

技術報告

ソーダスラグよりのソーダ灰回収

加藤 達雄*・田島 一夫*・山下 申*

小倉 英彦*²・半明 正之*²

Soda Ash Recovery from Soda Slag

Tatsuo KATO, Kazuo TAJIMA, Kasane YAMASHITA,
Ehiko OGURA, and Masayuki HAMMYO

Synopsis:

Recently, the demand for production of high quality steel ($[P] \leq 0.010\%$ and $[S] \leq 0.0010\%$) and for cost saving of steelmaking has been increasing. Especially, in the new refining process for steelmaking using soda ash, soda recovery from soda slag is an important subject. So, we studied and developed new type soda ash recovery process. Our method is characterized as follows.

- (1) NaHCO_3 crystallization is reactionary crystallization with lowering pH 11 to 9 and decreasing temperature 80°C to 40°C .
- (2) Reflux method of Na_2O solution can decrease water-slag ratio in extracting stage, and as the result, the new process does not need vaporization stage in soda crystallization.
- (3) Contaminative components Si, P, and S in solution can be removed (simultaneously) by addition of lime and (small quantity of) magnesia in extraction stage.
- (4) Filtrating character of residue is very good by formation of CaCO_3 .
- (5) The crystal size of recovered sodium bicarbonate is 200μ and over, and its purity is about 97%.

1. 緒 言

近年、ソーダ系および石灰系媒溶剤による溶銑予備処理の開発研究が活発になつている。この新製鋼法の目的は、第1に製鋼スラグ排出量の低減による転炉精錬の合理化、第2に鋼材需要が「量より質」をめざし、特に極低りん低硫鋼などの高級鋼材志向がふえていること、第3に転炉負荷低減化による製鋼プロセスの柔軟性向上などが挙げられる。

そのうち、ソーダ灰による溶銑予備処理プロセスにおいては、原料品としてのソーダ灰が高価なこと、そのまま排出する場合には生成スラグの水処理に多額な費用がかかることから、そのスラグからのソーダ灰回収が不可欠の要因となる。そこで、このソーダ灰回収に各社と取り組んでいる^{1)~3)}。

今回、当社ではこのソーダスラグ(脱りん脱硫スラグ)から効率良くソーダ灰を回収する技術を開発したので、その概要を報告する。

2. ソーダ灰回収の基礎研究

2.1 NaHCO_3 - Na_2CO_3 系溶解度の pH 特性

ソーダスラグから $\text{Na}(\text{NaHCO}_3$ あるいは Na_2CO_3 と

して)を回収するためには、スラグを水に溶解させ、 Na を液相に抽出する必要がある。抽出後の液相は NaHCO_3 - Na_2CO_3 - H_2O 系を形成し Na の溶解度および形態 (NaHCO_3 または Na_2CO_3) は液相の pH に依存する。

NaHCO_3 - Na_2CO_3 系の溶解度については文献値はあまりなく (NaHCO_3 , Na_2CO_3 おおの単独の溶解度のみ)、また pH 変動による溶解度のデータは皆無である。そこで、試薬の NaHCO_3 および Na_2CO_3 を別個に秤量し (おのおのの量を変えて) 一定量の H_2O に飽和になるまで溶かし、その飽和水溶液の pH を測定した。なお温度は 25, 35, 45, 60°C の4水準とした。その結果を Fig. 1 に示すが、これから得られた知見は以下のとおりである。

(1) Fig. 1 は、pH 8 では NaHCO_3 のみの溶解度を、また、pH 12 では Na_2CO_3 のみの溶解度を示しており、pH 8~12 では、 NaHCO_3 と Na_2CO_3 との各溶解度の総量 (Na_2O 換算) を示している。

(2) NaHCO_3 - Na_2CO_3 系溶解度は pH が高くなるほど大きくなるが、pH 11 以上ではほぼ一定で約 19% ($35\sim 60^\circ\text{C}$)、および約 14% (25°C) である。

(3) pH 8~9 で NaHCO_3 - Na_2CO_3 系溶解度は低く約 4~5% である。

昭和 57 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 3 月 7 日受付 (Received Mar. 7, 1983)

* 日本鋼管(株)技術研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

*² 日本鋼管(株)福山製鉄所 (Fukuyama Works, Nippon Kokan K. K.)

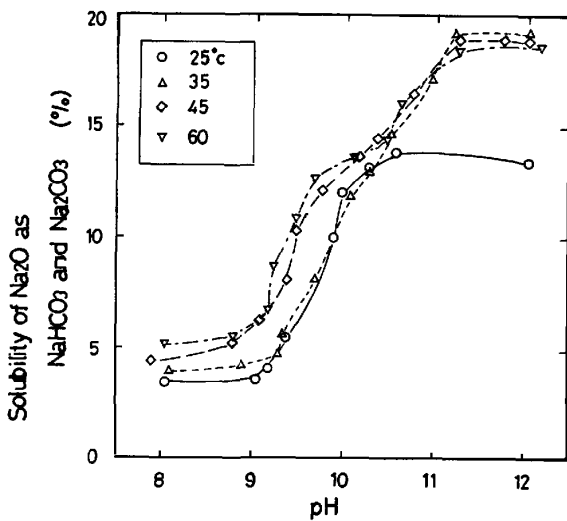


Fig. 1. Relation between solubility of Na_2O as NaHCO_3 and Na_2CO_3 and pH.

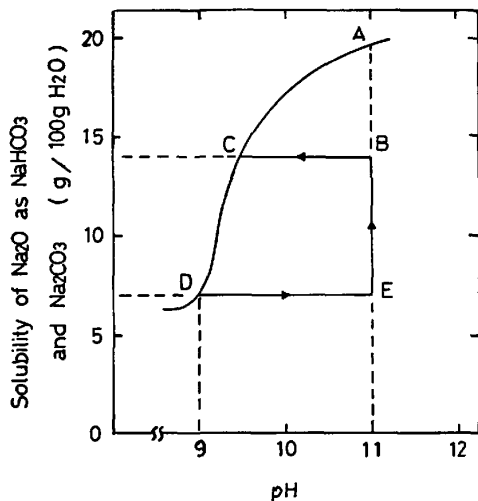


Fig. 2. Idea of soda ash recovery process.

このような NaHCO_3 - Na_2CO_3 系溶解度の pH 特性、および温度特性を利用して当社では独自のソーダ灰回収プロセスを開発することに成功した。

2.2 プロセスの概念

プロセスの概念を Fig. 2 に模式的に示し、プロセスの流れを説明すると以下のようになる。

(1) 抽出工程では pH を 11 ± 0.5 に保持し、 Na_2O の溶解度 A を越えない B で操作する。そのために、抽出液の Na_2O 濃度を、スラグ供給量または循環液（晶析液）の循環量を調節することによって制御する。

(2) 晶析工程では、pH を 11 ± 0.5 から 9 ± 0.5 に下げることにより、Fig. 2 において B→C→D と推移し (C-D) 分だけの Na_2O が NaHCO_3 として晶析する。また晶析液は循環液として抽出工程へもどし、pH が再び上昇する (D→E)。そしてスラグ中の Na_2O を抽

出することによって E→B と Na_2O 濃度が上昇する。こうして系外に水を排出することなく、スラグから NaHCO_3 を連続的に回収することができる。

2.3 プロセスの特徴

次にプロセスの特徴をまとめると次のようになる。

(1) 抽出液を一部還流することにより、水-スラグ比が 2~4 でも抽出の攪拌操作性を良くした（見かけの水-スラグ比が 5 以上）ため、 Na_2O 濃度の高い抽出液を得ることを可能にした。従って、晶析には蒸発工程が不要であり、エネルギーコストが大幅に節約できる。

(2) 抽出工程でスラグとともに不純物除去剤（ドロマイト質消石灰など）を添加することにより、Si, P のほとんど、および S の一部を抽出残渣とともに同時除去する。

(3) (2) により生成する CaCO_3 がろ過助剤となるため、抽出残渣のろ過性能が極めて良好である。

(4) 晶析に簡単な種晶循環をとり入れることにより、回収 NaHCO_3 は粒径 200μ 以上の粗大結晶が得られ、またその純度は 97~98% が可能である。

2.4 ソーダスラグの成分組成

以下の実験に供試したスラグの成分は、 Na_2O 30~45%、 SiO_2 15~25%、 P_2O_5 8~12%、S 0.6~1.2%、 V_2O_5 1~2%、CaO 3~8%、MnO 1~3%、 Al_2O_3 4~9%、MgO 0.3~1.0%、 TiO_2 1.8~3%、T. Fe 1~5% であり、その粒度は 1 mm 以下とした。

2.5 抽出工程

スラグを投入し、 CO_2 ガスにより pH を 11 ± 0.5 に保持する。この場合、抽出能力を有する液は循環液（晶析工程で pH を 9 ± 0.5 に維持するため Na_2O 濃度として 4~5% しか含有されていない）であり、pH 11 ± 0.5 (Na_2O 溶解度 15~19%) に保持することにより、なお 10~15% の Na_2O 溶解力を持つ。従って、当プロセスの比水量（水-スラグ比）は循環液/スラグ（以下 W/S という）と考えられ、約 2~4 となる。抽出液の一部を還流液として抽出槽にもどす理由は、W/S が 2~4 のスラリーではスラリーの抵抗が大きく円滑な攪拌が不能なためである。

2.5.1 抽出検討実験

(1) 実験方法

Fig. 3 に基づいて抽出条件の検討をバッチ式ピーカ-テストで行った。1 回あたりの抽出実験時間は 1 h、循環液として NaHCO_3 飽和溶液を合成し、一方還流液として前段階の抽出液を供する（ただし 1 回目は水で開始）ものとし、バッチ式で所定回数抽出実験を実施することにより、抽出液組成を連続式のものに近似させ

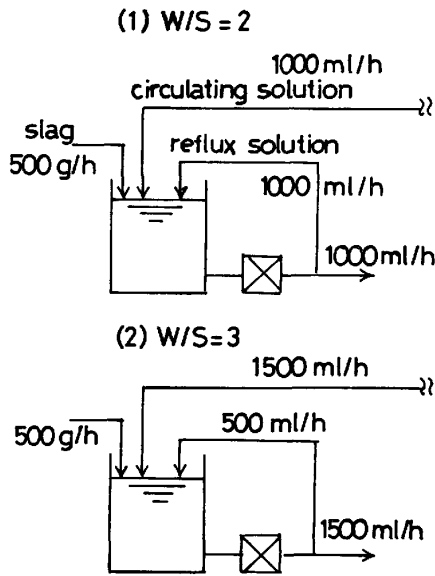


Fig. 3. Material balance of extraction.

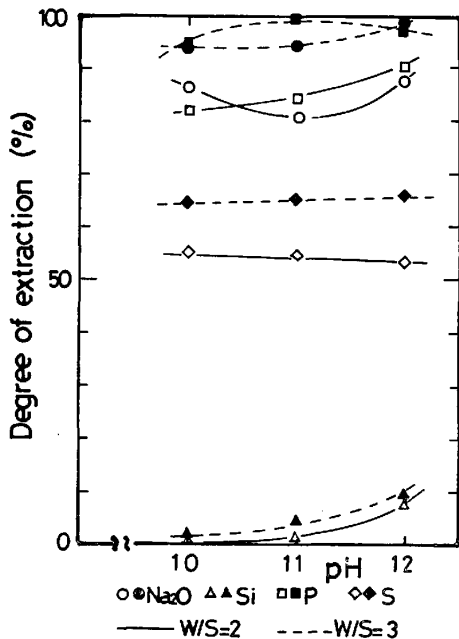


Fig. 4. Relation between degree of extraction for Na_2O , Si, P, S and pH.

ることとした。なお、当実験で W/S の水準とした 2 および 3 の場合の抽出工程物質収支を Fig. 3 に示す。

(2) 実験条件

- (i) 比水量 (W/S) 2, 3
- (ii) 抽出 pH 10, 11, 12
- (iii) 抽出温度 40°C
- (iv) 抽出時間 バッチ 1 h/回
- (v) 実験回数 8 回 (W/S=2)
6 回 (W/S=3)
- (vi) 抽出残渣ろ過 -400 mmHg 定圧ろ過

(3) 実験結果

pH が変動した場合の Na_2O , P, S および Si の抽出率を Fig. 4 に示す。抽出率は、実験回数 8 回 (W/S=2) および 6 回 (W/S=3) のうち抽出液が定常に達したと考えられる後半の 6 回 (W/S=2) および 4 回 (W/S=3) の平均値を示す。

(i) Na_2O の抽出率

W/S=2 および 3 で、pH にかかわらず (10~12) 80% 以上である。

(ii) Si の抽出率

pH 10~12 で 1~10% 抽出され、pH 8~10 の場合 (1% 以下) に比べ大きい。

(iii) P および S の抽出率

P は pH にかかわらず 80% 以上、S も pH にかかわらず 50~80% 抽出される。

(iv) 抽出残渣のろ過性能

pH 10~12 で抽出した場合は Si が抽出されるため、そのろ過性能は 10~25 wet-kg/m²·h と悪く、pH 8~9 の場合 (40~50 wet-kg/m²·h) の約半分以下である。従つてこのままでは工業用ろ過機の適用は困難である。

2.5.2 脱珪脱りん脱硫実験

(1) 理論

除去剤として CaO および MgO を用い、(1)~(3) 式に従つて、スラグ抽出液中の脱珪脱りん脱硫を行う。なお、(1) 式を最も効率よく行うには、pH 10.2~10.4、温度 $90 \pm 10^\circ\text{C}$ が最適である。

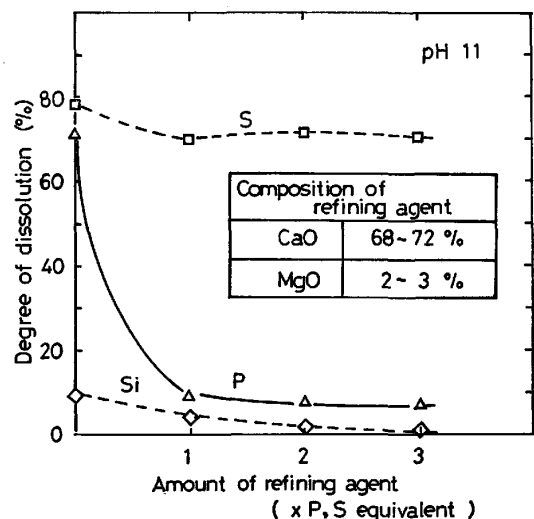
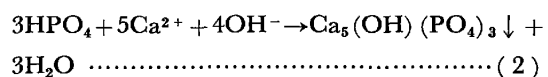
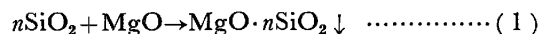


Fig. 5. Relation between degree of dissolution for Si, P, S and amount of refining agent.



(2) 脱珪脱りん脱硫検討実験

プロセスの効率を考慮すると実用的には、抽出工程で同時に脱珪脱りん脱硫を行うこと、すなわち抽出槽に除去剤をスラグと同時に投入するのが得策である。

従つて、ここでは除去剤としてドロマイト質消石灰 (MgO 2~3% 含む) を用い、スラグ中の Na 抽出と脱珪脱りん脱硫を同時に行う実験を実施した。実験は、スラグ 300 g を水 1500 g に投入し、温度 60°C, pH 11 (CO₂ にて pH 調整) で抽出を行つた。

またドロマイト質消石灰添加量は、P, S 反応当量 ((2)式および(3)式による反応当量)の 1~3 倍とし、抽出時間は 1 h とした。

この結果を Fig. 5 に示す。これによると、Si および P は当量 × 1 以上でその 90% 以上が除去可能であるのに対して、S は当量 × 3 でもほとんど効果がない。こ

の理由は、(3)式に従う S²⁻ よりも S₂O₃²⁻ が多いためと考えられる。

また残渣のろ過性能は、ドロマイト質消石灰と CO₂ とから生成する CaCO₃ がろ過助剤となるため 100 wet-kg/m²·h 以上の良好な結果を得た。従つて工業用ろ過機の適用が可能である。

2.6 晶析工程

晶析工程では、抽出ろ液を 30~40°C まで冷却後、CO₂ ガスを供給し pH を 9±0.5 に下げることにより、

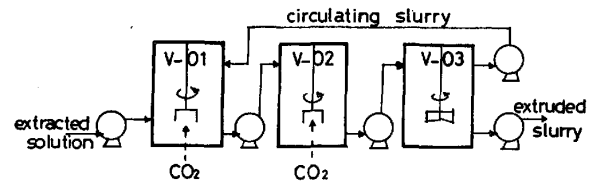


Fig. 6. Flow of experimental apparatus for crystallization of NaHCO₃.

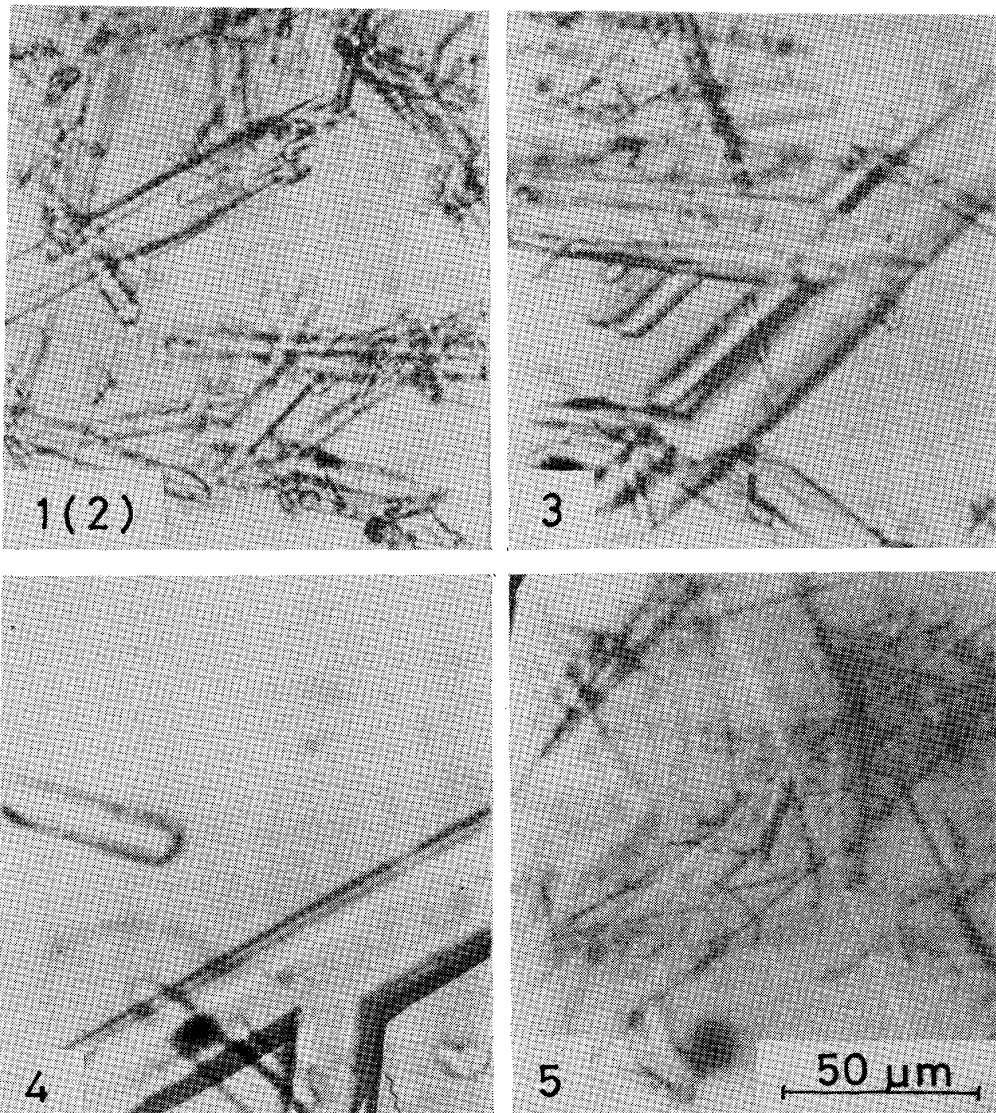


Photo. 1. Microphotograph of NaHCO₃ crystal.

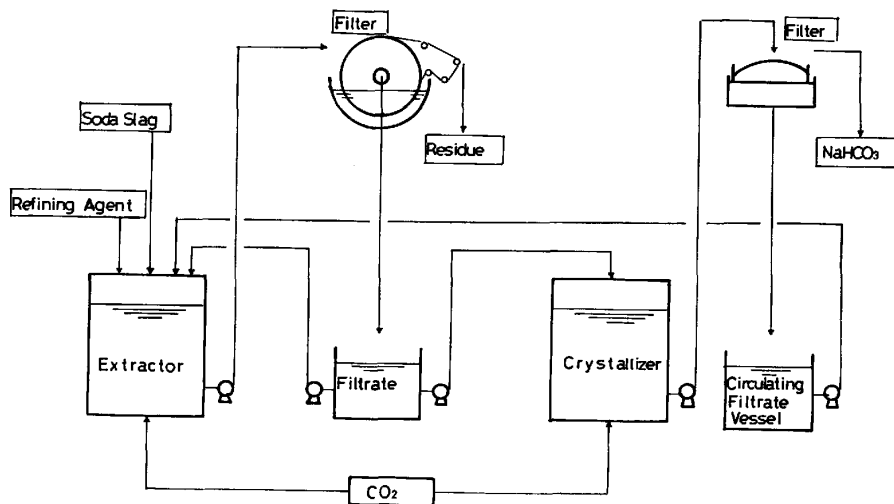


Fig. 7. Pilot plant flow.

Table 1. Experimental results for crystallization of NaHCO_3 .

Test No.	Reaction time (h)*	Residence time (h)**	Solid ratio circulating/extruded	Crystal size
1	5.6	8	1.94 : 1	100~200 μ
2	16	21.9	1.74~1.92 : 1	100~200 μ
3	8	10.9	0.13~0.57 : 1	150~250 μ
4	8	10.9	0.05~0.36 : 1	200~300 μ
5	4	5.3	0.06~0.10 : 1	200~300 μ

* Reaction time...time in V-01 and V-02

** Residence time...time in V-01, V-02, and V-03

NaHCO_3 を反応晶析させる。晶析 NaHCO_3 は再び溶銑予備処理に供するために、煨焼して Na_2CO_3 とするが、この Na_2CO_3 の品質を向上させるには、晶析 NaHCO_3 の含水率低下、換言すれば、その結晶粗大化が不可欠である。

さて、晶析装置において、溶液から新しい結晶核を生成させたり、結晶を成長させるためには溶液の過飽和度を調整しなければならない。すなわち、安定した連続操作を行うには、装置内に常に適当量の結晶を生成させるか、あるいは別に用意した種晶を連続的に添加し、これらを成長させることが必要である⁵⁾。

そこで、スラグから Na を抽出した液 (ろ液) を原液とし、分級部で微細結晶と粗大結晶とを分級して、前者を種晶として晶析槽にもどす (種晶循環) ことによる重曹結晶の粗大化を試みた。

2.6.1 実験方法

実験装置のフローを Fig. 6 に示す。反応槽は 6 l のガラス製である。

(1) 実験条件

- A. 晶析槽アトマイザ周速度 5.0 m/s
- B. 循環槽攪拌器周速度 0.5 m/s
- C. pH 9.0

D. 温度 常温

E. CO_2 濃度 20%

(1) の条件のもとで滞留時間および循環固体量比 (循環固体 : 抽出固体) を変えて晶析重曹の粒径および性状を観察した。

2.6.2 実験結果および考察

実験結果を Table 1 に、結晶の顕微鏡写真を Photo. 1 に示し、得られた知見をまとめると以下のようになる。

(1) 滞留時間は 8 h 必要である。4 h では結晶に厚みがない。

(2) 種晶循環量は結晶量 (固体量) 比で 0.1~0.5 : 1 (循環 : 抽出) が良い。

(3) 循環槽は攪拌周速度 0.5 m/s 程度とし、バツフル板にて結晶の浮上を防止し上澄層を形成するのが有効である。

(4) CO_2 吹き込みによる反応晶析部の滞留時間 (見かけ) は、ある程度短くし、その後循環槽 (CO_2 吹き込みなし) でゆるやかに晶析させると、比較的大きな結晶が得られる。

(5) 晶析槽のアトマイザ周速度は 5.0 m/s 程度とできるだけおそくし、強攪拌による結晶粒の機械的破壊を抑制する。

(6) 以上の良好な条件で行った結果、 NaHCO_3 結晶粒径 200~300 μ (一部 400~500 μ) が得られた。

3. ソーダ灰回収の工業化研究

以上の基礎研究結果をもとにパイロットプラントを当社福山製鉄所内に建設し、昭和 56 年 2 月~9 月にわたる連続操作を行い、工業化への知見を得た。当プラントのスラグ処理量は月間 20~30 t である。

3.1 試験設備

パイロットプラントのフローを Fig. 7 に示す。抽出槽および晶析槽は NK 式気液接触装置を用いた円筒型反応槽、抽出残渣ろ過機はコイル式ベルトフィルター、晶析重曹ろ過機はスッチェ式ろ過機とした。また、不純物除去剤はドロマイト質消石灰、抽出槽および晶析槽吹き込み CO₂ 濃度は N₂ 希釈により 20% とした。

3.2 試験方法

前記設備により、ソーダスラグの成分変動および抽出槽の pH、温度、不純物除去剤添加量、滞留時間、さらに晶析槽の pH、温度、滞留時間、また水-スラグ比等を変えることによるプロセスの追従性を確認する試験を行った。

3.3 試験結果

3.3.1 抽出槽におけるスラグ成分の抽出率

Na₂O は 82%、Si、P、S はそれぞれ 7%、6%、17% の抽出率であった。

3.3.2 不純物除去剤の効果

Fig. 8 に、不純物除去剤添加量に対する、Si、P、S の除去率を示す。この結果、添加量が、P、S 反応当量 × 1.5 以上で、Si、P は 80% 以上除去されるが、S は 40~70% であった。

3.3.3 回収 NaHCO₃ の品質

Fig. 9 に回収 NaHCO₃ の品質の一例、およびこれを煅焼して Na₂CO₃ とした場合の品質を示す。この Na₂CO₃ は再度溶銃予備処理に使用する際、品質上何ら問題がない。

3.3.4 プロセスの Na 収支

本パイロットプラントの Na 収支を Fig. 10 に示

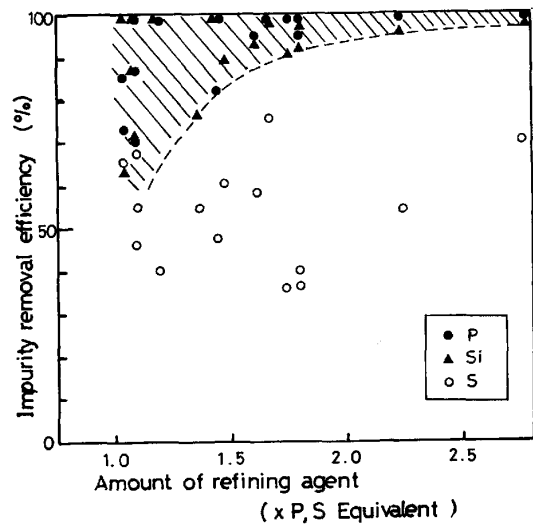


Fig. 8. Relation between impurity removal efficiency and amount of refining agent.

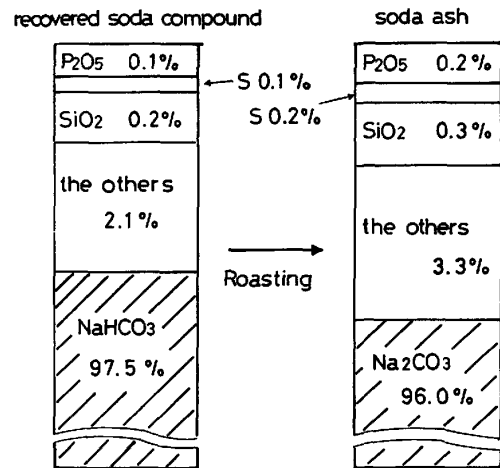


Fig. 9. Quality of recovered primary soda compound and soda ash as a final product.

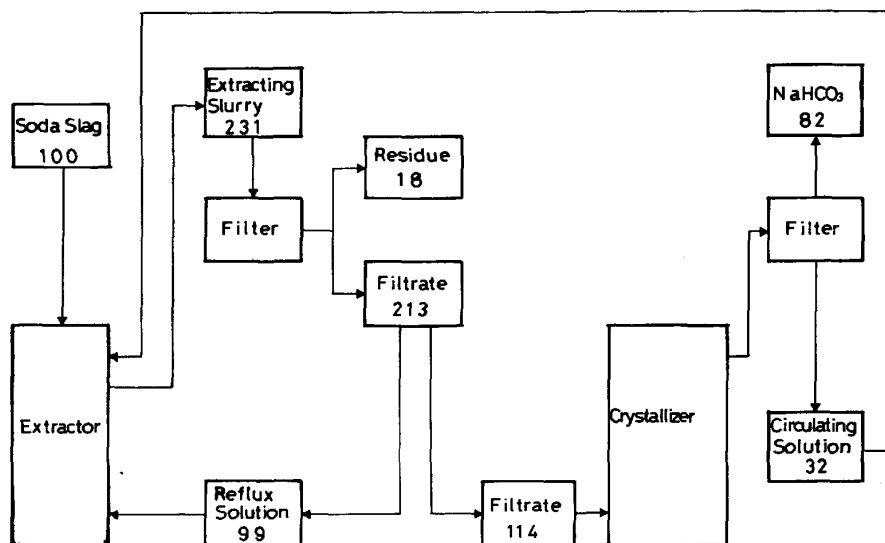


Fig. 10. Mass balance for soda in pilot plant.

す。

3.4 結論

以上のパイロットプラントの結論は次のとおりである。

(1) 7か月の連続運転の結果、本ソーダ灰回収プロセスはスラグ成分変動に十分対応できることを確認し、 Na_2O 回収率 (NaHCO_3 として) は約 82% を得た。

(2) 不純物除去剤 (ドロマイト質消石灰) の添加量はスラグ中の P および S との反応当量 $\times 1.5$ 以上で十分であり、その除去率は脱珪率=95%、脱りん率=95%、さらに脱硫率=65% が可能である。

(3) (2)の結果、循環液 (晶析ろ液) 中の不純物濃度は最終的に $\text{Si}=0.02\sim 0.03\%$ 、 $\text{P}=0.2\sim 0.3\%$ 、 $\text{S}=0.4\sim 0.6\%$ で収束し、その蓄積については全く問題がない。

(4) 抽出残渣のろ過性能値は $150\sim 350 \text{ wet-kg/m}^2$ 。

hであり、ペルトフィルター等の工業用ろ過機の適用が可能である。

(5) 晶析に簡単な種晶循環を適用することにより、回収 NaHCO_3 は結晶粒径 200μ 以上のものが得られ、その純度は 97~98% であつた。また、これを煅焼して得られた Na_2CO_3 は、再度溶銑予備処理に使用することに何ら問題がない品質のものであつた。

文 献

- 1) 山本里見, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 65 (1979), S 210
- 2) 野峯徳彦, 丸川雄浄, 三沢輝起, 姉崎正治, 岡本節男: 鉄と鋼, 65 (1979), S 216
- 3) 丸川雄浄, 三沢輝起, 三戸猛義, 姉崎正治, 岡本節男: 鉄と鋼, 65 (1979), S 733
- 4) R. L. CULP, G. L. CULP, 綾日出教監訳: 廃水の高高度浄化法 (昭 50), p. 18 [公害対策技術同友会]
- 5) 海野芳樹: 化学工場, 21 (1977) 9, p. 28

脱りん・脱硫 (ソーダ系スラグ) の関連文献

(鉄と鋼 昭和 53 年—昭和 58 年 10 月号まで)

無印は講演概要, (論)は論文, (技)は技術報告を表す。

ソーダ灰による溶銑の脱硫-脱磷同時反応について 平原, ほか 64 (1978) S 639

Na_2CO_3 による溶銑の精錬反応 (Na_2CO_3 を用いる新製鋼プロセスの開発-2) 山本, ほか 65 (1979) 4, S 211

Na_2CO_3 で脱磷, 脱硫した溶銑の転炉スラグなし脱炭試験結果 (Na_2CO_3 を用いる新製鋼プロセスの開発-4) 小久保, ほか 65 (1979) 4, S 213

ソーダ灰による溶銑処理における 2, 3 の現象 (ソーダ系媒溶剤による溶銑処理の研究-2) 平原, ほか 65 (1979) 4, S 215

Na_2O 抽出に及ぼす 2, 3 の要因の基礎的調査結果 (脱硫スラグからのソーダ灰回収プロセスの開発-1) 野峯, ほか 65 (1979) 4, S 216

炭酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムと鉄, 炭素燐との反応 (溶銑の同時脱磷脱硫反応に関する研究-1) 井上, ほか 65 (1979) 4, S 217

ソーダ系フラックスによる溶銑脱磷 (溶銑の同時脱磷脱硫反応に関する研究-2) 石坂, ほか 65 (1979) 4, S 218

半工業的規模での Na_2CO_3 による溶銑の連続操業試験結果 (Na_2CO_3 を用いる新製鋼プロセスの開発-7) 山本, ほか 65 (1979) 11, S 732

ソーダ灰回収のパイロット・プラント・テスト結果と実プラントの建設 (脱硫スラグからのソーダ灰回収プロセスの開発-2) 丸川, ほか 65 (1979) 11, S 733

ソーダ灰による脱磷反応におよぼす鋼中炭素の影響 (ソーダ灰系媒溶剤による溶銑処理の研究-3) 丸川, ほか 65 (1979) 11, S 734

炭酸ナトリウム, 硫酸ナトリウムによる脱りん反応 (論) 井上, ほか 65 (1979) 13, p. 1838

炭酸ナトリウム-硫酸ナトリウム系フラックスによる炭素飽和溶鉄の同時脱りん脱硫 (論) 水渡, ほか 65 (1979) 13, p. 1848

ソーダ灰系媒溶剤による溶銑予備処理法の検討 平原, ほか 66 (1980) 4, S 8

$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ による脱リン反応 ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグによる脱リン反応-1) 岩井, ほか 66 (1980) 4, S 223

Na_2CO_3 精錬における脱リン効率向上法の検討 平居, ほか 66 (1980) 11, S 726

Li_2CO_3 による Cr 溶銑の脱りん 山内, ほか 66 (1980) 11, S 893

$\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系融体の酸化鉄の活量測定 (電気化学的手法による溶融スラグ中の酸化鉄の活量測定-3) 荒戸, ほか 66 (1980) 11, S 901

$\text{Na}_2\text{O}\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグの熱力学 佐野, ほか 66 (1980) 11, S 904

含 Nb 溶銑の予備処理に関する基礎的研究 張, ほか 66 (1980) 11, S 910

$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ による脱リンにおよぼす Na_2CO_3 添加の影響 ($\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグによる脱リン反応-2) 国定, ほか 66 (1980) 11, S 911

ふつ化ソーダ系フラックスによる溶鉄の同時脱りん・脱硫・脱酸 盛, ほか 66 (1980) 11, S 912

炭酸ナトリウムおよびそのシリカ混合物の熱または炭素による分解反応 (論) 中村, ほか 66 (1980) 14, p. 2023

ソーダ灰による溶鉄の精錬プロセス (論) 丸川, ほか 67 (1981) 2, p. 323

$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-CaO-CaF}_2\text{-FeO}$ 系フラックスによる Cr 溶銑の脱りん 山内, ほか 67 (1981) 4, S 188