

# 廃混酸液からの粗リン酸回収のコスト・環境負荷の低減化と 副生する希薄混酸液を利用した金属資源の回収

## 三和油化工業株式会社

○内野 雄貴、井上 興一郎、小津 毅、吉岡 雄三

### 1. 緒 言

液晶や半導体製造工程におけるアルミニウムやモリブデン配線のエッチング液としては、一般にリン酸一硝酸一酢酸の混酸液が使用されている。使用済みの廃液は、主に活性汚泥の餌として安価にて有効利用されているが、その中でもリン酸含量の高い廃混酸液はリン資源としてのポテンシャルが高いため、粗リン酸として再生された後、重金属の固定化剤や工業用途に有効利用される事が望ましい。そこで我々は、関西大学との共同開発により溶媒抽出法による粗リン酸の分離回収技術を確立し、再生リン酸事業として現在では年間 2,000 トン程度の粗リン酸を再生・販売している<sup>1,3</sup>。

溶媒抽出法では、抽出溶媒と廃混酸液とを向流多段式で接触させて、硝酸と酢酸を順次に抽出溶媒側に溶解させる様にして粗リン酸を分離回収する。抽出溶媒は、水で洗浄する事により再生され、硝酸と酢酸は水側へ洗い出される。従来法では、抽出溶媒の洗浄再生に多量の水を必要とし、副生する硝酸と酢酸の混酸液は薄いものしか回収できず、アルカリ性廃液の中和用途にしか利用価値がなかった。そこで、最少量の水で抽出溶媒を再生・管理する手法を開発し、粗リン酸の回収コストを大幅に低減化すると共に、副生する混酸液の硝酸濃度を高める事に成功した。硝酸濃度が高められた副生混酸液は、プラズマディスプレイ廃パネルからの銀回収や希土類廃磁石からのレアアース回収等に利用可能となった。

### 2. 背 景

#### (1) 溶媒抽出装置の概要

粗リン酸回収に使用している向流多段式ミキサー・セトラーの外観写真を図 1 に示す。向かって左側の系列は抽出 18 段・剥離 10 段、右側の系列は抽出 12 段・剥離 12 段という構成になっている。抽出溶媒を水で洗浄して再生する工程を剥離工程と呼ぶ。

各抽出段・剥離段のセル内の構造を図 2 に示す。奥側の隣接するセルから水相が、手前側の隣接するセルから有機相が搅拌部に流れ込んで接触混合され静置分離された後、分液されて隣のセルへと流れてゆく。この操作が複数段に渡って繰り返される事で、抽出段においては次第に粗リン酸が精製されてゆき、剥離段においては次第に抽出溶媒が再生されてゆく。

#### (2) 粗リン酸回収の実績と課題

リン酸一硝酸一酢酸の混酸液は、有用資源としての価値が浸透している。このため、一部の廃液を除いては有価で取引されるのが通常であり、粗リン酸回収事業の継続の為に、大幅なコストの低減化と



図 1 溶媒抽出装置の外観

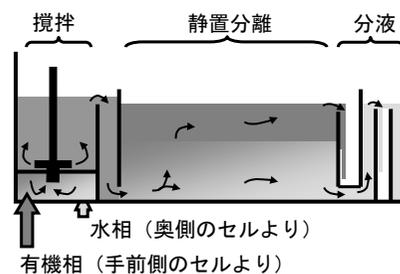


図 2 溶媒抽出装置の構造

濃縮回収による用途拡大が不可欠であった。

粗リン酸の販売量の推移を図3に示す。H23年度に大きく増えているのは、中国の輸出政策を背景にリン酸の価格高騰が生じた事に乗じて、専用のリン酸工場と濃縮装置を設置した為である。その後、間もなくして元のリン酸価格へと戻ったが、リスク回避の動きや国内における資源循環の機運の高まりから、再生リン酸の引合いは確実に増加している。

これに反して、溶媒抽出法による酢酸の分離性能の低さが増産の足枷となっていた。リン酸—硝酸—酢酸の混酸液と抽出溶媒との間における、硝酸、酢酸の分配比とリン酸濃度の関係を図4に示す。分配比が大きいかほど抽出溶媒側へ溶解し易い事を表しているが、図の様に酢酸は抽出され難い事がわかる。

そこで、先に硝酸分を溶媒抽出法により効率よく除去した後、粗リン酸の濃縮装置で酢酸を蒸発分離させる方式を検討した。しかし、濃縮装置内で酢酸を効率よく蒸発・分離させる為には、リン酸濃度を事前に水で40%程度まで希釈して供する必要がある、エネルギー消費が大きいという課題があった。

### (3) 剥離工程から副生する希薄混酸液

抽出工程と同様に、剥離工程においても酢酸の分離性能が律速となっていた。本抽出溶媒と洗浄水との分配比は、硝酸0.13[-]、酢酸0.6[-]となっており、分配比が小さいほど水相側へ溶解し易い事を表している。例えば、抽出溶媒の供給速度に対し1/3の流速で洗浄水を供した場合、剥離12段でほぼ全量の硝酸が剥離されるが、酢酸は約半分しか剥離する事ができない。逆に酢酸を十分に剥離させる為には、抽出溶媒の供給速度と同等の洗浄水が必要となる。つまり、硝酸の剥離性能からすれば3倍過剰の洗浄水が供給される事となる。剥離後の洗浄水は、酸として1~2%程度の硝酸、酢酸を含有しており、希薄混酸と称して廃アルカリ液の中和剤として有効利用してきた。また、中和処理の前に金属資源の回収用途に利用する試みもあったが、有効な酸としての溶解力や溶解速度は得られなかった。

この様に、従来の溶媒抽出法による酢酸の分離は、生産効率が悪く、多量の水を必要とし、副生する希薄混酸の利用価値が低い、という課題があった。

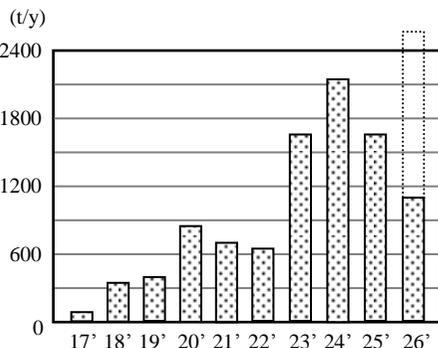


図3 粗リン酸の販売実績

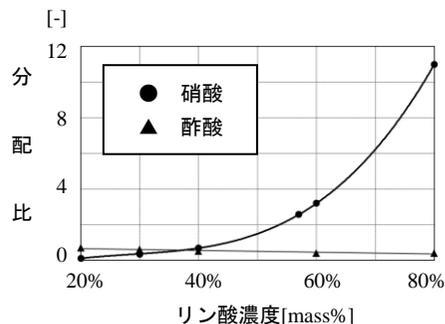


図4 硝酸・酢酸の抽出特性

## 3. 開発内容

### (1) コストから見た課題の現状

前述の如く、酢酸の抽出・剥離性能が律速である事に加え、実際の剥離工程では設計値よりも過剰気味の洗浄水が供給されていた。原料が廃液である事から、供給液中の酢酸濃度がバラ付く事もある為、確実に酢酸を目標値以下まで除去すべく、このような措置が取られていた。図5に開発実施前の粗リン酸回収コストの内訳を示す。回収コストの半分以上を副生混酸の処理費が占めている事が判明した。

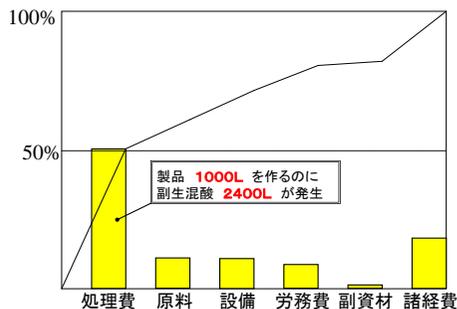


図5 粗リン酸の回収コスト内訳

製品 1000L を作るのに  
副生混酸 2400L が発生

## (2) 対策の立案

酢酸は完全解離しない為、水溶液中では酢酸分子と酢酸イオンが平衡状態で存在している。故に、酢酸の抽出分離は、酢酸分子が抽出溶媒相に溶け込む事によって生じる。しかし、水酸化ナトリウム等を加えると電離平衡は酢酸イオン側にシフトする為、酢酸イオンの安定度が増して酢酸分子は減少する。これにより、抽出溶媒相からの酢酸の剥離は促進される事となる。

一方で、本抽出溶媒としては正リン酸エステルである TOP (トリ-2 エチルヘキシル-フォスフェート) を使用している。TOP は耐加水分解性に比較的優れるが、前述の酢酸剥離の性能向上を目的として 25% 苛性ソーダを緩やかに供給したところ、加水分解生成物と思われる難溶性の塩が大量に発生した。これが、ミキサー・セトラ装置内での液詰まりや分液不良を頻発させ、1ヶ月で中断を余儀なくされた。そこで、水酸化ナトリウムに代わるアルカリ剤として炭酸ソーダを使用する事にした。

予察試験の様子を図6に示す。酢酸を含んだ抽出溶媒に炭酸ソーダ水溶液を接触させて、水相側への酢酸の逆抽出率(剥離された酢酸の割合)を調べた。このとき、抽出溶媒相と水相の比率は同容量とし、水相中の炭酸ソーダ濃度を変えたときの酢酸の逆抽出率をプロットした。結果を図7に示す。添加された Na 量に比例して、酢酸の逆抽出率が向上する事が確かめられた。

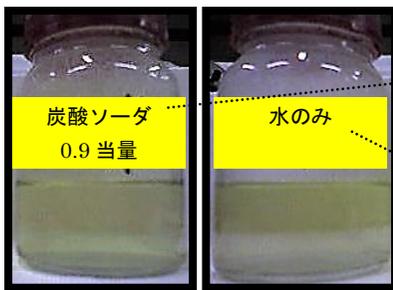


図6 酢酸剥離の予察試験

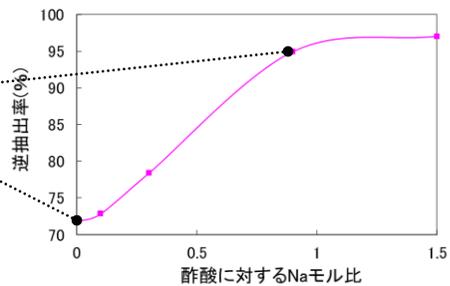


図7 Na 添加量と酢酸逆抽出率の関係

上記の如く、剥離対象である硝酸や酢酸に対して中和当量以上のアルカリを加えて、pHを塩基性側に調整すれば容易に酢酸が剥離可能である。しかし、この方法では副生酸を回収できず、アルカリ剤の購入コストの負荷も大きい。他方で、硝酸は水により容易に剥離可能である事から、酢酸の剥離にのみ炭酸ソーダ水が作用する様にすれば、硝酸は酢酸ナトリウム水によって剥離される事となる。図8にて更に詳しく説明する。この図は、ある運転条件における剥離工程内(セル No.19 から No.28)の硝酸と酢酸の濃度分布を表している。セル No.19 から No.28 方向に向けて、酢酸・硝酸を含む抽出溶媒が供給され、反対のセル No.28 から No.19 方向に向けて剥離用の洗浄水が供給される。

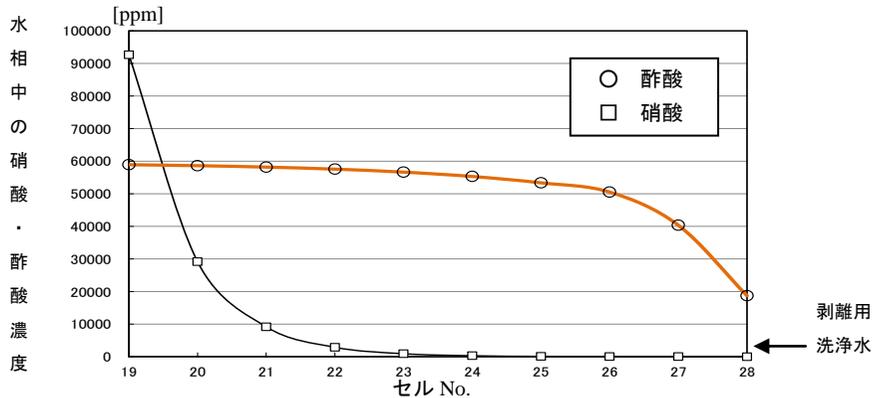


図8 ある運転条件における剥離工程内の硝酸と酢酸の濃度分布

図8より、セル No.24 から No.28 の水相中には硝酸がほとんど含まれず、酢酸の剥離が緩やかに進行している事がわかる。したがって、セル No.24 から No.28 の間で、酢酸モル濃度に対して適量の Na モル比となる様に炭酸ソーダ水溶液を供給すれば、予察試験と同様の効果が得られる事が予測できる。

硝酸・酢酸が剥離された後の抽出溶媒は繰り返し利用される。このとき、抽出溶媒は再び粗リン酸製品と接触される事となるが、剥離工程からの Na 成分の混入を防ぐ必要がある。そこで、前述の炭酸ソーダ水溶液の供給はセル No.26 から行う様に計画した。すなわち、セル No.26 にて剥離用洗浄水と炭酸ソーダ水溶液が合流して、セル No.19 方向へ向かって流れていく。この間に炭酸ソーダと酢酸が反応して、水相は酢酸ナトリウム水溶液へと変わる。その後、セル No.23 から No.19 に掛けて酢酸ナトリウム水溶液により硝酸が剥離されるが、Na の含有量が全体的に不足している為、水相は酢酸または硝酸酸性を示す事になる。

### (3) 期待される効果

この方式によれば、最少量のアルカリ剤の添加で酢酸の剥離性能が飛躍的に向上可能で、これに伴い剥離用洗浄水の供給量を大幅に減らす事ができる。その結果、出口の副生混酸の排出量が減り、酸濃度は上昇する事となる。これにより、副生混酸の処理費が削減され、同時に副生混酸を金属資源の回収用として有効利用する事が可能となる。

また、酢酸の剥離性能が飛躍的に向上される場合は、抽出溶媒の供給量を幾らか増やしても副生混酸の発生量は大きく変化しない。抽出溶媒の供給量を増やして酢酸の大部分が抽出工程で分離できる様になれば、粗リン酸を濃縮回収する前に行っていた水による希釈が不要となる。これに伴い、濃縮装置の生産効率が向上すると共に、余計な水を蒸発させるのに使われていたエネルギーを節約できる。

### (4) 対策の実施

以上の予察に基づいて、実機トライを行った。図9にその概要を示す。抽出工程を経た硝酸と酢酸を含む抽出溶媒は、セル No.19 から No.28 方向へ 7.3L/min で供給される。これとは反対向きに図9の様に洗浄水と 7%炭酸ソーダ水溶液が供給され、剥離された硝酸と酢酸は希薄混酸としてセル No.19 より排出される。

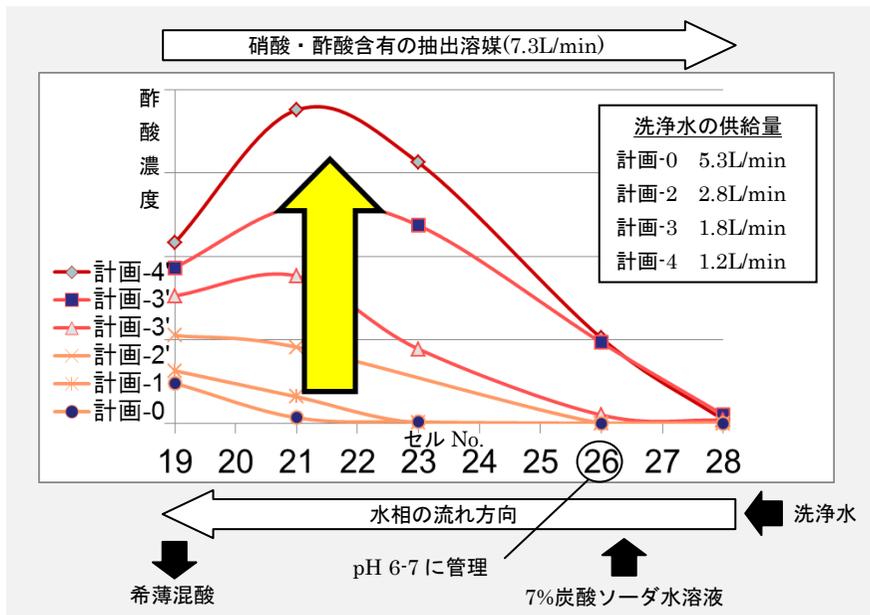


図9 実機トライの概要を表す模式図

炭酸ソーダ水溶液は、冬季の凍結を避けるために7%水溶液とし、セル No.26 の攪拌部から供給した。同じくセル No.26 の分液部にて水相液の pH をモニタリングし、pH6-7 の範囲に収まる様に炭酸ソーダ水溶液の供給速度の制御を行った。この pH 範囲における酢酸イオンに対するナトリウムイオンのモル比は約 0.9 であり、先の図 7 より 95% の逆抽出率が期待できる。一方で、炭酸ソーダ水の過剰添加には効果がないばかりか、過剰の炭酸ガスが発生してエアロックによる液詰まりを生じたり、攪拌部でのエマルション化が進行して静置分離に長時間を要する等の問題が発生する事がわかった。

この管理方法にて、計画-0 から計画-4 に沿って洗浄水の供給量を削減していった。各運転条件における剥離工程内（セル No.19 から No.28）の硝酸と酢酸の濃度分布の変化を図 9 に示す。洗浄水の供給量が減少するに従って剥離工程内の酢酸イオン濃度が上昇すると共に、セル No.21 付近にピークが確認されるようになった。これは、セル No.21-26 が弱酸性であるのに対してセル No.19-20 は強酸性であり、酢酸の逆抽出率が低下する事に起因している。

### (5) コストダウン効果

計画-4 の条件にて 6 ヶ月間の連続運転を行い、安定稼働が可能である事を確認した。その結果、副生する希薄混酸の発生量は平均で従来の約 3.5 分の 1 にまで削減されていた。これに伴うコスト削減効果を図 10 に示す。粗リン酸回収の全体コストは開発前に比べ 2/3 に減少し、金額としては年間 2 2 百万円のコスト削減効果が見込まれる。

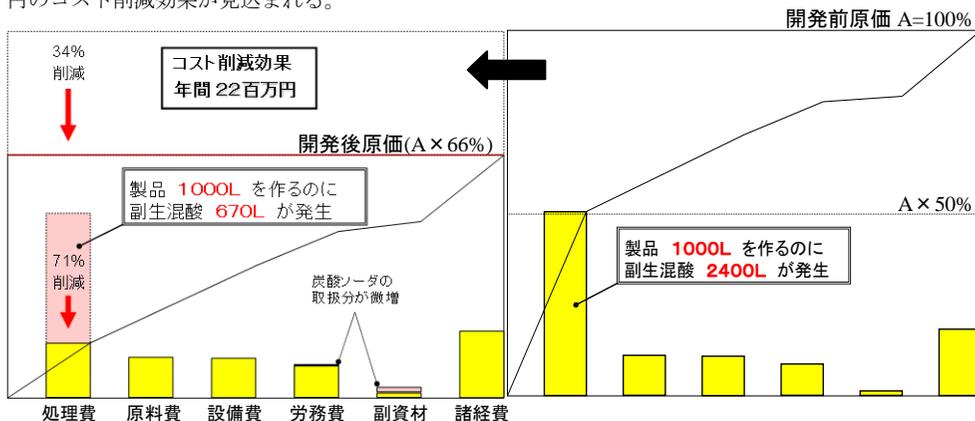


図 10 コスト削減効果

### (6) エネルギー消費の削減効果

開発実施前は、濃縮装置にて水と一緒に酢酸を蒸発分離させる為に、リン酸濃度を 40% に希釈してから 85% まで濃縮を行っていた。このときの A 重油消費量は、85% 製品 1 トン当り 1310 であった。

開発実施後は、溶媒抽出工程にて酢酸の大部分が除去できるようになったため、リン酸濃度 60-65% から 85% まで濃縮を行っている。A 重油消費量は、85% 製品 1 トン当り 480 であった。

よって、85% 製品 1 トン当りの A 重油消費量の削減幅は 830 となり、本年度は 660 トン程度の生産を見込んでいる事から、年間で約 55kL の A 重油消費量の削減効果が見込まれる。

### (7) 環境負荷の削減効果

これまで抽出溶媒の洗浄水や濃縮前の希釈水などに使用されていた市水の節約効果として、本年度の粗リン酸生産実績および計画数量から、年間約 830 トンの節水効果が見込まれる。また、これと同等量の副生混酸や濃縮ドレン水（蒸発水+酢酸）が削減される事となり、10 トン車で 83 回分の運搬に要する燃料コストや、そのとき排出していた CO<sub>2</sub> も削減される計算となる。一方、副生する希薄混酸は pH 1 以下の硝酸酸性を有しており、金属資源の回収に有効利用する事ができる。

## (8) 技術の発展性・汎用性

現在、粗リン酸回収により副生する希薄混酸液を利用した金属資源の回収に取り組んでいる。一例として、プラズマディスプレイの廃パネルを希薄混酸中で浸漬加熱する事により、銀を溶出させて回収している。廃パネルには0.1%程度しか銀が含まれない為、通常の湿式処理では採算が合わず、ガラス製錬などに供されるのが一般的である。しかし、その場合は銀としての価値はほとんど付かないばかりか、製錬を妨害する不純物成分を含んでいてマイナス査定の影響が大きくなる場合がある。

この他、溶媒抽出法のノウハウと組み合わせて、家電やHDDの廃モーターから回収される廃磁石を溶解して湿式精製によりレアアースを回収する取組みや、その他の金属化合物の溶解・精製に希薄混酸を有効利用する検討を行っている。

## (9) 技術の新規性

本溶媒抽出法による粗リン酸の回収技術の特徴は、硝酸の抽出溶媒となるTOP（トリ-2エチルヘキシル-フォスフェート）の希釈剤として、炭素数が6～13の脂肪族直鎖飽和炭化水素を使用する事にある。従来の溶媒抽出では、ソルベッソなど芳香族系で低粘性の汎用希釈剤が使用されていた。しかし、溶媒相に抽出された硝酸分と芳香族系炭化水素とが相互に作用して、抽出溶媒の劣化を生じさせる事を突き止め、本溶媒抽出法を完成させるに至った。

本件に関する特許技術として、特許第4268092号、特許第4397802号、特許第5275727号、特許第5275767号を取得しており、台湾、韓国、中国への国際出願も行っている。

## 4. 結 言

スマートフォンやタブレット型端末などの普及に伴う中小型液晶パネルの需要が堅調であり、その導電線としては、コストと性能のバランスからアルミニウムやモリブデンの合金が使用され続けている。同様に、これら導電線のエッチング剤としては、リン酸—硝酸—酢酸の混酸液が現在でも主流であり、引き続きリン酸の大量消費・大量排出が見込まれる。

したがって、今回完成させたエネルギー消費の少ない溶媒抽出法を用いた粗リン酸の回収事業、および副生する希薄混酸液を利用した金属資源の回収検討を進めていく事は、環境負荷の低減化と共に持続可能な資源循環型社会の構築に微力ながら貢献できる。

## References

1. J. Shibata, H. Yamamoto, K. Inoue, T. Odu: Hukusu no San ga Kongou saret Haieki karano San no Bunri Kaisyu Houhou, J. P. Patent 4268092, 2009-05-27.
2. J. Shibata, H. Yamamoto, K. Inoue, T. Odu, K. Ishikawa: Sakusan-Shousan-Rinsan Kei Konsan Haieki karano Rinsan no Bunri Kaisyu Houhou, J. P. Patent 4397802, 2010-01-13.
3. J. Shibata, M. Morikawa, N. Yoshikawa, T. Yamada, N. Murayama, H. Yamamoto: Separation and Recovery of Acids from Waste Acid Mixture Mainly Containing Phosphoric Acid Discharged in Liquid Crystal Display Manufacturing Process, VOL. 29 NO. 4, pp.521-525 (2003)