

(66) 湿式抽出法による転炉スラッグの脱磷

東京大学工学部 塩見純雄 松崎忠男  
佐野信雄 松下幸雄

緒言：転炉スラッグの脱リン処理方法として酸による抽出が考えられる。トーマス鉄精錬の全盛期にはトーマス燐肥製造と関連して、クエン酸およびクエン酸アンモニウムによる燐酸抽出試験が行われており、また(%P)=0.27~0.49を含むインド産マンガン鉱石の硫酸によるリンの抽出では、酸濃度、抽出温度、時間、鉱石サイズ、抽出液/鉱石の諸条件をコントロールし、最適条件下では70~90%の脱リン率を上げている。(S. B. Kanungo et al.: Proc. Australas. Inst. Min. Metall. No.250(1974) June. P.17)  
本研究はCaO-SiO<sub>2</sub>-FeO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系合成スラッグ(試料番号P-15、塩基度(=%CaO)/(%SiO<sub>2</sub>)=1.11, (%P)=1.17 (%TFe)=17.35)および無CaF<sub>2</sub>、含CaF<sub>2</sub>転炉スラッグ(P-20, 25、塩基度=4.81, 4.24 (%P)=0.77, 0.93 (%TFe)=15.87, 19.51)を用い、クエン酸、蔞酸、硫酸、蔞酸アンモニウム等によるリンの抽出予備実験で、比較的鉄の溶出を抑えリンの抽出率がよいという、十分Caが回収可能なことがわかった蔞酸、蔞酸アンモニウムを用い種々の条件下で溶出実験を行い、リンおよび鉄の溶出率の相互関係を調べた。  
実験方法：-100℃に粉砕した試料を1gを精秤し、2%蔞酸溶液(PH=1.4)および同液にアンモニア水を加えPH=3.2, 5.2にした溶液100ccに浸漬し、40, 60℃に保持、静止あるいは攪拌(180rpm)を、バッチ方式により0.5, 1, 2時間経過後残渣と溶液を分離し、それぞれの鉄、リン分析を行い同時に初期値とのマスバランスから分析精度を確認した。

実験結果および考察：表1に各PHおよび温度の抽出液による2時間後の脱リン率( $k_p$ )、脱鉄率( $k_{Fe}$ )およびその比( $k$ )を示した。

温度(℃)	PH	1.4			3.2			5.2			
		NO.	$k_p$	$k_{Fe}$	$k$	$k_p$	$k_{Fe}$	$k$	$k_p$	$k_{Fe}$	$k$
40	*P-15		72.0	19.6	3.67						
	*P-20		29.2	25.6	1.14	7.5	28.8	0.26	8.2	6.8	1.21
	*P-25		34.7	33.6	1.03	5.7	25.5	0.22	5.3	4.5	1.18
60	P-15		33.0	13.4	2.46						
	P-20		26.4	14.0	1.89						
	P-25		42.3	37.8	1.12						
	*P-15		77.0	19.2	4.01						
	*P-20		53.0	31.6	1.68						
	*P-25		51.9	33.7	1.54						

\* 攪拌  $k = k_p / k_{Fe}$   
表1 各種PH、温度と脱リン率、脱鉄率の相互関係。

①PH=1.4について見れば同一温度では $k$ に及ぼす塩基度の影響は大きく、②同程度の塩基度の場合CaF<sub>2</sub>含有の有無に関係なく $k$ は類似の挙動を示す。これはPH=3.2, 5.2の場合も共通しているが、③PH=3.2では0.5, 1時間のものを含め $k_p$ は $k_{Fe}$ と比較して極端に小さい。④同一試料では温度の上昇、溶液の攪拌は $k$ を増大している。⑤PHの減少に伴ない $k_p$ ,  $k_{Fe}$ は共に増大する。前者は2時間まで増加を続けているが、後者は0.5時間以後大きな変化は見られない。転炉スラッグ中の鉄は2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として存在し、リンは3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の形で2CaO·SiO<sub>2</sub>に固溶していると言われるが、実験前後の国体試料のX線分析結果によれば、これらが消滅し、FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oが生成してCaは完全に回収されている。スラッグ中のリン、鉄がそれぞれ  $0.5(CaO)_2 \cdot P_2O_5 + 2H^+ = 1.5Ca^{2+} + H_2PO_4^-$  [I],  $0.5(CaO)_2 \cdot Fe_2O_3 + 5H^+ = Ca^{2+} + Fe^{3+} + 2.5H_2O$  [II] 反応により抽出されるとすれば⑤の結果は当然のこと、言えるが、理論的には $k$ の値はPHが大きくなるほど増大するはずなので③の結果については十分な説明ができない。

結論：3種のPHの蔞酸、蔞酸アンモニウム抽出液による脱リン、脱鉄率は塩基度、PH値、抽出温度の順に影響が大きい。塩基度=1.11の合成スラッグにおいてはPH=1.4, 60℃, 2時間で $k$ は4.0、リンも約77%が優先的に抽出されると同時に、Caは蔞酸カルシウムの形で回収された。しかし実操業スラッグに対してはSiO<sub>2</sub>添加による塩基度の調整、[II]式から考えられるように含鉄廃液の利用による脱鉄の抑制、安定な鉄化合物が生成するような酸の選定および酸化還元電位の設定(本研究では蔞酸が電位をかなり下げている)、スラッグと抽出液の量の比の調整、抽出時間、温度等の最適条件、スラッグの冷却条件制御による最適結晶粒度の把握次第ではかなり多量のスラッグを短時間で脱リン処理可能であろう。