



Title	赤泥からの鉄とアルミナの回収
Author(s)	吉井, 周雄; Yoshii, Chikao; 石村, 孝太郎 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 89, 1-9
Issue Date	1978-11-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41502
Type	departmental bulletin paper
File Information	89_1-10.pdf



赤泥からの鉄とアルミナの回収

吉井周雄* 石村孝太郎**

(昭和 53 年 3 月 31 日受理)

Recovery of Iron and alumina from Red Mud

Chikao YOSHII Koutaro ISHIMURA

(Received March 31, 1978)

Abstract

Red mud is a leached residue in Bayer's process, which is discarded as a waste product by alumina producing industries. In terms of alumina and aluminium, one ton of red mud is produced for every ton of alumina and 0.5 tons of aluminium metal respectively.

The major constituents of red mud are iron oxide, alumina, titania, sodium oxide and silica along with minor amounts of calcium oxide.

Except for limited use in cement and aggregate, red mud is hardly being utilized as an industrial material.

Iron is produced by heat treatment under reducing conditions, with a suitable addition of calcium oxide, which controls the basicity and viscosity of the slag. More than 90% of iron is recovered from red mud.

The slag contains about 40% alumina. Powders of this slag are sintered with CaO and $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ is formed in this sinter. When this sinter is leached with 3% Na_2CO_3 aq. solution at 50°C, more than 92% of alumina is recovered.

1. 緒 言

赤泥はボーキサイトからバイヤー法によりアルミナを製造するとき生成する残渣である。すなわちオートクレーブ中でアルカリ溶液によりボーキサイトからアルミナを抽出し、生成したスラリーをシックナーに装入する。アルミナ抽出液から赤泥が分離される。赤泥発生量は乾量換算でアルミナ生産量の約 70% に相当し、我が国において毎年約 200 万トン排出される¹⁾。その大部分は海洋投棄などの方法で処理されてきたが、環境保全の見地から好ましくないばかりでなく、赤泥中に含有されるアルミナを初めとする多くの有価成分を排出するわけで、ボーキサイトの全量を海外からの輸入に仰がざるをえない我が国にとって、貴重な資源を無駄使いしていることにもなる。このような観点から赤泥中に含まれるアルミナと酸化鉄に注目し、その回収を試みたので報告する。

* 北海道大学名誉教授

** 金属工学第二講座

2. 鉄の回収

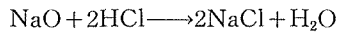
1.1) 実験方法

a. 脱ソーダ処理

実験に用いた赤泥は日軽金苦小牧より供された。その組成は表-1に示すものである。ただしこれは110°Cで24時間乾燥したもので、約10%の結合水を含む。この結合水は300°C近くでその大部分が放失することが、示差熱分析で知れた。これを製鉄原料として用いる場合、ナトリウム化合物は耐火レンガを腐食するために最も嫌われる有害成分の1つとなっている。それ故脱ソーダするために稀薄塩酸溶液を用いた。Na₂Oは赤泥中にアルミノケイ酸ソーダ(Na₂OAl₂O₃-mSiO₂nH₂O)として存在するが、稀薄塩酸溶液中でその分解は容易で、次の反応により溶液中へ移る。

表-1 赤泥および脱ソーダ処理後の組成

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Ti ₂ O	CaO
Red-Mud	17.8	11.5	45.7	6.4	7.0	2.2
De-Na ₂ O	18.3	11.9	48.3	Tarce	7.5	1.0



この時用いる溶液は、Na₂Oに対して化学量論的に110%のHClを含む。その脱ソーダ処理プロセスを図-1に示す。赤泥にHClを加え10分間攪拌後、傾瀉法により、ナトリウム分を除去した。

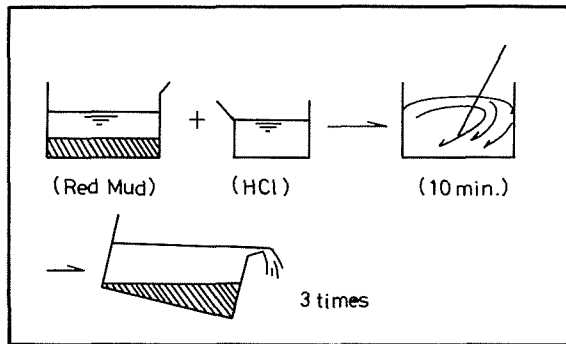


図-1 塩酸による脱ソーダプロセス

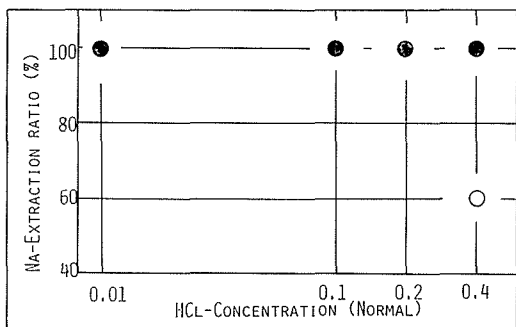


図-2 脱ソーダ処理における塩酸濃度と抽出率

塩酸濃度を変えそのときの結果を図-2に示す。黒丸は傾瀉法を用いず、濾紙上の赤泥にHClを流し込んだときの結果である。傾瀉法を用いて、0.01N-HCl溶液でも100%近くの脱ソーダ

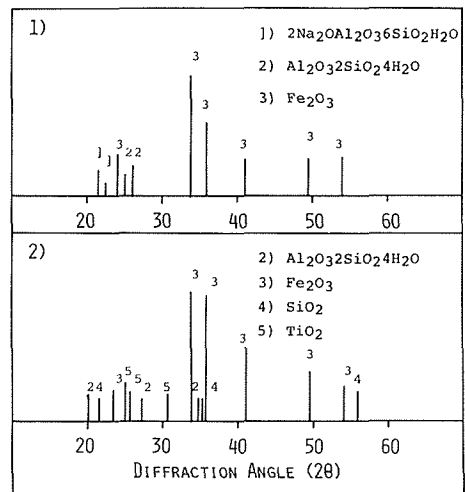


図-3 X線分析結果

(1) 赤泥 (2) 脱ソーダ処理した残渣

が可能である。脱ソーダ処理後の残渣の化学分析値を表-1下段に示し、X線分析結果を図-3に示す。(1)は赤泥であり、(2)は脱ソーダしたものである。ソーダを含む化合物のピークが消えている。この残渣を鉄回収試料として実験に供した。

b. 還元による鉄の回収

実験はシリコニット炉を用い試料約40gを内径27mmの黒鉛坩堝中へ入れ高温還元し金属鉄を得ると共に、スラグとの熔融分離を試みた。昇温速度は20°C/minとし、1450°C迄昇温後引続き30分間保持した後炉冷した。又被還元性と熔融分離性を高めるために石灰を利用した。スラグの塩基度(CaO/SiO₂)を1.1にするように配合し、実験に供した。還元で得られたスラグ中のFeO量を定量分析すると共に、顕微鏡組織を観察し、EPMAによるスラグ相の定量分析及びX線分析によるスラグ組成の同定を行った。又透過X線装置を用いて還元過程及びスラグ-メタル分離状態を観察した。

1.2) 実験結果

写真-1(1)より坩堝底に塊状の銑鉄とその上部壁にスラグが見られる。銑鉄は5%のCを含んでおり、生成したスラグは熔融した跡が見られるが、ガサガサとした感じで、その中に仁丹状の鉄粒が一部巻き込まれており、熔融分離が十分でないことがわか

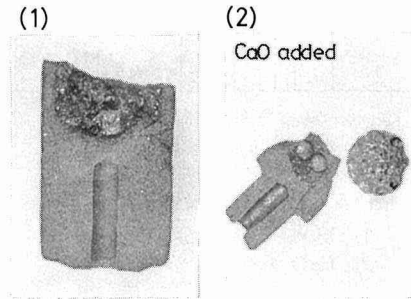


写真-1 還元後の金属鉄とスラグ

- (1) 脱ソーダ処理した試料の還元
- (2) CaOを添加した試料の還元

表-2 写真-2に示される各相のEPMA分析結果

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	FeO	CaO
A	70.8	22.6	6.0	0.1	0
B	98.2	0	1.7	0	0
C	23.7	0.5	76.4	0.5	0.1
Closeby-C	28.7	59.3	3.8	3.2	4.2

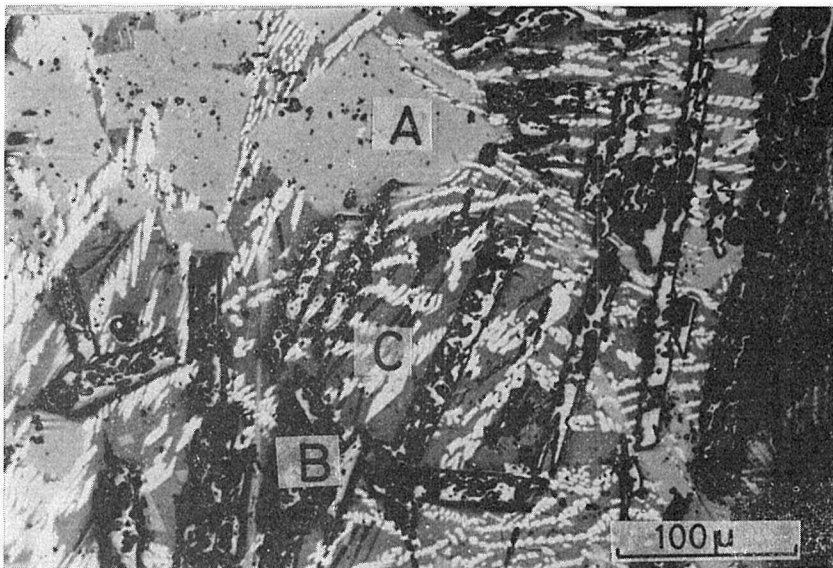


写真-2 1450°Cで還元後得られたスラグ

る。スラグ中の FeO 濃度を 図-4 に示す。1350°C では 28%，1450°C では 10% の FeO を含む。1450°C で得られたスラグの顕微鏡組織を 写真-2 に示し、各相の EPMA 分析結果を表-2 に示す。又スラグの X 線分析結果を 図-5(1) に示す。これより Al_2O_3 相、ムライト相、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$ 相

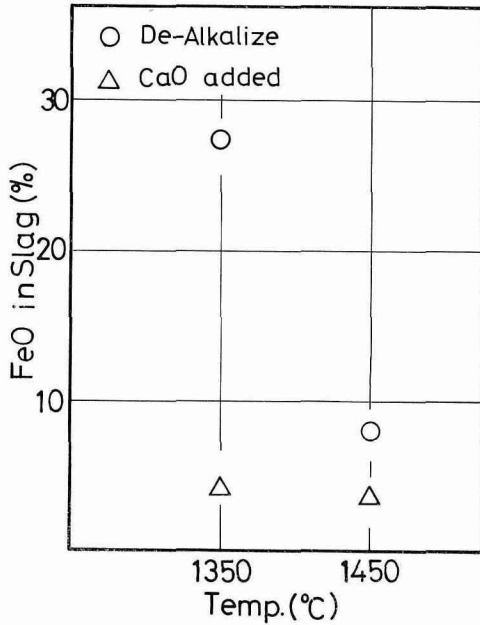


図-4 スラグ中の FeO 量

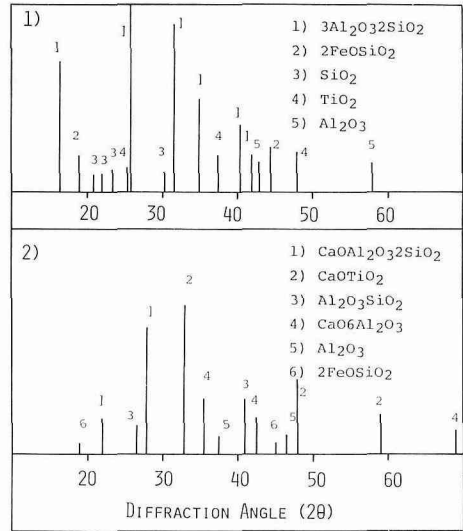


図-5 スラグの X 線分析結果
(1) 脱ソーダ処理のみの試料
(2) CaO を添加した試料

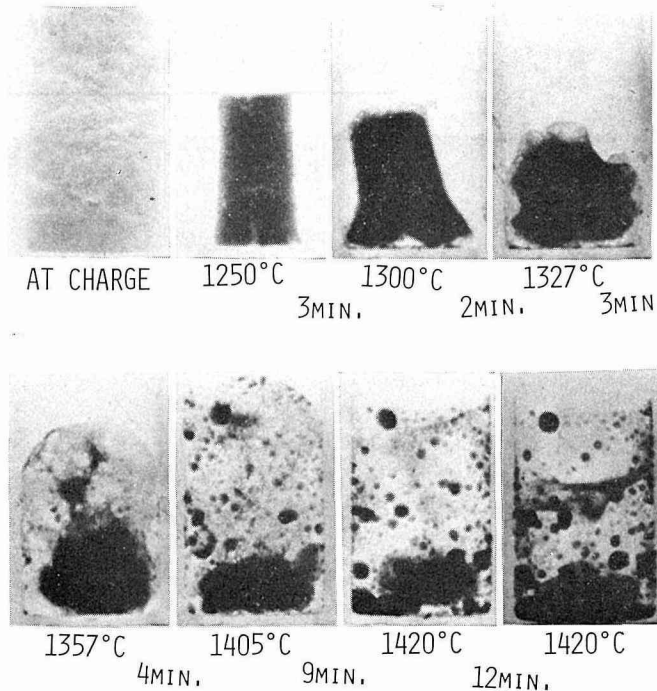


写真-3 脱ソーダ処理した試料の還元状況

及び SiO_2 主体の無定形な相が見られ、融点の高い Al_2O_3 相がスラグの流動性を妨げていることがわかる。又均一なスラグ組成でないために、 FeO 量は化学分析値より低い。又 X 線透過装置を用いて還元挙動、分離状態を観察した結果を写真-3 に示す。1250°C で軟化溶融が始まり、還元進行と共に、スラグ面はガス圧で上昇する。還元が見かけ上終局に近づくと、スラグ面は下降していくが、坩堝中空に垂れ下がるような粘いスラグとなっている。このように被還元性とスラグ-メタル分離が十分でないために、 CaO を加えてそれらの向上を試みた。脱ソーダ処理した試料に、塩基度 1.1 になるように CaO を加え、先と同様の実験を行った。写真-1 (2) に示すようにスラグは 1 つの塊となり、銑鉄はスラグの下にたまっている。スラグ中の FeO 濃度は図-4 に示されるように 1350°C で 4.3%、1450°C で 3.6% となる。1450°C で得られたスラグの組織を写真-4 に示し、スラグの X 線分析結果を図-5 (2) に示す。 CaO 無添加のものに比べて Al_2O_3 相、ムライト相が見られず、共晶組織が見られる。これは Anorthite ($\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) と CaOTiO_2 である。又 X 線透過装置を用いて観察

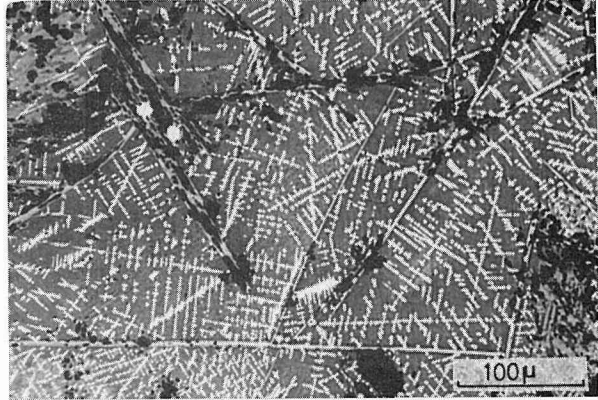


写真-4 CaO 添加の試料を 1450°C で還元後得られたスラグ

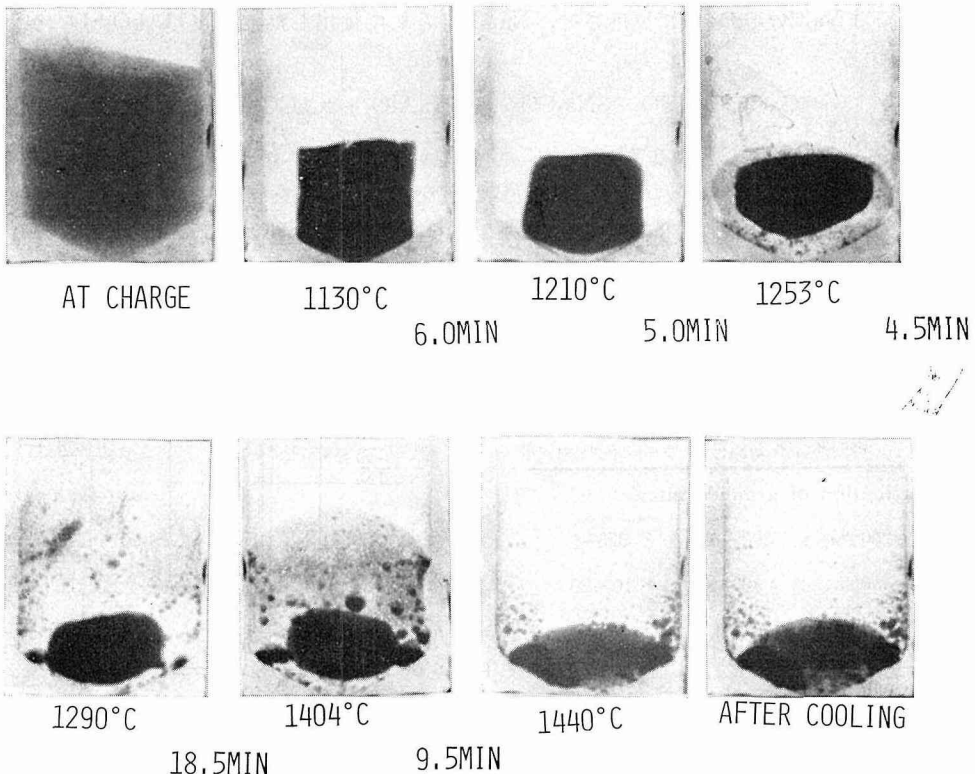


写真-5 CaO 添加試料の還元状況

した結果を写真-5に示す。1210°Cで軟化溶融が始まり、1253°Cで包むようにスラグが浸み出し、見かけ上還元反応が終了すると共に、スラグ面は完全に降下して、1つの塊となる。表-3にスラグの組成を示すが、状態図よりこのスラグの融点は、およそ1350°Cである。鉄の回収率は90~93%である。

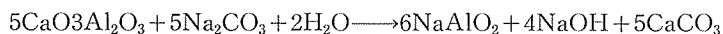
表-3 スラグ組成

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	FeO
21.1	39.5	12.5	23.1	3.7

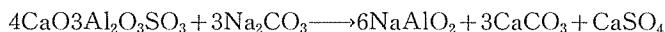
3. Al₂O₃の回収

1) 実験方法

先の鉄を回収した残渣(スラグ)に約40%含まれるAl₂O₃は表-4に示す複化合物を形成している。このアルミナを回収するために、二通りの方法を試みた。第一は石灰焼結法である。すなわちAl₂O₃とCaOの化合物を焼結により生成させ、それを3%Na₂CO₃溶液中で反応させ、NaAlO₂として抽出した。CaOとAl₂O₃の化合物5CaO·3Al₂O₃は次のような反応を示すことが知られている。



第二の方法として²⁾、Al₂O₃と石こう(CaSO₄)を焼結により化合させ4CaO·3Al₂O₃·SO₃を生成せしめ、3%Na₂CO₃溶液中で反応させ、NaAlO₂として抽出した。4CaO·3Al₂O₃·SO₃は次のような反応をする。



以上の方法をスラグに対して試みる前に、市販の試薬により5CaO·3Al₂O₃および4CaO·3Al₂O₃·SO₃を合成し抽出実験を行った。図-6に焼成装置を示す。試料を粉砕し350 mesh以下のものを用い、配合割合はそれぞれ目的の化合物に対し、化学量論的にCaOを110%、SO₃を150%とした。その混合したものを7gとり径2cmのペレットに圧力1ton/cm²で成型した。焼成温度は110°C以上で行い、昇温速度10°C/minとした。焼成後の試料を100 mesh以下

表-5 抽出条件

Size distribution of ground sinters		
100~200 mesh	200~325	325~
40~50%	30~45	10~20

Leaching Conditions	
Weight of sinter	about 2g
Volume of leaching soln.	about 200 cc
Wt. pct. of Na ₂ CO ₃ in aq. soln.	3 pct
Leaching temperature	50°C
Leaching time	30 min

表-4 赤泥およびスラグ中に
あるアルミナ複化合物

Red Mud:	Na ₂ OAl ₂ O ₃ mSiO ₂ H ₂ O
Slag:	CaOAl ₂ O ₃ SiO ₂
	Al ₂ O ₃ SiO ₂
	Al ₂ O ₃

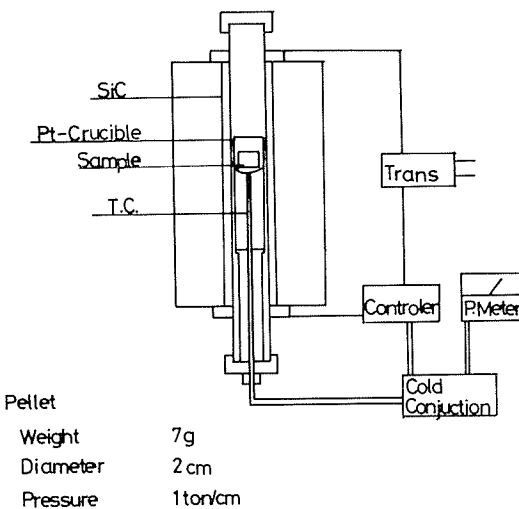


図-6 焼成装置図

に粉料し X 線分析を行い、目的の物質が得られる迄焼成を繰り返した。その時得られた焼成条件でスラグ系試料を焼成した。抽出条件は表-5 に示す如く、粒度 100 mesh 以下、抽出水溶液 3% NaCO_3 、温度 50°C 、時間 30 分で搅拌を同時に行った。ただちに濾過し濾液をアンモニア水で pH 7 に保ち $\text{Al}(\text{OH})_3$ を沈澱させ、メッカバーナーで焼成後、その重量を測定し、抽出率を求めた。

2) 実験結果

試薬を用いて焼成した試料の X 線分析結果を図-7 に示す。 1300°C 5 時間に対し 1400°C 5 時間では、 $5\text{CaO}3\text{Al}_2\text{O}_3$ のピークが大きくなり、 1400°C 5 時間と 15 時間では、最大ピークの高さは変わらないことおよび ASTM カードに記載されているほとんどのピークが出ていることより、焼成条件は 1400°C 15 時間で良いことが知れた。しかし図-7 に示されるように、他の化合物

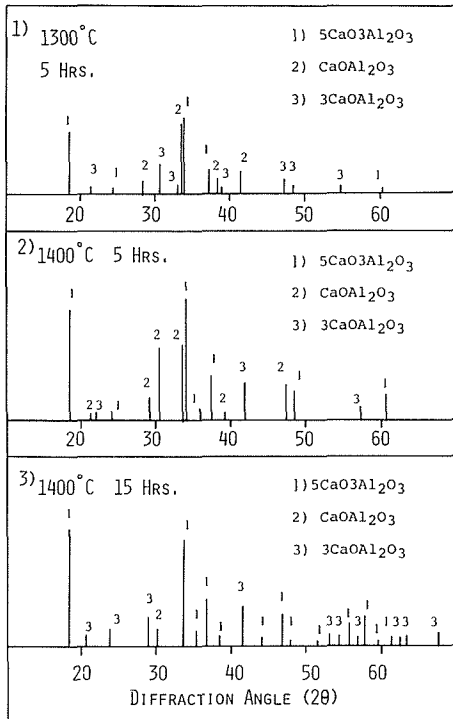


図-7 $5\text{CaO}3\text{Al}_2\text{O}_3$ の試薬による合成

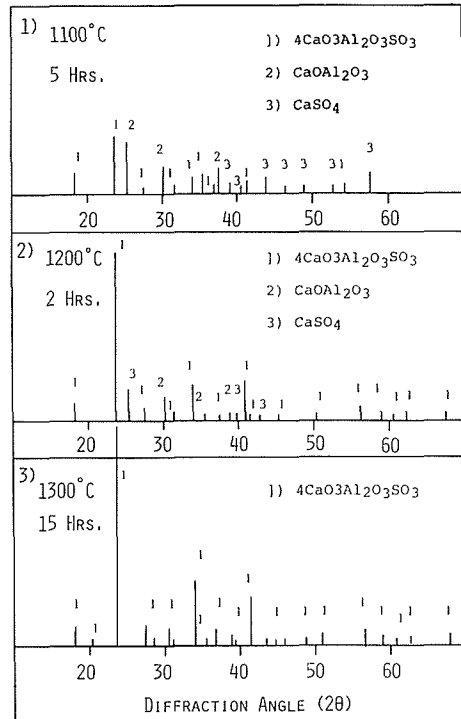


図-9 $4\text{CaO}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SO}_3$ の試薬による合成

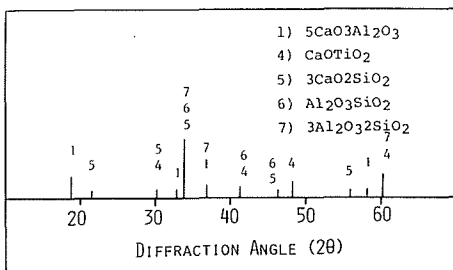


図-8 スラグ-CaO 焼成後の X 線分析
(1400°C , 15 時間)

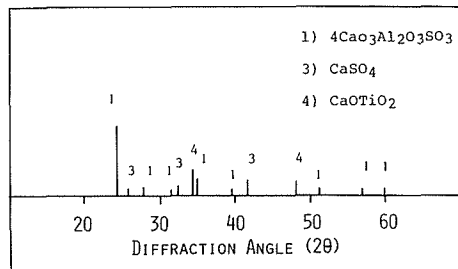


図-10 スラグ-CaO- CaSO_4 焼成後の X 線
分析結果 (1200°C , 2 時間)

CaOAl₂O₃ と 3CaOAl₂O₃ のピークがあり、完全な 5CaO3Al₂O₃ の合成はされていない。しかし単体の Al₂O₃ のピークは見られず、すべて CaO と化合して上記 3 種の化合物となっているので抽出を行った。その結果は表-6 に示すように、100% の抽出が可能であった。引続きスラグに CaO を添加し焼成した。その配合組成を表-7 に示す。表からわかるように、CaO を 54.9% 含む混合物の融点は、状態図上で 1600°C 以上である。その為、鉄を回収する還元過程で、5CaO3Al₂O₃ を形成するに足る CaO を加えることができない。先の試薬の合成で得た焼成条件で焼成したところ、図-8 に示すように、目的とする 5CaO3Al₂O₃ の他に Al₂O₃SiO₂ や 3Al₂O₃SiO₂ のアルミノシリケートが確認される。これを抽出したところ表-6 に示すように、50~60% の抽出率を得た。

表-6 AlO-CaO と Slag-CaO 系におけるアルミナの抽出率

	Na ₂ CO ₃	抽出率		Na ₂ CO ₃	抽出率
Al ₂ O ₃ +CaO	1% 3	100%	Slag+CaO	1% 3	50~60%

表-7 スラグ、スラグ-CaO、スラグ-CaO-CaSO₄ の配合組成

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	FeO	SO ₃
Slag	21.1	39.5	12.5	23.1	3.7	—
Slag+CaO	12.4	23.2	7.3	54.9	2.2	—
Slag+CaO+CaSO ₄	12.5	23.4	7.3	46.6	2.2	9.9

次に CaSO₄ を用いて、同様の実験を行った。配合組成は表-7 に示す如くであり、4CaO3Al₂O₃SO₃ の生成を見込んで、SO₃ は化学量論的に 150% 添加、CaO は 110% 添加した。試薬を用いて合成したところ、図-9 に示すように 1100°C では十分でないが、1300°C で目的の物質が得られた。1200°C では、CaSO₄ と CaOAl₂O₃ のピークが見られることより、完全に 4CaO3Al₂O₃SO₃ は生成されていない。1300°C で得られた試料を抽出実験に供したところ表-8 の結果が得られ完全に抽出できた。そこでスラグに対し同様の焼成を試みた。1300°C では溶融したため、1200°C

表-8 Al₂O₃-CaO-CaSO₄ 系と Slag-CaO-CaSO 系のアルミナ抽出結果

	Na ₂ CO ₃	抽出率		Na ₂ CO ₃	抽出率
Al ₂ O ₃ +CaO+CaSO ₄	1% 3	100%	Slag+CaO+CaSO ₄	1% 3	92~98%

表-9 赤泥からの鉄とアルミナの回収プロセス

手	順	手	順
1. 脱ソーダ処理		5. CaO, CaSO ₄ 添加	
2. CaO 添加		6. 焼成	
3. 高温還元による溶鉄とスラグの分離		7. 粉砕	
4. スラッグ粉砕		8. アルカリ溶液によるアルミニウム塩の抽出	

で焼成した。その X 線分析結果を図-10 に示す。これには先にスラグ-CaO 系で存在していたアルミノシリケートのピークが見られず、すべて $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ に変化したものと思われる。これらの抽出結果を表-9 に示すアルミナ抽出率は 92~98% であり、実験の目的を達した。

4. 結 論

赤泥から鉄とアルミナを回収するプロセスを表-9 に示す。稀薄塩酸を用いて脱ソーダした試料に石灰を加えスラグの塩基度と粘度を調整することで、高温還元により金属鉄とスラグの分離ができ、90% 以上の回収率を得た。又スラグ中に富化されたアルミナを回収するために、スラグを石灰と石こうと反応させ、 $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ を生成させた。これは、3% Na_2CO_3 溶液中で NaAlO_2 を生成し、アルミナの回収率は、92% 以上であった。

参 考 文 献

- 1) R. S. Thakur and B. R. Sant: J. Scient. Ind. Res. 33 (1974), 408.
- 2) Kenneth P. Goodboy: Met. Trans. 7B (1976), 716,