

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14445

研究課題名（和文）イオン交換膜電析法による製鋼スラグ抽出溶液からのリン酸回収

研究課題名（英文）Phosphoric Acid Recovery from Steelmaking Slag Extract by Ion Exchange Membrane Electrodialysis

研究代表者

禹 華芳（Yu, Huafang）

東北大学・工学研究科・特任助教

研究者番号：90880477

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：リンは農業、工業に必要な不可欠な元素であるが、我が国ではリン鉱石全量を輸入しており、その供給にリスクを抱えている。このリン供給危機に対応するため輸入リン分の総量に匹敵するリンを含む製鋼スラグからイオン交換膜を利用してリンを回収するプロセスの開発を行った。プロセスの概要は(1)スラグ抽出溶液にFeCl<sub>3</sub>水溶液を添加してFeP<sub>04</sub>を沈殿させ、(2)そのFeP<sub>04</sub>にNaOH水溶液を添加してP<sub>043</sub><sup>-</sup>を溶融分離、FeはFe(OH)<sub>3</sub>として沈殿分離させる。(3)残留液中のP<sub>043</sub><sup>-</sup>アニオンとNa<sup>+</sup>カチオンをバイポーラ膜電気透析法によって分離してH<sub>3</sub>P<sub>04</sub>溶液を得、その回収率は88%であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Siイオンが所定濃度になるとアモルファスシリカコロイドを形成し、リン陰イオンの交換膜透過を阻害することを明らかにした。2次リン資源の下水汚泥や製鋼スラグはシリカを含むため、リン回収にはSiイオンのコロイド化を制御することが重要となる。しかし、シリカのコロイド化は平衡論的には決まらず、速度論的に決まるため、不明な点が多く今後Siイオンのコロイド化の研究を進める必要がある。本研究で示したように、Si濃度を制御すれば、バイポーラ交換膜を用いて少ない工程で製鋼スラグからリンを効率的に回収することが可能となるため、今後直面するリンの供給危機に対応することができ、農業、工業界にとって大きな貢献となる。

研究成果の概要（英文）：Phosphorus is an essential element for agriculture and industry, but Japan imports the entire amount of phosphate ore and faces risks in its supply. To deal with this phosphorus supply crisis, we have developed a process for recovering phosphorus from steelmaking slag containing phosphorus equivalent to the total amount of imported phosphorus by electrodialysis, which is entirely different from the conventional method. The outline of the process is as follows: (1) FeCl<sub>3</sub> aqueous solution is added to the slag extraction solution to precipitate FeP<sub>04</sub>, (2) NaOH aqueous solution is added to the FeP<sub>04</sub>, P<sub>043</sub><sup>-</sup> is melted and separated, and Fe is precipitated and separated as Fe(OH)<sub>3</sub>. (3) P<sub>043</sub><sup>-</sup> anions and Na<sup>+</sup> cations in the residual solution were separated by bipolar membrane electrodialysis to obtain the target H<sub>3</sub>P<sub>04</sub> solution with a phosphorous recovery rate of 88%.

研究分野：金属生産および資源生産関連

キーワード：イオン交換膜 リン回収 製鋼スラグ リン酸イオン シリカコロイド

## 様式C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開発当初の背景

リンは農業だけでなく、電子部品や医薬品製造など工業分野全域において代替物がない非常に重要な原料であるが、日本ではその全量を輸入に依存している。しかし、経済的採掘可能なリン鉱石資源の世界的な枯渇化の進行により、リン鉱石の主要産出国は輸出制限政策をとり始め、近い将来、輸入リン資源の制限とそれに起因する価格高騰が危惧されている。この問題は日本の工業や農業の存亡に関わる大きな危機である。この問題に対応するため、リンを必要とする工業・農業生産の安定化に向け国内で発生する下水汚泥や製鋼スラグなどに含まれるリン二次資源の回収を積極的に推進し、持続可能なリン資源循環システム構築する必要がある。

リン回収の重要性から申請者が所属する研究室では製鋼スラグからの粗リン酸の製造とそれを黄リンにするプロセスの開発を東北大学多元物質研究所と共同で進め、基礎技術は確立した。しかし、粗リン酸製造については(1)製鋼スラグからリン酸製造に至るまで多くの工程を必要とすることによる高コスト、(2)多量の薬品使用とその廃液処理のため環境負荷が大きいという問題はまだ解決できていない。本研究では製鋼スラグから抽出したリン含有液に、電気化学的手法(電解晶析法)を適用して $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$  (hydroxyapatite, HAP)などのリン酸塩を陰極近傍に析出させてリンを回収するプロセスを提案し、その実現のためのHAPの晶析機構の解明および電解晶析の最適条件の確立を目的とした。本研究では提案した「電解晶析法」は中和用の薬品やその廃液処理が不要になるため、省工程かつ低環境負荷である粗リン酸製造が期待できる。

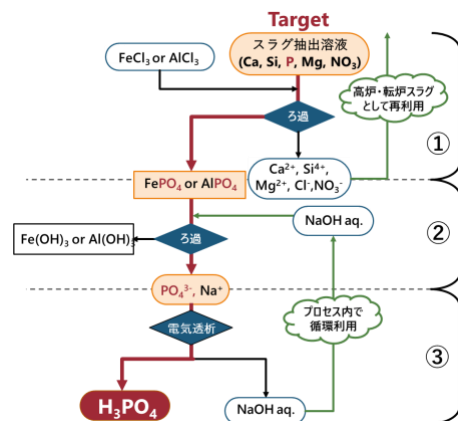


図1 プロセスフロー図

### 2. 研究の目的

当初の研究計画として「電解晶析法」により製鋼スラグ抽出液中のリンをHAPとしてして回収するプロセスを想定していた。しかし、予備実験により、「電解晶析法」でのリン回収には製鋼スラグ抽出液中の組成、特にCa濃度の調整が必要なこと、一部のHAPが電極に析出し、回収効率を低下させることが明らかになった。

この結果を踏まえて研究計画の再検討を行い、電解晶析法でリン酸塩を陰極近傍に析出させてリンを回収する低環境負荷、省エネルギープロセスとなる電気化学的手法の長所を生かし、当初の予定とは異なるが電気透析法を利用し、リン酸イオンそのものを直接分離回収するプロセスに変更した。電気透析法を利用するリン回収プロセスの概要を図1に示した。プロセスは(1)製鋼スラグ抽出液のリンを $\text{FePO}_4$ として沈殿分離、(2) $\text{FePO}_4$ のアルカリ(NaOH)抽出によるリン分離、(3)NaとPを含む溶液のバイポーラ膜電気透析によるリン酸とNaOHの分離生成の3工程から構成されている。

よって本研究では、①製鋼スラグ抽出溶液中のリンの分離・濃縮、②リン酸塩からのリンのアルカリ抽出、③バイポーラ膜電気透析によるリンの分離の三段階のプロセスについてそれぞれ検討を行い、リンの分離や回収を最適化する条件の確立を目的とする。

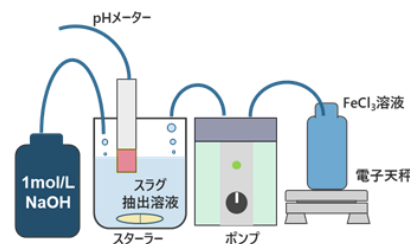


図2  $\text{FePO}_4$ 析出実験装置模式図

### 3. 研究の方法

#### (1) 製鋼スラグ抽出溶液中からのリンの分離

この工程では下水処理の分野で利用されている技術を応用し、FeやAlの塩を加えることで溶液中のリンのみを選択的に沈殿させることを試みる。製鋼スラグには多くのFe成分が含まれるがAl成分は殆ど含まれていないため、凝集剤として $\text{FeCl}_3$ を用い製鋼スラグ抽出液中のリンを $\text{FePO}_4$ として沈殿させ、スラグ抽出溶液に含まれているCa, Si, Mg,  $\text{NO}_3$ イオン(液体中)の $\text{FePO}_4$ と沈殿に及ぼす影響の検討を行う。 $\text{FeCl}_3$ は製鉄所においてミルスケールの酸洗溶液から副産物として豊富に生産されており、この点からも有効である。

初めにスラグ抽出溶液で最も濃度が高い成分であるCa、および回収対象の成分であるPのみを含む単純な溶液に $\text{FeCl}_3$ 溶液を添加した際に生成される $\text{FePO}_4$ の沈殿速度と生成される条件についての検討を行う。

続いて、スラグ抽出溶液の組成を試薬にて再現したものを用いた実験を行う。スラグ抽出溶液にはCa, P

## 様式C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

に加え、主要成分としてSiおよびMgが含まれている。実験はNaOHを加えることによりpHを一定に保持した条件で行った。用いた実験装置の概要を図2に示した。これらの各元素が含まれた溶液においてこれらの元素の沈殿速度への影響、およびFeCl<sub>3</sub>の添加量やpH、および反応時間が及ぼす影響について検討を行った。

### (2) リン酸塩からのリンのアルカリ抽出

得られた FePO<sub>4</sub> はアルカリ性溶液中において高い溶解度を持ち、溶液中で溶解する一方で、Fe はアルカリ性溶液中で Fe(OH)<sub>3</sub> となることが知られている。この特性を利用し、(1)の段階で沈殿として回収した FePO<sub>4</sub> に NaOH 溶液を添加することにより、リンを溶液中に抽出し、Fe は Fe(OH)<sub>3</sub> 沈殿として分離する。

PHREEQCにて計算したFe-P-H<sub>2</sub>O系の溶解度曲線をFig.4-1に示す。FePO<sub>4</sub>は弱酸性および中性においては溶解度が低く、沈殿として安定して存在するが、アルカリ性溶液中では溶解度が著しく上昇する。したがって、本実験では溶解度の向上が見られるpH 8からpH 12までの範囲で抽出率がどのように変化するか、また抽出反応が平衡状態になるまでの所要時間はどの程度であるかを検討した。

溶質としてはFePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 3.0gを、溶媒には300mLの蒸留水を用いた。制御するpHは8.0、10.0、11.0、11.5、12.0とした。(特にpH 11から12の条件では抽出量の著しい上昇が見込まれるため)。サンプリングは0.2μmのシリンジフィルターを用いて懸濁物を濾過しながら行った。その後、得られたサンプル中のFe、P濃度をICP-AESを用いて元素濃度分析した。

### (3) バイポーラ膜電気透析によるリンの分離

(2)のプロセスで得られた溶液には抽出されたリンおよびその抽出に用いたナトリウムが主となる溶液であり、電気透析で障害となる多価のカチオンを含まない(膜中で析出の恐れがない)。このため(2)においてリンを抽出した溶液を対象として、バイポーラ電気透析を行い、溶液中に含まれているリン酸イオンとナトリウムイオンの分離を行う。これによって目的物であるリン酸と、水酸化ナトリウムを得る。本実験は図4に示す株式会社アストム製アシライザーEX3Bを用いて行った。この装置は電気透析用の電源と電流電圧計、電導度計測計、溶液循環ポンプ、溶液タンクを備えた装置である。

バイポーラ膜電気透析では、バイポーラ膜→陰イオン交換膜→陽イオン交換膜→バイポーラ膜を1ユニットとするセルからなっており、装置全体では10セルが並列的に接続されている構造である。このセルの中に溶液循環ポンプで溶液を流通させ、電流を印加することでイオンを泳動させ分離を行う。

本実験では、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>試薬0.1Mを用いて、P、Naを含むアルカリ性のサンプル溶液(回収対象の溶液)とした。P、Naを濃縮回収する酸液、アルカリ液にはそれぞれ回収物であるリン酸および水酸化ナトリウムの0.1M溶液を作成した。また、電極とセルの間の電気伝導性を担保するため、電極液として、電極反応による有害ガスの発生の恐れのない1M水酸化ナトリウム水溶液を導入した。得られたリン酸及び水酸化ナトリウムを所定時間ごとに採取し、その濃度をICP-AESを用いて元素濃度分析した。

## 4. 研究成果

### (1) 製鋼スラグ抽出溶液中からのリンの分離

CaとPを含む溶液にFeCl<sub>3</sub>を加えた実験の結果を図5に示す。それぞれのグラフは縦軸に溶液のpH、あるいは各元素の濃度[mg/L]の時間変化を示した。FeCl<sub>3</sub>溶液を添加開始した時刻を-15minとし、添加完了を0minとしている。これと同時にNaOHを添加してpHを3に保持制御するため、定量注入を行っているが、FeCl<sub>3</sub>の酸性が強いため一時的にpHが下がり、FeCl<sub>3</sub>添加中はpH 2.8となっている。その後、pHは3に戻りpH

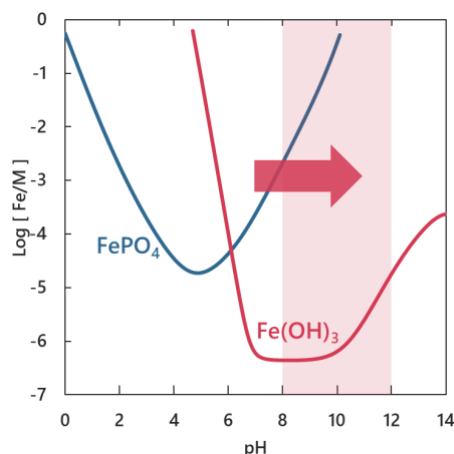


図3 Fe-P-H<sub>2</sub>O系の溶解度曲線



図4 電気透析実験装置の外観

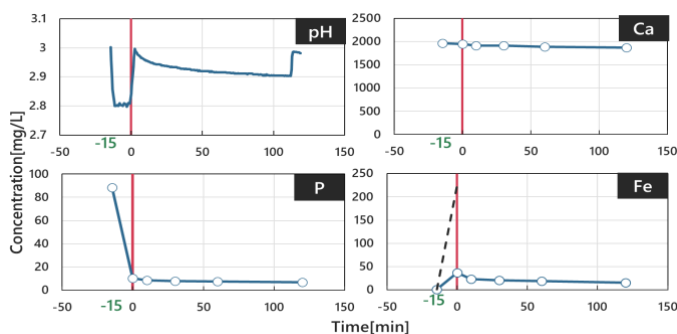


図5 Ca、P、Feの時間ごとの濃度変化



## 様式C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

2.9以上3未満となる。(目標pHとの差分が 0.1未満である場合、NaOHを滴下しないように設定している)

図5に示すように、Ca濃度は添加前後および時間経過に伴う濃度の変化はほとんど見られなかった。一方で、今回の回収対象であるP濃度はFe添加に伴って著しい濃度減少が見られ、初期濃度の92.1%分のリンが減少していた。また、時間経過に伴う濃度の変化は見られなかった。FeについてもPと類似の傾向が見られ、添加した直後にPと反応するため、溶液中のFe濃度は添加量に比べて小さくなり、時間経過に伴う濃度の変化は見られなかった。

沈殿物と溶液との分離を行うため、遠心分離機にて4000r.p.m.で120min間保持し、その後減圧濾過器にて固体と液体の分離を行った。この残渣を80°Cに設定した乾燥炉で24時間乾燥した後、塩酸で溶解し、ICP-AESによりCa, Fe, P濃度の分析を行った。

固体残渣の組成を図6に示す。固体中にはCaは含まれておらず、主にFeおよびPから構成されている。残渣中Fe:P比は1:0.81であり、添加したFeと溶液中に存在していたPの比と一致している。othersは主に水(結晶水)である。また、XRDにて鉱物相の特定を図ったが、非晶質の構造であり特定のピークは観察されなかった。

以上の結果からCa,Pを含む溶液にFeCl<sub>3</sub>溶液を添加することで溶液中のPを選択的に沈殿させることが可能である。また、得られた残渣は非晶質であったことから、続いてのFePO<sub>4</sub>のアルカリ抽出の段階での反応速度向上が見込まれる。

スラグ抽出溶液の組成を試薬にて再現したものをを用いた実験で用いる溶液の濃度はCa 2000, P 100, Si 600, Mg 480mg/Lを含むpH 3の硝酸溶液とした。図7に結果を示す。

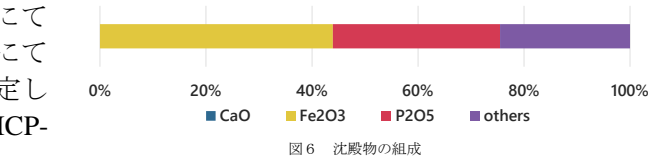


図6 沈殿物の組成

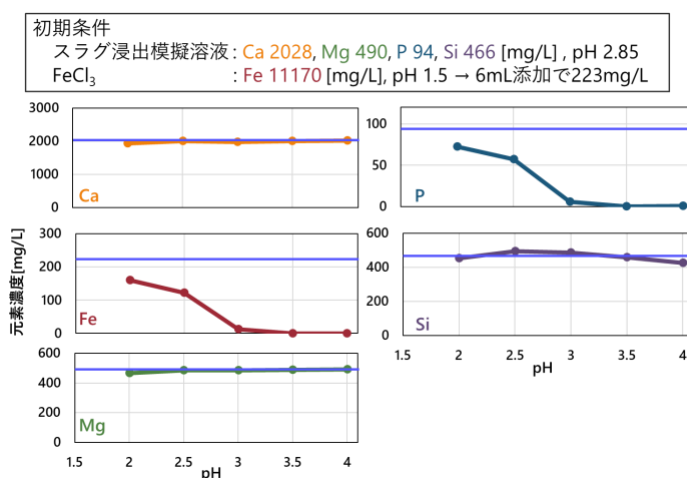


図7 制御pHに対するスラグ抽出模擬溶液中の元素濃度変化

グラフは横軸pHに対して縦軸に各元素の濃度をプロットしている。グラフ中の青線は各元素の初期濃度を示している。元素ごとの傾向として、Ca, Mg, SiはいずれのpHでも大きな変化はなく、回収対象の元素であるPおよびそれと共に沈殿を形成するFeは類似の濃度分布が見られる。低pH側であるpH 2および2.5ではPの回収率が低く、半分以上が溶液中に残存しているが、pH 3の際には94%のPが、pH 3.5~4では99%のPが沈殿していることが確認された。このことからスラグ模擬抽出液にはFeとPのほかにCa、Mg、Siイオンが含まれているがこれらのイオンはFePO<sub>4</sub>の生成に影響を与えず、模擬抽出液にFeCl<sub>3</sub>を加えることにより、ほぼ純粋なFePO<sub>4</sub>が得られた。

### (2) リン酸塩からのリンのアルカリ抽出

図8に(1)でえられたFePO<sub>4</sub>のNaOHによる抽出実験の結果を示す。これらのグラフはICP-AESで測定した濃度とNaOH滴下による体積変化からFePO<sub>4</sub>に含まれるFeおよびPの抽出率を計算した結果を示した。横軸は時間[min]、縦軸には抽出率[%]である。pH 8~10の際には溶出量は殆ど変化が見られなかった。図3でもFePO<sub>4</sub>の溶解度が低いことからこれらのpHでの溶出は難しいと考えられる。pH 11に設定した場合、溶出量の増加が見られ、60 min経過した段階で20%のPおよび4%のFeの抽出が確認された。ろ過後に得られた溶液は黄褐色であったことから溶液中にFeが残存している状態であると考えられる。pH 11.5および12.0での溶出では、著しい量のPの抽出が見られた。60min経過の段階でpH 11.5で

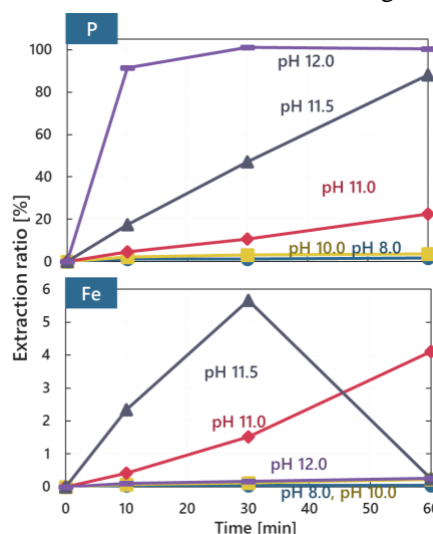


図8 NaOHによるFePO<sub>4</sub>抽出におけるCa、P、Feの時間ごとの濃度変化

## 様式C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

は88%の、pH 12では100%のPの抽出が確認された。一方、FeはpH 11.5では一度6%抽出まで上昇が見られたのち0付近まで低下している。これは溶液中のFeがFe(OH)<sub>3</sub>の沈殿になったためであると考えられる。pH 12.0の結果も10 minの段階ですでに低い値となっているが、pH 11.5と同様に一度Fe溶出が進んだのち沈殿反応が起こったと考えられる。

以上の結果から、FePO<sub>4</sub>のアルカリ抽出を行うにはpH 12.0が最適な条件である。

### (3) バイポーラ膜電気透析によるリンの分離

実験結果を図9に示す。図にはそれぞれ装置の印加電流、サンプル溶液の各イオン濃度、酸溶液の各イオン濃度、アルカリ溶液の各イオン濃度の時間変化を示している。緑色のラインより左側では28V電圧印加、右側では21V電圧印加となっている。印加電流は21Vに切り替わった後、徐々に減少していく傾向が見られた。それに対応するようにサンプル溶液中のP、Naの濃度も徐々に減少していき、60min経過時には導入した溶液量に対してPは99.0%、Naは99.7%の減少率が確認された。終了時のpHは6.16であった。酸側の溶液では時間経過に伴ってPの濃度の上昇が確認された。導入サンプル溶液でのP減少と酸溶液でのP増加から本方法でのリン回収率を計算すると81.5%となった。また、酸溶液では本来陰イオンのみが選択的に透過されてくるはずであるが、Na濃度が200mg/L近くまで上昇している。これはサンプル溶液の初期pHが9.2と高く、本来陽イオンであるナトリウムが一部NaHPO<sub>4</sub>のような陰イオンの形態をとることが原因であると考えられる。終了時のpHは1.44とほとんど変化がなかった。

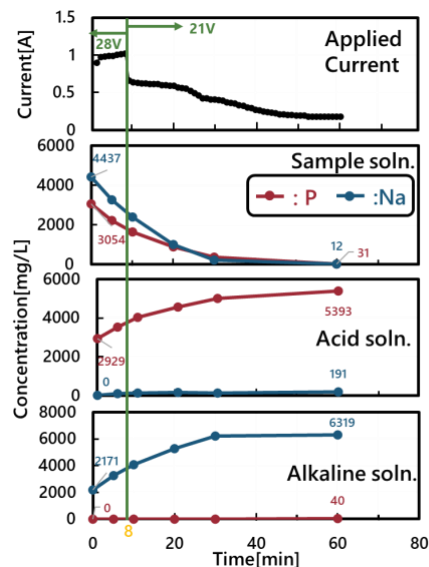


図9 バイポーラ電気透析実験結果

アルカリ側の溶液では時間経過に伴ってナトリウムの濃度上昇が見られた。酸液と同様に、サンプル液でのナトリウムの減少量及びアルカリ液でのナトリウム増加からナトリウムの回収率を計算すると93.7%となった。終了時のpHは11.91とこちらもほとんど変化が見られなかった。本実験では60min経過時に90.1%は酸溶液に移動しているが、残りの8.7%は膜に吸着したと考えられる。今回の操業は単一・小規模・バッチ式であったことから、実際の大規模な連続操業では膜吸着による影響がさらに小さくなることが考えられ回収率はさらに高くなると考えられる。

以上の結果を踏まえ、バイポーラ膜電気透析を用いることによりNaとPを含む溶液からリン酸溶液の回収が可能であることが分かった。また、バッチ式の場合pHは回収率に影響を及ぼすが、膜が飽和する実操業では回収率=移動率となると考えられるため、pH調整は必須ではないことが分かった。これらの結果を踏まえ、実際のスラグを用いて酸抽出しその抽出液に本研究で提案している3段階のプロセスを実査に適用してリン酸を得る実験を行った。

得られた結果から計算すると製鋼スラグ1.0tを対象として本プロセスを適用した場合、最終的には約10kgの85% $H_3PO_4$ が得られる。その概要を図10に示した。

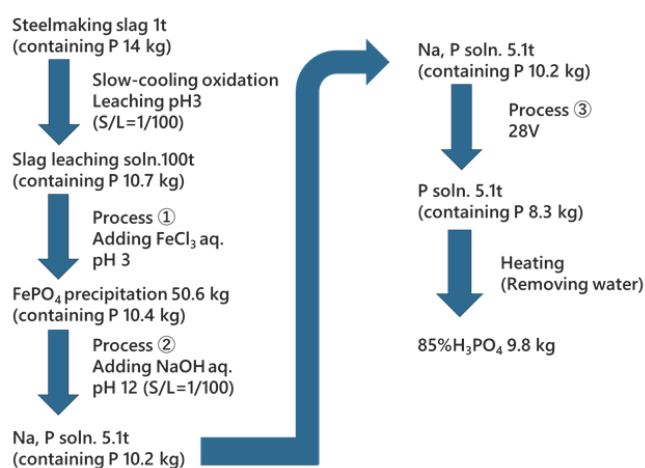


図10 スラグ1.0tを対象としたフロー適用例

本研究で提案したプロセスにおいて(1)製鋼スラグ抽出液のリンをFePO<sub>4</sub>として沈殿分離と(2)FePO<sub>4</sub>のアルカリ(NaOH)抽出によるリン分離は既に工業的に確立している。(3)バイポーラ膜電気透析によるリン酸とNaOHの分離生成はこれまで行われていなかったが本実験で十分工業化に対応できる回収率を得た。このことから本研究で提案したバイポーラ膜電気透析を有効活用したプロセスは従来の高コストで高環境負荷であるリン回収プロセスに代替できる低コスト・低環境負荷の新たなプロセスとなりうることを実証した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 HuafangYu, XinLu, TakahiroMiki, KazuyoMatsubae, YasushiSasaki, TetsuyaNagasaka	4. 巻 180
2. 論文標題 Sustainable phosphorus supply by phosphorus recovery from steelmaking slag: a critical review	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Resources, Conservation and Recycling	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.resconrec.2022.106203	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 熊地亮人
2. 発表標題 製鋼スラグ抽出水溶液からのリン回収 - リンと鉄の分離 -
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第183回春季講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Huafang Yu
2. 発表標題 Yellow phosphorus production from phosphoric acid by carbothermic reduction
3. 学会等名 TMS 2022 Annual Meeting & Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------