはオーストラリア産ボーキサイトをバイヤー法で処理した際に生成した赤泥（日本軽金属株式会社から提供）を試料として使用した。乾燥した試料の化学分析結果を **Table 1** に示す。X線分析結果によれば赤泥中のアルミナはアルミノケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の形態で、一方酸化鉄はヘマタイトの形

Table 1 Chemical composition of sample

Elements	wt%
Al_2O_3	20.68
SiO_2	17.96
Fe_2O_3	34.59
TiO_2	5.24
CaO	2.37
MgO	0.12
Ni	0.00
As	0.22
Cr	0.03
P	0.03
Cd	0.00
Na_2O	7.94

* 日本鉱業会昭和51年度春期大会に一部発表した。

** 東北大学工学部（仙台市）。Faculty of Engineering, University of Tohoku (Sendai).

Fig. 2 Schematic diagram of the sample cell for sulfatizing roasting.

内に静かに流入する。次に一定温度に加熱した横型焙焼炉を反応管の位置に移動して実験を開始する。所定時間焙焼した後、電気炉を移動し、 N_2 ガス雰囲気下で室温まで冷却する。焙焼条件は温度 450°C 、時間 4 hr、 N_2 ガス流量 300 ml/min である。

3.3 アルミニウム回収の浸出

アルミニウム回収のための浸出にはナトリウム回収の浸出で用いたオートクレープを使用した。浸出実験はナトリウムを回収した残渣を硫酸化焙焼したものを試料とし、これを一定量秤量して浸出液とともにオートクレープ内に装入する。次にオートクレープ内を N_2 ガスで置換して実験温度に加熱し、 O_2 ガスを圧入して反応を開始する。反応の経過は一定時間毎に試料採取管から試料液を取り出し、溶出したアルミニウムを EDTA を用いるキレート滴定法¹⁰⁾によつて定量して調べた。

4. 実験結果および考察

4.1 ナトリウムの回収

(1) ナトリウムの浸出時間曲線

硫酸アンモニウム浸出液によるナトリウム回収率の変化と比較するため、まず最初に濃度の異なる炭酸アンモニウム浸出液を用い、ナトリウム浸出の時間的変化を調

Fig. 3 Leaching curves of red mud in ammonium carbonate solution

Leaching conditions:

Temperature, 100°C

Stirring rate, 100 r.p.m.

Fig. 4 Leaching curves of red mud in ammonium sulfate solution.

Leaching conditions:

Temperature, 100°C

Stirring rate, 100 r.p.m.

べた。その結果を **Fig. 3** に示す。ナトリウム回収率は浸出時間の経過とともにほぼ直線的に増加し、さらに炭酸アンモニウム濃度が増すとナトリウムの溶出量も多くなる。しかし炭酸アンモニウムを溶媒に用いた浸出では浸出温度 100°C 、時間 3 hr、炭酸アンモニウム濃度 0.2mol/l の条件でもナトリウム回収率は85%にしか過ぎない。次に同一浸出条件下で硫酸アンモニウム浸出液を用いた場合のナトリウムの浸出時間曲線を **Fig. 4** に示す。いずれの硫酸アンモニウム濃度においてもナトリウム回収率は時間の経過とともに増大し、また硫酸アンモニウム濃度が増すに従いナトリウム溶出量は高くなる。硫酸アンモニウム水溶液を浸出液として使用する場合、炭酸アンモニウムの場合と異なり、浸出温度 100°C 、時間 3 hr でナトリウムはほぼ100%回収される。Fig. 3 および Fig. 4 の結果を対比すると、いずれの濃度でも硫酸アンモニウム水溶液を浸出液として用いた方がナトリウム回収率が高い。このことは次のように考えられる。赤泥中のナトリウムは大部分がソーダライトと呼ばれるアルミノケイ酸ナトリウムの形で存在しているから浸出液中のアンモニウムイオンと容易に置換し¹¹⁾、次の(1)式および(2)式の反応に従つて溶出し、赤泥中のソーダライトは一種のアンモニウムゼオライトに変化する¹²⁾。しかし炭酸

アンモニウム水溶液を用いた場合、反応の進行とともに

重炭酸塩が生成するから¹³⁾, (1)式のソーダライトの置換反応が停滞するようになるためナトリウムの回収率が低いものと考えられる。

(2) 温度の影響

0.2 mol/l の硫酸アンモニウム水溶液および水をそれぞれ浸出液とした場合の浸出温度とナトリウム回収率の関係を **Fig. 5** に示す。両浸出液ともナトリウムの回収率は温度の上昇とともにほぼ直線的に増加する。しかし水を浸出液とする場合、浸出温度120℃、時間2 hr の条件でもナトリウム回収率は15%とひじように低く、これに対し硫酸アンモニウム浸出液ではナトリウム回収率は約100%近い値を示す。通常赤泥中のナトリウムは前述したソーダライト化合物の他に付着した水酸化ナトリウム、アルミン酸ナトリウムなどの形態で存在するものもあるから、水を用いた浸出ではこれらの付着物のナトリウムのみが回収されるに過ぎないが、硫酸アンモニウム浸出液では(2)式の反応式で示すように、ナトリウムがソーダライト化合物から硫酸ナトリウムを形成して溶出するため100%に近い高い回収率が得られる。

(3) 攪拌速度の影響

浸出温度100℃、時間2 hr、硫酸アンモニウム濃度0.2 mol/lの条件でオートクレープの回転数を40 ~ 150 r.p.m. の範囲で変えたときのナトリウムの回収率の変化を **Table 2** に示す。ナトリウム回収率は回転数が増大するに従い着実に増加する。この結果は浸出液の攪拌を充分に行なえばナトリウムは短時間で回収されることを示しており、ナトリウム回収に及ぼす攪拌速度の影響がひじように大きいことが判る。しかし本実験では浸出液の回転流動に伴い試料自体も流動しているため、ナトリウム

Table 2 Effect of stirring rate on the leaching degree of red mud in ammonium sulfate solution.

Stirring rate (r.p.m.)	Na leaching degree (%)	Na dissolved (mg)
40	41.4	488
50	50.0	579
75	67.7	798
100	88.1	1038
125	96.8	1140
150	97.1	1144

Leaching conditions:

Ammonium sulfate concentration	0.2 mol/l
Temperature	100°C
Leaching time	2 hr

Table 3 Relation between the leaching degree of red mud and the weight of sample.

Weight of sample (g)	Na leaching degree (%)	Na dissolved (mg)
5	93.2	274
10	98.3	579
20	88.1	1038
40	44.7	1054
50	35.0	1015

Leaching conditions:

Ammonium sulfate concentration	0.2 mol/l
Temperature	100°C
Leaching time	2 hr
Stirring rate	100 r.p.m.

回収率と攪拌速度の定量的関係を求めることはできない。

(4) パルプ濃度の影響

浸出液量500 ml、温度100℃、時間2 hr、硫酸アンモニウム濃度0.2 mol/lの条件下で試料の採取量を5 g から50 g まで変えてパルプ濃度の影響について調べた。その結果を **Table 3** に示す。ナトリウムの溶出量は試料の採取量が増すと増加し、20 g 以上の試料ではほぼ一定値を示すが、ナトリウム回収率はパルプ濃度1/12.5以上で大きく低下する。この原因は試料の採取量が増すと浸出液中のアンモニウムイオンと赤泥粒子との接触が妨害され、アンモニウムゼオライト形成の置換反応が進行しにくいからであると考えられる。すなわちパルプ濃度1/25以上ではナトリウムの溶出量がほぼ一定であるから、赤泥と硫酸アンモニウムとの反応が平衡に達しているかのように見えるが、(2)式で示したナトリウムの溶出反応によれば50 g の赤泥に含有するナトリウムを100%回収するのに要する硫酸アンモニウムの化学量論量は約8.5 g でこれは約0.13 mol/lに対応し、本実験で使用した硫酸アン

Fig. 5 Effect of temperature on the leaching degree of red mud.

Leaching conditions:

Stirring rate	100 r.p.m.
Leaching time	3 hr

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of powder obtained by anhydration of various leaching solutions (Co: K_a)

A: $(NH_4)_2SO_4$ C: Na_2CO_3 E: NaOH
B: Na_2SO_4 D: $\alpha-Fe_2O_3$

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of red mud used and the residues obtained by various leaching solutions (Co: K_a).

F: SiO_2 H: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
G: $\alpha-Fe_2O_3$ I: TiO_2

モニウム濃度 0.2 mol/l で十分に浸出が可能となる。したがって本実験は浸出時間 2 hr で行なっているが、浸出反応時間を一層長くすればナトリウムの回収率は向上するものと推察される。

(5) 浸出液および浸出残渣のX線分析

反応生成物の形態を知るため、浸出温度 100℃、時間 3 hr、攪拌速度 100 r.p.m. の条件で各溶媒を使用して浸出したときの浸出液を蒸発乾固して得た粉末およびその浸出残渣のX線分析を行なった。その結果を **Fig. 6** および **Fig. 7** にそれぞれ示す。Fig. 6 に示した硫酸アンモニウム水溶液を浸出液として用いた場合の回折図形には硫酸ナトリウムおよび硫酸アンモニウム結晶に対応する各回折線が認められ、炭酸アンモニウム浸出液では炭酸ナトリウム、水浸出では水酸化ナトリウムの回折線がそれぞれ観察される。また Fig. 7 に示した末浸出試料の回折図形には回折角 2θ が $30^\circ 52'$ と $49^\circ 52'$ 付近にソーダライト化合物に対応する回折線が認められ、他にシリカ、ヘマタイト、酸化チタンの回折線が現われている。一方 0.2 mol/l の硫酸アンモニウム浸出液を使用したときの残渣の回折図形にはソーダライトの回折線が消失し、ナトリウムがほぼ完全に溶出していることが判る。0.2 mol/l の炭酸アンモニウムおよび水を用いた浸出残渣の回折図形にはソーダライトの回折線が残存しており、ナトリウムの回収が効果的に行なわれにくいことが判る。以上のX線分析結果が各浸出液ナトリウム回収率の結果と良く一致していることから、各浸出液によるナトリウムの溶出反応は(1)式および(2)式に従って進行しているものと考えられる。

4.2 硫酸化焙焼

赤泥中のナトリウムを約90%回収した後、その浸出残渣を乾燥し、-200 meshに整粒してから、残渣中のアルミナと硫酸アンモニウムがモル比 1 : 4 および 1 : 8 になるように混合した試料を用い、アルミニウム回収におよぼす硫酸化焙焼温度の影響を調べた。その結果を **Fig. 8** および **Fig. 9** に示す。硫酸化焙焼後のアルミニウム回収の浸出条件は浸出温度 100℃、時間 10 hr、攪拌速度 300 r.p.m., 硫酸濃度 0.1 mol/l, 酸素分圧 5 kg/cm² である。アルミニウム回収率はいずれのモル比の場合も硫酸化焙焼温度が高くなるに従い増加し、約 400℃以上の温度で一定値に落着く傾向を示す。モル比 1 : 4 では焙焼温度 450℃、焙焼時間 4 hr の条件でアルミニウム回収率が約80%を示し、同一条件におけるモル比 1 : 8 ではアルミニウムの約 100%が回収される。このことはアルミニウム回収率が硫酸化焙焼の際に混合する硫酸アンモニウム量に大きく依存することを示している。また Fig. 8 および Fig. 9 から明らかなように 350℃付近を境にアルミニウム回収率に大きな差違が認められる。これは(3)

Fig. 8 Effect of sulfatizing temperature on the leaching degree of red mud.

Leaching conditions:

Sulfuric acid concentration	0.1 mol/l
Temperature	100°C
Stirring rate	300 r.p.m.
Leaching time	4 hr

Fig. 9 Effect of sulfatizing temperature on the leaching degree of red mud.

Leaching conditions:

Sulfuric acid concentration	0.1 mol/l
Temperature	100°C
Stirring rate	300 r.p.m.
Leaching time	4 hr

式に示すように硫酸アンモニウムが 357°C で重硫酸アンモニウムに分解し¹⁴⁾、硫酸化反応を促進するからである。すなわち硫酸化焙焼では 357°C 付近を境として次の(4)式および(5)式の反応が進行し、アルミナは優先的に複

塩、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を形成する¹⁵⁾。

357°C 以下

357°C 以上

硫酸アンモニウムの分解によって生成する重硫酸アンモニウムはゼオライト粒子との反応性に富むので、アルミニウム回収率が増加するものと考えられる。したがって硫酸化焙焼温度は 400° ~ 450°C が適当である。

4.3 アルミニウム回収の浸出

(1) 温度の影響

アルミニウム回収に対する浸出温度の影響について調べた。その結果を **Fig. 10** に示す。浸出温度が上昇するにつれてアルミニウム回収率が増加する傾向を示すが、浸出温度 18°C、時間 10 hr ですでに約 80% のアルミニウムが回収される。高温では短時間の間に急激にアルミニウムが溶出し、浸出温度 120°C の場合いずれの浸出時間でも 90% 以上のアルミニウムが回収される。しかし浸出温度 40° ~ 80°C の温度範囲では浸出時間 7 hr までアルミニウムの回収率が停滞する傾向が認められる。これは硫酸化焙焼工程で生成したアルミニウム複塩は可溶性で反

Fig. 10 Effect of temperature on the leaching degree of red mud sulfatized at 450°C.

Leaching conditions:

Sulfuric acid concentration	0.1 mol/l
Oxygen pressure	5 kg/cm ²
Temperature	100°C
Stirring rate	300 r.p.m.

応初期に溶出するが、ゼオライト構造の形態で残存するアルミナは溶出しにくいからであると考えられる。したがってアルミニウムを有効かつ短時間に回収するには浸出温度を 100℃以上にする必要がある。

(2) 硫酸濃度の影響

浸出液の硫酸濃度を 0, 0.1, 0.4 および 0.8 mol/l と変えて、アルミニウム回収率の変化を調べた。その結果を **Fig. 11** に示す。いずれの浸出時間でも硫酸濃度が高くなるに従い、アルミニウム回収率は増加するが、硫酸濃度による効果は小さく、水で浸出する場合でも浸出時間 10 hr で約85%ものアルミニウムが回収される。また硫酸濃度 0.1 mol/l の浸出液では浸出時間 7 hr 以上でアルミニウム回収率が約100%を示す。0.4, 0.8 mol/l と濃度が高い場合にはアルミニウム回収率は 100%となるが、酸化鉄も同時に溶出するので浸出液中にはかなりの鉄イオンが残存し、得られる硫酸アルミニウム結晶の品位が低下する。したがってアルミニウム回収の浸出には 0 ~ 0.1 mol/l 程度の硫酸濃度が適当である。

(3) パルプ濃度の影響

浸出液量 500 ml に対し試料採取量を 10 g から 50 g まで変えてアルミニウム回収率に及ぼすパルプ濃度の影響を調べた。得られた結果を **Fig. 12** に示す。試料の採取量が多くなってもアルミニウム回収率の変化は小さく、浸出時間 7 hr 以上ではいずれの採取量でも90%以上のアルミニウムが回収される。この結果は硫酸化焙焼によつてアルミナがアルミニウム複塩を形成すれば、浸出工程でのアルミニウムの溶出反応が容易に進行することを示し

ている。結局、アルミニウム回収の浸出におけるパルプ濃度による影響はひじょうに小さい。

4) 鉄の溶出による温度の影響

アルミニウムの硫酸化焙焼工程においては赤泥中に共

Fig. 12 Relation between the leaching degree of red mud sulfatized at 450°C and the weight of sample in sulfuric acid solution.

Leaching conditions:

Sulfuric acid concentration	0.1 mol/l
Oxygen pressure	5 kg/cm ²
Temperature	100°C
Stirring rate	300 r.p.m.

Fig. 11 Effect of sulfuric acid concentration on the leaching degree of red mud sulfatized at 450°C.

Leaching conditions:

Oxygen pressure	5 kg/cm ²
Temperature	100°C
Stirring rate	300 r.p.m.

Fig. 13 Leaching curves of red mud sulfatized at 450°C

Leaching conditions:

Sulfuric acid concentration	0.1 mol/l
Oxygen pressure	5 kg/cm ²
Stirring rate	300 r.p.m.

存する酸化鉄もアンモニウムの複塩を形成することも考えられ、その上アルミニウム回収の浸出工程では硫酸溶液を浸出液として使用するため、アルミニウムと同時に鉄も溶出する傾向があるので、各温度における鉄溶出の時間的変化を調べた。その結果を **Fig. 13** に示す。浸出温度が高くなるに従い、鉄の溶出率は低下し、また浸出時間の経過とともに溶出率は次第に減少する傾向を示す。浸出温度18℃では浸出時間3 hr付近までは鉄の溶出率は増加するが、その後はほぼ一定値を示すようになる。一方浸出温度120℃、時間10 hrでは鉄の溶出率は約7%と低い値を示す。このように浸出温度が高くなると鉄の溶出率が急激に減少するのは溶出した鉄イオンが加水分解するため、すなわち本実験では酸素加圧浸出法を用いているから、溶出した鉄イオンが反応時間の経過とともに加水分解し、塩基性水化物あるいは酸化物として沈澱するからである^{16), 17)}。しかし、赤泥からの鉄の分離は一般に困難で¹⁸⁾、今後の研究に待たれるところが大きい。なお鉄イオンの除去については別報で報告する予定である。

5. 結 言

赤泥から有価成分を分離回収する一つの試みとして、硫酸アンモニウムを浸出液とした高温・高圧浸出法によりナトリウムを回収し、硫酸化焙焼工程を導入してアルミニウムを回収する実験を行ない、次の結果を得た。

- (1) 赤泥からナトリウムを回収するためには炭酸アンモニウムを浸出液として用いるよりは硫酸アンモニウムを用いる方がはるかに有効で、約90%以上のナトリウムを回収することが可能である。
- (2) 赤泥に硫酸アンモニウムを混合し、350°~450℃に加熱するとソーダライトを形成しているアルミナが優先的に分解して複塩、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を形成し、浸出が容易となる。
- (3) アルミニウム回収の浸出工程における主要な因子は浸出温度で、高温で浸出を行なうほどアルミニウムは短時間で溶出し、浸出液中の鉄イオンの残存も少ない。
- (4) 90%以上のナトリウムを回収するためには硫酸アンモニウム濃度0.2 mol/l、浸出温度100℃、浸出時間3 hr、

攪拌速度100 r. p. m. の浸出条件で行なうのが適当で、80%以上のアルミニウムを回収するには水を浸出液とし、浸出温度100℃、浸出時間10 hr、攪拌速度300 r. p. m.、酸素分圧5 kg/cm²の条件で浸出を行なうのが適当である。

本研究を遂行するに当たり、実験に協力された東北大学選鉱製錬研究所、金井俊治氏ならびに東北大学大学院生、川島道夫氏に謝意を表する。なお本研究の一部は昭和49年度文部省科学研究費補助金によつて行なつたものである。

参 考 文 献

- 1) 三次, 石原, 佐藤, 堀筋, 下村: 骨材資源, **20** (1974), 7.
- 2) O. C. Fursman: Bureau of Mines Report of Investigation, No. 7454 (1970), 20.
- 3) A. S. Vykhina and L. P. Dmitrieva: Sov. J. Non-Ferrous, Met. 6, (1965), 53.
- 4) D. Dobos: Sov. J. Non-Ferrous Met. 9, (1968), 77.
- 5) U. S. Patent 2375342 (1945).
- 6) U. S. Patent 1203950 (1970).
- 7) 明石, 蕭: 軽金属, **26** (1976), 50.
- 8) 清宮, 森: 軽金属, **12** (1962), 6.
- 9) K. Shimakage, H. Hoshi, and T. Ejima: Trans. JIM, 15 (1974), 121.
- 10) 上野: キレート滴定法, 南江堂 (1972), 245, 349.
- 11) 高橋, 外: ゼオライトとその利用, 技報堂 (1969), 134.
- 12) 橋本, 浜野: セラミックスの基礎, 共立出版 (1975), 65.
- 13) 堀口, 片山: 軽金属, **15** (1965), 85.
- 14) 玉虫, 富山, 外: 理化学辞典, 岩波書店 (1971), 1424.
- 15) 柴田, 木村: 無機化学全書 X-1-1 アルミニウム, 丸善 (1975), 305.
- 16) И. Ф. Хупяков, А. В. Ключева, В. И. Смирнов: Поклады, 148 (1963), 654 (木内訳: 日本鉱業会誌, 80 (1964), 476).
- 17) G. Steintveit: Erzmetall, 23 (1970), 532.
- 18) 日本特許, 昭和 27-4454.