

研究会成果報告 - 39

鉄鋼スラグ中リン酸の有効活用について

Effective Application of Phosphate in the Steelmaking Slag

広島大学大学院統合生命科学研究科
広島大学瀬戸内CN国際共同研究センター
教授

和崎 淳
Jun Wasaki

帯広畜産大学
グローバルアグロメディシン研究センター
助教

木下林太郎
Rintaro Kinoshita

東京農工大学大学院
農学研究センター
准教授

橋本洋平
Yohey Hashimoto

帯広畜産大学
グローバルアグロメディシン研究センター
教授

谷 昌幸
Masayuki Tani

1 製鋼スラグとリン資源

リンは全ての生物にとって必須な元素であり、核酸やリン脂質など多くの有機化合物に含まれ、不可欠で重要な役割を果たしている。特に一次生産者である作物にとって、リンは三大栄養素の一つに数えられ、農業を行う上で重要な資材として認識されている。リンは土壌鉱物と相互作用する性質から土壌中で固定されやすいため、作物による吸収割合は低く止まっている。過剰に与えてもあまり悪い影響をもたさないこともあり、我が国ではこれまで、農業生産には多量のリン肥料が使用されることが多かった。その一方で、リン酸質肥料の原料であるリン鉱石資源は枯渇しつつあり、経済的に採掘可能なリン鉱石の生産のピークは2033年に訪れるとの試算がなされている (Cordell et al. 2009)。既に資源が払底している我が国では、輸入に依存しているのが現状である。そのため、2008年に国際情勢の変化によりリン鉱石資源価格が急騰したことを受けて、我が国におけるリン酸質肥料の農家購入価格も急騰した (図1)。地球上のリン鉱石が、モロッコ・西サハラに偏在していることは、リン資源が地政学的なリスク要因も孕んでいるといえる。さらに、2022年のあらゆる物価の高騰やロシアによるウクライナ侵攻の影響を受け、リン酸質肥料の価格は過去最高値を大きく更新しており、作物生産への負担は深刻さを増している。

我が国には埋蔵資源がないことから、リンは未利用資源の利用や、作物による吸収効率の向上など、多面的な対策が必要である。リン鉱石の代替になりうる未利用資源の利用としては、製鋼スラグの有効利用への期待が高い。鉄鉱石には通常0.02-0.14%のリンが含まれ、製鋼過程において高度にリンの除去がなされている (金属系材料研究開発センター

2018)。転炉スラグからのリン資源の回収・利用の可能性は、比較的古くから指摘されている。ドイツにおいては、かつて利用されていたトーマス転炉により生産されたスラグが農業生産におけるリン供給源となりうることにについて検証がなされており (Krügel et al. 1933)、継続的に利用可能性が検討されてきている。製鋼スラグに含まれるリンの総量は我が国のリンの利用量と匹敵している (後藤 2010) ことから、我が国においても、有望な代替資源として期待できる (Ohtake and Tsuneda 2019)。これを踏まえて、製鉄会社が主体となって国家プロジェクトが進められるなど、リンを含む未利用資源を具体的に利用するための研究等が顕著になってきた。

本稿の著者は、上記のような背景のもと、日本鉄鋼協会の「鉄鋼スラグ中リン酸の有効活用」研究会 (2019~2021年度) を設立した。この研究会は、鉄鋼スラグに含まれるリン酸の有効利用を目指して考えられる課題を整理することを目

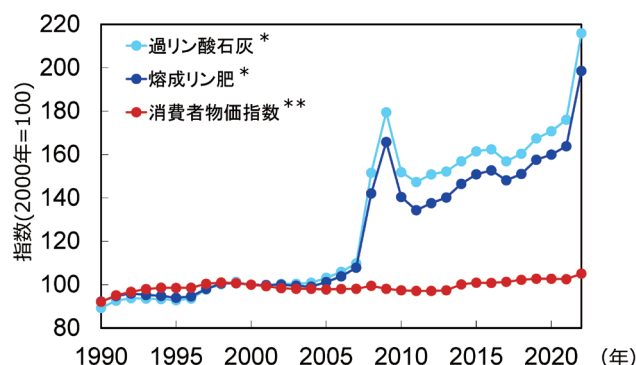


図1 リン酸質肥料の農家購入価格の推移 (Online version in color.)
* 農林水産省の統計情報 (<https://www.maff.go.jp/j/tokei/>)、
** 総務省統計局の統計情報 (<https://www.stat.go.jp>) より抜粋・再計算 (2022年のデータは12月までの月次データの平均値)

的として活動を行ってきた。特に、鉄鋼スラグからの回収リンの用途として、需要の最も大きいと考えられる肥料として直接利用できることを想定した「リン酸濃縮スラグ」に焦点を絞り、リン酸濃縮スラグの基本的特性や、市場で主流を占める化学肥料との比較による長所・短所を学術的に明らかにすることを目的とした。また、その長所を生かしたスラグ肥料の活用方法について、検討を進めてきた。本稿では、本研究会において検討を進めてきた鉄鋼スラグ中リン酸の利用の可能性と将来展望について概説する。

2 リン酸濃縮スラグの製造と利用可能性

転炉スラグは平均的には1.7%程度のリン酸 (P_2O_5) を含む。一方、化学肥料の原料として用いられるリン鉱石は20%以上の P_2O_5 を含み、即効性肥料として用いられる過リン酸石灰には可溶性リン酸が15%以上含まれることが要件となっている。このことを考えると、現在の通常プロセスで生産される転炉スラグに含まれるリン酸をそのままリン肥料として用いるには濃度が大幅に低い。しかしながら、かつてヨーロッパを中心に生産されていたトーマス製鋼法で生じたトーマスリン肥は20%程度の P_2O_5 を含んでおり、技術的にはリン酸の濃縮は可能である。そこで、研究会においては転炉スラグをもとに、技術的に可能な範囲で一般的なリン酸肥料と同程度 (10-45%) にリン酸を濃縮した「リン酸濃縮スラグ」を実験室で製造し、実験に供した。本研究では、リンを主な検討対象としているが、試作したリン酸濃縮スラグには、リン以外の有用成分として、植物の多量必須元素であるカルシウムやマグネシウム濃度が高く、アルカリ性の性質を示すことから、作物へのこれらの元素の供給効果に加え、酸性土壌の改良効

果も期待される。また、ケイ酸濃度も高いことから、特にケイ酸を必要とするイネ科作物への供給効果も期待される。

まず、4種類の試作品に対して化学分析を行った (表1)。また、土壌にこれらを混ぜた場合に溶出するリン酸濃度との関係を調査した。その結果、リンの形態としてシリコカーノタイトが主体である場合 (SHP12, SHP15, SHP18) には、リン酸の溶出が比較的多いこと、リン酸三カルシウム (Ca_3P) が鉱物の中心となる場合 (SHP27) に極めて溶解性が低いことが明らかとなった。ただし、リン酸濃縮スラグの特性として水溶性成分の割合は低く、即効性の過リン酸石灰と比較すると緩やかに溶解した。このことから、シリコカーノタイトが鉱物の主体であったとしても易溶性成分が中心の即効性肥料ではなく、時間をかけて緩やかに効果を発揮する緩効性肥料としての性質を有していると判断された。

リン酸濃縮スラグの化学特性として緩やかに水に溶けることが示されたことから、その表面積が溶解特性に影響することが考えられた。そこで、リン酸濃縮スラグを異なる粒度に篩別して土壌に混和し、同様の手法で溶出するリン酸濃度との関係を調査した。その結果、粒度の小さいリン酸濃縮スラグで溶出が多くなることが示された。また、この傾向は Ca_3P が鉱物の主体であっても認められた。多くの作物には生育の初期にリンの供給が多く必要となることを踏まえると、小さい粒度で高い効果を発揮することが明らかになったことは有用な知見である。鉱物相の組成や粒度により作物の必要とする生育時期に合わせて溶出の制御を行える可能性も期待される。しかしながら、単に粒度が小さいだけでは、リン酸濃縮スラグを圃場で肥料として散布する場面において、風の影響を受けるなどの問題点もあることから、今後は造粒化するなどの手法により、扱いやすさを向上する工夫も必要になるだろう。

表1 化学分析に基づく SHP シリーズのリン鉱物と状態 (XRD と SEM-EDX の結果) の観察結果。
シリコカーノタイト; Si カーノタイト、リン酸三カルシウム; Ca_3P

	SHP12	SHP15	SHP18	SHP27
リン鉱物	Siカーノタイト (Ca_3P もあり)	Siカーノタイト (Ca_3P もあり)	Siカーノタイト (Ca_3P もあり)	Ca_3P が主体か
粒径	小	小 (SHP12より大)	小 (SHP12より大)	0.2mm程度の粗大粒子が目立つ
形状	丸型に近く、表面に微粒子が付着 (表面積が大きい)	丸型に近く、表面に微粒子が付着 (表面積が大きい)	尖状が目立つ、表面が一様 (なめらか)	尖状が目立つ、表面が一様 (なめらか)

3 リン酸濃縮スラグの適用可能な作物や条件

前項の通り、リン酸濃縮スラグは市販の緩効性肥料に近いリン供給効果が期待できることが示されたことから、直接土壌に混和して肥料としての利用が可能であるかどうか、各種の作物の栽培試験を実施した。主に帯広畜産大学圃場における黒ボク土と広島大学圃場におけるマサ土を用いて小型のポット栽培試験を行った。広島大学の温室または人工気象機を用いて、1ヶ月程度の栽培試験を行った。

ポット栽培試験の様子を図2に、栽培試験結果の概要を表2に示す。用いた資材の特徴として、リンの化学形態の主体がSHP27はCa3Pであり、それ以外はシリコカーノタイトであると考えられる。供試した資材のうち、SHP27は溶けにくい性質を示すことから植物による吸収特性は他よりやや劣っていたが、低pH条件のダイズ、ルーピンと水田条件のイネにおいてリン吸収が向上する結果を得た。また、シリコカーノタイトが主体のSHP12、これをベースに別ロットとして試作したB006および2021-01についてはダイズ、トウモロコシ、イネ、コマツナ、ソバ、ハウレンソウ、トマトの栽培試験においてリンの吸収が増加する結果を得た。水田条件、畑地条件ともに良好な結果となっているが、現時点ではイネのみが湛水条件の検討結果であり、土壌の酸化還元条件の影響については今後の更なる検討が必要であろう。また、土壌のpHが低い条件で、スラグを添加した土壌で栽培した各種作物の

リンの吸収量が増加しているという結果が見られていることは、土壌pHの改善が影響している可能性も考えられる。こ

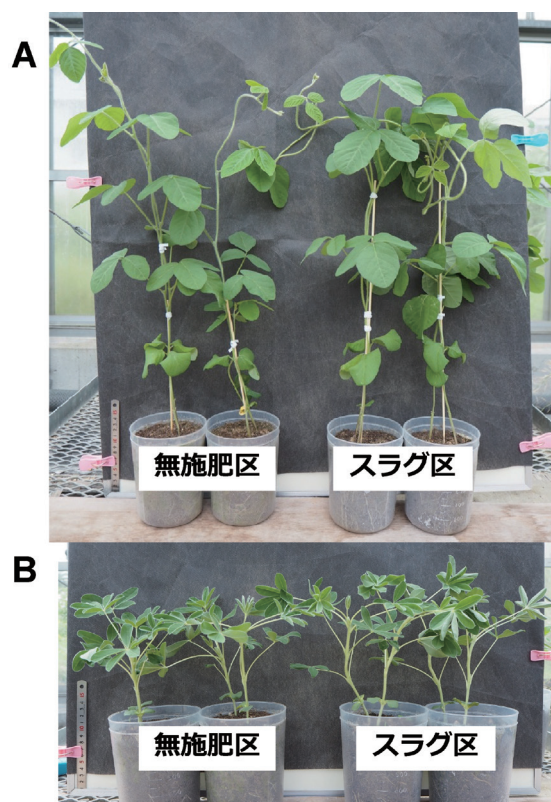


図2 ポット栽培試験の様子A：ダイズ、B：ルーピン
(Online version in color.)

表2 ポット栽培試験の結果まとめ

(－：無施肥より低い、±：無施肥と同等、＋：無施肥より向上、++：既存肥料並みに向上) (Online version in color.)

マサ土（リン吸着：弱）			SHP27		SHP12		B006		2021-01	
作物	科	条件	生育	リン吸収	生育	リン吸収	生育	リン吸収	生育	リン吸収
ダイズ	マメ科	畑(低pH)	++	+	++	++	nt	nt	nt	nt
ルーピン	マメ科	畑(低pH)	±	+	++	++	nt	nt	nt	nt
ダイズ	マメ科	畑	+	±	++	++	nt	nt	nt	nt
トウモロコシ	イネ科	畑	nt	nt	±	++	±	++	nt	nt
イネ	イネ科	水田	nt	nt	±	+	±	+	-	+

黒ボク土（リン吸着：強）			SHP27		SHP12		B006		2021-01	
作物	科	条件	生育	リン吸収	生育	リン吸収	生育	リン吸収	生育	リン吸収
イネ	イネ科	水田	+	+	++	++	nt	nt	nt	nt
ダイズ	マメ科	畑	±	±	±	±	nt	nt	nt	nt
トウモロコシ	イネ科	畑	nt	nt	+	+	+	+	nt	nt
コマツナ	アブラナ科	畑	nt	nt	±	+	±	±	nt	nt
ソバ	タデ科	畑	nt	nt	±	±	++	++	nt	nt
ハウレンソウ	ヒユ科	畑	nt	nt	++	++	++	++	++	++
トマト	ナス科	畑	nt	nt	++	++	++	++	++	++

のことは、比較的土壌のpHが高い条件を好むホウレンソウで良好な結果を得ていることとも一致する。また、リン吸着性の低いマサ土で効果が高く、黒ボク土でやや低い効果が示された。

ここまでの結果は、1ヶ月程度の短い栽培期間で行われたものであり、子実を収穫する作物の場合にはより長い期間での検討が必要となる。帯広畜産大学のグループでは、黒ボク土の圃場を用いて、より大規模に春まきコムギの栽培試験を実施した(図3)。リンを与えていないP0区に比べて、全てのスラグ施用区で収量が有意に向上するか増加傾向であることが確認された。また、リン施用の対照区であるリン酸一アンモニウム施肥を行ったMAP区と比較しても収量が増加した処理区も見られた。収量に影響するパラメーターとして、コムギの小穂数や千粒重(子実1000粒の質量)を調査したところ、処理区間で大きな違いは見られないことから、これらが収量の違いを規定する要因ではないと考えられた。一方、全穂数はリン酸やマグネシウム吸収量が強く反映される結果となっており、リン酸濃縮スラグに由来するリン酸やマグネシウム等が収量に寄与することを示唆している。

以上、これまでに試作したリン酸濃縮スラグを直接肥料

として用いた場合に、リン供給資材としての有効性が示された。なお、圃場栽培試験は年度ごとに異なる結果を示したこともあり、降水量や土壌条件など他の要因も影響することも示唆されている。今後、さらなるポット栽培試験、および複数年にわたる圃場栽培試験を重ねることで、直接肥料として活用するために必要な諸条件が明らかになることが期待される。

4 リン酸濃縮スラグに含まれるリン酸以外の成分の影響

スラグには比較的高い濃度でケイ酸が含まれる。イネ科作物ではケイ酸を多く吸収し、その生育に役立てることが知られていることから、スラグに含まれるケイ酸は肥料効果としても期待される。本試験に用いたリン酸濃縮スラグにも比較的多量のケイ酸が含まれることから、イネ科作物における植物体のケイ酸濃度を調査した。ポット栽培したトウモロコシにおいては、黒ボク土では有意差は見られなかったが、可溶性ケイ酸の多くないマサ土(花崗岩が風化してできた砂質の土壌)を用いた場合には、葉身のケイ酸濃度が2倍程度に増えており、有意な増加が認められた。圃場栽培試験のコムギにおいても単位面積あたりのケイ酸吸収量が増加傾向を示した。以上のとおり、リン酸濃縮スラグに含まれるケイ酸もイネ科作物の生育を支える可能性が考えられる。特にケイ酸供給能の低い土壌における利用価値が考えられることから、今後の検討が期待される。前述の通り、圃場栽培試験を行ったコムギの収量にはマグネシウムも関わることを示されており、リン酸濃縮スラグに含まれる有用成分の動態についても更なる検証を行い、肥料として活用する場合の最適な組成を提案することに繋げられることが期待される。

一部の製鋼スラグにはある程度のクロムが含まれる可能性があることから、試薬合成の過程でクロムを添加したリン酸濃縮スラグを合成した。クロムを含むスラグ資材を水および塩酸で抽出し、抽出液に含まれるクロム濃度を調査したところ、比色法で検出できるよりも低く、溶出は見られなかった。また、クロムの化学形態をX線吸収分光法で分析した結果、これまでに試作したリン酸濃縮スラグに含まれているクロムは主に3価であり、有害な6価クロムはほとんど含まれていないことも示された。栽培後の植物体葉身からもクロム吸収量の有意な増加は認められなかった。以上の結果から、リン酸濃縮スラグにクロムが含まれる場合でも作物への影響はあまりないものと考えられた。

リン酸濃縮スラグの特性として、製鋼過程における高温処理を経るために、既存肥料にある程度含まれるカドミウムが含まれない特性がある。上記のポット栽培試験において植物

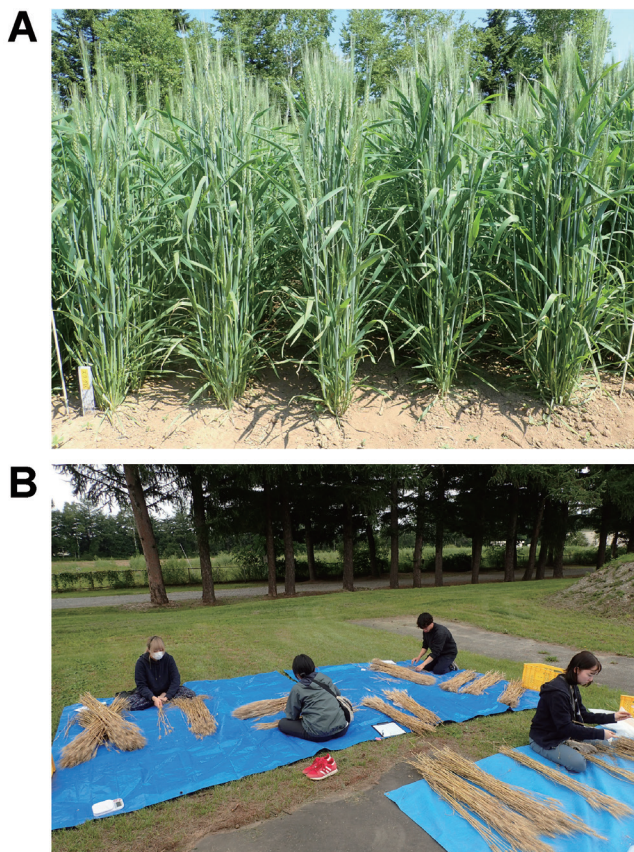


図3 圃場栽培試験の様子
A: 栽培の様子(2021年夏)、B: 収量調査の様子
(Online version in color.)

体のカドミウム濃度を調査したところ、既存肥料処理区と比較して低い傾向にあることが示された。このことはリン酸濃縮スラグの優位性として期待される点であり、今後さらに検証を進める必要がある。

5 おわりに

地球上の食料需要は増加している現状にある上、バイオマス生産によるカーボンニュートラルやバイオ燃料生産の期待もある。こうした状況に対応したリン酸の供給が必要になる一方で、世界のリン鉱石採掘量の5割を超える中国や米国のリン資源の枯渇は目前に迫っている。我が国では、製鋼スラグ中リンを国内資源として活用する方法を模索し、回収技術の確立を図ることは、農業、鉄鋼業の双方にとって重要課題である。さらに、SDGsの複数のゴールにおける理念とも合致しており、社会的な期待も高い。今後、学術的な残された課題を明らかにしつつ、社会実装に向けて農業と鉄鋼業界が連携しながら更なる利用可能性の追求を進めていくことが必要であろう。

参考文献

- 1) 金属系材料研究開発センター：平成 29 年度製造基盤技術実態等調査 低品位鉄鉱石の有効活用の可能性に関する調査報告書, (2018). https://www.meti.go.jp/meti_lib/report/H29FY/000028.pdf
- 2) D.Cordell, J.O.Drangert and S.White : The Story of Phosphorus : Global Food Security and Food for thought. Global Environmental Change, 19 (2009), 292.
- 3) 後藤逸男：バイオマス資源と製鋼スラグ中のリン. 文化土壌学からみたリン, 博友社, 東京, (2010), 65.
- 4) C.Krügel, C.Dreyspring and H.Kurth : Welchen Einfluß hat die Mahlfineinheit von Thomasmehl, Kasseir-Phosphat, Toria-Phosphat und Kola-Apatit auf die Düngewirkung ihrer Phosphorsäure? Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde, 32 (1933), 302. (in German)
- 5) H.Ohtake and S.Tsuneda : Phosphorus Recovery and Recycling, Springer, Heidelberg, Germany, ISBN : 978-981-10-8031-9, (2019).

(2023年5月22日受付)