

鉄鋼スラグからのリンの回収と利用

日本製鉄(株) 技術開発本部 製鋼研究部 原田 俊哉

1. はじめに

日本における2014年のリンフローの調査結果¹⁾によると、肥料原料、化合物、黄リンおよびリン鉱石として海外から輸入されるリンの総量は年間316千トン、そのうちリン鉱石は41千トンである。また国内リン資源の再利用について見ると、家畜糞尿から14千トン、下水汚泥から10千トンが肥料としてリサイクルされている。一方、鉄鋼業には鉄鉱石の不純物としてリンが103千ton導入され、その一部は鋼材に残るが、95千tonは鉄鋼スラグとして排出される。もしこの鉄鋼スラグからのリンが回収利用できれば、日本におけるリンの自給率向上に貢献できることになる。

2018年度の世界の粗鋼および銑鉄の生産量を【図1】に示す。リンを含む鉄鉱石を原料として高炉で生産される鉄は銑鉄と呼ばれ、その大きさがリン回収量のポテンシャルと言える。圧倒的に大きい国は中国、次いで日本、インドで、米国は電気炉比率が高いため、銑鉄生産量は小さい。中国、インドに比べて日本は人口が少なく、リン需要も小さいので、自給率向上を図る上で、鉄鋼スラグからのリン回収は諸外国に比べても効果が大きいといえる。

スラグからの回収リンの利用用途については、汎用的なリン原料としての可能性の追求も必要だが、過去にも利用実績があり、輸入リンの7割弱が充当されるリン酸肥料に適用できれば最も効率的である。昨今はリン酸肥料の過剰施肥が問題となっているが、減肥は国内需要低減の有効な対策であっても、輸入依存体質からの脱却にはならない。国内資源による再生肥料の重要性は今後も変わらないはずである。本稿では製鉄プロセスについての紹介とリン回収の可能性について概説する。

2. 製鉄プロセス

リンの供給源となる鉄鉱石を原料とした高炉・転炉法の生産プロセスを図2に示す。鉄鉱石と還元剤としてのコークス、造滓剤としての石灰石を主原料として、それぞれを層状に高炉に装入し、下部から酸素と高温空気を送風してコークスを燃焼させ、発生したCOガスや未燃焼炭素によって酸化鉄やリン酸を還元する。高炉からは炭素飽和で1400℃の銑鉄(溶銑)と高炉スラグが排出されるが、この時点でリンはほぼ100%還元され、溶銑中に

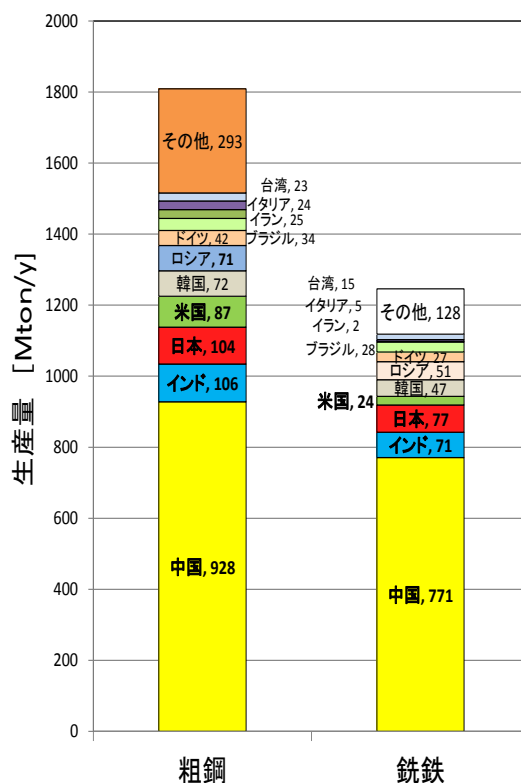


図1. 世界の粗鋼、銑鉄生産量

移行する。溶銑は脱硫処理の後、転炉に装入され、純酸素吹込によって脱リン脱炭処理がなされ、1650°Cの炭素濃度の低い溶鋼となって排出される。転炉では脱リン剤として生石灰が投入され、 P_2O_5 を2~5%含む転炉スラグとなって排出される。溶鋼は2次精錬工程で真空脱ガス、成分調整等を経て連続铸造機で铸造され、スラブという板状の鋼塊となる。

日本で使用される鉄鉱石に含まれる P_2O_5 の濃度はわずかに0.14%程度に過ぎないが、転炉スラグの段階では約3%に達し、鉄鉱石からは実に20倍以上に濃縮されることになる。すなわち高炉・転炉プロセスは効率のよいリン酸濃縮プロセスであるといえる。

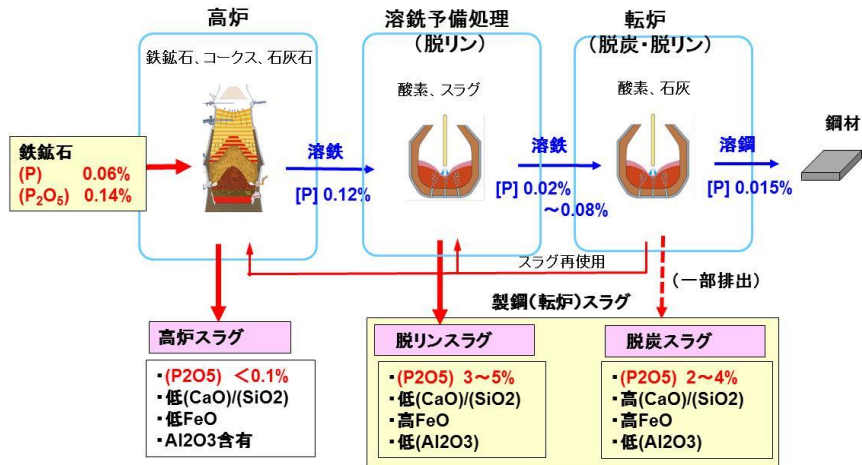


図2. 高炉・転炉プロセス

2017年度のスラグ生成量は高炉スラグ24百万トン、転炉スラグ11百万トン、電気炉スラグ3百万トンである。このうちリン酸濃度の比較的高い転炉スラグがリンの回収対象となる。それぞれのスラグの用途を図3、図4に示す²⁾。高炉スラグの主要用途はセメントで、その他の用途としてはコンクリート骨材、路盤材がある。ケイカル肥料にも利用されるが、対象量は全体の1%以下である。一方、転炉スラグは17%が工程内で再使用される。販売先としては路盤材と土木材料が最も多く共に30%強を占める。ケイカル肥料としても販売されているが、量的には少ない。最近ではCaO分を利用した土壌改良材や、Fe分を利用した藻場造成材等の開発も進んでいるが、リン資源という観点からは有効に使われておらず、回収困難な形で消費されている。

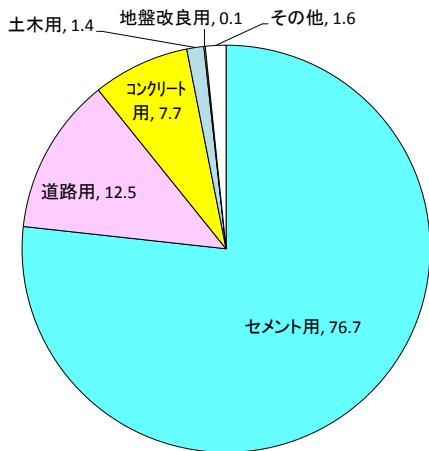


図3. 高炉スラグの用途²⁾

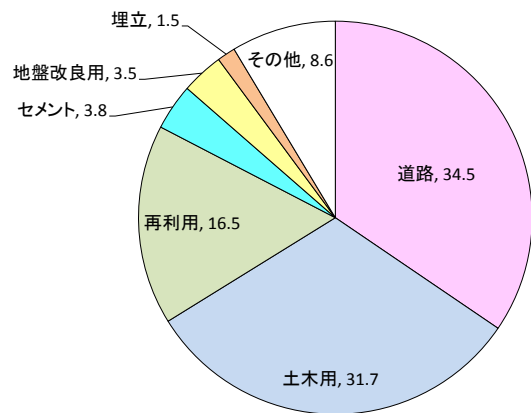


図4. 転炉スラグの用途²⁾

3. 回収リンの活用事例（トーマス燐肥）

歴史上、転炉スラグがリン資源として利用された時期があった。ドイツで1880年代から約100年間、空気底吹のトーマス転炉法が隆盛を極め、その転炉スラグがトーマス燐肥として、最盛期には300万ton近く販売されたことがある。日本でも当時の日本鋼管が川崎工場にトーマス転炉を導入し、1938年から現代の純酸素転炉法が導入される1957年までトーマス燐肥を製造した実績がある。肥料取締法にもその規格が制定された。

トーマス転炉は高リン鉄鉱石を原料として銑鉄を製造するため、溶銑[P]濃度は2%に調整される。そのため、脱炭が終了する頃にはスラグの(P_2O_5)濃度は15~20%にまで濃縮される。しかし一方で、製品となる溶鋼の[P]濃度は0.060~0.090%までにしか下がらない。当時はそれでも製品となっていたが、現在では[P]0.010~0.020%まで下げないと製品にはならない。また原料も現在は高品位鉄鉱石を使用するため、溶銑[P]濃度は0.12%と低い。そのため転炉スラグの(P_2O_5)濃度は3%程度までしか上昇しない。

当時の優れたリン酸肥料を製造するためには、今より溶銑リン濃度を高め、溶鋼リン濃度を低減することが必要である。そのためには転炉スラグを還元して溶銑にリンを蓄積させ、それを酸化してトーマス燐肥に近いスラグを作製し、一方、溶銑は最終的に仕上げ脱リン脱炭することで、高品位の溶鋼を製造すればよい。

4. 鉄鋼スラグからのリンの回収と利用

鉄鋼スラグからのリン回収技術のコンセプトは1970年台から提唱され、その後、様々な研究がなされてきた経緯があるが、事業化にはいまだに至っていない。

濃縮する方法としては、①粉砕・磁気分離、②酸による溶出、③還元酸化、等が検討されている。いずれも可能性はあるが、①大量スラグの効率的処理、②高温排出スラグの処理、③処理後の残留低リン酸スラグの有効利用、といった条件を考慮すると、③の還元酸化法が最も実現性の高い方法と言える。何故なら溶融スラグをそのまま高温で還元処理することができ、残留スラグは高炉スラグとしての用途に利用可能で、かつ高リン溶銑の脱リンスラグは高い肥料効果を有するからである。そのプロセスフローを図5に示す。

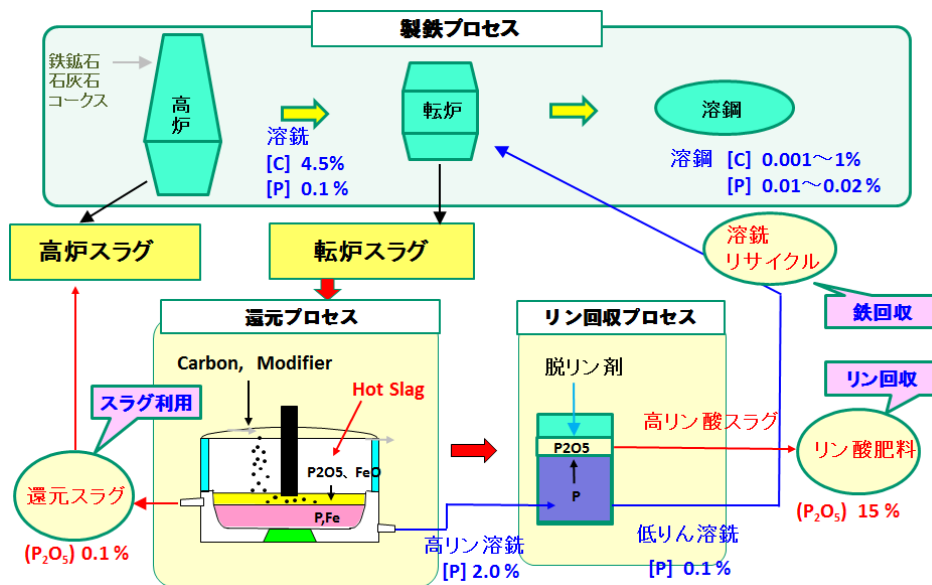


図5. 製鋼スラグの完全利用プロセスのフロー図

最もエネルギー消費の大きい還元プロセスは、シャフト炉型、キルン型、電気炉型、転炉型、等、提案されているが、当社では、将来の脱炭素社会を見据え、また熔融スラグも処理できることを想定して電気炉型を選択した。パイロット規模の試験設備を設置して還元特性の調査やプロセスの最適化試験を行った結果、以下の特性を確認した。

- ① 高温スラグの電気炉への直接装入および還元炉の空気侵入阻止による排ガス流量低減によって、エネルギー原単位は大幅に低減できる。
- ② スラグフォーミングを抑制し安定操業を図るためには、スラグとメタル中Cの反応ではなく、スラグ内を浮遊する炭材とスラグを直接反応させることが有効である。
- ③ 直流電気炉の攪拌特性は、スラグ内流動を促進し、スラグメタル間反応を抑制する効果がある。またアークによるスラグの過加熱は還元反応促進に寄与する。

還元処理によって得られた高リン溶銑を脱リン処理することによって、メタルは普通溶銑として製鋼工程にリサイクルされ、脱リン後の高リン酸スラグはそのままリン酸肥料となることが期待される。トーマス燐肥の知見から、主成分であるシリコカーノタイト ($3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) がリン酸肥料効果を高めていることが知られている。従って得られた P_2O_5 がすべてシリコカーノタイトになるための必要条件、すなわちモル分率で $(\text{CaO})/((\text{P}_2\text{O}_5)) > 5$ 、 $(\text{SiO}_2)/((\text{P}_2\text{O}_5)) > 1$ を満足させることが、リン酸肥料効果を最大に高める必要条件であると推定される。この条件を満足する高リン酸スラグを溶製し、可溶性リン酸率を測定したところ、熔りんや過リン酸石灰と同等の60%超を示した。

5. 今後の展望

還元・酸化法による鉄鋼スラグからのリン酸回収方法は、スラグの総合対策の一環としてとらえており、以下のような改善効果が期待される。

- ① スラグの20%を占める未利用鉄源の回収利用が可能。
- ② 転炉スラグの還元により、需要の大きい高炉スラグ用途への適用が可能。
- ③ フライアッシュやリン含有酸化物といった廃棄物の有効利用が可能。
- ④ 製鉄所で省エネ、省CO₂、環境改善に寄与しつつ、スラグの一括大量処理が可能。
- ⑤ P_2O_5 以外にも SiO_2 や MgO といった肥料効果のある成分を含み、Cd や As 等の有害成分を含まない肥料製造が可能。

一方、実現に向けては、以下のような課題がある。

- ① 鉄鋼スラグは現在有効に利用されており、大きなプロセス変革を行う必要性が乏しい。
- ② 収益性は高いものの設備投資も高額となるため、投資効率の改善が必要。
- ③ 現在の日本の農業におけるりん酸スラグ肥料の受入れ可能性や需要量の確認が必要。

2018年度に日本鉄鋼協会の傘下で「スラグ由来の人工リン鉱石研究会」および「鉄鋼スラグ中リン酸の有効活用に関する研究会」が発足した。前者はリンの回収方法や回収リンの幅広い活用方法について、また後者はリン酸スラグ肥料と既存の肥料との特性比較や、スラグ肥料に適した使用方法について、研究を行っているところである。

- 1) K.Matsubae, 「日本-デンマーク持続的リン利用ワークショップ 2017」 資料
- 2) 鉄鋼スラグ協会 HP 統計