

二酸化炭素を利用した鉄鋼スラグからのリン酸回収プロセスの開発

研究代表者 日本大学理工学部 教授 遠山 岳史

1. 緒言

リンは植物の成長に必須の栄養元素であり、窒素、カリウムとともに肥料の三大要素と呼ばれ、肥料製造に欠かせない物質である。また、化学肥料、家畜飼料および各種工業原料などに用いられているリン酸の原料はリン鉱石であり、現在枯渇化が問題となっている。このリン鉱石は地球上に偏在し、わが国ではリン鉱石が産出しないことから 100%を輸入に依存しており、世界情勢に影響される。たとえば、2008 年夏に中国はリン酸の関税を大幅に引き上げ、輸出制限をしたことから、わが国のリン酸の価格は大幅に上昇し、工業生産のみならず食料供給にも大きく影響を与えた。このため、アメリカ、ヨーロッパではリンを戦略元素に指定し、安定供給に向けた対策に取り組んでいる。

このような戦略的資源としての需要とは対照的に、鉄鋼業におけるリンは鉄鋼材料の低温靱性を阻害するなど、有害な不純物の一つとされている。このため、溶銑予備処理および製鋼過程では徹底的な脱リン処理が施されており、溶銑中のリンの大部分が製鋼スラグ中に分配除去されている¹⁾。製鋼スラグに濃縮されるリンの総量は約 9.7 万 t にも上り、これは日本におけるリン鉱石輸入量のおよそ 80%に相当すると言われている²⁾。また、日本の鉄鋼業界では年間約 4,000 万 t の製鋼スラグが生産されており、それらは路盤材やコンクリート用粗骨材などとして活用され、他の産業の基盤材料となっている。しかしながら、製鋼スラグの需要と供給の関係は一致しておらず、利用待ちの製鋼スラグが製鉄所内に保管されているなど、さらなる利活用が求められている。このような背景から、製鋼スラグ中からのリンの回収プロセスの確立は、日本国内でのリン資源の安定供給および製鋼スラグの付加価値化に寄与することが期待できる。

これまで、製鋼スラグだけでなく下水汚泥焼却灰などのリンを含む未活用資源からのリンの回収技術の研究は数多く報告されてきた³⁾。しかし、製鋼スラグおよび下水汚泥焼却灰中には肥料には適さない Cr、Cd、Pb などの重金属を含有しているため、単純な酸を用いて溶解・抽出させるリン酸の回収法では工程が複雑になることや、多量の薬品、吸着剤を用いるためコストがかかること、不純物として重金属がリン酸溶液中に混入する、などの問題点がある。そこで、研究代表者は各種難溶性カルシウム塩の溶解度を向上することができる二酸化炭素吹き込み法に注目した。

二酸化炭素吹き込み法とは、難溶性のアルカリ土類金属塩懸濁液に二酸化炭素ガスを吹き込むことにより、可溶性のアルカリ土類金属炭酸水素塩 ($M(\text{HCO}_3)_2$ 、 $M=\text{Mg}$ 、 Ca 、 Sr 、 Ba) へと変化させ、溶解させるプロセスである^{4),5)}。これを用いることによ

り、本来水に溶解しないケイ酸カルシウム ((1)式) および難溶性のリン酸カルシウム ((2)式)の溶解度を数 100 倍に高めることが可能である。



一方、アルカリ土類金属塩以外の重金属塩 (例: Al、Fe など) では炭酸水素塩を形成しにくいいため、二酸化炭素との反応はほとんど起こらず溶解度の増大は認められない⁶⁾。すなわち、重金属を含む製鋼スラグ懸濁液に二酸化炭素ガスを吹き込むことで、炭酸水素塩を形成するカルシウム塩 (C₂S 相およびリン酸カルシウム塩) のみを溶解させ、重金属をほとんど含まないリン酸溶液を選択的に回収できるものと考えられる。

そこで、本研究ではリンを含む製鋼スラグ懸濁液に二酸化炭素を吹き込むだけの単純なプロセスにより、重金属をほとんど含まないリン酸水溶液の抽出方法について検討を行った。

2. 実験方法

2-1. 実験試薬およびスラグの組成

実験にはイオン交換水、二酸化炭素ガス (純度 99.9%以上)、肥料として市販されている製鋼スラグ (転炉スラグ系肥料) を用いた。なお、用いた製鋼スラグを酸に溶解させて誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) により成分分析をした結果を表 1 に示す。この結果、リンは製鋼スラグ中に P₂O₅ 換算で 2.33 mass%含有しており、さらに電子線マイクロアナライザ (EPMA) 分析の結果、リンは主として C₂S 相中に含有していることが確認された。

表 1 使用したスラグの組成 (mass%)

FeO	CaO	SiO ₂	MgO	MnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	TiO ₂	I.G.	SUM	C/S[-]
23.84	38.11	8.49	9.29	3.51	2.33	1.97	0.67	5.66	93.86	4.49

2-2. 二酸化炭素吹き込みによるリン酸の溶出実験

実験は、製鋼スラグを 125 μm 以下となるように粉砕し、それをイオン交換水中に懸濁液濃度 0.2 mass%となるよう添加し、スターラーで攪拌しながら二酸化炭素ガスを流量 1 dm³・min⁻¹で 0~6 時間吹き込み処理することにより溶解させ、溶解後の溶液は G5 ガラスフィルターによりろ過し、残渣とろ液とに分離回収した。また、繰り返し実験の場合においては、残渣を十分に乾燥させた後、同様の操作を繰り返した。

製鋼スラグの溶解挙動については ICP-AES 分析により液相中のカルシウムイオンおよびリン酸イオン濃度を測定した。また、固相のキャラクタリゼーションは X 線回

折により検討を行った。

3. 実験結果

3-1. 二酸化炭素吹き込みによる製鋼スラグの溶解挙動

製鋼スラグ懸濁液に二酸化炭素を吹き込むことで得られたろ液のカルシウムイオンおよびリン酸イオン濃度の変化を図 1 に示す。二酸化炭素吹き込み時間の増加に伴い、溶液中のカルシウムイオンおよびリン酸イオン濃度は増大する傾向を示しており、二酸化炭素吹き込み法により製鋼スラグを溶解できることが確認できた。しかしながら、カルシウムイオンおよびリン酸イオン共に溶解率はそれぞれ約 50%、17%と低く、製鋼スラグから十分にリン酸を抽出することはできなかった。そこで、この理由について二酸化炭素吹き込みによる炭酸カルシウムの溶解挙動から考察すると、つぎのように考えることができる。炭酸カルシウムの水 1 dm³ への溶解量は 0.013 g (25℃) であるが⁷⁾、二酸化炭素共存下では(3)式に示すように炭酸水素カルシウム (Ca(HCO₃)₂) へと変化し、約 1 g の炭酸カルシウムが溶解する。これにより、炭酸水素カルシウムの溶解量は約 1.62 g・dm⁻³ であり、このときの溶液中のカルシウムイオン濃度は約 400 ppm である。



本実験においても製鋼スラグを溶解させた際のカルシウムイオン濃度は二酸化炭素吹き込みにより順次増大し、吹き込み 6 時間後には約 370 ppm を示している。このことから、この溶液中では炭酸水素カルシウムは飽和していると考えられるため、リン酸の溶出量が低く抑えられてしまったものと推察できる。

つぎに、二酸化炭素吹き込み溶解後の残渣の X 線回折図形を図 2 に示す。この結果、原料である製鋼スラグ中 (0 時間) には、Fe₂O₃、Fe₃O₄、Ca₂Fe₂O₅ などの鉄系化合物

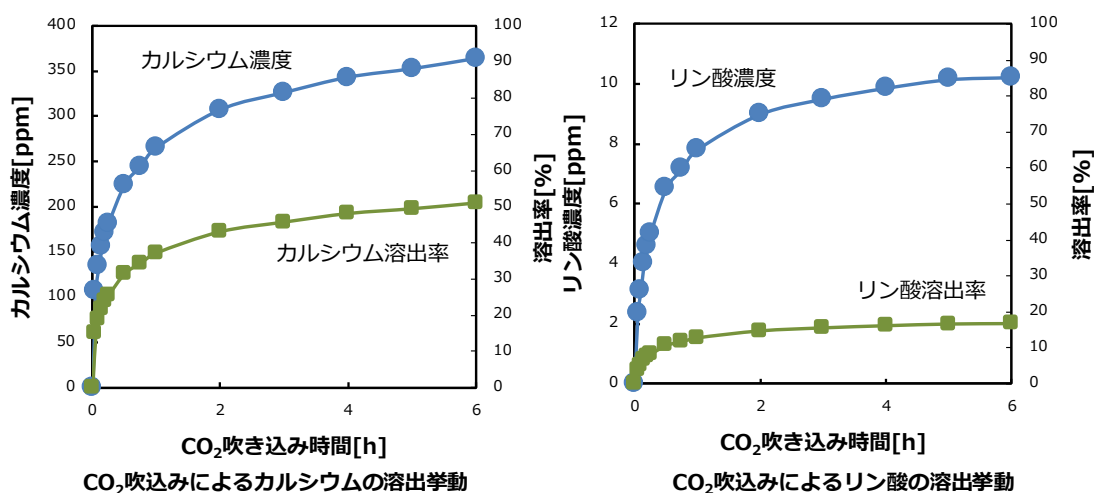


図 1 二酸化炭素吹き込みによるカルシウムイオンおよびリン酸イオンの溶解挙動

のほか、 $2\theta = 18.1^\circ$ 付近に水酸化カルシウムに起因する回折ピーク、 $2\theta = 29.6^\circ$ 付近にカルサイト型炭酸カルシウムに起因するピークが観察された。水酸化カルシウムのピークに注目すると、吹き込み時間の経過に伴い大幅に減少しており、一方で炭酸カルシウムの回折強度は4時間までは増大し、その後減少する傾向が見られた。これは吹き込み前に大量に存在していた水酸カルシウムが二酸化炭素吹き込みによって炭酸化し、一旦炭酸カルシウムとなった後、さらに二酸化炭素と反応することで炭酸カルシウムが溶解する、というプロセスを経ているからであると考えられる。

すなわち、製鋼スラグ中には大量のフリーライム (f-CaO) が存在するが、吹き込んだ二酸化炭素はこのカルシウムの溶解に優先的に使用されてしまうため、リンを含む C_2S 相の溶解に二酸化炭素が使われなくなるためと考えられる。

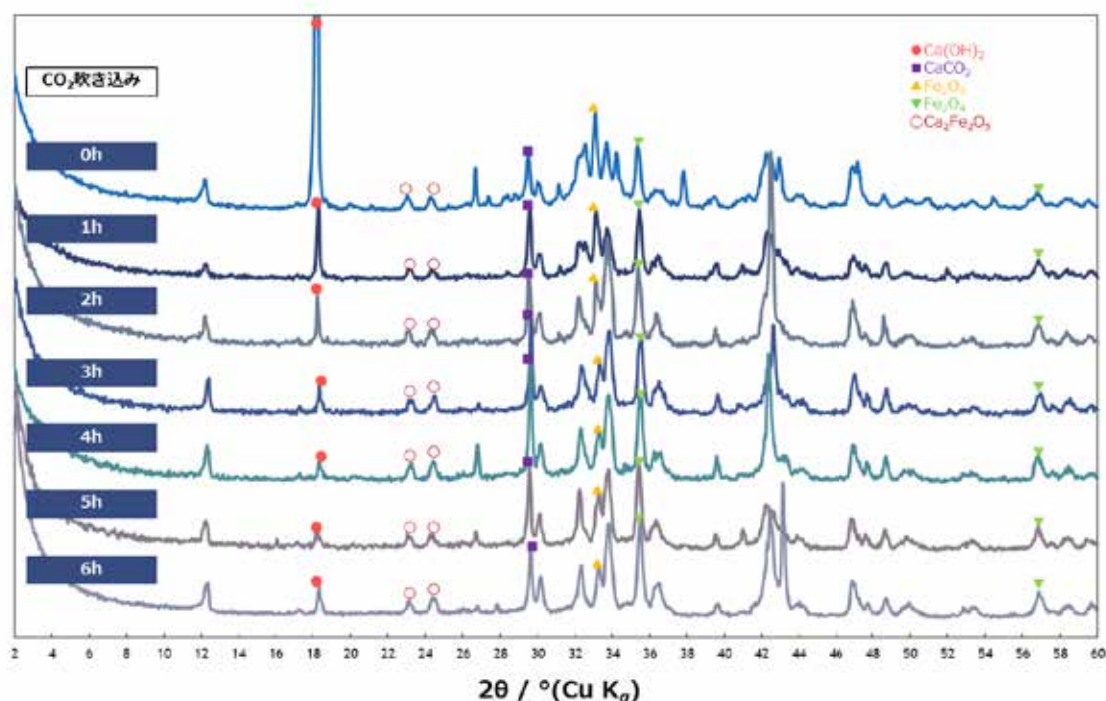


図 2 二酸化炭素吹き込み処理後の残渣の X 線回折図形

3-2. 繰り返し処理による製鋼スラグからのリン酸の溶出

単純に製鋼スラグ懸濁液に二酸化炭素を吹き込んだだけでは、二酸化炭素はフリーライムの溶解に使われてしまい、リンを含有する C_2S 相の溶解が抑制された。したがって、前処理として二酸化炭素吹き込みによりフリーライムを除去し、その後、再度二酸化炭素吹き込み処理を行うことで、当初の目的である C_2S 相の溶解が起こるのではないかと考えた。そこで、繰り返し処理による製鋼スラグからのリン酸の溶出挙動について検討を行った。

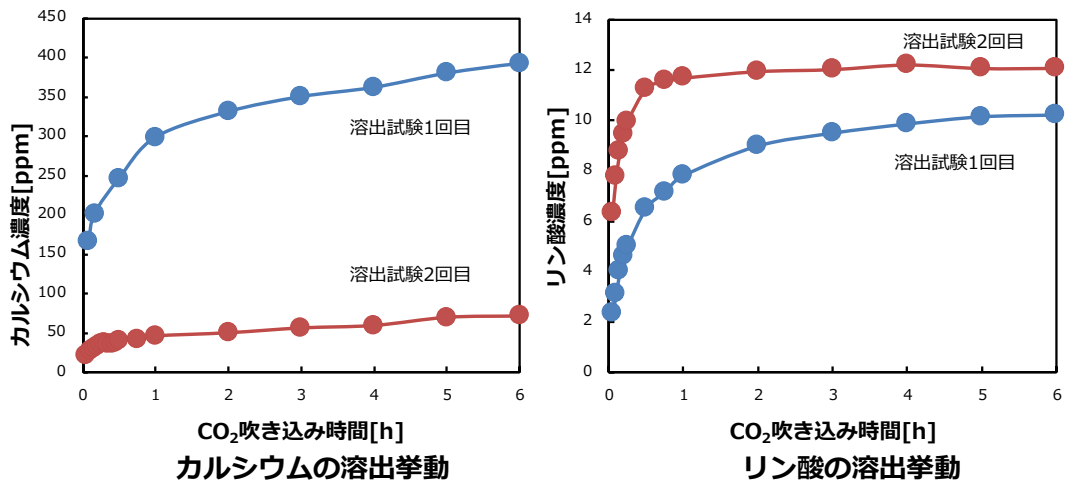


図3 繰り返し処理によるカルシウムイオンおよびリン酸イオンの溶解挙動

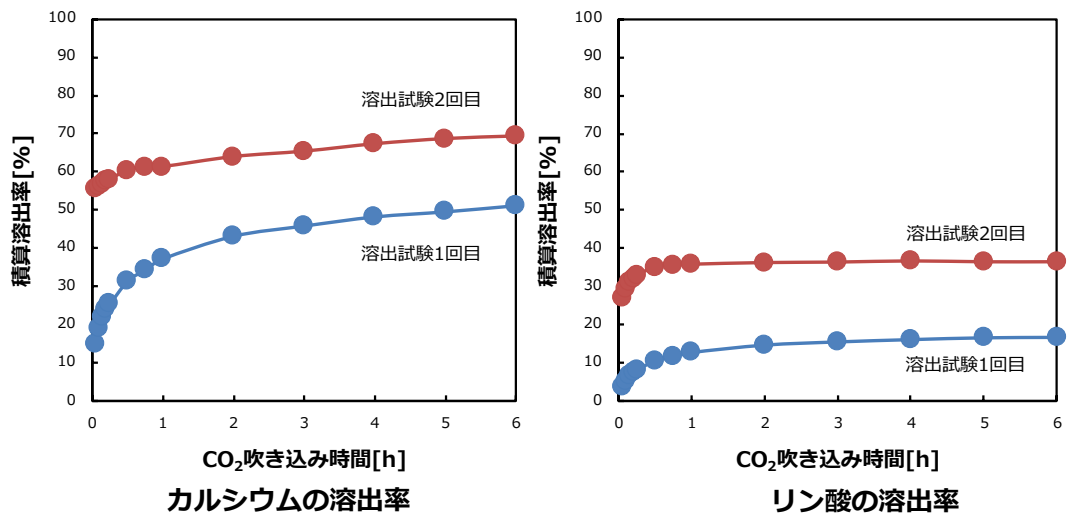


図4 繰り返し処理によるカルシウムイオンおよびリン酸イオンの溶出率

繰り返し処理によるカルシウムイオンおよびリン酸イオンの溶出挙動を図3に、溶出率を図4に示す。カルシウムイオンについては二酸化炭素吹き込み1回目では6時間で約370 ppmとなったが、フリー石灰を除去した2回目では約75 ppmとなり、溶出量は大幅に減少した。一方、リン酸イオン濃度については1回目では時間の経過に伴い徐々に増加する傾向を示したが、2回目では急激に増大し、12 ppm程度で一定となった。また溶出率に注目してみると、カルシウムイオンで積算69.3%、リン酸イオンでは積算36.4%となった。しかしながら、一般的な酸溶解法ではリン酸イオンの溶出率は70%以上を示すため、溶解を抑制するための何らかの要因が存在しているものと推察される。

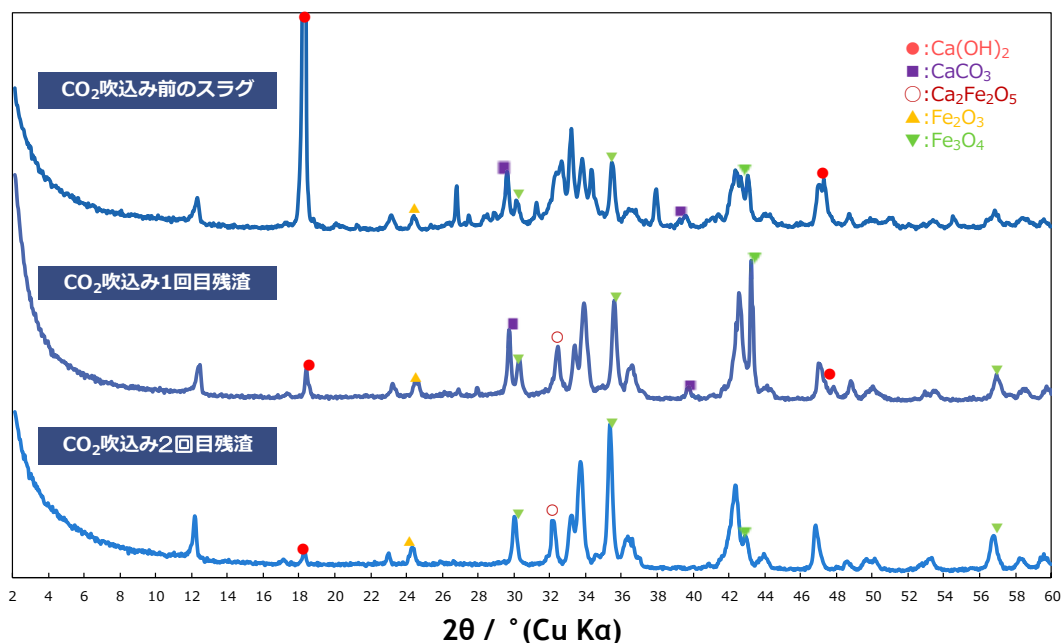


図 5 繰り返し処理後の残渣の X 線回折図形

繰り返し二酸化炭素吹き込み処理後の残渣の X 線回折図形を図 5 に示す。二酸化炭素吹き込み処理 1 回目ではフリーライムが優先的に溶解し、炭酸カルシウムが生成しているのが確認できる。また、2 回目の処理では炭酸カルシウムは消失していることが確認できるため、製鋼スラグ中の C_2S 相は二酸化炭素吹き込みにより溶解しているものと推察できる。しかしながら、リン酸イオンの溶出挙動は短時間で飽和に達していることから、一度溶出したリン酸イオンが 70 ppm 程度存在するカルシウムイオンと反応し、X 線には現れない低結晶性のリン酸カルシウム、たとえば非晶質リン酸カルシウムなどとして析出しているためではないかと推察される。

つぎに、残渣中の組成分析を行った結果を表 2 に示す。この結果より、出発原料である製鋼スラグ中にはカルシウム (CaO) は 38.1%含有していたが、吹き込み処理 1 回目では 23.13%、2 回目では 16.99%と顕著な減少が認められ、二酸化炭素吹き込みにより優先的に溶解していることが確認された。一方、カルシウム以外の元素については、1 回目の処理でカルシウムが優先的に溶解されたため、含有割合が相対的に増加した。しかしながら、炭酸水素塩を形成しにくい鉄 (FeO)、アルミニウム (Al_2O_3) などの金属元素は 1 回目と 2 回目を比較しても変化はほとんど認められないが、リン (P_2O_5) の含有量は吹き込み 1 回目と 2 回目を比較すると減少しているため、二酸化炭素吹き込みによりリン酸が溶出していると言える。

表 2 繰り返し処理により得られた残渣の組成 (mass%)

元素	原料スラグ	吹き込み 1 回目残渣	吹き込み 2 回目残渣
CaO	38.11	23.13	16.99
SiO ₂	8.49	6.66	11.03
FeO	23.8	36.50	39.61
MgO	9.29	12.56	12.73
Al ₂ O ₃	1.97	7.13	7.40
P ₂ O ₅	2.33	7.59	5.26
MnO	3.51	5.38	5.63
TiO ₂	0.67	1.05	1.34

表 3 二酸化炭素吹き込みにより溶出したろ液中の各種イオン濃度

元素	濃度(mg/スラグ 1g)			酸処理に対する 合計溶出率(%)
	酸 (王水) 処理	吹き込み 1 回目	吹き込み 2 回目	
P	9.985	1.666	1.970	36.4
Ca	355.95	182.00	64.65	69.3
Mg	52.65	11.90	4.36	30.9
Na	0.35	0.60	-	171.6
Al	10.36	0.04	0.01	0.5
Cr	1.133	0.001	-	0.1
Mn	25.66	2.82	1.18	15.6
Fe	165.40	0.62	1.13	1.1
Cu	0.019	0.005	0.001	32.3
Zn	0.013	0.006	0.014	154.8
Pb	0.009	0.005	0.002	71.4

つぎに、二酸化炭素吹き込みにより溶出したろ液中の各種イオン濃度について検討を行った結果を表 3 に示す。なお、製鋼スラグを王水により煮沸溶解させたものを、酸処理の例として比較に用いた。その結果、二酸化炭素吹き込み法では Ca、Mg、P などの肥料として利用可能な成分が主として溶出しており、一方、植物の発育を阻害する Al や有害元素である Cr などの溶出は 1%以下であることが確認された。したがって、二酸化炭素吹き込み法により重金属の溶出を抑えつつ、リン酸を溶出させることが可能であると言える。

4. 結言

二酸化炭素吹き込み法は難溶性のアルカリ土類金属塩の溶解度を促進させることができる簡便なプロセスである。本法を用いて製鋼スラグを溶解させたところ、スラグ中に含まれるフリーライムの溶解が促進されてしまい、リンを含む C_2S 相を溶解させることができなかった。このため、一旦、二酸化炭素吹き込み処理によりフリーライムを除去した後、再度吹き込み処理をすることで C_2S 相を溶解させることができた。しかしながら、溶出したリンはカルシウムと反応してリン酸カルシウムとして析出している可能性が示唆された。このため、さらに回収率を高めるためには、 C_2S 相を溶解させると同時に、陽イオン交換樹脂を添加することで溶出したカルシウムイオンを液中から除去する方法などが考えられる。

一方、溶出した溶液中にはカルシウムイオン、マグネシウムイオン、リン酸イオンが多く存在しており、アルミニウム、鉄、クロムなどの金属陽イオンの溶出はほとんど認められなかった。しかしながら、亜鉛や鉛などの 2 価金属陽イオンは二酸化炭素吹き込みによりやや溶出する傾向が見られたため、これら金属陽イオンを除去する方法を検討する必要があることが分かった。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の助成（2015 年度）を受けて行われた。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 横山一代, 久保裕也, 森一広, 岡田秀彦, 竹内秀次, 長坂徹也, *鉄と鋼*, **92**, (2006) 41-47.
- 2) 松八重一代, 久保裕也, 大竹久夫, 長坂徹也, *社会技術研究論文集*, **5**, (2008) 106-113.
- 3) 加藤文隆, 高岡昌輝, 大下和徹, 武田信生, *土木学会論文集 G*, **63**, (2007) 413-424.
- 4) 安江任, 荒井康夫, *J. Inorg. Mater. Soc., Japan*, **4**, (1997) 491-499.
- 5) T. Toyama, H. Nakajima, Y. Kojima, N. Nobuyuki, *Phos. Res. Bull.*, **26**, (2012) 91-94.
- 6) N. Nakamori, T. Toyama, N. Nishimiya, B. Elouadi, *Advances in Inorganic Phosphate Materials, Ceramic Transactions*, **233**, (2012) 153-158.
- 7) 無機マテリアル学会編, “セメント・セッコウ・石灰ハンドブック”, 技報堂出版, (1995) p.46.