赤泥分離工程におけるギブサイトおよび ベーマイトの早期析出

山田 興一*

Autoprecipitation of gibbsite and boehmite in settler for red mud separation

UDC:669.713:546.621-31

Koichi YAMADA

The autoprecipitation behavior of gibbsite and boehmite in a settler for red mud separation was studied. Gibbsite precipitated on the red mud without boehmite. Boehmite precipitated only when it coexisted with red mud. The precipitation rate of boehmite was much less than that of gibbsite.

Goethite showed the largest seed effect among the minerals contained in red mud on the autoprecipitation of gibbsite. Calcium carbonate suppressed it and that effect increased with decreases of the caustic soda concentration in liquor and the holding temperature.

(Received July 7, 1980)

1. 緒 言

ボーキサイトからアルミナを製造する バイヤー法 には、アルミナ抽出、赤泥分離、水酸化アルミニウム析出、アルミナ焙焼などの工程がある。アルミナ抽出後のスラリーは冷却されるため、赤泥分離工程では、アルミン酸ソーダ溶液はアルミナ分が過飽和で不安定な状態にある。そのため、赤泥分離工程では、温度、時間、液組成などの条件を正しく選ばないと、水酸化アルミニウムの析出が起こる。この析出を早期析出と呼び、これが起こると、アルミナ分の損失を招くので好ましくない。本報では、赤泥の沈降分離工程における水酸化アルミニウム早期析出におよぼす液組成、温度などの影響、赤泥中の各成分の種子作用、カルシウム塩の早期析出抑制作用などについて述べる。

2. 実 験

2.1 試料

- (1) 合成アルミン酸ソーダ溶液：特級試薬カセイソーダ、蒸留水、工業酸化アルミニウムより調製した。モル比（液中 Na_2O と Al_2O_3 のモル比で以下 M・R で表わす）3.5の液を使用した。
- (2) 工業アルミン酸ソーダ溶液：カセイソーダ濃度

125g/l (Na_2O として)の時の主な不純物として、炭酸根 6 g/l, 塩素 1.8 g/l, リン 0.2 g/l, 有機炭素 11 g/l を含有する M・R=3.5の工場使用液を用いた。

(3) ボーキサイト：Table 1 に示す、ビンタン、ウェイバー鉱を -60 mesh に粉碎して用いた。

(4) ギブサイト：平均径 40 μm の工業用水酸化アルミニウム。

(5) ソーダライト：工業アルミン酸ソーダ溶液とシリカゲルより 150°C で合成した平均径 20 μm のもの。

(6) ゲータイト：キシダ化学社製試薬で平均径 4.5 μm のもの。

(7) ヘマタイト：平均径 3.6 μm の和光純薬社製試薬。

(8) アナターゼ：平均径 2.3 μm のキシダ化学社製試薬。

(9) ルチル：アナターゼを空気中で 1100°C 8 時間焼成した平均径 26 μm のもの。

2.2 実験方法

ニッケル製 1 l ボンベにアルミン酸ソーダ溶液とボーキサイトを仕込み、ガス加熱し、アルミナ分を抽出し、赤泥スラリーを調製した。そのスラリーを Fig.1 に示す容器に移し、恒温水槽中で一定温度に保った。スラリーのかくはんは 0.5 r.p.m. の速度で行なった。液中ソーダ濃度は中和滴定法により、アルミナ濃度はキレート滴

* 住友アルミニウム製錬株式会社（新居浜市）。Sumitomo Aluminium Smelting Co., Ltd. Kikumoto Works (Niihama).

Table 1 Chemical and mineralogical compositions of bauxite

Bauxite	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	LOI	Boehmite	*G/H	**A/R
Bintan	53.4%	4.9	12.2	0.7	28.5	0	41/59	86/14
Weipa	55.0%	5.2	12.4	2.8	24.5	12	11/89	73/27

* Mole ratio of goethite to hematite

** Mole ratio of anatase to rutile.

Fig. 1 Stainless steel holding vessel for autprecipitation.

定法により定量した。赤泥以外の鉱物の種子作用を観察する際は、赤泥スラリーをろ別し得たアルミン酸ソーダ液に所定の鉱物を添加して、それを上記と同様にかくはん保持して実験を行なった。赤泥中のギブサイトおよびペーマイトはアルミン酸ソーダ溶液 (Na₂O 濃度 135 g/l, Al₂O₃ 濃度 69 g/l) による抽出法で分析した。水洗乾燥した赤泥 10 g と 100 ml のアルミン酸ソーダ溶液をニッケル製 300 ml ビーカーに入れ、103℃で30分間加熱保持し、冷却後液中アルミナ濃度を分析し、その処理前後の変化量から赤泥中のギブサイト量を計算した。ギブサイト分を抽出した赤泥を水洗、乾燥し、それを 10 g と 100 ml のアルミン酸ソーダ溶液をニッケル製 200 ml ボンベに仕込み、ガス熱により 230℃で30分間保持し、冷却後液中アルミナ濃度を定量し、赤泥中ペーマイトを計算した。赤泥以外の鉱物中のギブサイト、ペーマイトも同様にして求めた。

3. 実験および考察

3.1 アルミン酸ソーダ溶液中のギブサイト、ペーマイトの溶解度

水酸化アルミニウムの早期析出挙動を明らかにするにはアルミン酸ソーダ溶液中のギブサイト、ペーマイトの

Fig. 2 Solubility of gibbsite and boehmite in sodium aluminate soln.

溶解度を知る必要がある。溶解度については、古くから数多くの値が報告されているが、少しずつ報告値に相違があるので、本報では **Fig. 2** に示す我々の測定値を用いてデータの整理をした。50℃以上の測定温度領域では熱力学データ¹⁾からも予想されるようにギブサイトの方がペーマイトより溶解度は高い。また工業液は各種の無機、有機不純物を含有しているため、ギブサイトの溶解度は合成液中でより高くなっている。(1)、(2)式の溶解反応式を仮定して無限希薄溶液中への、ギブサイト、ペーマイトの溶解熱を **Fig. 2** のデータから計算すると、それぞれ 26.8, 19.2 k J/mol となり Russel²⁾ らの報告値とほぼ等しい値を得た。

3.2 赤泥濃縮分離条件下での早期析出

赤泥濃縮分離は通常シックナーを用い95℃で行なわれる。その時、赤泥はソーダ濃度=100~150 g/l (Na₂Oとして)、M. R.=1.5~1.7 のアルミン酸ソーダ液と10~50時間接触する。この分離条件下での水酸化アルミニウムの早期析出挙動についての測定結果を述べる。

(1) 早期析出量に及ぼす赤泥量の影響

ビンタンボーキサイトを工業アルミン酸ソーダ溶液で150℃、1時間処理し、得られたスラリーを静置し、所定量の上澄液を抜き取り、種々の赤泥濃度のスラリーを調製した。そのスラリーの保持実験結果を **Fig. 3** に示す。**Fig. 3** から、実際のシックナー操作のように、ゆつくり

Fig. 3 Effect of red mud concentration on precipitation of gibbsite.

Fig. 4 Effect of starting M. R. on autoprecipitation.

したかくはん条件下では、赤泥沈降層内の液と上澄液との混合は殆んど起こらず、また水酸化アルミニウムの析出反応も赤泥表面でのみしか起こらないため、水酸化アルミニウムの析出量は単位液量当りでは一定とならずに、種子作用をする赤泥の単位添加量当り一定の値を示していることがわかる。そこで、以後のデータは単位赤泥重量当りの早期析出量でまとめる。尚、ここで析出したアルミナ分はギブサイトであり、熱力学データ¹⁾や Fig. 2 に示した溶解度からの予想に反し、ペーサイトは検出されなかった。このことについては後で考察する。

(2) 早期析出に及ぼす液組成、温度の影響

Fig. 4 に液組成、温度、液種を変えてビンタン赤泥の保持実験を行なった結果を示す。同一 M. R. では液中ソーダ濃度が低い程、また同一液組成では温度が低い程、早期析出量は増大している。すなわち、液中アルミナ過飽和度の上昇と共に早期析出量が多くなっている。

Fig. 4 に示した結果と、Fig. 2 に示したギブサイト溶解度測定結果から、アルミナ過飽和度 (S. D とする) と早期析出量の関係を求め Fig. 5 に示す。S. D の算出に当りギブサイト溶解度を用いたのは、早期析出物がギブサイトであったからである。工業液の場合 95°C では液中ソーダ濃度が 120~160 g/l の範囲で変化しても、S. D

Fig. 5 Effect of holding conditions on autoprecipitation.

Fig. 6 Effect of holding time on autoprecipitation.

が一定なら早期析出量もほぼ一定となっている。温度が 90° に低下すると、95°C の場合と比較し、同一 S. D. での早期析出量は減少している。これは温度低下により水酸化アルミニウム析出速度が低下するためである。不純物を含みしない合成液中での早期析出量は、Fig. 4 で工業液の場合と比較すると同一液組成 (ソーダ濃度 M. R. の

み)では非常に多い。しかし同一 S. D の液組成では、Fig. 5 に示すようその差は小さくなる。工業液中での早期析出量の方が少ないのは、液中の有機不純物が赤泥表面に吸着され、水酸化アルミニウム析出を抑制するためであろう。工業液中では通常のシックナー操業温度95℃の場合、S. D を0.23以下に保てば48時間以内では早期析出は起こらないことが Fig. 5 からわかる。

(3) 早期析出の誘導期間

(2)で述べたように95℃、48時間の赤泥保持条件下では S. D を0.23以下に保てば、早期析出は起こらないことがわかったが、シックナーの運転条件により、保持時間は変動する。そこで、液組成を変えて、早期析出量の時間変化を測定した。その結果を Fig. 6 に示す。保持液の M. R が上昇すると、早期析出の開始する時間、すなわち誘導時間は短くなる。また早期析出量は水酸化アルミニウムの自触媒作用により、時間経過と共に急激に増加している。Fig. 5, 6から95℃での早期析出の誘導時間と保持液 S. D の関係を求めて、Fig. 7 に示す。Fig. 7 の曲線の左側の領域で赤泥分離シックナーを操業すれば、

Fig. 7 Effect of alumina supersaturation degree on induction time at 95°C.

ギブサイト早期析出は起こらない。

3.3 赤泥中各成分の種子作用

3.2の実験に用いた赤泥はビンタン鉱から可溶性のアルミナ分を完全に抽出して得たので、ギブサイト、ペーサイトを含有していなかった。ボーキサイト抽出条件によつては、赤泥はギブサイト、ペーサイトを含有することもあり得るので、それらの早期析出種子作用および赤泥構成成分であるソーダライト、ヘマタイト、ゲーサイト、アナターゼ、ルチルなどの種子作用について観察した結果について以下に述べる。

(1) ギブサイトの種子作用

ギブサイトをビンタン赤泥に1重量%添加して行なつた実験結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5から、ギブサイトの種子作用は非常に大きく、早期析出量—S. D 曲線は、ギブサイトを含有しない赤泥のそれに比べて、S. D で約0.1も左側へ移行していることがわかる。このようにギブサイトの種子作用は大きいので、ボーキサイト溶解の際にギブサイトを完全に抽出することが早期析出を防止するために必要であることがわかる。

(2) ペーサイトの種子作用

ペーサイトを含有するウェイパーボーキサイトを溶解し、ペーサイト含量の異なる赤泥を調製して行なつた保持実験の結果を Table 2 に示す。これ迄の赤泥を保持した場合の早期析出物は全てギブサイトであつたが、Table 2 に示すように赤泥中にペーサイトが存在すると、析出物もペーサイトであつた。既に述べたように、熱力学データや溶解度からはペーサイトが析出する筈であるが、アルミン酸ソーダ溶液中の $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ イオンとギブサイトの構造相似性のために赤泥がペーサイトを含有しない時はギブサイトが析出し、ペーサイトが存在する時のみペーサイトが析出したのであろう。アルミン酸ソーダ溶液からのギブサイト、ペーサイトの析出の活性化エネルギーとして、Scotford²⁾はそれぞれ96, 105kJ/molの値を報告しており、この数値からもペーサイトの方が析出し難いことがわかる。また、ギブサイトの場合は赤

Table 2 Seed effect of boehmite in red mud.

Liq. composition			Initial boehmite in red mud	Autoprecipitated**	
Na ₂ O conc.	Al ₂ O ₃ conc.	S.D*		Gibbsite	Boehmite
120 g/l	121 g/l	0.25	0%	0%	0%
120	121	0.25	10	0	0
120	121	0.25	22	0	0.7
120	127	0.31	10	0	1.1
120	127	0.31	22	0	2.8
120	127	0.31	35	0	5.9

Holding conditions: plant liq., 95°C, 48 h

* Based on gibbsite solubility.

** Weight percentage in red mud as Al₂O₃.

Table 3 Seed effect of various minerals

Mineral	Autoprecipitated*	
	Gibbsite	Boehmite
Sodalite	0.6%	0%
Goethite	18.6	0
Hematite	0	0
Anatase	0	0
Rutile	0	0
Bintan red mud	2.1	0
Weipa red mud	0.7	0

Holding conditions: plant liq. (Na_2O 120 g/l, Al_2O_3 127 g/l), 95°C, 48 h

* Weight percentage in seed as Al_2O_3 .

泥中に1%存在しただけで、早期析出を非常に促進したが、ペーマイトの種子作用はそれよりかなり小さく、赤泥中に22%存在しても、ペーマイト析出量は余り多くない。このようにペーマイトの析出速度は小さいので、早期析出の観点からは、ボーキサイト溶解工程でペーマイトが完全に抽出されない場合でも操業への悪影響は小さい。

(3) その他鉱物の種子作用

赤泥に含有されるソーダライト、ゲータイト、ヘマタイト、アナターゼ、ルチルなど各鉱物の種子作用についての実験結果を **Table 3** に示す。比較のために、ギブサイト、ペーマイトを含有しないビンタン、ウェイパー赤泥についての実験結果も併記する。Table 3 から明らかに、ゲータイトのギブサイト析出に対する種子作用は非常に大きく、ソーダライトを保持した場合も少ないがギブサイトが析出した。その他の鉱物は種子作用を示さなかった。ゲータイトの種子作用が大きいのは、その構成単位体の八面体 (Fe を3個ずつの O, OH が囲んでいる) の OH-OH および O-OH の距離が 2.7~2.8 Å と、ほぼギブサイト中の単位八面体 (Al を6個の OH が囲んでいる) の OH-OH 間距離と等しいこと、およびゲータイトがアルミン酸ソーダ溶液中で溶解、析出を繰り返すためと思われる。ゲータイト結晶の一部が溶解し、活性化されたサイトで $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ イオンの重合が起こり、ギブサイトが生成したり、ゲータイト析出の際にギブサイトが共析しているのであろう。同じ酸化鉄でもヘマタイトが種子作用を示さないのは、ゲータイトより安定でアルミン酸ソーダ溶液への溶解度が小さいためと思われる。Table 3 にビンタン、ウェイパー赤泥の保持実験結果も示してあるが、ビンタン赤泥の方がウェイパー赤泥よりギブサイト析出の種子作用が大である。これは Table 1 のボーキサイト組成からもわかるように、ビンタン赤泥中のゲータイト含量はウェイパーのそ

Fig. 8 Effect of calcium carbonate addition to red mud on autoprecipitation.**Table 4** Effect of calcium carbonate addition to red mud.

Plant liq. compositions		CaCO_3 (wt. % of red mud)	Precipitated*	
Na_2O conc.	Al_2O_3 conc.		Gibbsite	Boehmite
80 g/l	83 g/l	0%	29.5%	1.4%
80	83	2	3.8	5.4
80	73	0	6.3	2.2
80	73	2	1.6	2.5

Holding conditions: 75°C, 30 h, Initial red mud contains 1.0% of gibbsite and 11.4% of boehmite.

* Weight percentage of red mud as Al_2O_3 .

れより約3.5倍高いためであろう。ギブサイト早期析出に対するソーダライト、チタニアゲルの種子作用については Kuznetsov⁴⁾ が研究し前者の種子作用は我々の結果と異なり認められないと報告しているが、これは彼等の保持時間が短かつたためであろう。後者をアルミン酸ソーダ溶液に添加すると、溶解し、チタン酸ソーダ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を生成し、その際ギブサイトもエピタキシャルに共析すると報告している。

3.4 早期析出の抑制

アルミン酸ソーダ溶液の分解抑制剤としてはアルカリ土類金属、特にカルシウム塩が有効であることが知られている⁵⁾。分解抑制剤として炭酸カルシウムを選び、温度、液組成を変えビンタン赤泥の保持実験を行なった結果を **Fig. 8** に示す。Fig. 8 から保持温度、保持液中ソー

ダ濃度の低下と共に、炭酸カルシウムのギブサイト析出に対する抑制効果が大きくなっていることがわかる。抑制効果の大きい、低ソーダ濃度、低温でギブサイト、ペーマイト両相を含有する赤泥に、炭酸カルシウムを加えて行なった実験結果を **Table 4** に示す。Table から明らかのように、炭酸カルシウムのギブサイト析出に対する抑制効果は非常に大きい、ペーマイトの析出抑制効果は全く示さず、逆にギブサイト析出を抑制したため、ペーマイトの析出を促進している。炭酸カルシウムはアルミン酸ソーダ溶液中で Ca^{++} イオンを生成し、それがギブサイトの (001) 面に吸着され、その析出反応を阻害すると Gnyra⁶⁾ が報告している。 Ca^{++} イオンの吸着がペーマイトには起こらないので、ペーマイト析出に対しては抑制効果を示さなかつたのであろう。

4. 結 論

赤泥濃縮分離工程におけるギブサイト、ペーマイトの早期析出挙動について検討し、次のような結論を得た。

(1) ペーマイトを含有しない赤泥をアルミン酸ソーダ溶液中で保持すると、溶解度測定結果からの予想に反し、ギブサイトが析出する。しかし、ペーマイトが存在するとペーマイトが析出する。

(2) ギブサイトの早期析出量は液中アルミナ過飽和度 (S. D) の関数で表わされ、温度が低下すると同一 S. D でも析出量は減少する。

(3) ギブサイト以外の赤泥成分ではゲータイトがギブサイト析出に対し最大の種子効果を示し、ゲータイト含量の大きな赤泥は早期析出の観点から好ましくないと思われる。

(4) 炭酸カルシウムはギブサイト早期析出を抑制し、その作用は液中ソーダ濃度、保持温度が低い程、大である。しかし、ペーマイト析出に対しては抑制作用を示さない。

参 考 文 献

- 1) B. S. Hemingway and R. A. Robie: *Geochim. Cosmochim. Act.*, **42** (1978), 1533.
- 2) A. S. Russel et al.: *J. Metals*, **203** (1955), 1123.
- 3) R. R. Scotford and J. R. Glastonbury: *Can. J. Chem. Eng.*, **49** (1971), 611.
- 4) S. I. Kuznetsov et al.: *Z. Prikl. Khim.*, **38** (1965), 1603.
- 5) 塩田, 武藤: アルミニウム, **3** (1943), 245.
- 6) R. Gnyra and N. Brown: *Powder Tech.*, **11** (1975), 101.