アルミナ製錬赤泥の有効利用*

笠井利浩¹ 溝田忠人²

Utilization of Red Mud Exhausted from Alumina Production Industry

by Toshihiro KASAI¹ and Tadato MIZOTA²

1. School of Engineering, Nippon Bunri University, Oita 870-03

2. Faculty of Engineering, Yamaguchi University, Ube 755

Many researches have been carried out on utilization of red mud wasted from bauxite processing, because it contains a lot of valuable components and environmental aspects. Researches are classified into several categories such as recovery of valuable components from the red mud, their utilization for building materials or for absorbents, and others. Although utilization of the red mud as building materials and as absorbents are attractive in a point that the red mud is used in bulk, they can not do anything without discarding valuable components such as titanium, zirconium and the main iron. Extraction techniques should therefore be developed for these elements in the red mud. Zeolite or hydrotalcite-synthesis connected with recycling of alkali-solution is a prospective way for effective use of the solution under the strong demand for the environmental protection in the world.

KEY WORDS : Red Mud, Bayer Process, Extraction, Building Material, Absorbent, Zeolite

1. 緒言

現在アルミナの工業的生産の大部分は1888年にK. J. Bayerが考案したバイヤー法に基づいてボーキサイトを処理して行われている¹⁾。このバイヤー工程では、原鉱のボーキサイトを粉碎・洗浄し、粘土鉱物などを除去した後、ロータリーキルンで乾燥および有機物を分解し、同時に鉄を含む鉱物を酸化する。原鉱中のアルミナ分は、水酸化ナトリウム溶液を用いて加圧・加熱浸出することによりアルミン酸ナトリウム溶液として抽出される。同時に二酸化ケイ素の一部は水酸化ナトリウム、水酸化アルミニウムと反応して脱ケイ生成物であるソーダライトが生成する。次に、「赤泥」と呼ばれるきわめて微細な赤褐色の残渣および脱ケイ生成物を分離した後、清澄なアルミン酸ナトリウム溶液を冷却し、種子としての水酸化アルミニウムを加えて加水分解を促進させ、析出した水酸化アルミニウムを分離・焼成することによりアルミナが製造される。バイヤー工程では、生産アルミナ1t当たり操業条件、原料ボーキサイトの品位などにより、0.5~3tの強アルカリ性の廃液を含む赤褐色泥状の「赤泥」が排出される。全世界における赤泥の排出量は、1987年のアルミナの生産量が2,805万tであったことから年間数千万tに達すると推測され、現状では主に赤泥沈殿池へのため込み、埋め立て、海洋投棄によって処理されている。しかしながら貯泥地における沈殿には長い時間と広い用地を必要とし、また埋め立て、海洋投棄は赤泥に強アルカリ性の廃液が伴うことなどから環境問題により次第に実施不可能に

成りつつある。一方、赤泥には有用な物質が多く含まれていることから数多くの研究が行われているが、未だ有効な利用法は確立されていない。

従来検討あるいは提案された赤泥の特性および赤泥の有効利用法に関する研究は広い分野におよび、多くの報告がある。これらの研究はThakur and Sant²⁾⁻⁴⁾によって詳しく紹介されているが、ここでは従来の研究のうち赤泥の特性に関するものおよび赤泥の処理ないし有効利用法に関するものに分けて紹介する。後者については、赤泥の固体部分に関して、(1)有価成分の分離回収(湿式処理法、乾式処理法、およびその両者の組み合わせ)、(2)建築基礎材としての利用、(3)吸着剤としての利用、(4)その他の利用法の4つに大きく分類される⁵⁾⁶⁾。また赤泥の固体部分に必ず伴う廃液の利用法として、ゼオライトの合成とその利用法なども重要であろう。

この報告は、赤泥および関連物質に関する従来の研究を明らかにし、資源および環境問題に関して重要なこれらの物質の処理・有効利用推進の参考となることを目的としてまとめた。

2. 赤泥の特性

2・1 構成物質

赤泥は一般に赤褐色泥状の物質であり、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウムを主成分とする強アルカリ性の廃液部分(重量比で20~40%) (Table 1)と赤褐色の固体部分からなる⁶⁾⁻¹³⁾。赤泥固体は原料ボーキサイトの種類やバイヤー法における処理条件によって、Fe₂O₃ 30~50%, Al₂O₃ 10~25%, SiO₂ 5~20%, TiO₂ 2~10%, Na₂O 5~10%, 強熱減量8~12%の化学組成を持つ⁶⁾⁻⁹⁾¹²⁾⁻¹⁴⁾比重2.8~3.2の微粒子混合物であり (Table 2), 10 μm以下の粒子がその大半を占める⁷⁾¹²⁾¹³⁾ (Fig. 1)。含有鉱物はヘマタイト30~45%, アナターゼ2~10%, ゲーサイトと

* 1996年1月5日受付 2月14日受理

1. 正会員 工博 日本文理大学助手 工学部工業化学科

2. 正会員 理博 山口大学教授 工学部機能材料工学科

[著者連絡先] FAX 0975-93-2071 (日本文理大・工業化学)

キーワード: 赤泥, バイヤー法, 抽出, 建材, 吸着剤, ゼオライト

Table 1 Chemical composition of the waste solutions with red mud⁽⁷⁾⁻¹²⁾.

Element	Concentration / ppm	
	Solution 1	Solution 2
Na	7110	15100
Al	1900	5620
Mo	390	trace
Si	46.7	6.92
Fe	40.1	trace
Ca	15.6	0.869
Mg	0.310	0.0433
Trace Elements	Ga, As, Br, Nb	

Table 2 Chemical composition of red mud solids¹³⁾.

Oxide	Oxide / %		
	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Fe ₂ O ₃	47.30	29.08	33.28
Al ₂ O ₃	19.19	23.51	21.15
SiO ₂	7.52	16.94	17.24
TiO ₂	8.32	4.06	6.64
Na ₂ O	4.32	8.00	9.28
CaO	3.81	4.04	2.69
MgO	0.32	1.94	0.44
K ₂ O	0.32	0.26	0.14
Ig. Loss	8.72	12.20	9.32
Total	99.82	100.03	100.18
Specific Gravity	3.20	2.77	2.88

Fig. 1 Particle size distribution of red mud under 74 μm ¹³⁾.

ペーライトの合計約 10 %, 石英約 5 % およびバイヤー法による生成物としてのアルミノケイ酸ナトリウム (主としてソーダライト) 30~40 % である⁶⁾⁻⁹⁾¹²⁾⁻¹⁴⁾。

2・2 赤泥の粉体特性および表面特性

横田・山田¹³⁾は、赤泥の処理において赤泥スラリーの固液分離が重要な課題となることから、赤泥の凝集沈降速度に対する硫酸、塩酸の影響、および凝集剤としての硫酸アルミニウム添加の影響について調べた¹³⁾ (Fig. 2)。硫酸および塩酸の添加により、赤泥粒子の沈降速度は pH 3~5 で最低、pH 8 で最大 (赤泥の主成分であるヘマタイトおよび合成ゼオライトのゼータ電位は pH 7 および pH 8 で 0 V を示し、よく凝集沈降するため) となる。また上澄液の濁度および沈降物の体積は pH 3 以下で急激に減少

Fig. 2 Effect of adding various concentrations of H_2SO_4 , HCl or $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ to red mud slurry on precipitation characters¹³⁾.

する。これは赤泥中のアルミノケイ酸ナトリウムが酸によって分解され、赤泥固体の約 30~50 % が溶解すること、およびこの分解反応によって生じたアルミニウム塩による凝集効果のためであることを示した。また低濃度の赤泥懸濁液に対して硫酸第二鉄、硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウムをそれぞれ凝集沈降剤として加えて沈降実験を行った結果、同じ 3 価の金属塩であっても鉄塩とアルミニウム塩では赤泥に対する凝集沈降効果に大きな差があり、鉄塩の方が凝集剤としての効果が大きいことを示した。赤泥懸濁液中の赤泥粒子の凝集・分散と pH の関係については Hirose *et al.*¹⁵⁾¹⁶⁾も研究を行っており、赤泥粒子は pH が 8~11 および 5 付近でよく分散するが (Hirose *et al.* が用いた赤泥試料のゼータ電位は pH 3 および pH 6.3 で 0 V を示した)¹⁵⁾ (Fig. 3), 完全に分散させるためには pH 10 において分散剤として 0.1~1.0 重量 % の sodium hexametaphosphate を加える必要があるという結果を得ている。

高橋¹⁷⁾は、様々なプラントから排出された 7 種類の赤泥について赤泥粒子表面における主成分元素 (Fe, Ti, Si, Al, Ca)

Fig. 3 Change of transmittance of light with pH-value of red mud suspensions¹⁵⁾.

の分布（電子線マイクロアナライザー）、赤泥粒子表面のチタンのエネルギー状態（電子分光法）、熱重量・示差熱曲線、赤外吸収スペクトル、赤泥粒子のゼータポテンシャル（電気泳動法）を調べた。これらの分析結果から特にチタンの回収について検討した結果、(1)赤泥粒子中のチタンと鉄の分布は似ており、分別回収は困難である。(2)シリコンはマトリクスに分布しており、粒

子中に存在するチタンとの分離は可能である。(3)アルミニウムは粒子、マトリクスともに広く分布していることから分離は困難である。(4)カルシウムとシリコンの分布は重なっておらず分離可能である¹⁷⁾。などの結論を得ている。

2・3 熱的特性

Horvath¹⁸⁾は、高温乾式冶金法による赤泥の還元時に揮発する Na_2O の量を明らかにすることを目的とし、ゼオライトまたはソーダライトのみ、もしくはそれぞれに石灰、コークスを加えたものを $1,400^\circ\text{C}$ まで加熱し、昇温過程における各成分の反応や Na_2O の揮発量などについて検討した。さらに赤泥に対しても同様の実験を行った結果、赤泥中のゼオライトやソーダライトタイプのアルミノケイ酸ナトリウムは $1,200\sim 1,400^\circ\text{C}$ においても、あまり分解せず、 Na_2O 揮発量は $10\sim 20\%$ である。赤泥にコークスを添加した場合にはアルミノケイ酸ナトリウムの分解量は僅かに増え、 Na_2O 揮発量は $15\sim 20\%$ となる。石灰を添加した場合にはアルミノケイ酸ナトリウムは $600\sim 800^\circ\text{C}$ で分解し初め、 Na_2O 揮発量は $20\sim 50\%$ となる。石灰とコークスを同時に添加した場合には Na_2O 揮発量は $40\sim 80\%$ に達することを示した (Fig. 4)。

3. 赤泥の処理および有効利用

3・1 有価成分の分離回収

(1) 湿式処理法 水酸化ナトリウムの回収を目的とし、赤泥に消石灰を加えて高温の水でナトリウム成分を抽出⁵⁾ ((1)式)

Fig. 4 Weight loss-temperature diagrams: a) causticized red mud, b) mixture of 70 % causticized red mud + 30 % coke, c) mixture of 82.7 % causticized red mud + 17.3 % lime, d) mixture of 68.5 % causticized red mud + 14.3 % lime + 17.2 % coke, weight of sample, 600 mg; heating rate, $5.5^\circ\text{C}/\text{min}$; Argon flow rate, $20\text{ l}/\text{hour}$ ¹⁸⁾.

する方法⁴⁾⁵⁾がある。

Vosyka¹⁹⁾は、一度に多くの赤泥を処理する方法として、約 10 m の高さに積み上げた赤泥の上から炭酸ナトリウムの水溶液を連続的に通過させ、これを下部で回収してアルミナの生産工程で用いる水の代わりに使うことを提案した。これにより生産アルミナ 1 t 当たりボーキサイト 30 kg、炭酸ナトリウム 100 kg が節約できるとしている。

堀口・片山²⁰⁾は炭酸法として、110℃で乾燥した赤泥固体を水に懸濁させ、炭酸ガスと空気を通気したときの赤泥中の各成分の浸出量に及ぼす懸濁液濃度、炭酸ガス濃度、赤泥の種類、温度、時間の影響について検討した。炭酸法において、赤泥中の各成分と炭酸ガスは(2)～(4)式²⁰⁾に従って反応する。

結果として、純度の高い炭酸または炭酸水素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希薄な炭酸ガスを用いて短時間処理する必要がある。濃度の高い炭酸または重炭酸水素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濃厚な炭酸ガスで長時間処理する必要がある。また回収率を高めるには低濃度の赤泥懸濁液を用いる必要があることを示したが²⁰⁾、この方法は各成分の回収率が低いという問題点を持つ。

亜硫酸法は、赤泥を分解槽内において適量の水とともに攪拌分散し、この中に亜硫酸ガスを吹き込み、主としてアルミノケイ酸ナトリウムを分解してナトリウム、ケイ素、アルミニウムを浸出し、酸化鉄を主成分とする沈殿物とろ別・分離する第一工程と、そのろ液からアルミニウムおよびシリカ成分を回収する第二工程から成る。第一工程では、亜硫酸ガスの添加に伴ってスラリー中のナトリウムは亜硫酸ナトリウムとなり、さらに添加して pH を低下させると、赤泥中のソーダライト成分が亜硫酸ナトリウム、塩基性亜硫酸アルミニウム、シリカ水和物として分解する²¹⁾²²⁾((5)式)。亜硫酸ナトリウムは亜硫酸と反応して亜硫酸水素ナトリウムになり²¹⁾²²⁾((6)式)、ナトリウム成分として回収される。

さらに亜硫酸ガスを添加して pH を約 3.5 以下にすると塩基性亜硫酸アルミニウムは亜硫酸アルミニウムと亜硫酸水素アルミニウムとなり²¹⁾²²⁾((7)式)。

またシリカ水和物は可溶性ケイ酸となって液中に溶解する。これを固液分離し、主に酸化鉄と酸化チタンからなる残渣は種々の無機顔料、製鉄原料として利用できる^{21)～23)}。蔡²²⁾によると、第二工程として第一工程で得られたろ液を加熱し、pH 4.5～5 での沈殿物をろ別して濃縮後冷却し、亜硫酸ナトリウムと硫酸ナトリウムを析出させ、沈殿物を硫酸と反応させて沈殿したシリカゲルをろ別・乾燥すれば乾燥用シリカゲルが得られ、乾燥せずに適量のアルカリを添加し、加熱溶解後適当な濃度に濃縮すれば水ガラスが得られる。また、このろ液に必要な量のカリ塩またはアンモニウム塩を加えて加熱濃縮後冷却することによりミョウバンが得られる。奥²³⁾は、第二工程として第一工程から得られる液に水酸化アルミニウム、塩基性亜硫酸アルミニウム、シリカゲルまた

は、それら 2 種類以上の混合物を種結晶として添加し、溶液中のアルミナおよびシリカ成分を共沈分離した。これらの沈降物は、活性吸着剤、磁性材料、特殊セメント原料、金属シリコンおよびアルミニウム合金の原料として使用することができる。

堀口・片山²⁴⁾は、赤泥固体の水懸濁液に亜硫酸ガスと空気を通じたときの赤泥中の各成分の浸出率に及ぼす、時間、温度、亜硫酸ガス濃度、懸濁液濃度の影響について調べた。その結果、各成分の浸出率は温度によってほとんど影響を受けず、亜硫酸ガス濃度が 10 % 以上で赤泥中のアルミノケイ酸ナトリウムはほぼ完全に分解され、ナトリウム、ケイ素、アルミニウムの最大浸出率はそれぞれ 100 %、80 %、60 % に達することを示した。一方、鉄、チタンなどのナトリウム、ケイ素、アルミニウム以外の浸出率は懸濁液濃度を増加させることによって抑制されることを示した²⁴⁾。

このように亜硫酸法の特徴は、pH などの調節によりナトリウム、アルミニウム、ケイ素を赤泥から効率よく分離できることである。しかしながら、ろ過分離した残渣中には亜硫酸とはほとんど反応しない石英型のシリカ成分やアルミナ水和物が存在することから、酸化鉄や酸化チタンの純度は低くなり、また残渣のろ過分離が困難となる。以上のことから、奥²⁵⁾は亜硫酸処理前に赤泥から石英型シリカおよびアルミナ水和物を 100～300℃でアルカリ液を用いて抽出した後、亜硫酸処理を行って純度の高い酸化鉄と酸化チタンの混合物を得る方法を提案した。

硝酸法²⁶⁾²⁷⁾では、赤泥固体に対して 10～15 % 濃度の硝酸を加えて 20～30℃で浸出し、赤泥中のソーダライトおよびペーマイトを分解する²⁷⁾((8)、(9)式)。

これらの浸出率は約 90 % に達するが、鉄はほとんど浸出されない。浸出液中のアルミナおよびシリカ成分は、浸出液をアンモニアまたは水酸化カリウムで中和して沈殿・ろ過分離し、焼成することによりゴムのフィラーとして、乾燥後造粒することにより肥料として用いることができる。またろ液は硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウムを含むことから、液状肥料として用いることができる。

江島²⁸⁾は硫酸アンモニウム法として、化学工業界で過剰生産されているといわれている硫酸アンモニウムを浸出液に用いて、赤泥を高温・高圧浸出することによりナトリウム成分を回収し、浸出残渣に硫酸アンモニウムを添加して硫酸化焙焼後、硫酸浸出によりアルミニウムを回収する処理法を提案した。すなわち硫酸アンモニウム浸出により赤泥中のアルミノケイ酸塩は一種のアンモニウムゼオライトに変化し²⁸⁾((10)式)。

ナトリウムは硫酸ナトリウムとして 90 % 以上回収される²⁸⁾。硫酸化焙焼工程では約 450℃で(11)式²⁸⁾に従って反応し、

これを水および希硫酸で浸出することにより、アルミノケイ酸塩から選択的に 80 % 以上のアルミニウムが回収できる²⁸⁾。

笠井らは、赤泥の固体部分について酸浸出実験を行い、赤泥固体の酸浸出特性を明らかにし^{7)～9)12)}、有価金属を含む耐酸性鉱物を残渣中に効率よく濃縮する方法として二段階硫酸浸出法(希

硫酸前浸出—オートクレーブ加圧高温硫酸浸出)を行った⁹⁾¹²⁾¹⁴⁾(Fig. 5-a, b)。赤泥固体中のソーダライトは、0.1 mol/l の比較的薄い硫酸を用いた浸出により容易に溶解除去され、結果として赤泥固体中の Na 100 %, Al 65 %, Si 60 %, Ca 85 % が浸出される⁹⁾¹²⁾¹⁴⁾。一方、前浸出を行わず、直接 1 mol/l 以上の濃い硫酸により 60 °C 以上で浸出を行った場合、赤泥固体中にソーダライトとして存在するシリカ成分は、浸出液中に H_2SiO_3 として溶解後、加水分解してコロイド状になり、残渣中に混入する⁸⁾⁹⁾¹²⁾。以上のことから、このソーダライトに由来するシリカ成分を次段の加圧高温硫酸浸出残渣から除去するためには、0.1 mol/l 硫酸による短時間の前浸出処理が有効であることを明らかにした⁹⁾¹²⁾¹⁴⁾。また、前浸出処理により赤泥固体の量は約 2/3 となり、次段の加圧高温硫酸浸出における処理物の量的負担が軽減される。得られた前浸出液には約 2,000 ppm の SiO_2 成分が含まれ、これは塩酸を添加して加熱することにより沈殿し、ろ過分離によりシリカゲルとして回収できる¹²⁾。次段の加圧高温硫酸浸出では、オートクレーブを用いて高温で浸出を行うことによりヘマタイトなどの主成分鉱物を効率的かつ選択的に浸出し、残渣中に Ti, Zr などを含む耐酸性鉱物を濃縮した。2.0 mol/l, 120 °C, 16 時間の条件下では、チタン鉱物は赤泥固体に対して約 8 倍に濃縮され、残渣の TiO_2 含有量は 74 % になった。ジルコンおよび微量の Y, Nb は浸出されずに完全に残渣中に濃縮（赤泥固体に対して約 12 倍）され、残渣の ZrO_2 含有量は 4.5 % になった⁹⁾¹²⁾¹⁴⁾。

Fig. 5 Flow sheets for the pre-leaching, high-temperature leaching, and alkali fusion and water-leaching of the sulfuric acid leached residue (Residue II) of the red mud⁹⁾¹²⁾¹⁴⁾.

Table 3 Main chemical constituents in the original red mud and in leached residues: the residue I leached with 0.1 mol/l sulfuric acid for 10 minutes at 25 °C, the residue II leached with 2.0 mol/l sulfuric acid for 16 hours at 120 °C, and the residue III leached with water after the alkali-fusing at 1,000 °C of the residue II¹²⁾¹⁴⁾.

Element	Red Mud Original	Residue I	Residue II	Residue III
Fe_2O_3	45.9	63.4	5.60	5.36
SiO_2	14.3	7.98	---	---
Al_2O_3	14.2	14.6	0.78	0.47
TiO_2	8.27	12.5	74.2	83.8
Na_2O	6.14	trace	trace	trace
CaO	2.07	0.380	trace	trace
ZrO_2	0.402	0.658	4.51	3.72
MgO	0.125	0.080	0.17	0.05

---: not analyzed

(Table 3)。また、加圧高温硫酸浸出液には赤泥の主成分である Fe が多量に含まれており、これは濃塩酸を添加してイソプロピルエーテルで溶媒抽出することにより、ほぼ完全に他成分と分離・回収できる¹²⁾。

二段階硫酸浸出残渣中のシリカ成分は、1,000 °C 以上で炭酸ナトリウム融解後水浸出 (Fig. 5-c) することにより約 60 % 除去され、 TiO_2 は固相中に完全に濃縮され、固相中における含有率は 84 % になった¹²⁾¹⁴⁾ (Table 3)。現在 Ti の製錬原料に用いられるルチルおよびイルメナイト精鉱の TiO_2 品位はそれぞれ約 96, 55 % である²⁹⁾³⁰⁾。 ZrO_2 含有率は融解温度が高くなるほど低くなり、1,050 °C では 2.9 % となった。Nb はアルカリ融解処理によってシリカ成分が除かれたにもかかわらず、その含有率は変わらなかった。Y は Zr と同じ傾向を示し、融解温度を高くするにつれて一部除去され、残渣中の含有率は低下した。

(2) 乾式処理法 赤泥固体を気体もしくは固体の還元剤で還元し、主成分であるヘマタイトをマグネタイトまたは金属鉄として分離する方法であり、赤泥の大量処理が可能であると考えられることから数多くの研究が行われてきた。

還元剤に用いられる気体としては水素、一酸化炭素、都市ガス、天然ガスなどがあり、Colombo and Sironi³¹⁾は乾燥した赤泥固体を流動炉を用いて 700~800 °C でガス還元し、赤泥中の鉄をマグネタイトに変えて磁選により 91 % の鉄回収率を得ている³¹⁾ (Fig. 6)。

固体の還元剤を用いる方法では、赤泥固体と炭素を混合して焙焼することにより、赤泥中のヘマタイトは 900 °C でマグネタイト、1,200 °C ではほぼ完全な金属鉄にまで還元される。Guccione³²⁾は、赤泥と石炭の混合物からなる球状ペレットを 1,000 °C 以上に加熱して還元し、得られた還元生成物を磁選によって鉄精鉱とスラグに分離した後、スラグに石灰および炭酸ナトリウムを添加して焼成することによりアルミナを回収する処理法を提案した。

(3) 湿式処理法・乾式処理法の組み合わせ 湿式処理法と乾式処理法の組み合わせとして分類される処理法の多くが、前半では(2)で述べた乾式処理法、後半では鉄を除去した後にできるスラグを酸、アルカリ、水を用いて処理する部分からなり、大別して非還元焙焼法、還元焙焼法、還元溶錬法に分類される⁵⁾。

非還元焙焼法に分類される Reisner²⁷⁾の方法では、赤泥固体に石灰石と炭酸ナトリウムを添加して焙焼後水浸出し、アルミおよびナトリウム成分を回収する。焙焼工程において赤泥中の各成分は(12)~(15)式²⁷⁾に従って反応し、

Fig. 6 Flow sheet for the production of iron sponge and the recovery of titanium and aluminum from red mud slurries of bauxite³¹⁾.

Fig. 7 Flow sheet for treating red mud by sintering process with reducing agent³⁴⁾.

浸出工程では(16), (17)式²⁷⁾に従って反応する。

残渣としてオルソケイ酸カルシウム ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), 酸化鉄 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) が残り, アルミおよびナトリウム成分は 80~90 % 回収される。また須藤³³⁾は, 赤泥を空气中で焙焼して沈殿過の妨害となるコロイド状の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ および可溶性ケイ酸塩を不溶性にした後, 酸浸出して赤鉄鉱, ルチルなどを溶解し, 残留した微粒ゼオライト系方ソーダ石をろ別・回収し, 鉄を含む酸性溶液から鉄を回収する処理法を提案した。

還元焙焼法では, 赤泥固体に還元剤 (木炭, コークス), 石灰, 炭酸ナトリウムなどを添加して混合し, 焙焼後粉碎して磁選により鉄分を回収する。非磁性スラグには必要であれば石灰, 炭酸ナトリウムなどを添加して焙焼後アルカリ浸出し, アルミおよびナトリウム成分を回収する³⁴⁾ (Fig. 7)。

還元溶錬法について Fursman *et al.*³⁵⁾は, 200 kW, 230 kg 容量の製鋼炉を用いたパイロットプラント規模の実験結果から詳しい検討を行っている。赤泥固体と石灰石からなるペレットとコークスを 1,500 °C で 15 分間溶融後, 室温まで放冷して銑鉄を回収する。スラグ中のアルミン酸カルシウムは, 炭酸ナトリウム溶液を用いて処理することにより, 可溶性のアルミン酸ナトリウムに変化し, ろ過後ろ液に炭酸ガスを吹き込むことにより水酸化アルミニウムとして沈殿させてアルミ成分を回収する。以上の方法により, 組成の異なる赤泥についてコークスの添加量を変化させて実験を行った結果, 鉄の最終回収率は 95~98 % と高く, 炭酸ナトリウム浸出後のアルミ成分の回収率は 80~85 % であった。

3・2 建築基礎材としての利用

ポルトランドセメントの一部を赤泥で置き換える研究は 1930 年頃から行われている²⁾³⁾⁵⁾。Ikeda³⁶⁾は, 赤泥に活性剤として石膏, 消石灰を添加して得られた硬化体の水和強度が不安定であることから, フライアッシュとさらに約 7 % の消石灰を加え, 水和反応させて得られた硬化体の強度について検討した。最もよい混合比で水和反応させた試料では, 材令 (硬化開始後の経過日数)

91 日で 20.1 MPa の圧縮強度が得られた³⁶⁾。

鈴木³⁷⁾は, 赤泥に数種の添加物を混合して反応させることにより, セメントの耐火性を向上させる混和材を作ることができると報告している。赤泥に水酸化バリウムを 30 % 加え, 赤泥中のナトリウムを水酸化バリウムで置換した後, 水酸化ナトリウム成分をろ別・除去したのに対し, フッ化ホウ素酸ナトリウム 20 %, ケイフッ化マグネシウム 5 %, フッ化ナトリウム 5 %, トリエタノール 2 % を添加して反応させることにより, セメント耐火混和材が得られる。このようにして得られた混和材をセメントモルタル, コンクリート, セメントブロックなどの製造に際して 5~15 % 添加することにより, 常温から 1,600 °C において強度を維持し, さらに各種高温燃焼ガスによっても腐食されずに優れた性能を持つものとなる。

建材の分野においても種々の利用方法が提案されている。Nakamura *et al.*³⁸⁾は, 赤泥固体 82 %, 粘土 15 %, 火成岩の一種であるバーライト 3 % からなる混合物の水スラリーに, オレイン酸などの起泡剤を 1.8 % 加えて強力に攪拌し, 赤外線ランプで水分の 50 % を乾燥後, さらに 125 °C で乾燥して 1,150~1,190

Fig. 8 Comparison of strength-density relations of fired red muds with competitive materials³⁸⁾.

℃で焼成することにより密度が $0.48 \sim 1.12 \text{ g/cm}^3$ の建材を得ている³⁸⁾ (Fig. 8)。

軽量建材に関しては、このほかにもユニークな製造法が報告されている³⁹⁾。水50%，水溶性 Na_2O 約3%を含む赤泥スラリーに、直径が0.1 mm以下のフェロシリコンを混合し、40～45℃で激しく攪拌することにより(18)式³⁹⁾に従って水素ガスが発生する。

この水を含んだ多孔質赤泥素材を約120℃で乾燥後、1,000℃で焼成することにより、密度が 0.65 g/cm^3 の耐火断熱材を得た。これは800℃での使用に耐えると報告されている⁵⁾³⁹⁾。

赤泥硬化体の製造にポリマーを利用する方法がある。赤泥にセメント、砂、ポリマー分散剤（スチレンブタジエンゴム分散剤など）を添加して混合し、型枠に入れて硬化成形する⁴⁰⁾。または赤泥のみもしくは赤泥にガラス繊維やポリマー分散剤などの補強材を添加して混合し、乾燥した成形体に減圧脱気してモノマーを含浸させ、熱湯に浸して加熱重合させることにより赤泥硬化体を得られる。これは曲げ強度約 $60 \sim 190 \text{ kg/cm}^2$ 、圧縮強度約 $400 \sim 610 \text{ kg/cm}^2$ の強度を持ち、建材として用いることができると報告されている⁴¹⁾。

これら建材への利用の他に、軟弱土の耐地圧増強材として森⁴²⁾は、赤泥に生石灰、ドロマイトを添加し、攪拌・乾燥して得られた乾燥粉末をローム質軟弱土に同等量加えてスラリーを造り、これを軟弱土表面に約30 cmの厚さに散布した。この方法により1週間後には耐地圧力が 20 t/m^2 にまで改善されることを示した。

3・3 吸着剤としての利用

赤泥は、乾燥および焼成することにより優れた性能をもった脱硫剤として用いることができる。吉川・飯田⁴³⁾は、添加物を用いず赤泥のみから硫酸化物の除去剤を得る方法を示している。すなわち、含水赤泥を105℃で乾燥して得られるケーキ状物質を粉砕後450℃で1時間焙焼し、20～40 meshに整粒して吸着剤として用いる。これは500℃における亜硫酸ガス吸着実験の結果、ヤシガラ活性炭と比較して遙かに優れた性能を示した。

Shultz and Berber⁴⁴⁾は、酸化鉄とフライアッシュの混合物、酸化鉄と軽石の混合物、赤泥固体のみそれぞれについて、炉から発生する高温ガスからの硫化水素吸着除去剤として用いる方法に

ついて検討した。この方法では、上記の各試料に適当な量の水を加えて造粒後260℃で乾燥し、1,100℃に加熱してペレット化する。これを吸着剤として538～816℃の各温度で硫化水素の吸着実験を行った結果、赤泥のみから作ったペレットを用い、816℃で吸着実験を行った結果が最もよく、吸着容量は $45.1 \text{ g (S)}/100 \text{ g (吸着剤)}$ であった⁴⁴⁾ (Fig. 9)。またこの吸着剤は、540～650℃に加熱して空気を通じることにより亜硫酸ガスが遊離し、再生することができる。

実際に赤泥を脱硫剤として利用する方法として Myers and Field⁴⁵⁾は、Fig. 10⁴⁵⁾に示される燃焼炉の煙道ガスからの亜硫酸ガス除去装置を提案した。赤泥または赤泥およびオイルシェールから油を抽出した残渣の混合物に水酸化ナトリウムを含浸させ、乾燥後粉末状にして直接ガスに噴射、あるいはペレット化して吸着剤として用いる。130～550℃における亜硫酸ガスの吸着除去能力は、吸着時の温度により $2 \sim 30 \text{ g (SO}_2\text{)}/100 \text{ g (吸着剤)}$ であった。

その他の赤泥の吸着剤としての利用法として、赤泥吸着剤を用いた排水や汚水中の特定イオンの除去があげられる。赤泥固体の表面積は、400～800℃で加熱処理することにより、赤泥中に10～20%含まれる $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が脱水され、未処理のものと比較して3～4倍に増加する。三箇⁴⁶⁾は、これを污水からのリンおよび重金属(Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+})の吸着・除去剤として適用した。その結果、汚水中のリンおよび重金属濃度が0～20 ppmにおいて60～70%の除去率を得ている。

3・4 その他の利用法

3・2で述べた充てん材としての赤泥の利用法の例において、ゴムに対するものは重要である。これは赤泥を酸処理または亜硫酸ガス処理して得られたナトリウム成分の低い酸化鉄、アルミナ、シリカを主成分とする残渣を利用するものである。塩化ビニル樹脂に赤泥を配合する場合、炭酸カルシウムなどの一般の無機充てん材と比較して多量の充てんが可能であり、さらに引き裂き強度、引っ張り強度などを飛躍的に向上させることができるという⁴⁷⁾。

3・5 赤泥に伴う廃液の利用法

赤泥の上澄液はアルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウムを主成分とする強アルカリ性溶液である。アルミニウムを含む廃液の処理法は大きく分類して、(1)中和法、(2)バイヤー法を利用する方法、(3)錯化合物を合成する方法、(4)ゼオライトを合成する

Fig. 9 Sulfur capacities of absorbents at temperatures from 538℃ to 816℃⁴⁴⁾.

Fig. 10 Equipment for removing sulfur oxides from exhaust gases by using red mud⁴⁵⁾.

方法がある⁹⁾⁻¹²⁾⁴⁸⁾⁻⁵²⁾。

(1) 中和法 水酸化ナトリウム廃液を廃酸などで中和する方法である。中和により $\text{Al}(\text{OH})_3$ を主成分とするスラッジが生成するが、pH などの調節により凝集しやすい $\text{Al}(\text{OH})_3$ を析出させ、さらにペレット化にかけて処理することによって約 4 分で緻密で強固なペレットを得ることができる⁴⁸⁾⁻⁵¹⁾。このペレットの含水率は単なる中和により得られるスラッジと比べて少ないが、得られた $\text{Al}(\text{OH})_3$ の用途などの問題点がある⁴⁸⁾⁻⁵⁰⁾。

(2) バイヤー法を利用する方法 水酸化ナトリウム廃液中のアルミ成分 (NaAlO_2) を加水分解し、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を晶出・回収する方法である。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の晶出段階で長い時間 (30~60 時間) を要することなどから三上⁴⁸⁾⁴⁹⁾は、一定温度にした水酸化ナトリウム廃液に、特殊な方法で活性化したギブサイトの結晶を 1~3 % 添加し、含水率約 10 % の $\text{Al}(\text{OH})_3$ を 8~10 時間で得ている。この方法は、廃液中にアルカリエッチング時に用いられるグルコン酸ナトリウムなどが混入している場合にも用いることができ、アルカリ成分をほとんどロスしない⁴⁸⁾⁻⁵⁰⁾。

(3) 錯化合物を合成する方法 三上⁴⁹⁾は、水酸化ナトリウム廃液に含まれる Al の約 1~1.5 倍モル量のカルシウム塩を添加し、50~60 °C で 6~10 時間反応させることにより $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を合成した。得られた合成物の白色度は約 95 % であり、白色フィラーとして用いることができる。この方法は廃液中からの Al 除去率はいやが、回収した水酸化ナトリウム溶液中の炭酸塩が増えるという欠点を持つことから、酸化マグネシウムを添加してハイドロタルサイト ($\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$) を合成し、回収液中の CO_3 濃度を低くする方法が提案された⁵⁰⁾⁵²⁾。90~100 °C で 7~9 時間反応させることにより回収液中の Al および CO_3 濃度は、酸化マグネシウムの添加量が Mg/Al モル比 3 以上で 100 ppm 以下になり (Fig. 11), Mg/Al モル比 1,100 °C, 7 時間の条件下ではほぼ純粋なハイドロタルサイトを得ている。

(4) ゼオライトを合成する方法 Kasai *et al.*⁹⁾⁻¹¹⁾、笠井¹²⁾は、赤泥の上澄液にケイ酸ナトリウムを添加して比較的低温 (105 °C) でゼオライトの合成を行い、合成条件の合成相に及ぼす影響について検討した。初期混合物質の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 (n 比) により、 $n = 1 \sim 2$ では Na-A 型ゼオライト、 $n = 3 \sim 4$ では Na-X 型ゼオライト、 $n = 6 \sim 10$ ではアナルサイムが主に合成される。Na-X は、合成期間 20~30 日で徐々にフィリップサイト (Na-P1) に変化し、40 日ではフィリップサイトの単一相になることから準安定相である。種結晶の添加により誘導期は事実上消滅し、合成期間の短縮と生成相の制御が可能である。また、ゼオライト

Fig. 11 Change of Al and CO_3 concentrations on Mg/Al molar ratio in residual liquids after synthesis of hydrotalcite by adding various amounts of MgO ⁵⁰⁾⁵²⁾.

Fig. 12 Si and Al concentrations in residual solutions of zeolite syntheses after 10 days at various n ratios⁹⁾¹⁰⁾¹²⁾.

Table 4 Integrated molar enthalpy of water vapor absorption and the ratio of rehydration of type A zeolite and of cation exchanged zeolites. ΔH_v : integrated heat of absorption of H_2O (g) at 23~25 °C. Q : heat of water vapor absorption per 1 kg of zeolite¹¹⁾¹²⁾

Guest cation	Rehydration / %	$-\Delta H_v$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Q / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
Na^+ *	102	63.0	488
K^+	86.2	65.1	330
Ag^+	88.1	59.6	342
Mg^{2+}	87.4	65.1	531
Ca^{2+}	102	66.2	345
Sr^{2+}	108	65.7	362
Co^{2+}	70.1	63.3	413
Ni^{2+}	66.4	65.6	489

*: Original Na-A zeolite

合成後残液中の Al, Si 濃度は、 n 比の調節によって低く抑えられ (Fig. 12), 合成後の残液は水酸化ナトリウム溶液としてバイヤー法でリサイクル利用できる可能性を示した。

赤泥の上澄液から純粋な A 型ゼオライトが大量かつ容易に合成できることから、その利用方法の一つとしてヒートポンプの蓄熱材として利用するための基礎的研究を行った。A 型ゼオライトを陽イオン交換によって改質し、水蒸気吸着熱測定によりヒートポンプに適する条件の探索および検討を行った¹⁰⁾⁻¹²⁾。その結果、ゼオライト 1 kg 当たりの水蒸気吸着熱量 (Q) が最大値を示したのは Mg 交換型の 531 kJ/kg であり、Na-A 型より約 8 % 大きく、本研究で扱った試料中で最もヒートポンプに適していることが明らかとなった (Table 4)。天然ゼオライト (モルデン沸石、クリノプチロル沸石) と合成 A 型ゼオライトの比較を行った。100 °C 付近の積分吸着熱はほぼ同じであるが、A 型の Q 値は天然ゼオライトの約 2 倍であることから比較的低温で脱水するシステム (太陽熱利用など) に適している。一方、天然ゼオライトは高温で脱水することにより大きな水蒸気吸着熱を示し、また高温で安定なことから、より高温で脱水するシステムに適していることを示した。

4. 結 言

赤泥の有効利用法について従来になされた研究および提案についてまとめた。

赤泥からの有価成分の分離回収方法については、赤泥中の成分をすべて分離回収することは非常に困難である。乾式処理を伴う方法は、日本のように燃料費、電力費の高い地域では経済的に成立するかが問題である。建築基礎材および吸着剤として赤泥を利用する場合、赤泥中の成分をそのまま処理して利用しており、廃棄されるものが少ない。また建築基礎材として利用する場合、多量の処理が可能であることから有効な利用法の一つであると考えられるが、赤泥中のTi, Zr, 希土類元素などを有効利用することができないことから問題が残る。

赤泥上澄液の処理方法として中和法は、処理設備が比較的簡単で設備投資が少なく済むが、主成分であるアルカリが再利用できないという大きな欠点を持つ。バイヤー法を利用する方法は、グルコン酸ナトリウムなどを含む廃液にも適用できる、アルカリ成分をほとんどロスしないなどの長所を持つが、赤泥の上澄液に対して用いる場合、濃度が薄いことから濃縮などの前処理が必要となり、これにかかるエネルギー消費の問題がある。一方、酸化マグネシウムを添加してハイドロタルサイトを合成する方法やケイ酸分を添加してゼオライトを合成する方法は、処理条件を調節することによって回収液中のアルカリ以外の成分の濃度を低く抑えることができ、バイヤー法に水酸化ナトリウム溶液としてリサイクル利用できる。また副産物として得られたハイドロタルサイトおよびゼオライトは種々の用途に用いることができることから廃棄される物がなく、有効な利用法であると考えられる。

緒言でも述べたように、現時点では経済的に有効であり、かつ赤泥を大量処分できる利用法は確立されていない。しかしながらバイヤー法によるアルミナの生産が行われる限り赤泥は排出され、何らかの処理法の開発が必要である。ここで紹介したようないくつかの処理法をそれぞれの欠点を補い合うような形で組み合わせ、可能な限りエネルギーを消費せずに赤泥中の有用成分を分離回収し、環境負荷の少ない物を少量排出するような有効利用法の開発が急がれる。

引用文献

- 1) 日本化学会：化学便覧（応用化学編プロセス編），p. 357-362，（1986），丸善（東京）
- 2) Thakur, R. S. and Sant, B. R. : J. Sci. Ind. Res., Vol. 33, p. 408-416, (1974)
- 3) Thakur, R. S. and Sant, B. R. : J. Sci. Ind. Res., Vol. 42, p. 87-108, (1983)
- 4) Thakur, R. S. and Sant, B. R. : J. Sci. Ind. Res., Vol. 42, p. 456-469, (1983)
- 5) 明石和夫・齋 興仁：軽金属，Vol. 26, p. 150-163, (1976)
- 6) 柳田博明・清水紀夫：化学工学，Vol. 41, p. 369-370, (1977)
- 7) 笠井利浩・溝田忠人・高橋克侑：資源処理技術，Vol. 38, p. 111-120, (1991)
- 8) 笠井利浩・溝田忠人・高橋克侑：資源処理技術，Vol. 39, p. 135-142, (1992)
- 9) Kasai, T., Mizota, T. and Takahashi, K. : Proc. Mat. for Properties (H. Henein and T. Oki eds.), p. 165-168, (1993)
- 10) Kasai, T., Maeda, H., Matsui, K., Gondou, S., Mizota, T. and Takahashi, K. : Proc. of the MMIJ/Aus IMM Joint Symposium, p. 251-258, (1994)
- 11) Kasai, T., Maeda, H., Matsui, K., Kurnia, D. F., Nakayama, N. and

- Mizota, T. : Mineralogical Journal, Vol. 17, p. 170-180, (1994)
- 12) 笠井利浩：学位論文，山口大学，101 p., (1995)
- 13) 横田 章・山田則行：資源処理技術，Vol. 25, p. 121-131, (1991)
- 14) 笠井利浩・溝田忠人・高橋克侑：資源と素材，Vol. 110, p. 987-991, (1994)
- 15) Hirose, H., Abe, E., Yamada, N. and Ihara, H. : Powder Technology, Vol. 27, p. 197-202, (1980)
- 16) Hirose, H., Yamada, N. and Abe, E. : Powder Technology, Vol. 31, p. 115-116, (1982)
- 17) 高橋克侑・Yarar, B., Spottiswood, D. J., Sen, R. : 日本鉱業会誌，Vol. 103, p. 183-188, (1987)
- 18) Horvath, G. : Aluminium, Vol. 50, p. 221-228, (1974)
- 19) Vosyka, J. : Chemical Abstract, Vol. 67, 92423z, (1967)
- 20) 堀口義一・片山駿三：軽金属，Vol. 15, p. 85-91, (1965)
- 21) Tsai, J. : U. S. Patent 3574537, (1971)
- 22) 蔡 瑞雄：日本公開特許公報，昭 45-25762, (1970)
- 23) 奥 鶴美・依 信義・山田興一：日本公開特許公報，昭 49-25118, (1974)
- 24) 堀口義一・片山駿三：軽金属，Vol. 15, p. 203-208, (1965)
- 25) 奥 鶴美・依 信義・山田興一：日本公開特許公報，昭 49-23115, (1974)
- 26) Hofmann, H., Reisner, K. H., Meyer, S., Friedrich, E. and Guenther, E. : Chemical Abstract, Vol. 72, 80933f, (1970)
- 27) Reisner, K. H. : Freiburger Forschungshefte B, p. 63-78, (1970)
- 28) 江島辰彦・嶋影和宣・星 政義：軽金属，Vol. 27, p. 19-26, (1977)
- 29) 隅元 豊：86 新金属データブック，p. 417-442, (1985)，ホームアットアド（東京）
- 30) 日本化学会：化学便覧（応用化学編プロセス編），p. 364-367, (1986)，丸善（東京）
- 31) Colombo, U. and Sironi, G. : U. S. Patent 3295961, (1967)
- 32) Guccione, E. : E/MJ, p. 136-138, (1971)
- 33) 須藤欽吾：日本公開特許公報(A)，昭 63-286526, (1988)
- 34) Dobos, G., Solymar, K. and Horvath, G. : Aluminium, Vol. 48, p. 808-810, (1972)
- 35) Fursman, O. C., Mauser, J. E., Butler, M. O. and Stickney, W. A. : U. S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Report of Investigations 7454, 32 p., (1970)
- 36) Ikeda, K. : Techn. Repor. Yamaguchi University, Vol. 4, p. 195-205, (1989)
- 37) 鈴木信一：日本公開特許公報，昭 48-38609, (1973)
- 38) Nakamura, H. H., Bortz, S. A. and Schwartz, M. A. : American Ceramic Society Bulletin, Vol. 50, p. 248-250, (1971)
- 39) Vereinigte Aluminium-Werke AG : Ger. Patent 2309500, (1974)
- 40) 堀岡邦典：日本公開特許公報，昭 49-99719, (1974)
- 41) 堀岡邦典：日本公開特許公報，昭 49-99781, (1974)
- 42) 森茂二郎：日本公開特許公報，昭 49-69759, (1974)
- 43) 吉川正三郎・飯田貞一：日本公開特許公報，昭 49-84978, (1974)
- 44) Shultz, F. G. and Berber, J. S. : J. Air Pollution Control Association, Vol. 20, p. 93-96, (1970)
- 45) Myers, J. G. and Field, J. H. : U. S. Patent 3580702, (1971)
- 46) 三箇清治・高橋 浩・倉田 陽・川南 彰：水処理技術，Vol. 14, p. 817-821, (1973)
- 47) 永田伸夫：日本公開特許公報，昭 49-73438, (1974)
- 48) 三上八州家：実務表面技術，'74-3月号，p. 120-124, (1974)
- 49) 三上八州家：実務表面技術，'76-4月号，p. 169-173, (1976)
- 50) 彌富信義・桂 洋介・高山 進・三上八州家：資源処理学会第 94 回例会講演資料，p. 29-33, (1995)
- 51) 青山吉雄：水処理技術，Vol. 14, p. 155-163, (1973)
- 52) 高山 進・折笠 実・弥富信義・三上八州家：表面技術協会第 88 回講演大会要旨集，p. 51-52, (1993)