

© 1933 ISIJ

ソーダスラグからの Na_2CO_3 回収についての 基礎的研究

論文

松尾 輝夫*・横大路照男*・吉田 誠*²
山本 里見*³・川村 和郎*⁴

Fundamental Studies on Recovery of Na_2CO_3 from the Sodium Containing Slag

Teruo MATSUO, Teruo YOKOÛJI, Makoto YOSHIDA,
Satomi YAMAMOTO, and Kazuo KAWAMURA

Synopsis :

Chemical reactions for the recovery of Na_2CO_3 from the slag obtained in the refining of hot metal with Na_2CO_3 were studied. The process for the Na_2CO_3 recovery consisted of three main unit operations.

- 1) Dissolving of the slag in the circulating aqueous solution.
- 2) Removal of residue and impurities (Si, P) from the solution.
- 3) Recovery of Na_2CO_3 from the solution.

More than 90% of Na, P, V and 40 to 50% of S, Si contained in the slag dissolved in the solution and main ion species in the solution were proved as Na^+ , V^{5+} , OH^- , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ and SO_4^{2-} . With the addition of CO_2 , $\text{OH}^-/\text{CO}_3^{2-}$ ratio in the solution turned to nil and Si concentration in the solution reduced to 2 g/l because of hydrolysis of SiO_3^{2-} ion. Addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the solution caused reduction of P concentration to less than 3 g/l, due to the formation of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Removal of V and S ion were also studied. From these experiments, a process-flow for the Na_2CO_3 recovery from the slag was proposed.

1. 緒 言

最近の製鋼プロセス研究の課題のひとつとして、多段製鋼法がある。同法は精錬工程を脱けい、脱りん、脱硫および脱炭の各段階に分け、おのおのの段階で最適な反応条件を与えることを目的としている。

溶銑の脱りん・脱硫工程の副材料のひとつとして Na_2CO_3 があり、それを用いると同時に脱りん・脱硫が可能であるだけでなく、同工程で生成される Na_2CO_3 系スラグ（以下、スラグとする。）が水にとけやすいので、その水溶液から Na_2CO_3 を回収できる特色をもっている。これらの特色を組み合わせると、副材料を循環使用する製鋼システムが考えられる¹⁾²⁾。

同システムを採ることにより、多段製鋼法の利点のほかに i) スラグなどの系外への廃棄物が減少する。ii) Na_2CO_3 を回収・再利用することにより、副材料の低廉化をはかる。iii) 溶銑中りん³⁾(P)、バナジウム(V)を

資源化できる。などの利点も想定される。

Na_2CO_3 を用いた溶銑の精錬に関する特許が公告されているが、同精錬で得られたスラグの処理について言及しているものは少ない。NAESER³⁾ はスラグ中のVを公知の湿式法で回収し、OELSEN⁴⁾ はスラグとりん酸とを反応させりん酸ソーダとしてナトリウム(Na)を捕集するとしている。フランス特許⁵⁾ はスラグを肥料、洗剤、団鉱用結合剤として直接使用でき、またアルカリ硫化物をアルカリ硫酸塩として回収できると主張している。しかし、これらは精錬に再使用できるように Na_2CO_3 を回収しているとはいえない。

最近、工業的規模⁷⁾やパイロット・プラント規模⁸⁾⁹⁾でスラグから Na_2CO_3 を回収した報告がみられるが、同回収工程の基礎反応についての報告はない。

筆者らは、 Na_2CO_3 で溶銑を連続精錬することを基本にした多段製鋼法の開発を目的とし、半工業的規模の試験を行っており⁹⁾¹⁰⁾、その一環としてスラグからのNa

昭和 57 年 8 月 9 日受付 (Received Aug. 9, 1983)

* 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*² 新日本製鉄(株)八幡製鉄所 (Ywata Works, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

*⁴ 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition of slag. (%)

Na	Si	P	S	V	Fe	Mn	Al	C
32.0	9.4	2.9	1.1	0.83	4.5	2.9	0.9	3.9

回収についても検討した。本報告は、スラグ水溶液に含まれるイオン種および同水溶液からの不純物; P, シリコン (Si) など; 除去についての基礎的研究をまとめたものである。

2. 実験装置および実験方法

2.1 実験装置

反応容器として 2~10 l のビーカーを用い、プロペラ羽根付モーター攪拌機および保熱マントルで攪拌・保熱を行い、沈殿の分離は減圧ろ過によつた。水溶液の pH 測定にはガラス製 pH 電極を用い、同液への空気、CO₂ 吹き込みには多孔質ガラス製散気管を用いた。V 抽出実験には分液ロートおよび振盪機を用いた。

2.2 実験方法

1 mm 径以下に破碎したスラグを原料として用い、その代表組成を示すと Table. 1 のようになる。

水道水および Na₂CO₃ 10 wt% 水溶液でスラグを溶解しても、水溶液中のイオン種およびその量に大きな差のないことを確かめ、溶媒として主に水道水を用いた。大部分の実験では、水溶液中 Na 濃度 60~100 g/l になるようにスラグ/水比を定め、70°C. 1.5 h 攪拌後不溶解残渣をろ別して実験に用いた。P に関する実験では合成液も併せて使用した。

P 除去実験では、粉もしくはスラリー状の Ca(OH)₂ を加え一定温度で 60 min 攪拌しながら反応させた。

V 溶媒抽出実験では、容量 500 ml の分液ロートに全液量が 200 ml になるように室温の水溶液および溶媒を入れ、上下振幅 40 mm, 周期 300 回/min × 1 min の条件で抽出した。抽出用溶媒として、General Mills Chemicals 社製 Aliquat-336 4 級アミンを 5~10 vol%, n-デカノール 5 vol% を含むケロシンを、逆抽出溶媒として (NH₄)₂CO₃ 15 wt% 水溶液を用いた。

実験に用いた試薬はすべて分析用試薬であり、CO₂ は市販のボンベ充填品を用いて空気と混合して所定の組成にした。

本研究の対象は、スラグの水溶性成分の抽出、再利用する Na₂CO₃ にとつて共存が好ましくない不溶解残渣と水溶液成分 (P, Si など) の除去および水溶液からの Na 回収の工程であり、その工程液は系内を循環することが前提となる。この点から、系内に濃縮するイオン種の使用は避けなければならない、水溶液精製に利用できる

化学反応も限定される。この理由から、本研究では SO₄²⁻, NO₃²⁻, Cl⁻ などの陰イオンを含む化合物の使用は避けた。

また、NaOH-Na₂CO₃-H₂O 系あるいは Na₂CO₃-NaHCO₃-H₂O 系を冷却し、Na₂CO₃ もしくは NaHCO₃ の水和塩などを晶析、回収する技術は多くの公知例¹⁾があるので、検討対象からはずした。

2.3 分析方法

2.3.1 固体試料、スラグはガラスビード法による蛍光 X 線分析、不溶解残渣およびりん残渣組成は化学分析によつた。

2.3.2 水溶液試料 水溶液中各種イオンの定量および態別定量は次の方法によつた。

1) Na; 全 Na 量は原子吸光分析によつた。NaOH-Na₂CO₃ および Na₂CO₃-NaHCO₃ の態別定量はフェノールフタレインおよびメチルオレンジを指示薬とし、HCl で滴定する Warder 2 段階滴定法によつた。

2) Si; 全 Si 量はモリブデン青吸光度法で定量した。

3) P; 全 P 量は過塩素酸で酸化後、PO₄³⁻ は酸化せずにりんバナドモリブデン酸アンモニウム法により定量した。

4) 硫黄 (S); 全 S 量は H₂O₂ による酸化後、硫酸バリウム重量法で定量した。S²⁻† はメチレン青吸光度法、S₂O₃²⁻ はよう素滴定法 (S²⁻ および SO₃²⁻ の妨害除去のため、酢酸亜鉛、ホルマリンをそれぞれ添加した。) SO₃²⁻ は酢酸酸性よう素滴定法 (S²⁻ の妨害除去のため酢酸亜鉛を添加した。) および SO₄²⁻ は硫酸バリウム重量法で定量した。

5) V; 全 V 量は H₂O₂ で酸化後、5 価の V (以下、V (v) とする。) は酸化せずに N-BPHA 吸光度法により定量した。

6) 炭素 (C); i) 水溶液 水溶液を塩酸酸性にして発生する気体を亜鉛粒を加えた NaOH 溶液に吸収させる。亜鉛粒をろ別したのち、ろ液中の炭酸イオンを中和滴定法により定量した。

ii) 不溶解残渣 燃焼電気伝導度法により定量した。

3. 実験結果

3.1 水相へのスラグ溶解挙動

3.1.1 主要成分の溶解率 スラグを水に溶解すると大部分のスラグ構成成分は溶解し、pH 13 前後の強アルカリ性水溶液と不溶解残渣とが得られる。水にスラグを

† S²⁻ は水溶液 pH によつて HS⁻ にもなるが¹²⁾、分析技術上区別できないので S²⁻ として表示した。

Table 2. Partition of slag components between aqueous solution and residue. (%)

	Na	Si	P	S	V	Fe	Mn	Al
Aqueous solution	87 ~93	35 ~39	93 ~98	~40	95 ~99	0	0	5~8
Residue	7 ~13	61 ~65	2~7	~60	1~5	100	100	92 ~95

100g slag/2l·water

Table 3. An example of chemical composition of aqueous solution and residue.

	Na	Si	P	S	V	Fe	Mn	Al	C
Aqueous* solution	67.2	5.0	4.8	0.8	1.02	0.01	0.004	0.08	2.0
Residue**	9.0	14.5	0.1	1.3	0.1	9.0	12.9	2.2	0.0

100g slag/l·water * g/l, ** wt%

10~20 wt% 溶解した際の、主要成分の水溶液と不溶解残渣への分配率、水溶液および不溶解残渣の代表的組成を示すと Table 2, 3 のようになる。スラグ中 Na, P, V の 90% 以上が溶解するのがわかる。

スラグの X 線回折で同定される 3 種の化合物¹³⁾のうち、不溶解残渣の Na₂SiO₄, NaAlSiO₄ の回折強度がスラグよりも低下していることから、両化合物の大部分が溶解したと考えられる。

3.1.2 水溶液中のイオン種 本工程では Na 回収にさきだち Si, P などのイオンを除去しなければならないので、水溶液中イオン種を知ることが必要となる。

1) Na; 水溶液 pH から次の化合物の存在が想定される。

NaOH†² (Na₂SiO₃, Na₃PO₄ の加水分解による.)

Na₂CO₃ (未反応 Na₂CO₃ の溶解による.)

200 g/l の比でスラグを水に溶解した場合の NaOH 量の全 Na 量に対する比率は 44~69% であり、残部は Na₂CO₃ である。

2) Si; 水溶液に HCl を加えて中和すると、pH の低下とともに白色ゲル状の沈殿が析出する。スラグ中 Si が SiO₃²⁻ として溶解し、pH の低下とともに SiO₃²⁻ の加水分解がおこり、ゲル状けい酸が析出する現象と推定される。

3) P; 水溶液中 P の 92~98% が PO₄³⁻ であることを分析で確かめた。りん酸は 3 塩基酸であり、その陰イオンとして PO₄³⁻ の他に HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻ が知られているが¹⁴⁾、本実験のような強アルカリ水溶液中では分析誤差を考慮するとその全量が PO₄³⁻ と推定される。

4) S; スラグ水溶液中の S イオンとして、S²⁻, S₂O₃²⁻, SO₃²⁻ のあることが報告されている¹⁵⁾。本実験

† 固体スラグ中の NaOH の存在は確かめられていないが、水溶液で Warden 法によつて定量される NaOH 分をこのように表示する。

Table 4. Species of sulfur ions in the aqueous solution.

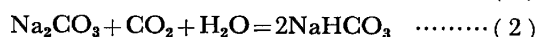
	Species of sulfur ions (%)			
	S as S ²⁻	S as S ₂ O ₃ ²⁻	S as SO ₃ ²⁻	S as SO ₄ ²⁻
1	58	13	28	1
2	59	11	15	15
3	52	21	16	11
mean	56	15	20	9

での S イオンの態別定量結果の例を示すと Table 4 のようになり、S イオンの 50~60% が S²⁻ として存在し、その他 S₂O₃²⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻ が検出された。スラグ中 S の大部分が S₂O₃²⁻ であるとした加藤ら⁸⁾ の報告とは異なつた結果が得られている。これらのイオン種はスラグの溶解条件 (pH, 雰囲気など) の影響をうけて変動するので、Table 4 は参考値として示した。

5) V; スラグ溶解直後は、V (v) が 70% 前後を占め残部は V (IV または III) と推定されるが、水溶液中に共存する S²⁻ を酸化 (例えば空気曝気) すれば最終的には全量が V (v) となる。V (v) のイオン種は多いが¹⁶⁾、強アルカリ水溶液中では VO₄³⁻ として存在すると推定される。

3.2 炭酸化反応

3.1.2 項に示したようと、水溶液中 Na の約半量が NaOH として存在している。Na を回収するには、CO₂ で中和し Na₂CO₃ もしくは NaHCO₃ に転換しなければならない。両化合物の生成は供給 CO₂ 量に依存し、次の反応式で示される。



Na₂CO₃ 10~20 wt% 水溶液の pH は 11.6~11.7¹⁷⁾ であり、これに NaOH あるいは NaHCO₃ が共存するとその共存量により pH が変動する。

全 Na 濃度 100 g/l 前後の水溶液に CO₂ を吹き込み、水溶液 pH と炭酸化率 (全 Na 量に対する Na₂CO₃ としての Na 量の比)、重曹化率 (全 Na 量に対する NaHCO₃ としての Na 量の比) との関係測定した結果を示すと、Fig. 1 のようになる。pH を特性値として CO₂ 量を制御することにより、任意の化合物が得られることがわかる。

3.3 不純物イオンの除去

3.3.1 Si 除去 水溶液 Si 濃度は pH に依存し、前記炭酸化の進行とともにけい酸塩の加水分解が同時におこる。

水溶液 Si 濃度と pH との関係を示すと Fig. 2 のようになり、炭酸化率 100% の pH (11.3) になると液

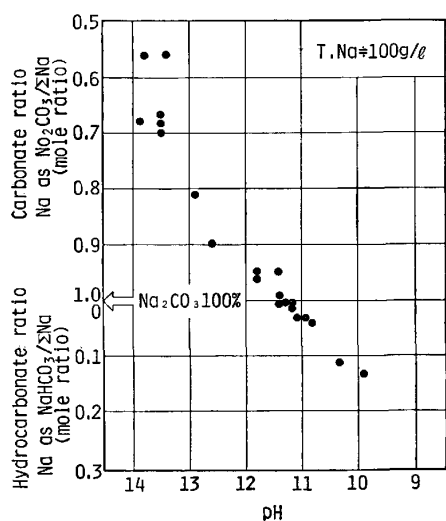


Fig. 1. Relation between pH and the species of sodium compounds in the aqueous solution.

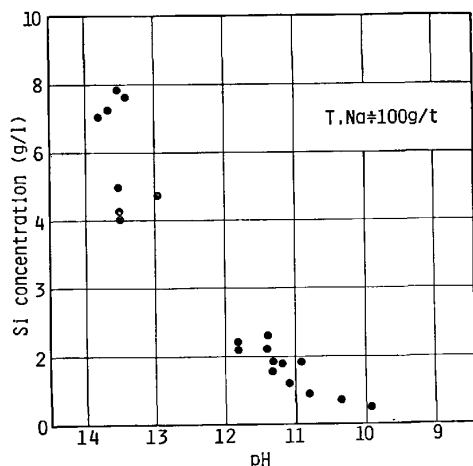


Fig. 2. Relation between pH and Si concentration in the aqueous solution.

中 Si 濃度は 2 g/l 前後にまで低下する。pH を制御しながら CO_2 を吹き込むことにより、炭酸化および Si 除去を同時に行えることがあきらかになった。

3.3.2 P 除去 広範囲な P 濃度の水溶液で試験するため、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (pH : 11.0 Na : 107 g/l) の合成液を用いた。

水溶液中のりん酸を除去するには、アルカリ土類金属塩とくにカルシウム塩を添加してそのりん酸塩を析出させるのが、一般的な方法である¹⁸⁾。

粉末状およびスラリー状の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加し、反応後の水溶液 P 濃度と添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量との関係を示すと Fig. 3 のようになる。溶液中 P がすべて $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ になるとして化学量論的に必要な $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を 1 当量と定義した。スラリー状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を 1 当量以上添加すると P 濃度を 3 g/l 以下に低減でき加藤ら⁸⁾の報告と同

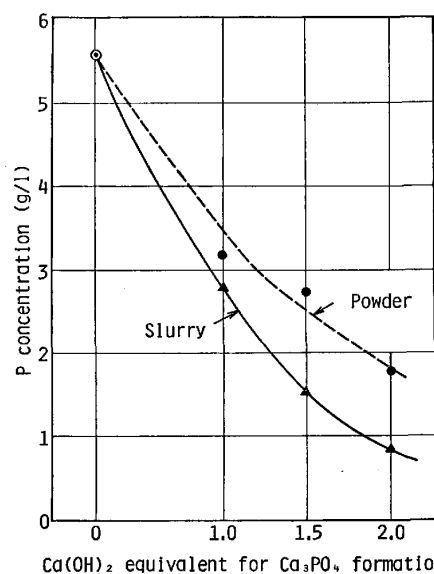


Fig. 3. Relation between P concentration in the aqueous solution and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ equivalent for Ca_3PO_4 formation. ($60^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$)

Table 5. P_2O_5 content in P residue.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ equivalent for $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ formation	P_2O_5 content in P residue (%)	P contained in P residue (g)	Ratio
0.8	22.2	2.23	0.78
1.0	22.4	2.86	1.0
1.2	21.3	3.11	1.09
1.5	22.4	4.24	1.48

Ratio : Comparison of P contained in P residue with that of the test in 1.0 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ equivalent.

じ傾向が得られた。スラリー状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で脱りん量が大きくなるのは、粉末状の場合よりも反応面積が大きくなるためと考えられる。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 当量を変えて脱りんした際の析出残渣 (りん残渣) 中の P_2O_5 含有率、P 量を示すと Table 5 のようになる。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 当量変動しても P_2O_5 含有率はほぼ一定となっており、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 当量に脱りん量が支配されているのがわかる。

3.3.3 S 除去 3.1.2 項で述べたように水溶液中 S イオンは 4 種あるが、 SO_4^{2-} 以外は溶解度の小さい化合物を生成しない。 Ca^{2+} を添加し SO_4^{2-} を除去する一般的な方法を検討した。

Na_2SO_4 水溶液に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加し室温で 1 h 攪拌すると、S 濃度 4 g/l 以上の水溶液で 10% 程度の脱硫がみられた。スラグ水溶液およびこれに CO_2 を吹き込み pH 9 に調整した後に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を過剰に添加し 60°C で 1 h 反応させたが、脱硫率は 5% 程度であった。

これらから、スラグ水溶液については CaSO_4 生成による脱硫反応は期待できないことがわかった。

Table 6. Vanadium concentration in the aqueous solutions.

	Aliquot 5 vol%			Aliquot 10 vol%		
	V concn. in feed soln (g/l)	3.45	5.05	8.40	3.03	4.92
" in raffinated soln (g/l)	1.25	2.23	5.05	0.88	1.23	3.45
extracted ratio (%)	63.8	55.8	39.9	71.0	75.0	66.0

pH=10.0 O/A=1.0 agitation: 1 min

Table 7. Vanadium concentration in the organic phase.

	Aliquot 5 vol%			Aliquot 10 vol%		
	V concn. in loaded solvent (g/l)	0.54	2.20	3.35	2.15	3.69
V concn. in scrubbed solvent (g/l)	0.14	0.97	1.56	1.13	1.72	4.62
scrubbed ratio (%)	74.1	55.9	53.4	47.4	53.4	31.0

1.5M-(NH_4)₂CO₃, O/A=2.0 agitation: 1min

3.3.4 V除去 Vは不純物としてではなく、資源の有効利用の面から回収する。一般的なVの製造工程では、高V濃度の水溶液からメタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) として、また酸性水溶液からレッドケーキ ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17}$) もしくはオレンジケーキ ($[\text{NH}_4]_2\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17}$) として回収されている¹⁹⁾。しかし、スラグ水溶液のV濃度は 1 g/l 前後と低く、メタバナジン酸アンモニウムを晶析分離させるためには濃縮もしくは冷却操作が必要である。また、レッドケーキなどとして回収するために水溶液を酸性に転換すると、液中 Na_2CO_3 が分解しNaの回収が不可能になる。

スラグ水溶液からVのみを選択的に抽出し、この抽出液からバナジウム塩を晶出分離することを目的とし、アルカリ水溶液中でVの溶媒抽出が可能なる4級アミンの利用を検討した。

スラグ水溶液に Aliquot 5~10 vol%, n-デカノール 5 vol% を含むケロシンを加えた抽出実験結果を示すと Table 6 のようになり、低V濃度の水溶液から 40~70% のVが抽出されている。同抽出液からのV抽出を (NH_4)₂CO₃ 15 wt% 水溶液で行った結果を示すと Table 7 のようになり、上記の2段階操作をとることにより、有機溶媒の循環使用およびNa回収に支障を与えず水溶液中Vの30~40%を系外にとり出すのが可能なことを確かめた。

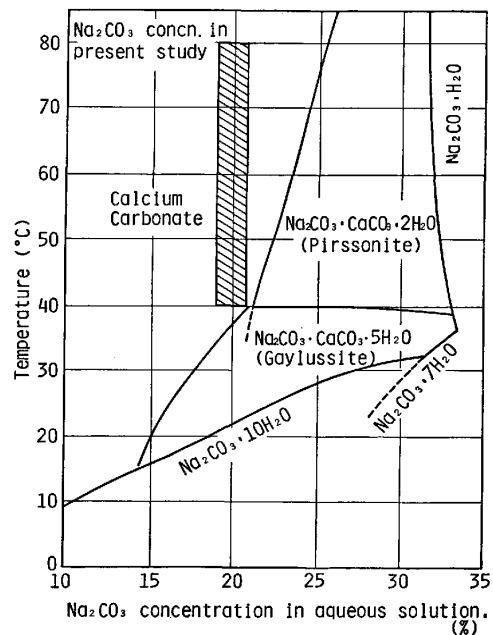
4. 考 察

4.1 りん残渣中化合物の同定

アルカリ域のりん酸塩水溶液に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加える

Table 8. Chemical composition of P residue.

Experimental Conditions				Chemical Composition (%)			
	pH	Temp	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ Equivalent	P	Na	Ca	C
Addition of powdered $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to aq. soln.	11.5	40	0.8	8.69	8.53	30.1	5.23
	"	60	"	8.81	6.83	31.0	4.93
	"	80	"	9.56	5.65	32.6	3.93
After the washing with hot water	—	40	—	10.75	2.83	36.0	4.65
	—	60	—	10.50	1.33	37.2	4.09
	—	80	—	9.56	1.13	36.8	3.83

Fig. 4. Na_2CO_3 - CaCO_3 - H_2O phase diagram²¹⁾.

と、塩基性りん酸カルシウム ($\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ ヒドロキシルアパタイト、以下アパタイトとする。) が生成することが知られている²⁰⁾。多量の Na^+ が共存するスラグ水溶液の場合には、アパタイトの一部CaがNaと置換したβ-オルトリン酸ナトリウム・カルシウム (β - CaNaPO_4)²⁰⁾ の生成も想定できる。

スラグ水溶液に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加して得たりん残渣の組成例を示すと Table 8 のようになる。同残渣のX線回折から、 CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, アパタイト, β - CaNaPO_4 のほかに $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の存在が確かめられた。

Na_2CO_3 - CaCO_3 - H_2O 系平衡状態図²¹⁾を示すと Fig. 4 のようになり、本実験の実験条件を併記すると図中斜線部となる。共存イオンの影響などで平衡線が低 Na_2CO_3 濃度側にうつると仮定すると、 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の生成が理解できる。

P除去での反応温度が高くなるにしたがい、りん残渣中Na濃度が低下する傾向がみられた。(Table 8) 高温側では β - CaNaPO_4 が不安定になる²⁰⁾一方、アパタイ

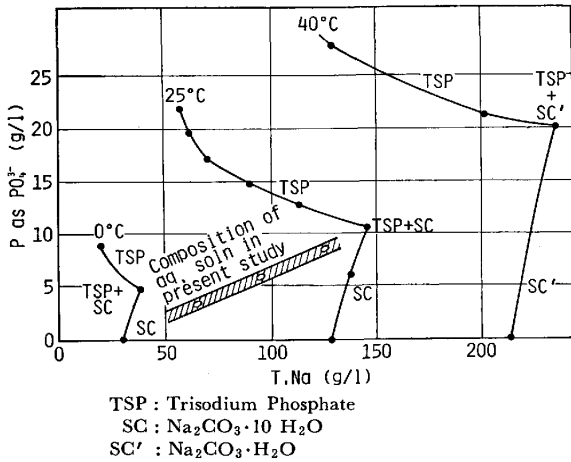


Fig. 5. Mutualsolubility in $\text{Na}_2\text{PO}_4\text{-}1/7 \text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system²²⁾.

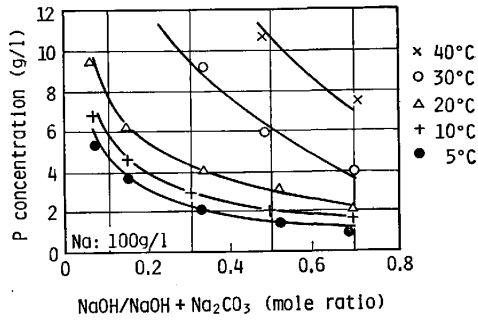


Fig. 6. P solubility in $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system.

トが生成しやすくなることおよび Fig. 4 にみられるように高温ほど含 Na 複塩が生成しにくくなるためと考えられる。

りん残渣を 40~60°C の温水で洗浄するところの複塩は溶解して Na 含有率は低下し、それにもない P_2O_5 濃度が上昇している。

4.2 スラグ水溶液への P 溶解度

スラグを水または Na_2CO_3 水溶液に溶解・沔過したのち放置すると、液温の低下とともに白色針状結晶が析出する現象がみられ、水を溶媒にした場合にその量が特に多い。このような結晶析出は設備事故の原因になりうるので、その原因を調査した。

この針状結晶は化学分析および X 線回折から、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の組成をもつことがわかった。 $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系での相互溶解度図²²⁾を示すと Fig 5 のようになり、図中に示した本実験液組成(斜線部)ではりん化合物の析出は説明できない。

スラグ水溶液には多量の OH^- が共存しており、 $\text{NaOH-Na}_3\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の相互溶解度図で前記現象を検討しなければならないが、報告例が見当たらないの

で P 溶解度の測定を行つた。

Na 濃度 100 g/l, $\text{NaOH}/(\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3)$ (モル比) : 0~0.7, P 濃度 0~12 g/l の水溶液を合成し、攪拌しながら 60°C から 0.3°C/min の速度で冷却した。各温度での溶液組成分析から P 溶解度を求めた結果を示すと Fig. 6 のようになる。なお、本実験で得られた結晶は前の実験と同様に $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ に近い組成であった。

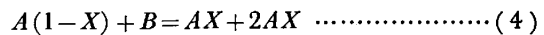
P 溶解度は液温、 OH^- 濃度に依存している。 OH^- 濃度が小さいほど P 溶解度は大きい。スラグを水に溶解した場合のように NaOH 量比が大きいと、P 溶解度は 4~6 g/l(30°C) と小さいが、 Na_2CO_3 水溶液にスラグを溶解した場合のように NaOH 量比が 0.15~0.30 と小さくなると、P 溶解度は 9 g/l 以上と大きくなる。Fig. 6 から、 Na_2CO_3 水溶液にスラグを溶解した場合に結晶析出が少ない現象を説明できる。

これらの検討から、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の析出は水溶液の保温および CO_2 吹き込みによる NaOH 量の低減で解決できることがわかり、大型設備操業の支障にならないことが確かめられた。

4.3 S 除去

3.3.3 項で、 Na_2SO_4 水溶液およびスラグ水溶液に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加しても、S 除去が進行しない実験結果を述べた。その結果を平衡論的に検討してみる。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加時の SO_4^{2-} 除去反応は 3) 式で示される。 Na_2SO_4 および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度をそれぞれ A mol/l, B mol/l, Na_2SO_4 の反応率を X とすると、3) 式で示した反応での物質収支は 4) で示される。



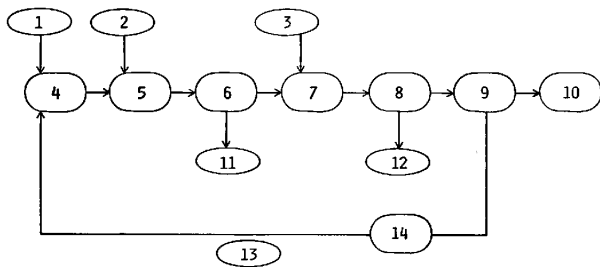
4) 式から求められる各イオン濃度、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 おおのの溶解度積 (K_1, K_2) とから、 $B \ll 1$ と仮定することにより次の関係が得られる。

$$K_1 = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 4B(AX+B)^2 = 4A^2BX^2 \quad \dots (5)$$

$$K_2 = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = AB(1-X) \quad \dots (6)$$

5) 6) 式から反応率 : X すなわち S 除去率が求まる。 $K_1 = 5.45 \times 10^{-6} (\text{g イオン}/l)^2$ ²³⁾, $K_2 = 6.10 \times 10^{-6} (\text{g イオン}/l)^2$ ²³⁾ を用い、水溶液中の SO_4^{2-} 濃度と S 除去率との関係を求めると、除去率は 20% 以下と計算され、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加による S 除去では平衡論的にも 20% 程度の除去しか期待できないことがわかる。

さらに、スラグ水溶液には CO_3^{2-} が存在しており、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加すると $\text{CaCO}_3, \text{CaSO}_4$ 生成反応の競合になる。両者の溶解度積は $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 8.7 \times 10^{-9} (\text{g}$



1: Slag 2: CO₂ 3: Ca(OH)₂ 4: Dissolving of slag
 5: Removal of Si 6: Separation of residue 7: Removal of P
 8: Separation of P residue 9: Recovery of Na 10: Na₂CO₃
 11: Residue 12: P residue 13: Process solution 14: Recovery of V

Fig. 7. An example of process flow for Na recovery.

イオン/l)^{2.23}), [Ca²⁺]·[SO₄²⁻]=6.1×10⁻⁵ (g イオン/l)^{2.23})となり, CaCO₃の値は CaSO₄のそれよりも 10⁴程度小さく, CaSO₄析出はありえないといえる。

このように, Ca(OH)₂添加で水溶液の S 除去がおこらなかった 3・3・3 項での実験結果は, 平衡論的検討からも説明できる。

4.4 Na 回収プロセス

実験室規模の実験で Na 回収に関する単位操作を検討し, S 除去以外の操作が原理的に可能であることを確かめた。スラグ粉碎, 溶解以後の工程は, 次の配列になるのが適切と考えられる。

1) 炭酸化, Si 除去工程: NaOH 濃度を早期に低下させてりん化合物の析出を防止するとともに, 工程内でけい酸が析出するので分離工程の前に設置する必要がある。

2) P 除去工程: りん残渣の P₂O₅濃度を高くするために不溶解残渣除去後が望ましく, また P 濃度の高い水溶液を冷却するとりん化合物が析出するので, Na 回収工程の前に設置する。

これらに従って組み立てたスラグ処理プロセスの流れを示すと, Fig. 7 のようになる。Na 回収工程から返送された Na を含む工程循環液でスラグを溶解し, 炭酸化後不溶解残渣, Si, P などの不純物を除去して Na 回収工程に供給する。同工程で回収されなかつた Na は, 工程循環液に含まれ再度スラグの溶解に利用される。V 回収工程は工程循環液を処理できるので, Na 回収工程後が適切である。

なお, Ca(OH)₂ 添加では S 除去ができなかつたが, 工程内への S 濃縮状況によつて対策を検討すればよい。

このように, 工程廃液を発生させないで Na を回収する循環系を組み立てることができた。本法を小倉ら⁸⁾のパイロットプラントでのプロセスフローと比較してみ

Table 9. Behavior of slag components in dissolution.

Element	Dissolved amount in aq. solution (%)	Ion species	Ratio of ion species (%)
Na	more than 85	Na ⁺ as NaOH	between 50 and 60
		Na ⁺ as Na ₂ CO ₃	between 40 and 50
Si	between 35 and 40	SiO ₃ ²⁻	
P	more than 95	PO ₄ ³⁻	
S	between 30 and 40	S ²⁻ (HS ⁻)	between 50 and 60
		S ₂ O ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	between 40 and 50
V	more than 90	VO ₃ ³⁻	
C	more than 95	CO ₃ ²⁻	

る。小倉らは工程液循環を前提とし, ドロマイト質消石灰をスラグ溶解時に添加し P, Si なども不溶解残渣と同時に除去して工程を省略している。本法も同様の技術を基本にしているが, スラグ中有価物の回収をも重視しているために工程数が増えている。また, 丸川ら⁷⁾は脱硫スラグからの Na 回収について検討しているが, P を含有しないため溶解ろ液の蒸発濃縮により Na₂CO₃を得ており, 本法とは全く異なるプロセスとなつている。

5. 結 言

Na₂CO₃による溶銑の精錬で得られたスラグからの Na 回収について, その技術的可能性および各工程の特性を実験室規模で調査し, 次項があきらかとなつた。

1) スラグを水に溶解した場合, スラグ成分の水溶液中への溶解率および水溶液中のイオン種をまとめて示すと, Table 9 のようになる。

2) pH を特性値として CO₂ を吸収させ, 水溶液中 NaOH を Na₂CO₃, NaHCO₃ 組成まで転換できる。

3) Na 回収にさきだち液中不純物除去が可能である。

i) Si: CO₂ 吸収時にけい酸塩の加水分解がおこり, 水溶液中 Si 濃度は 2 g/l まで低下する。

ii) P: Ca(OH)₂ の添加でアパタイトを生成させ, P 濃度を 3 g/l (Ca(OH)₂ 当量: 0.7) まで低減できる。

iii) S: Ca(OH)₂ の添加では除去できない。

iv) V: 4 級アミンおよび (NH₄)₂CO₃ による 2 段抽出法で, Na 回収率を低下させずに除去できる。

4) 上記素工程をもとに, 工程廃液を出さずに循環系でスラグから Na を回収する工程を組み立てることができた。

文 献

- 1) 山本里見, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 65 (1979), S 210
- 2) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, 66 (1980), A 145
- 3) G. NAESER: ドイツ特許 No. 900353 Dezember (1953)
- 4) W. OELSEN; Arch. Eisenhüttenwes. 12 (1965), p. 861
- 5) G. f. Förderung der Eisen Huttentechnik m. b. H. フランス特許 No. 1489570 August (1966)
- 6) 丸川雄浄, 三沢輝起, 三戸猛義, 妹崎正治, 岡本節男, 橋本孝夫: 鉄と鋼, 65 (1979), S 733
- 7) 丸川雄浄, 三沢輝起, 川良入紘, 小林昭彦, 藤田清美, 橋本孝夫: 鉄と鋼, 68 (1982), S 243
- 8) 加藤達雄, 田島一夫, 山下 申, 小倉英彦, 田口喜代美: 鉄と鋼, 68 (1982), S 241
小倉英彦, 半明正之, 田口喜代美, 山下 申, 加藤達雄, 深井美隆: 鉄と鋼, 68 (1982), S 242
- 9) 山本里見, 藤掛陽蔵, 坂口庄一, 藤浦正己, 梶岡博幸, 吉井正孝, 福岡正美: 鉄と鋼, 65 (1979), S 212
- 10) 山本里見, 石川英毅, 桑原正年, 小久保一郎, 中嶋陸生, 小菅俊洋: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 611
- 11) ソーダハンドブック (1975) p. 75 [日本ソーダ工業会]
- 12) 矢沢 彬, 江口元徳: 湿式精錬と廃水処理 (1975), p. 172 [共立出版]
- 13) 山本里見, 原島和海: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 32
- 14) 高木誠司: 定量分析の実験と計算 Vol. 2 (1949). p. 156 [共立出版]
- 15) 山本里見, 藤掛陽蔵, 坂口庄一: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1896
- 16) 千谷利三: 無機化学 中巻 (1959), p. 577 [産業図書]
- 17) ソーダハンドブック (1975), p. 643 [日本ソーダ工業会]
- 18) 用水廃水便覧 (用水廃水便覧編集委員会編) (1973), p. 570 [丸善]
- 19) 野崎 弘, 藤代光雄, 尾山権吉: 生産研究, 19 (1967), 11, p. 12
須藤欽吾: 日本金属学会報, 20 (1981), p. 201
- 20) 金沢孝文, 門馬英毅: Gypsum & Lime, 138 (1975), p. 187
- 21) C. R. BURY and R. REDD: J. Chem. Soc. (1933), p. 1160
- 22) W. F. LINKE: Solubilities of Inorganic and Metalorganic Compounds Vol. II (1965), P. 1101 [Am. Chem. Soc.]
- 23) 化学便覧 (日本化学会編) (1956), p. 506 [丸善]

コ ラ ム

技術開発の駆動力

明治4年(1871)11月12日, 岩倉具視を特命全権大使とする総勢48名の米欧使節団が出発した。この使節団は木戸孝允(副使), 大久保利通, 伊藤博文, 山口尚芳ら錚々たるメンバーで構成され近代日本の払暁に際して最大で最も質の高いものであつた。この1年10ヶ月に亘る視察報告書が「特命全権大使 米欧回覧実記」(岩波文庫 33-141-1~4)である。ここで, 使節一行は, 特にヨーロッパでの近代製鉄技術を詳細に見学し, その感動を語を尽して報告している。

一行は「舌非力府」で「カメロ」氏会社ノ鋼鉄製造場を見学した。「凡此「ベシマ」ノ器械ニテ製スル鉄ハ, 生鉄を鎔シ, 此鑪ニテ質内ニ含ム炭素ヲ離ス所ナリ, 鑪口ヨリ散飛スル火花ハ, 即チ其炭素ノ飛散スル所ナリ, 生鉄ノ質ハ, 百分ノ鉄ニ五分ノ炭素ト, 四分ノ「シリケツト」ヲ含ミテ成ル, 今此仕掛ニテ, 其炭素ト「シリケツト」トヲ離シ, 四百分ニ一ヲ含ミタル鉄トナス, ……(中略)……此鑪ノ底ヨリ吹出ス, 空気がニテ, 炭素を吹出ストキ, 其火色ヲ熟視シ, 度ヲ

察スルヲ要訣トス, 之ヲ察視スルニ鏡アリ, ……」と図入りで Bessemer 法を詳しく紹介し「鋼鉄ノ弾力ヲ起シ, 百械ノ用ニ供スルハ, 工芸ノ諸伎倆中ニ於テ, 殊ニ緊要ニテ, 小は時辰儀, 錠, 鏢扇ノ彈キヨリ, 大ハ車廂ノ墊トナス, 日本ノ治工, 此術ヲ講スレトモ未タ得ス, 是一ハ鉄質ノ精煉未タ至ラサルニ由ルト雖トモ, 煨慣ノ法, 水淬ノ法モ, 亦学究セサルヘカラサルモノナリ」と日本の製鉄技術向上に対する研究を切望している。

これら欧米の製鉄技術が最年少者18才, 平均年齢約30才の使節団にいかにか深い感銘を与えたかを知るとき, その後の我が国製鉄業発展への起爆剤をここに見る思いがする。この時の爆発の威力がそのまま今日の技術水準への加速剤となつたと言つても過言ではあるまい。個々人の寄与がむずかしくなつたと言われる今日の製鉄技術においても, 未知への挑戦を促し, 技術革新や新技術の開発の駆動力となるのはやはり個々人の新鮮な印象や若き感動ではなからうか。

((株)神戸製鋼所中央研究所 稲葉晋一)