赤泥の 2, 3 の酸による浸出

笠井 利 浩*・溝 田 忠 人**
高 橋 克 侑**

Leaching Characterization of Red Mud

Toshihiro KASAI*, Tadato MIZOTA**
and Katsuyuki TAKAHASHI**

Red mud produced in the Bayer process is usually disposed of as a slurry. In spite of the great amount of it, economically worthwhile utilization has not yet been realized. The main purpose of this study is to recover valuable components, especially titanium in red mud. The difficulty of applying flotation to red mud for recovering titanium, iron and aluminum compounds is based on the fact that red mud is composed of very fine particles in which the individual components become associated with the others prevailing in the slurry. Therefore, the leaching of valuable components from red mud was investigated by means of a few inorganic acids such as hydrochloric acid, sulfuric acid, and nitric acid as a function of leaching time, acid concentrations, and solution temperatures. Leaching of Si and Al in red mud is little affected by the kinds of acids and the solution temperatures. The extraction of both elements amounts in equilibrium to 70 percentages after about ten minutes. On the other hand, leaching of Fe and Ti in red mud is much affected by both of the leaching temperatures and the acid concentrations, especially by hydrochloric acid concentrations.

1. 緒 論

バイヤー法から生ずる赤泥は、その生産量が莫大であるにもかかわらず、経済的に有効な利用法が開発されずに放置されている。近年、環境問題の観点からも赤泥の有効な利用法が研究されてきている¹⁻²⁾が、赤泥から有用金属を回収することもその一つである。本研究では赤泥中に含まれる金属の酸浸出特性を明らかにすることを目的とし、その第一段階として赤泥の特性と、硝酸、硫酸、塩酸による酸浸出を行ない浸出時間、浸出温度、酸濃度などの影響を調べ、赤泥からの有用金属回収への基礎資料を得ようとするものである。

2. 試 料

本研究で用いた試料は、オーストラリア産、インドネシア産ボーキサイト処理からの赤泥の混合物で、その外観上の特性は Table 1 に示されているように色は赤茶色でその上澄液の pH は 13.4 である。塩酸による上澄液の

中和滴定曲線³⁾は Fig. 1 で与えられ、1 l の上澄液を中和するには約 0.25 等量の酸が必要であることがわかる。Table 2 に上澄液に含まれる各金属の原子吸光法による定量結果が示されている。滴定曲線が Fig. 1 に示されるように 3 段階になるのは、上澄液中に 1900 ppm と多

Table 1 Apparent characteristic of red mud sample

Color	Brown
pH	13.4
HCl(N)	0.25

Table 2 Analysis of supernatant liquid

Element	Concentration (ppm)
Na	7110
Al	1900
Fe	40.1
Si	46.7
Ca	15.6
Mg	0.3

* 山口大学大学院工学研究科資源工学専攻

** 山口大学工学部機能材料工学科

平成 3 年 8 月 1 日受理

Fig. 1 Titration curve of supernatant liquid of red mud by HCl

く含まれるアルミニウムによるものである⁴⁾。アルミニウムは pH10.5 以上では AlO_2^- , pH3.9 以下では Al^{3+} として存在し, pH3.9~10.5 では $\text{Al}(\text{OH})_3$ として沈澱してコロイド状になり白濁する。また, 上澄液中に 7110 ppm と多く含まれているナトリウムはバイヤー法によって処理される際に用いられたカセイソーダが多く残っているためである⁵⁾。

Table 3 Heating loss of red mud

Moisture content (at 105°C)	2.5%
Ignition loss (at 900°C)	4.9%

Table 4 Quantitative analysis of red mud solid by atomic absorption method and X-ray fluorescence analysis for Zr and trace elements

	Element	%
Main element	Fe	32.1
	Ca	10.3
	Al	7.5
	Si	6.7
	Ti	5.0
	Na	4.3
	Zr	0.3
	Mg	0.1
Trace element	Cr, Nb, Y, Pb, S, Mn, Sr, Cu, Zn, K, P, Ni, Ga, Th	

赤泥固体を 105°C 及び 900°C で恒量になるまで加熱して求めた乾燥減量と強熱減量⁶⁾を Table 3 に示す。その差は2.4%で少ない。蛍光 X 線によって同定された赤泥固体中の金属と, 主要金属の原子吸光法による定量結果 (ただし Zr については蛍光 X 線による標準添加法による) を Table 4 に示す。主成分としては Fe, Ca, Al, Si, Ti, Na, Zr, Mg, 微量成分として Cr, Nb, Y などがあげられるが, 特に Fe が32.1%と多く, また, Ti も5.0%と多く含まれている。赤泥粒子のふるい分けによる粒度分布⁷⁾が末粉碎のもの, 4 時間小型ボールミルで粉碎したものについて Fig. 2 に与えられている。末粉碎のものでも 75 μm 以下の粒子が54%もあり赤泥が微粒子であることを示している。粉碎の一般式は積算粒度重量%を y , 径を x とすれば

$$\frac{dy}{dx} = kx^k$$

Table 5 Mineral identification of red mud solid by X-ray diffraction analysis

Composition	Mineral
Fe_2O_3	Hematite
Fe	
$\text{CaO} \cdot 2\text{FeO}$	
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Gibbsite
AlOOH	Boehmite
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	Sodalite
SiO_2	Quartz
TiO_2	Anatase

Fig. 2 Particle size distribution of original and 4 h crushed sample (log-log scale)

と表される。(但し k, k' は定数である。)

赤泥の X 線回折結果が Table 5 に示されている。赤泥中に 32.1% と多く含まれる Fe の多くはヘマタイトとして存在し、赤泥特有の赤茶色の源となっている。その他の含有鉱物としてはギブサイト、ペーマイト、ソーダライト、石英、そしてチタン鉱物としてはアナターゼなどが明瞭な回折ピークとして認められる。

3. 赤泥の酸浸出特性および考察

3-1 実験方法

酸浸出に用いた試料は、沈澱した赤泥固体を採取し、超純水にて pH の低下がなくなるまで洗浄を繰り返し、乾燥後めう乳鉢で -140 mesh になるまで粉碎した。また酸浸出には試薬特級の硝酸、硫酸、塩酸それぞれを超純水にて希釈したものを浸出酸として用いた。各酸の

Fig. 3 Leaching of Al in red mud in 1.45 mol/l HNO_3

Fig. 4 Leaching of Al in red mud in 1.8 mol/l H_2SO_4 Fig. 5 Leaching of Al in red mud in 1.2 mol/l HCl

濃度 (mol/l) は硝酸、硫酸、塩酸の順に1.45, 1.8, 1.2とした。

浸出は共栓フラスコ (200 ml) に浸出酸 50 ml を入れ、振とう機中に目的の温度 (25°C, 40°C, 60°C) になるまで放置し、これに秤量した 1 g の試料を加え、100 rpm で 1 h, 2 h, 4 h, 8 h と、それぞれ振とうを行なった。振と

う機から取り出した溶液は遠心分離管に移し遠心分離器で 10 min, 3000 rpm で遠心分離を行ない、上澄液だけを 200 ml メスフラスコ中へ移し 200 ml に調製した。次に原子吸光法によってその濃度 b (ppm) を求め計算によって浸出率を求めた。また浸出率におよぼす酸濃度の影響は、浸出条件を 60°C, 4 h とし、酸濃度を上記の 2 倍と

Fig. 6 Leaching of Si in red mud in 1.8 mol/l H₂SO₄ Fig. 7 Leaching of Fe in red mud in 1.45 mol/l HNO₃

して浸出を行ない、上記の結果と比較することによって調べられた。

次に浸出率計算の式を示す。希釈浸出液 200 ml 中に含まれる金属量 G_L (g) は (1) 式で与えられ、

$$G_L = b \times \frac{200}{1000} \times \frac{1}{1000} = \frac{b}{5000} \quad \text{.....(1)}$$

他方、浸出に用いた赤泥試料の重量 a (g) 中に含まれる金属量 G_S (g) は (2) 式で表される。

$$G_S = a \times d \times \frac{1}{100} = \frac{ad}{100} \quad \text{.....(2)}$$

d : 赤泥の各元素含有率 (wt%)

よって浸出率 L は (1), (2) 式より

Fig. 8 Leaching of Fe in red mud in 1.8 mol/l H₂SO₄

Fig. 9 Leaching of Fe in red mud in 1.2 mol/l HCl

$$L = \frac{G_l}{G_s} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

と示される。

3-2 浸出温度および浸出時間の影響

(1) アルミニウム アルミニウムの浸出結果におよぼす浸出時間、浸出温度の影響が Figs. 3~5 に示されて

いる。アルミニウムの浸出結果からは硝酸、硫酸、塩酸、また、浸出温度による浸出率の差はあまり認められず、浸出時間 10 min でどの浸出条件の場合においても平衡状態となり、約70%の浸出率を示している。

(2) シリコン シリコンの浸出結果の例として硫酸の結果が Fig. 6 に示されている。シリコンの浸出結果に

Fig. 10 Leaching of Ti in red mud in 1.45 mol/l HNO₃

Fig. 11 Leaching of Ti in red mud in 1.8 mol/l H₂SO₄

においてもアルミニウムの浸出結果と同じ傾向が見られ、浸出条件によらず約65%の浸出率を示す。

(3) 鉄 鉄の浸出結果が Figs. 7～9 に示されている。鉄の浸出結果は、硝酸による浸出においては浸出率におよぼす温度の影響は少なく、逆に硫酸による浸出においてはその影響が大きく浸出温度の上昇にともなってその

浸出率は飛躍的に増大することを示している。また、塩酸による浸出結果はそれらの中間的傾向を示す。

(4) チタン チタンの浸出結果が Figs. 10～12 に示されている。チタンの浸出結果は硝酸による浸出結果と塩酸による浸出結果ではその差は少なく、それに対して硫酸の浸出率は2～3倍の値をとり、また浸出温度が浸出

Fig. 12 Leaching of Ti in red mud in 1.2 mol/l HCl

Fig. 13 Effect of acid concentration on leaching
Conditions: temperature, 60°C; time, 4 h

率におよぼす影響が大きいことを示す。

3-3 酸濃度の影響

浸出温度を 60°C 浸出時間を 4 h とし 3-2 で述べた酸浸出結果とその 2 倍の酸濃度の酸を用いた酸浸出結果との差が Fig. 13 に示されている。

(1) アルミニウム アルミニウムの浸出率は酸濃度を 2 倍にすることにより硫酸と塩酸による浸出率は約 15% 増加しているのに対して硝酸による浸出率は増加しないことが示されている。この事は Table 6 に示される浸出前と浸出後の赤泥の X 線回折結果から、浸出前には $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ の形で存在していた Al が硝酸による浸出の後では残差中に $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の形で残り、またそれに対して硫酸、塩酸による浸出において

Table 6 Mineral identification of leached red mud solid by X-ray diffraction analysis

Original	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl
Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
CaO·2FeO	—	—	—
Fe	—	—	—
Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·3H ₂ O	—	—
Al(OH) ₃	—	—	—
AlOOH	—	—	—
SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂

はその酸濃度を 2 倍にした事により Al が溶出したためと考えられる。

(2) シリコン シリコンは酸濃度を 2 倍にしたにもかかわらずその浸出率は増加しないことが示されている。また、硫酸の場合には逆に約 15% 浸出率が減少する。この浸出率減少の傾向は硫酸濃度が大きくなる程大になる。

(3) 鉄 鉄の浸出率への酸濃度の影響は硫酸による浸出においては、酸濃度が 2 倍になったにもかかわらずその浸出率の変化は少ないことが示されている。それらに対して塩酸による浸出においてはその浸出率は約 5 倍の値を示すまでに増加し、塩酸による浸出においてはその浸出率におよぼす影響が大きいことを示している。

(4) チタン チタンの浸出率への酸濃度がおよぼす影響は鉄の場合と同じ傾向が見られ、硫酸と硝酸による浸出においてはその浸出率の変化は少なく、逆に塩酸の場合には酸濃度が 2 倍になると約 3 倍の浸出率を示し、濃度による影響が大きいことが示されている。

3-4 SEM による赤泥の表面観察

SEM による浸出前と各酸による浸出後の赤泥表面の写真を Fig. 14 に示す。浸出後の赤泥表面は浸出前の表面に対してザラついており、浸出によって元素が抜け出した跡が観察される。また硫酸による浸出を行なった赤泥残渣表面にはごく一部に茶の葉状の結晶が観察された。

3-5 浸出熱

van't Hoff の等容式より各元素の酸による浸出熱を求めた⁸⁾。

浸出熱を求めるのに用いた式を次に示す。

$$\log C = \frac{-\Delta H}{19.15T} + B \quad \dots\dots\dots(4)$$

C; 浸出された金属の濃度 (mol/l)

ΔH ; 浸出熱 (kJ/mol)

T; 温度 (K)

B; 定数

各浸出温度 (25°C, 40°C, 60°C) での金属のモル濃度 C

Fig. 14 SEM photographs of original and leached red mud

Table 7 Molar heat of leaching for metals

Element	Acid	(kJ/mol)
Fe	HNO ₃	40
	H ₂ SO ₄	69
	HCl	60
Ti	HNO ₃	15
	H ₂ SO ₄	19
	HCl	24

(mol/l) を求め $\log C \cdot (1/T)$ のグラフを作ると直線が得られ、その傾きを (4) 式に代入して浸出熱を求めた。Fe と Ti の浸出熱を Table 7 に示す。同様に求められた Al, Si の浸出熱は各酸とも 0~3 (kJ/mol) の間にあり小さい。それに対して Fe では 40~69 (kJ/mol) となり、Ti はこれらの中間的値をとることがわかる。

4. 結 言

赤泥の酸浸出における特性は以下のようである。

(1) Si, そして Al の浸出率は、浸出温度、また酸の

種類による影響はなくすぐに平衡状態となる。

(2) Fe, そして Ti の硫酸による浸出は、浸出温度によって大きな影響を受ける。また、塩酸によるこれらの浸出率はその酸濃度によって大きな影響を受ける。

参 考 文 献

- 1) B. S. Thakur and B. R. Scant: J. Scient. Ind. Res., 33, 408 (1974)
- 2) 高橋克侑: 日本鉱業会誌, 103巻 1189号 183-188頁 (1987)
- 3) 長島弘三, 富田 功: 分析化学, 裳華房 140-145頁 (1988)
- 4) 曾根興三, 田中元治: 定性分析化学Ⅱ, 共立出版 290-295頁 (1974)
- 5) 日本化学会: 化学便覧応用化学編プロセス編, 丸善 357-362頁 (1986)
- 6) 窯業協会: 窯業工学ハンドブック, 技報堂出版 239頁 (1984)
- 7) E. G. Kelly, D. J. Spottiswood: Introduction to Mineral Processing, 21 (1982)
- 8) 鈴木啓椽, 蒔田 薫, 原納淑郎: 応用物理化学Ⅱ エネルギーと平衡, 培風館 119-121頁 (1985)