

高りんスラグの水溶化処理によるりん資源回収

代表研究者 東北大学 多元物質科学研究所 准教授	植田滋
共同研究者 Chosun Univ., Dept. of Mater. Sci. & Eng Assistant Professor	金宣中
東北大学 多元物質科学研究所 助教	高旭
研究協力者 東北大学 多元物質科学研究所	杜伝明

1. 緒言

世界における年間の鉄鋼生産量は 16 億 t を超えており、良質な鉄鉱石資源の枯渇や副産物の有効利用が重要な課題となっている。鉄鉱石の劣質化として鉄濃度の低下、りん、シリカ、アルミナ濃度の上昇があげられ、精練技術の向上が求められる。

りん濃度の高い鉄鉱石は依然世界中に賦存している。これらの鉱石を使用し銑鉄を製造すると、例えば、0.1%P を含有する鉱石から 0.25%P を含有する銑鉄ができる¹⁾。通常の製鋼スラグでは P₂O₅ を約 1~3% 含有するが、高 P 含有量鉱石による製鉄の脱りん工程により得られる製鋼スラグの P₂O₅ 含有量は、10% 以上に達する可能性がある²⁾。

一方、りんは肥料としての需要が増加しており、2060 年代には需要が現在の経済的可採量を上回ることが予想されている。高品位の天然りん鉱石の埋蔵量は低下し、低品位の鉱石には Cd や U などの重金属が含有するという問題があり、代替資源が望まれている。国内の鉄鋼生産とりん利用の規模を考慮すると、P₂O₅ 含量の高い製鋼スラグはりんの有力な供給源になる可能性がある。

そこで、鉄鉱石から鉄鋼プロセスに導入されるりんを資源に転換するプロセス構築による高りん鉱石の利用促進とりん酸資源創成技術が求められる。鉄鋼業から副産物として生成される、高濃度のりん酸を含有するスラグをりん肥料に転換可能であればスラグの高付加価値化が可能になる。

製鋼スラグ中のりんは主に 2CaO·SiO₂·3CaO·P₂O₅ (C₂S-C₃P) 固溶体相に濃縮する。近年のスラグからのりん回収研究では C₂S-C₃P 相の溶出が注目されている。乾式精練による C₂S-C₃P 相へのりんの濃縮が検討され、Ono ら³⁾は凝固中の C₂S の浮上による LD 転炉スラグからの脱りんを検討し、Miki ら⁴⁾は毛細管現象による FeO リッチの液相からの P₂O₅ 含有 C₂S 相の分離を研究した。Sugiyama ら⁵⁾は、脱りんスラグの 82% ほどが 1.0mol/L の HNO₃ 溶液に溶解することができ、溶液中の Fe はカルシウムハイドロキシアパタイトの添加により除去可能で、りん酸の濃縮および回収につながることを示した。りん酸肥料から 2% クエン酸で溶出した P の量は肥料の評価値として広く使用されている。J. Diao ら⁶⁾、L. Lin ら⁷⁾はクエン酸による、スラグからのりん溶出を検討した。

りんが濃縮した C₂S-C₃P 相が選択的に水溶液に溶解可能であれば、りん酸肥料製造のための有望な原料であり、脱りんされた鉱物相は製鋼プロセスでの再利用が期待できる。りんの選択的浸出機構を明らかにするために、Teratoko ら⁸⁾および Numata ら⁹⁾は、HNO₃

により pH を制御した水溶液中の C₂S-C₃P 固溶体および合成スラグの浸出挙動を研究した。スラグのマトリクス相からではなく、C₂S-C₃P から選択的にりんを浸出することが可能であった。しかし、Ca²⁺の溶存濃度が上昇することが影響し、りん酸塩が沈殿するため水溶液中のりん濃度は上昇せず、C₂S-C₃P 自体の水溶性は十分高くない。

本研究では C₂S-C₃P の水溶性を向上するために、C₂S-C₃P の CaO を水溶性のある Na₂O で置換し溶解度を改善することを検討した。実験では改質剤として、Na₂SiO₃ を用い、添加による固溶体の水溶特性の変化を実測した。また、りん溶解に対する水溶液中の溶解 Ca²⁺を低下することを検討した。Ca²⁺はシュウ酸イオン (C₂O₄²⁻)⁸⁾ またはクエン酸イオン (C₆H₅O₇³⁻)⁹⁾ と錯体を形成するためシュウ酸(H₂C₂O₄)およびクエン酸 (H₃C₆H₅O₇) を浸出のための酸として選択し、りんの溶解特性を調べた。

2. 実験方法

2.1 C₂S-C₃P 固溶体の生成と Na₂SiO₃ による改質

試薬の SiO₂、Ca₃(PO₄)₂ および CaO を用いて C₂S-C₃P 固溶体を生成した。CaO は、試薬の CaCO₃ を 1273K で 12 時間以上保持し生成した。CaO と SiO₂ を 2 : 1 のモル比でよく混合し、圧粉したタブレットを作り、これを空気雰囲気下 1773K で 48 時間保持した。次に、焼成したタブレットを炉から取り出し、空気中で冷却した。タブレットを粉砕し、同様の作業を行い C₂S-C₃P 固溶体を生成した。Na₂SiO₃ を添加試料は組成を調整し、再度圧粉し、生成したタブレットを白金るつぼ内、1773K で 2 時間保持した。試料の組成を表 1 に示す。

Table 1 Compositions of the C₂S-C₃P samples with and without Na₂SiO₃ (mass%)

Sample	before modification			with Na ₂ SiO ₃ modification			
	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃
0% Na ₂ SiO ₃	60.4	19.6	20.0	60.4	19.6	20.0	0
10% Na ₂ SiO ₃	59.8	18.0	22.2	53.9	16.2	20.0	9.8
20% Na ₂ SiO ₃	59.2	15.9	24.9	47.5	12.8	20.0	19.7
30% Na ₂ SiO ₃	58.4	13.3	28.4	41.1	9.4	20.0	29.5

2.2 浸出実験

作成した C₂S-C₃P 試料を、53μm 以下に粉砕した。1g の粉末試料を水槽中の 400mL の脱イオン水に投入した。ウォーターバスおよび回転スターラーを用いて攪拌しながら水溶液の温度を 298K に維持した。このとき試料の溶解で pH が上昇するため、pH 計を水槽に取り付け、酸を少量ずつ供給しながら pH を一定に保った。HNO₃、H₂C₂O₄ および

H₃C₆H₅O₇をそれぞれ浸出用の酸として使用した。選択的にりんを溶出するために pH は 5 以上とした。一定時間ごとに 5ml 程度の溶液を濃度定量のためにサンプリングし、120 分まで実験をつづけた。サンプリングには0.45 μ m のフィルターを取り付けたシリンジを用いた。実験装置の概略図を図 1 に示す。

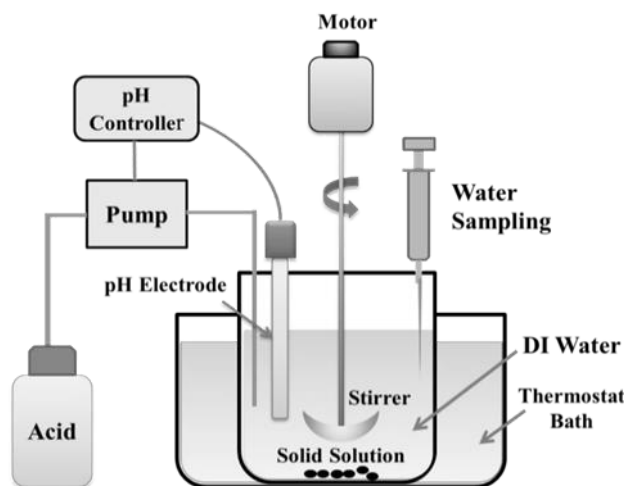


Fig.1 Schematic of leaching apparatus

Table 2 Leaching experiments at various pH values (pH)

Sample \ Acid	0%	10%	20%	30%
	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ SiO ₃
HNO ₃	7	-	5, 7, 9	-
H ₂ C ₂ O ₄	7	7	5, 7, 9	7
H ₃ C ₆ H ₅ O ₇	7	7	5, 7, 9	7

浸出工程後、水溶液をろ過し残留固体およびろ液を回収した。採取した水溶液中の各元素の濃度を、プラズマ発光分光法 (ICP-AES) を用いて分析した。実験では pH および Na₂SiO₃ 濃度を変化し C₂S-C₃P を改質し、これらの影響を調べた。実験条件の組み合わせを表 2 に示す。

3. 実験結果

3.1 異なる浸出条件下での C₂S-C₃P の溶解挙動

浸出条件の影響を広範に調べるために、未改質 C₂S-C₃P を pH7 で HNO₃、H₂C₂O₄、および H₃C₆H₅O₇ によって浸出した。図 2 は浸出時間と Ca および P 濃度の関係を示す。初期には溶液中のイオン濃度が低いため C₂S-C₃P 溶解が速く、Ca および P 濃度は急速に上昇する。HNO₃ を用いた溶液では、Ca 濃度は高く、溶解 P の濃度は安定せず、20 分後

には低下を開始した。浸出液の酸化剤として $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を用いた場合、溶液中の Ca 濃度は急速に減少し、 P 濃度は上昇した。 $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液では、 Ca 濃度は HNO_3 溶液と同程度に上昇したが、 P 濃度は連続的に上昇し、120 分後には 41.4mg/L に達した。

水溶液中の各元素の濃度変化から、式 (1) を用いて Ca 、 Si および P の溶解率を計算した。ここで、 R_M は元素 M の溶解率であり、 C_M は水溶液中の元素 M の濃度 (mg/L) である。 V は水溶液の測定終了時の体積 (L) である。 m_M は $\text{C}_2\text{S}\cdot\text{C}_3\text{P}$ 試料 1g 中の元素 M の元の質量 (mg) である。

$$R_M = (C_M \cdot V) / m_M \quad (1)$$

120 分経過後の $\text{C}_2\text{S}\cdot\text{C}_3\text{P}$ からの Ca 、 Si および P の溶出率を図 3 に示す。 Ca の溶出率は酸化剤に HNO_3 および $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ を用いた場合 22% を超えるが、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ では非常に低い。 HNO_3 溶液では、 P のわずかな部分しか溶出しなかった。しかし、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ および $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液中の P 溶出率は、それぞれ 14.3% および 17.8% と有意な増加を見せた。したがって、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ および $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ は、 $\text{pH}7$ の水溶液中で $\text{C}_2\text{S}\cdot\text{C}_3\text{P}$ から P を浸出する際に、 HNO_3 よりも効果的であると言える。

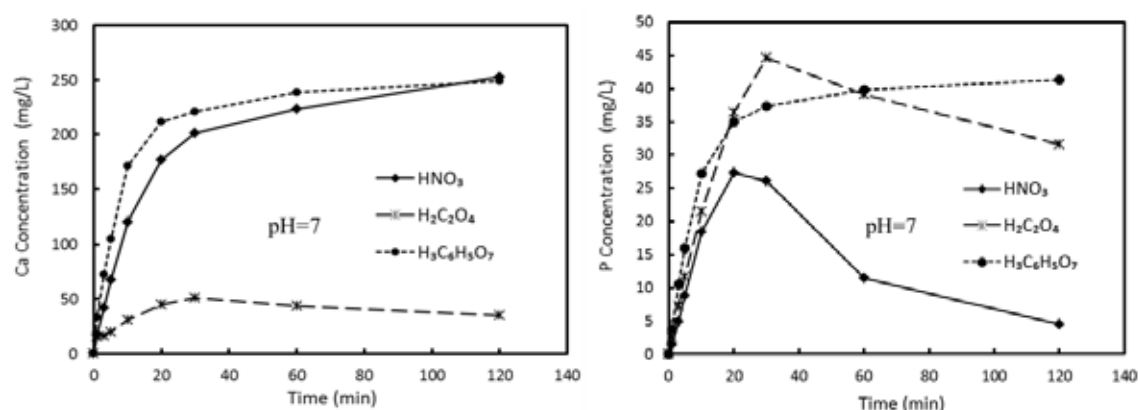


Fig.2 Change in the Ca and P concentrations in different leaching agents at pH7

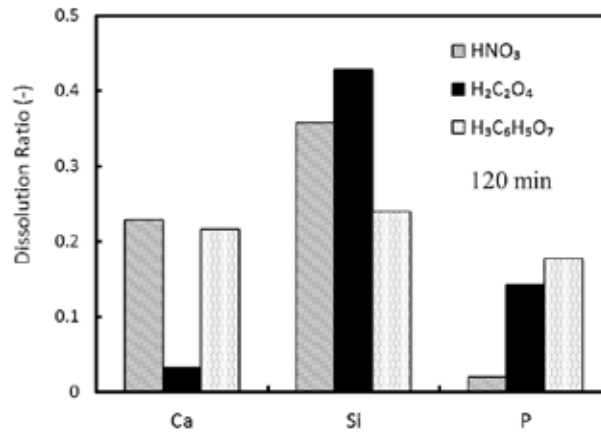


Fig.3 Dissolution ratios of each element from the C₂S-C₃P in different leaching agents at pH7

3.2 Na₂SiO₃による C₂S-C₃P の改質

図 4 および表 3 にそれぞれ Na₂SiO₃ の添加量の異なる C₂S-C₃P 試料の断面および組成を示す。Na₂SiO₃ による改質後、試料中に 2 相が存在する。一方の相は Na₂O で改質された C₂S-C₃P 固溶体に相当し、もう一方は新たに生成した CaOSiO₂ 相である。

改質前の C₂S-C₃P の組成 (表 1 参照) と比較して、改質した C₂S-C₃P 中の SiO₂ および P₂O₅ 含有量はほとんど変化しなかったが、CaO 含有量は Na₂O に置換され減少した。図 5 に示すように、添加された Na₂SiO₃ が増加すると、C₂S-C₃P 固溶体中の Na₂O 含有量が増加し、CaO 含有量が減少する。

Table 3 Compositions of each phase in the C₂S-C₃P samples with different mass fractions of the added Na₂SiO₃ (mass%)

Sample		CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Phase
0% Na ₂ SiO ₃	1	59.7	18.5	21.9	-	C ₂ S-C ₃ P
	2	47.3	43.3	6.1	3.3	CS
10% Na ₂ SiO ₃	1	54.8	17.2	23.6	4.5	C ₂ S-C ₃ P
	2	41.1	45.9	4.9	8.1	CS
20% Na ₂ SiO ₃	1	49.9	15.5	25.7	8.9	C ₂ S-C ₃ P
	2	30.7	51.7	4.8	12.8	CS
30% Na ₂ SiO ₃	1	45.5	12.8	30.1	11.6	C ₂ S-C ₃ P
	2	30.7	51.7	4.8	12.8	CS

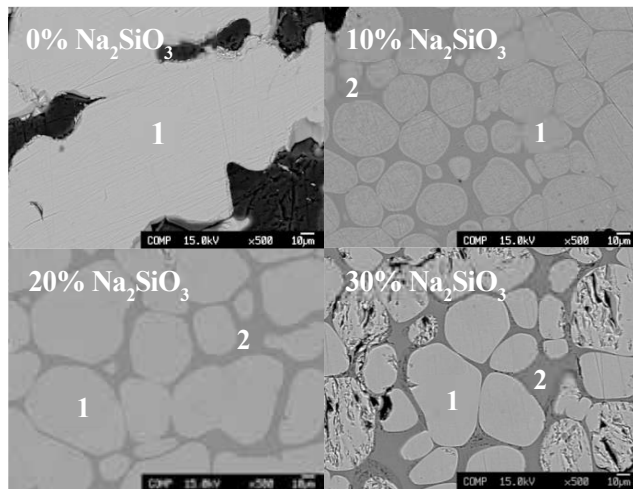


Fig.4 Cross section of the C_2S-C_3P samples ($\times 500$) with different mass fractions of the added Na_2SiO_3

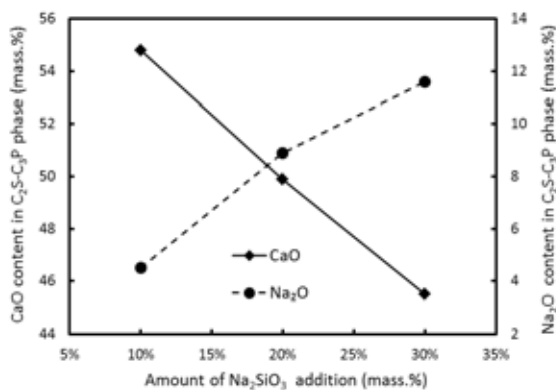


Fig.5 Change in CaO and Na_2O contents in the solid solution phase with Na_2SiO_3 addition

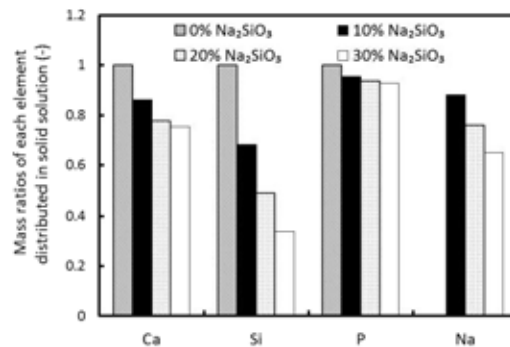


Fig.6 Mass ratios of each element distributed in the C_2S-C_3P solid solution

図6に相間の元素のマスバランスを計算し、 C_2S-C_3P 固溶体中に存在する元素の質量比を求めた結果を示す。この結果は、添加した Na_2O および P_2O_5 のほとんどが C_2S-C_3P 固溶体中に存在し、 Na_2SiO_3 の増加は P_2O_5 の分配に影響せず、 Na_2O の固溶体への分配比を減少することを示している。

図7に改質した C_2S-C_3P の XRD スペクトルへの Na_2SiO_3 添加の影響を示す。 Na_2SiO_3 による改質を行わない場合、相は C_2S-C_3P に相当する。 Na_2SiO_3 が 20%以上 C_2S-C_3P に添加されると、 $Ca_2SiO_4-Ca_2Na_2P_2O_8$ (C_2S-C_2NP) 固溶体相となる。この形成された C_2NP 化合物は、 C_3P-C_2NP 系¹⁰⁾の相図に示されている。

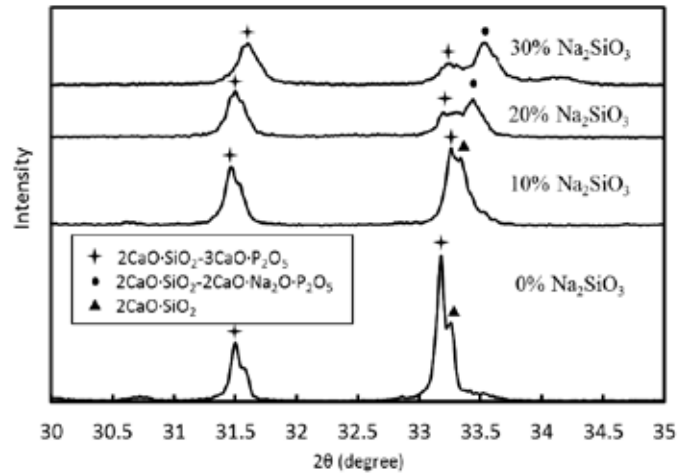


Fig.7 XRD spectra for the C_2S-C_3P samples with different mass fractions of the added Na_2SiO_3

EPMA 及び XRD の結果から、高温での C_2S-C_3P 固溶体と Na_2SiO_3 との反応は、式 (2) で表すことができる。 Na_2SiO_3 による改質の結果、 C_2S-C_2NP 固溶体と $CaO \cdot SiO_2$ 相が形成される。



3.3 改質した C_2S-C_3P の $H_2C_2O_4$ および $H_3C_6H_5O_7$ 系溶液への溶解挙動

Na_2SiO_3 による改質の影響を調べるために、異なる濃度の Na_2SiO_3 を含有する C_2S-C_3P 試料を pH7 の $H_2C_2O_4$ および $H_3C_6H_5O_7$ で pH を調整した溶液に浸出させた。図 8 は、 $H_2C_2O_4$ 系溶液中の Ca および P 濃度の変化を示す。水溶液中に浸出する Ca 濃度は改質前から低いが、 Na_2SiO_3 の増加と共にさらに減少した。 Na_2SiO_3 による改質後、水溶液に浸出した P 濃度は著しく増加した。20%の Na_2SiO_3 の添加により C_2S-C_3P からのリンの溶出濃度は約 3 倍になり、改質により pH7 の $H_2C_2O_4$ 系溶液中への C_2S-C_3P からの P 溶解を促進できることが示された。

120 分後経過後の $H_2C_2O_4$ 溶液中の C_2S-C_3P からの元素の溶出率を図 9 に示す。Ca の溶出率は非常に低い。 Na_2SiO_3 添加量の変化による C_2S-C_3P 試料からの Si と Na の溶出率の変化は小さい。しかし Na_2SiO_3 の P の溶出率への影響は大きく、20%の Na_2SiO_3 の添加により溶出率は 43.9%に達した。しかし、 Na_2SiO_3 含有量をさらに増加させても、P 溶出率は上昇しない。

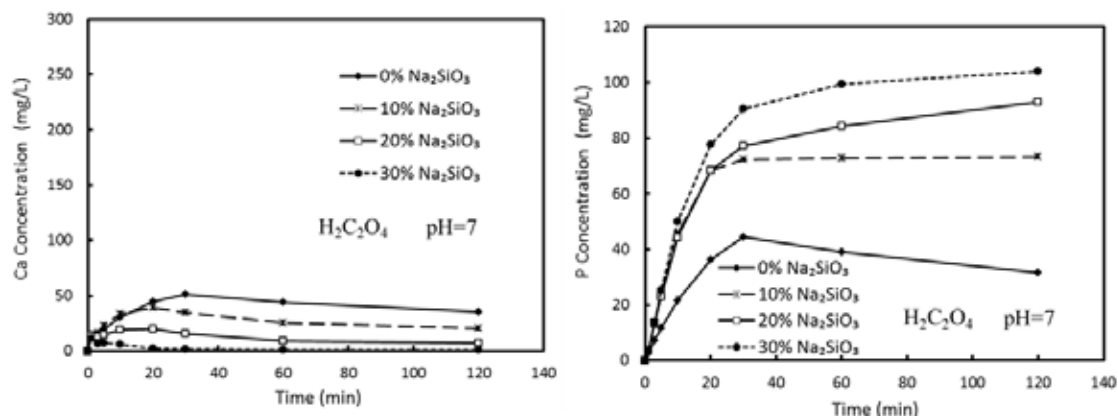


Fig.8 Change in the Ca and P concentrations in the $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ solution at pH7

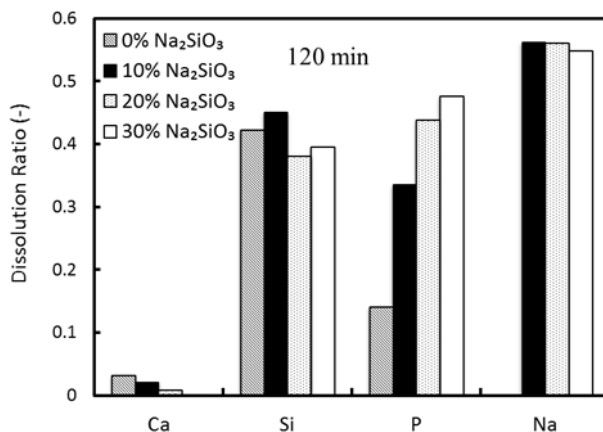


Fig.9 Dissolution ratios of each element from the modified $\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ in the $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ solution at pH7

図 10 は、pH7 の $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 系溶液における Ca および P 濃度の変化を示す。まず Ca 濃度は急速に増加する。 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液への溶出と異なり、 Na_2SiO_3 の増加とともに水溶液中の Ca 濃度は増加する。 $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液中の P 濃度も Ca 同様に高い。 Na_2SiO_3 の添加量の増加に伴い、溶液中の P 濃度も増加した。

120 分経過後の $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液中への各元素の溶解率を図 11 に示す。 $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液中への改質した $\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ からの Ca、P および Na の溶解率は、 Na_2SiO_3 の添加量の増加とともに増加する。 $\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ への 20% Na_2SiO_3 添加により、P の溶出率は 24.6%にまでしか上昇しておらず、 Na_2SiO_3 による改質が $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 系溶液中への P 溶出を増加させるが、その効果は $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 系溶液への溶出より小さい。

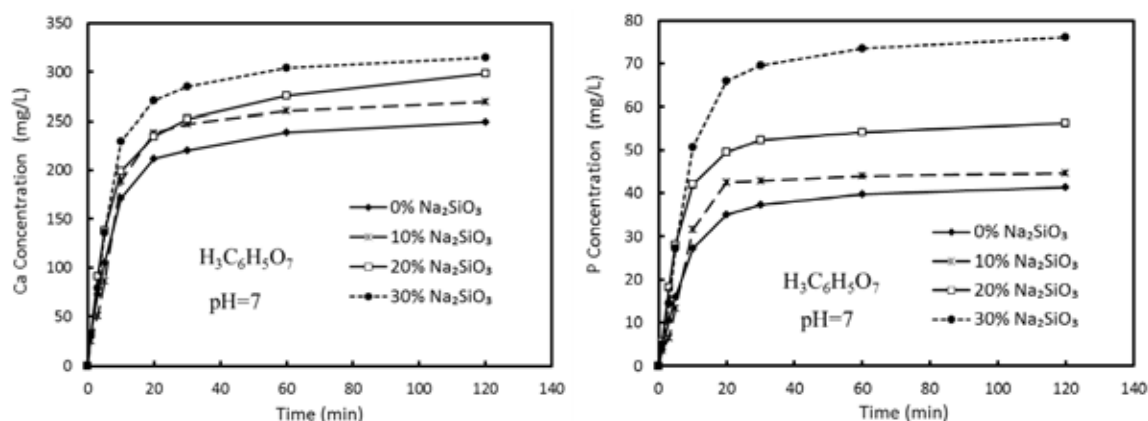


Fig.10 Change in the Ca and P concentrations in the $H_3C_6H_5O_7$ solution at pH7

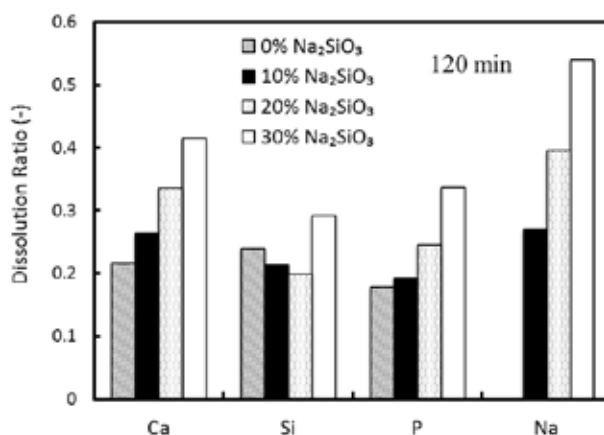


Fig 11 Dissolution ratios of each element from the modified C_2S-C_3P in the $H_3C_6H_5O_7$ solution at pH7

3.4 改質した C_2S-C_3P の溶解挙動への pH の影響

最適な浸出条件を探索するために、 Na_2SiO_3 を 20% 含む改質した C_2S-C_3P の溶解挙動への pH の影響を調査した。選択的に P の浸出を行うために、pH を 5 以上とした。図 12 は、浸出に用いる酸の種類を変えた時の pH5 溶液中の Ca および P の濃度変化を示す。 HNO_3 および $H_3C_6H_5O_7$ 溶液中での Ca 濃度は比較的高く（それぞれ $508.3mg/L$ および $729.9mg/L$ ）、 $H_2C_2O_4$ 溶液中では Ca 濃度は減少する。 HNO_3 系溶液中の P 濃度は、 $H_2C_2O_4$ 系溶液中の濃度（ $100mg/L$ 以上）とほぼ同等であった。 $H_3C_6H_5O_7$ 系溶液では、実験条件の中では P 濃度が最も高く、 $178.2mg/L$ に達した。

pH 調整に用いた酸の種類および pH の P の溶出率への影響を図 13 に示す。P の溶解率は酸の種類にかかわらず pH の低下と共に増加するが、その傾向は pH 範囲によって異なる。 HNO_3 溶液では、改質した C_2S-C_3P からの P の溶出率は、pH7 以上では非常に低かったが、pH が 5 に低下すると溶出率は 51.5% まで増加した。高 pH 条件では、 $H_2C_2O_4$ 溶液中への P の溶出率が最も高い。しかし、pH を低下しても溶出率は上昇しない。高 pH

条件では、 $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 系溶液中へのPの溶出率は $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 系溶液よりも低い。pHを5に低下すると、Pの溶出率が顕著に上昇し、 $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 系溶液へ $\text{C}_2\text{S}\cdot\text{C}_3\text{P}$ 中のPの85.7%を溶出することができた。したがって、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ は、高pH条件で $\text{C}_2\text{S}\cdot\text{C}_3\text{P}$ からのP溶出に有効であり、 $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ は、比較的低いpH ($5 \leq \text{pH} < 7$)でPを溶出するための有効な酸である。

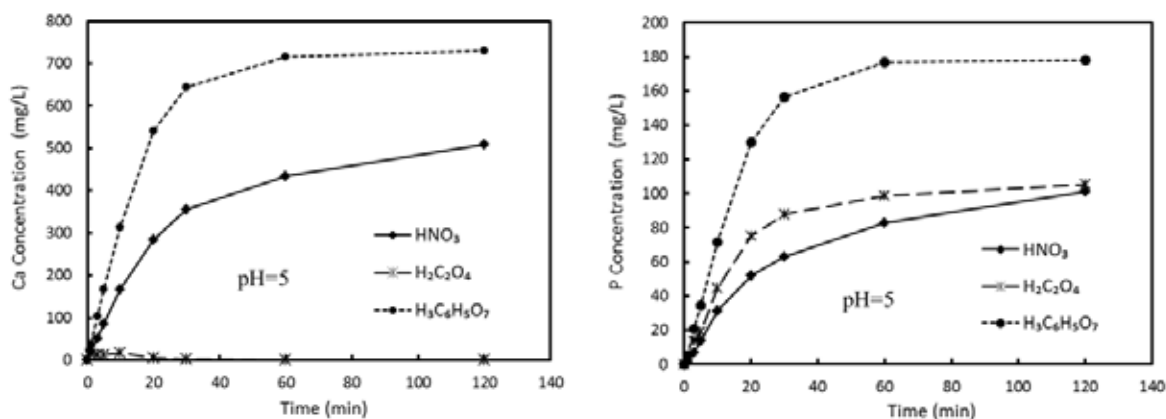


Fig.12 Change in the Ca and P concentrations in different leaching agents at pH5

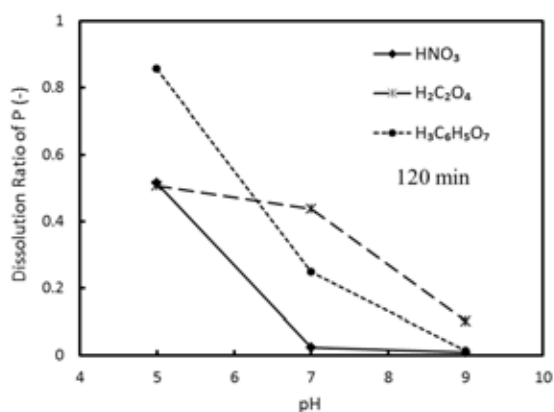


Fig.13 Relationship between the P dissolution ratio from the modified $\text{C}_2\text{S}\cdot\text{C}_3\text{P}$ and pH in different leaching agents

4. まとめ

高りん酸スラグから選択的にPを溶出するために、 $\text{C}_2\text{S}\cdot\text{C}_3\text{P}$ 固溶体の水溶液への溶出挙動を検討した。 Na_2SiO_3 による改質、浸出に用いる酸の種類、pHの影響を調べ以下の知見を得た。

(1) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ や $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ を浸出剤として用いると、 CaC_2O_4 の沈殿か $\text{CaC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 錯体の形成により水溶液中の Ca^{2+} 濃度が低下する。この結果りん酸の沈殿が抑制され、溶出率が

増加する。

(2) $\text{C}_2\text{S}\text{-C}_3\text{P}$ 固溶体が Na_2SiO_3 の添加により改質されると、固溶体の CaO の一部が Na_2O に置換され、 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{CaO}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相を生成する。りんの富化相の一部は $2\text{CaO}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ となり水溶性が向上する。

(3) Na_2SiO_3 の添加により改質した $\text{C}_2\text{S}\text{-C}_3\text{P}$ は $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ や $\text{H}_3\text{C}_6\text{HO}_7$ を浸出剤に用いることでりんの溶出性がより向上する。

(4) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ は高 pH 域 ($\text{pH}\geq 7$) でのりんの溶解に効果的である。しかし、 $5\leq\text{pH}<7$ 域では $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ の方がりんの溶出に有効で、本実験条件下で Na_2SiO_3 により改質した $\text{C}_2\text{S}\text{-C}_3\text{P}$ からの P の溶出は 85.7% に達した。

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団の助成を受けて遂行された。著者らは同財団に対して感謝の意を表明する。

References:

- 1) H. Ono, A. Inagaki, T. Masui and H. Narita: *Tetsu-to- Hagané*, 66 (1980), 1317.
- 2) T. Miki and S. Kaneko: *ISIJ Int.*, 55 (2015), 142.
- 3) S. Sugiyama, I. Shinomiya, R. Kitora, K. Nakagawa and M. Katoh: *J. Chemical Engineering of Japan*, 47 (2014), 483.
- 4) J. Diao, L. Jiang, Y. H. Wang and B. Xie: *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 190 (2015), 387.
- 5) L. Lin, Y. P. Bao, M. Wang, W. Jiang and H.M. Zhou: *ISIJ Int.*, 54 (2014), 2746.
- 6) T. Teratoko, N. Maruoka, H. Shibata and S. Kitamura: *High Temp. Mater. Proc.*, 31 (2012), 329.
- 7) M. Numata, N. Maruoka, S. J. Kim and S. Kitamura: *ISIJ Int.*, 54 (2014), 1983.
- 8) R. W. Clark and J. M. Bonicamp: *Journal of Chemical Education*, 75 (1998), 1182.
- 9) J. Muus and H. Lebel: *Mat. Fys. Medd. Dan Vid. Selsk.*, 13 (1936), 1.
- 10) J. Ando and S. Matsuno: *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 41 (1968), 342.