

製鋼スラグからの黄リン製造における低温化プロセスの検討

Study on Lower-Temperature Process in Phosphorus Production from Steelmaking Slag

岸田 拓也 技術開発本部技術基盤センター物理・化学技術部
 室伏 祥子 技術開発本部技術基盤センター物理・化学技術部 主査
 望月 恭輔 技術開発本部技術基盤センター物理・化学技術部

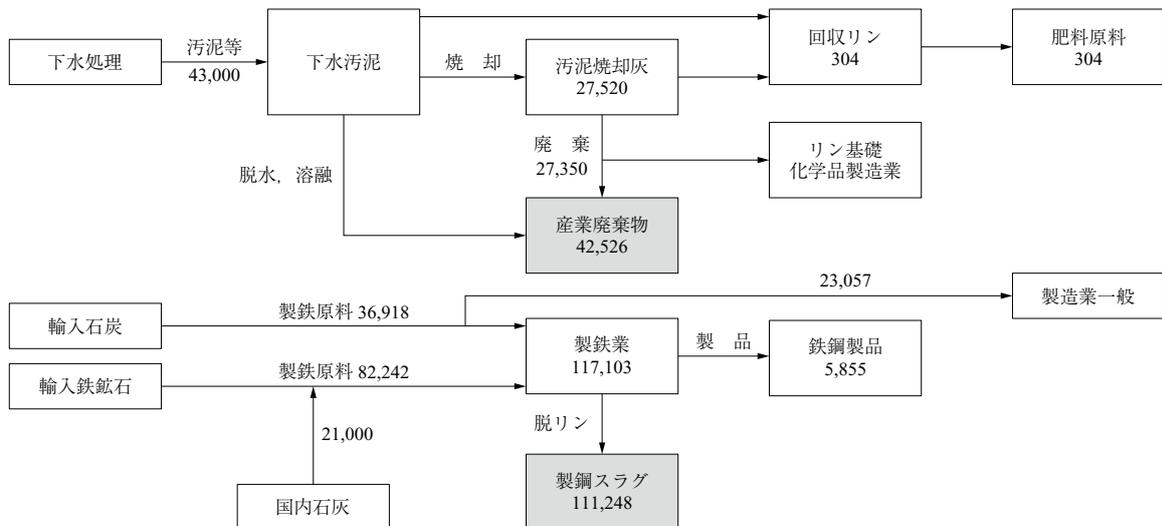
工業上重要資源である黄リンはその供給をすべて輸入に頼っており、安定供給のため国内製造が望まれる。しかし、①日本国内では原料となるリン鉱石が採掘できないこと、②リン鉱石を含むさまざまなリン資源からリンを回収しようとする従来法では莫大な消費電力が必要であること、この2点が課題である。この課題解決のため、国内最大の未利用リン資源である製鋼スラグを原料とし、シリコン（ケイ素、Si）を還元剤として従来法より低温条件での黄リン生成方法を検討した。還元剤として従来法のコークス（C）に代えてシリコン（Si）を用いることで、1,273 Kの低い温度条件で、スラグからのリンの脱離が確認できた。また、表面分析（SEM-EDS, 元素分析）により、本低温化プロセスにおける、スラグ中のリン酸（ P_2O_5 ）がSiの拡散により還元されるメカニズムを検討した。

Supply of yellow phosphorous, an industrially important resource, relies entirely on imports, and its domestic production is desired for stable supply. However, there are two challenges: (1) phosphate rock, the raw material, cannot be mined domestically in Japan, and (2) recovering phosphorus from various phosphorus resources, including phosphate rock, requires enormous electrical consumption with conventional methods. To address these challenges, a method for producing yellow phosphorus at lower temperatures was investigated. This method uses steelmaking slag, the domestically largest unused phosphorus resource, as the raw material, and silicon (Si) as the reducing agent. By using Si instead of the conventional coke (C) as the reducing agent, phosphorus could be separated from the slag at a lower temperature condition of 1,273 K. Surface analysis (SEM-EDS, elemental analysis) was also conducted to study the mechanism where phosphate (P_2O_5) in the slag is reduced by the diffusion of Si in this lower-temperature process.

1. 緒 言

黄リンは工業上重要資源であるが、その供給を海外からの輸入に全面依存している枯渇性資源である。そのため、

供給に懸念があり、安定供給に向け国内製造が望まれる。大竹⁽¹⁾は日本国内におけるリンのマテリアルフローを調査した。その調査結果の一部を第1図に示す。これによると、下水汚泥由来の産業廃棄物および製鋼スラグには、



(注) 2017年のデータ、単位:t(リン換算)

第1図 日本国内におけるリンのフロー (大竹久夫氏のご厚意により、参考文献(1)から一部抜粋)
 Fig. 1 Phosphorus flow in Japan (reproduced from Reference (1) by courtesy of Hisao Otake)

リン (P) が純分として、1 年間にそれぞれ約 4.2 万 t、11.1 万 t 含まれると報告されている。いずれもリン鉱石として輸入されるリンの総量約 3.4 万 t よりも多い。汚泥から湿式リン製造により得られるリンは純度が 25 ~ 30% と低く、肥料などへの利用にとどまっている⁽²⁾。汚泥由来のリン酸を経由した高純度黄リン製造を検討した禹らの報告⁽³⁾もあるが、日本国内での実用化には電力価格および輸送コストが課題になると考えられる。そこで本研究では、国内最大の未利用リン資源である製鋼スラグからのリン製造に着目した。リンは製鋼スラグ中に酸化物の形態で存在しており、還元により付加価値の高い黄リンとして生成することが期待できる。

従来技術の課題と本研究提案手法の利点を第 1 表に示す。コークス (C) を還元剤として用いる従来技術では、反応温度が 1,473 K 以上と高く⁽⁴⁾、⁽⁵⁾、14,000 kW・h/t (リン換算) と莫大な消費電力を要する⁽²⁾。これは同技術を社会実装するうえでの課題である。この課題を解決するため、本研究では、より低温でリンを生成させるために、C よりも還元力の強いシリコン (Si) を還元剤として、その効果を調査した。Si が C よりも還元力が高いのは Si の方が原子半径が大きく、電気陰性度が小さく、電子を放出しやすいためと考えられる。還元剤として Si を採用したのはその還元力の高さ、および、国内にシリコンスラッジという未利用資源の形態で存在するためである。藤村ら⁽⁶⁾はスラグ模擬物質を対象に Si 粉試薬を還元剤として用い、1,273 K で黄リンが生成することを見いだした。さらに、原料であるスラグ模擬物質と Si の粉碎 (ミリング) 操作が反応性を高めたと報告している。

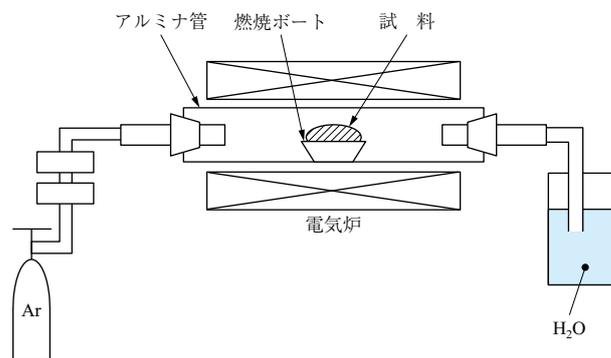
本研究では、工業化を見据え、原料としてスラグ模擬物質であるリン酸カルシウム (リン 20 wt% 含有) からスラグ様組成物 (リン約 3 wt% 含有。以下、スラグ) に変更することで、リン濃度の希薄な原料からのリン製造可否を検討するとともに、プロセスの簡素化のため、藤村らの検討で有効とされた原料と Si 試薬とのミリングによる前処理を行わない方式を検討した。従来法より低い反応温度

1,273 K でのリン生成実験を行い、反応メカニズムを考察した。

2. 試験方法

スラグ、Si 試薬 (99.9%) を混合し、3 種類の試料を調製した。なお、今回用いたスラグは、2.89 wt% のリンを P₂O₅ 形態で含む。用いた試験装置を第 2 図に示す。試料をアルミナ製の燃焼ポットに供し、アルミナ管の中央に配置し、電気炉で加熱した。目標とする反応温度に到達後、所定時間保持した。試験条件の詳細を第 2 表に示す。アルミナ管にはシリコン栓を取り付け、アルゴン (Ar) ガス (99%) を流量 4 L/min で流通させながら加熱した。還元されガス化した黄リンは、Ar ガスとともに後段の水 (H₂O) トラップ中に吹き込まれ、固化回収される。処理後試料の秤量と蛍光 X 線分析装置 (XRF) による化学組成分析を行った。

スラグ-Si 系におけるリン還元反応のメカニズムを調べるため、Si / スラグ重量比 = 0.25 の処理条件に対して、目標温度 1,273K に到達後、温度を一定にして保持時間を



第 2 図 試験装置概念図
Fig. 2 Conceptual diagram of test equipment

第 2 表 試験条件
Table 2 Experimental conditions

| 項目 | 単位 | 値 |
|-------------|-----|-----------------------|
| Si / スラグ重量比 | - | 0.25, 0.5, 1 |
| 反応温度 | K | 1,273 |
| 保持時間 | min | 1/60, 5, 30, 120, 240 |
| ポットへの試料充填量 | g | 10 |

第 1 表 従来技術の課題と提案手法の利点

Table 1 Issues of conventional method and advantages of proposed method

| 項目 | 従来技術 (C 還元) | 提案手法 (Si 還元) |
|----------|---|--|
| 原料 | リン鉱石 | 製鋼スラグ |
| 還元剤 | C | Si |
| 課題と利点の整理 | <ul style="list-style-type: none"> 反応温度が 1,473 K 以上と高い 消費電力が 14,000 kW・h/t (リン換算) と莫大で実用化の課題である | <ul style="list-style-type: none"> 低温で反応が起こる (1,273 ~ 1,473 K) 消費電力削減可能 反応による CO₂ を発生しない |

変化させ、その試料の走査型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分光分析 (SEM-EDS 分析) を行った。

3. 結 果

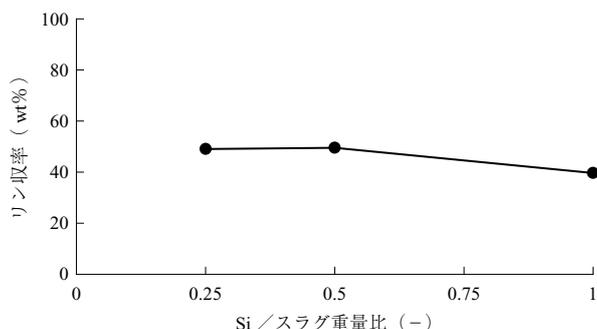
スラグと Si の混合試料を 1,273 K に到達後、4 h 保持した際のリン収率の結果を第 3 図に示す。ここで、リン収率 Y は加熱前と後のサンプル重量 W_a , W_b および XRF 分析により求めた加熱前と後のサンプル中の P_2O_5 の重量分率 x_a , x_b を用いて (1) 式で定義した。

$$Y = \frac{W_a x_a - W_b x_b}{W_a x_a} \times 100 \text{ (wt\%)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

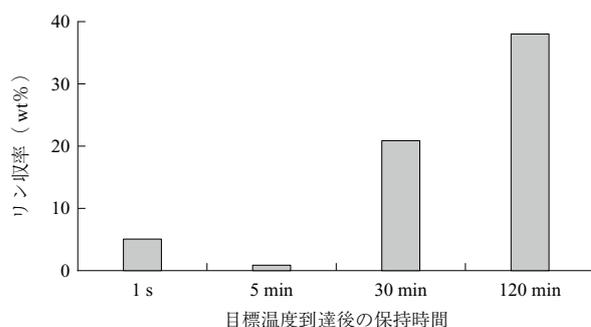
第 3 図に示すように、取得したデータの範囲内では Si / スラグ重量比が 0.25 の場合にリン収率が最大であり、さらに Si 添加量を増加させても、リン収率の増加は見られなかった。

SEM-EDS 分析の結果を第 4 図 ~ 第 6 図に示す。なお、SEM 観察は、比較のため加熱なしの試料も実施した。第 4 図に示すように、保持時間が増加するとともに、リン収率が増加した。特に、保持時間が 5 ~ 30 min の間で大きな増加が認められた。また、第 5 図の SEM 観察結果より、加熱処理がないケースは保持時間 120 min のケースと比べ粒子がばらばらに存在しているのに対し、保持時間 120 min のケースは粒子同士が凝結 (シンタリング) により凝集している様子がうかがえた。第 6 図は第 5 図 - (a), - (b) の一つのシンタリング粒子表面における元素重量分率の分析結果を示す。保持時間の増加に伴い、スラグ中の Si の重量分率が増加し、逆にカルシウム (Ca) の重量分率は減少することを確認した。

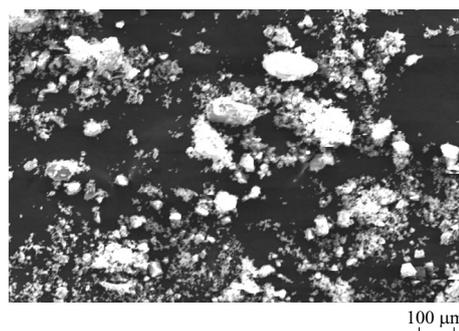
Si / スラグ重量比 = 0.25, 1,273 K, 保持時間 120 min のサンプルを対象に、試料断面方向の SEM-EDS 分析を実施した。その結果を第 7 図に示す。第 7 図より、粒子表面近傍は中心部に比べ Ca 濃度が低く、Si 濃度の高い



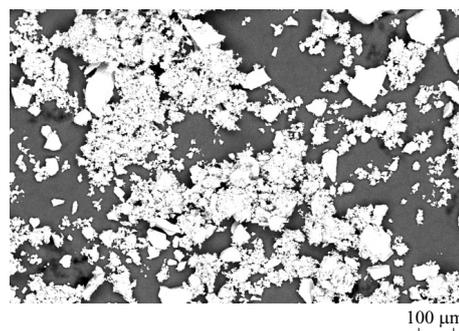
第 3 図 Si / スラグ重量比のリン収率に及ぼす影響
Fig. 3 Effect of silicon/slag ratio on phosphorus yield



第 4 図 リン収率と保持時間の関係
Fig. 4 Relationship between phosphorus yield and retention time

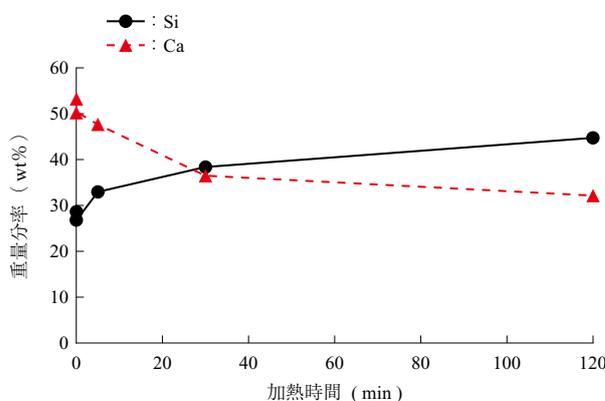


(a) 加熱処理なし



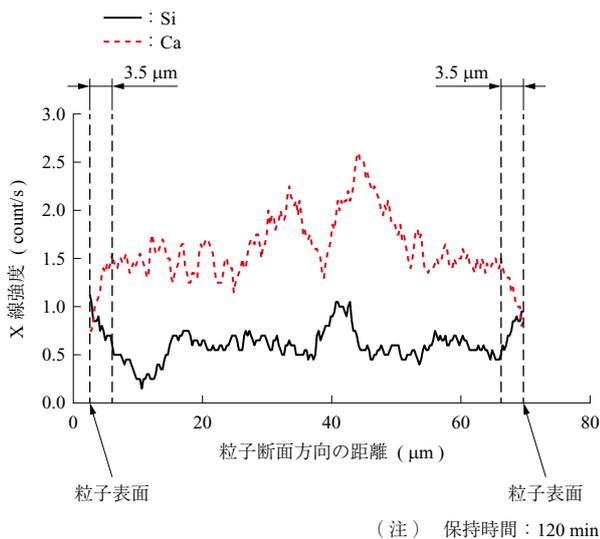
(b) 保持時間 120 min

第 5 図 SEM 観察結果
Fig. 5 SEM observation results



(注) ・保持時間は第 4 図の 1 s, 5 min, 30 min, 120 min に対応する。
・0 min は加熱していないスラグ粒子を示す。

第 6 図 シンタリング粒子表面組成の保持時間変化
Fig. 6 Element weight fraction on the surface of sintering particles



第 7 図 粒子断面の組成分析 (線分析) 結果
 Fig. 7 Composition analysis results in the cross-section of particles (Line analysis)

ことが明らかとなった。これは還元剤である Si がスラグ中に拡散することで Si 濃度が増加したことにより Ca 濃度が減少したと考えられる。その傾向は特に粒子表面から 3.5 μm の範囲内で顕著であり、後述のメカニズムを支持すると考える。

4. 考 察

第 6 図の結果を基にスラグ-Si 系の反応メカニズムについて考察した。第 5 図 - (b) の SEM 像では、試料全体が溶融している様子は見られなかった。そのため、固体の部分溶融または焼結 (その中でも固体の体拡散) によりスラグ中のリンと還元剤 Si が接触し、接触界面から還元反応が進行したと思われる。スラグ中のリン濃縮相 (CaO-P₂O₅-SiO₂ の固溶体) の融点は 2,273 K 前後⁽⁷⁾ である。そのため、融点が 1,687 K の Si の部分溶融または

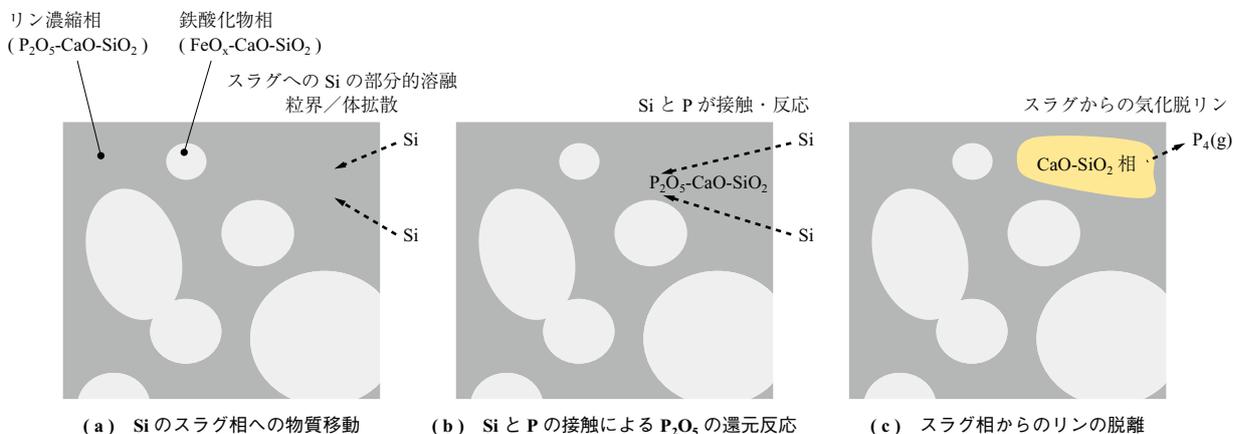
界面からの拡散により、Si がスラグ相へ移動し、還元反応が始まったと考える。

以上から、第 6 図の結果は、保持時間の経過に伴い、Si が部分的に溶融または拡散し、スラグ中へ移動し、スラグ粒子中の Ca が希釈されたと解釈できる。上述で推定される反応メカニズムを第 8 図に示す。スラグ中のリン濃縮相 (P₂O₅-CaO-SiO₂)⁽⁷⁾ へ Si が部分的に溶融または拡散することにより物質移動する。Si の物質移動が拡散支配とすれば、今回の反応温度 1,273 K は Si の融点 1,687 K の約 0.75 倍であり、拡散形態としては、粒界拡散または体拡散 (格子拡散) が支配的⁽⁸⁾ と推測される。スラグ中で反応物質である P₂O₅ と拡散してきた Si と接触することで還元反応が起こり、スラグからリンが、黄リン P₄(g) の形態で脱離したと考える。第 7 図の結果は、Si 粒子がスラグ粒子表面への拡散、粒界拡散のメカニズムを示すものであると考える。

5. 結 言

今回の試験から次のことが分かった。

- (1) コークス (C) よりも還元力の高いシリコン (Si) を用いることで従来の C 還元よりも低温の 1,273K でスラグからリンを生成できた。本研究の新プロセスは、従来法に比べ、消費電力を削減できる可能性がある。
- (2) 今回の研究でミリング処理をなくしても処理条件次第ではリン生成が可能であることは、プロセスの簡素化につながり、設備投資費用削減に寄与し得る。
- (3) スラグと Si 粒子間では、1,273 K において Si の部分溶融または粒子界面からの拡散が起き、Si がスラグの中に拡散するメカニズムが、分析結果から検



第 8 図 スラグ-Si 系で推定される反応メカニズム
 Fig. 8 The estimated reaction mechanism in slag-Si system

証された。

- (4) 本研究が進むことで、原料であるスラグやシリコンスラッジの資源としての価値の向上、および、現在輸入に依存しているリン資源を対象とした、国内でのサーキュラーエコノミーの実現への貢献が期待できる。

— 謝 辞 —

本研究を進めるに当たり、立命館大学工学部機械工学科エネルギー・資源循環工学研究室の山末英嗣教授、柏倉俊介氏、岡村悠雄氏からご助言いただきました。ここに記して謝意を表します。

参 考 文 献

- (1) 大竹久夫, リン問題の全体像 - リンの循環とサプライリスク, 金属, Vol. 91, No. 11, 2021, pp. 4 - 11
- (2) 山末英嗣ほか: 黄リン製造の歴史的変遷と今後の

課題, 金属, Vol. 91, No. 11, 2021, pp. 12 - 16

- (3) 禹 華芳ほか: リン二次資源由来の粗リン酸を用いた黄リン生成, 金属, Vol. 91, No. 11, 2021, pp. 23 - 29
- (4) 竹内秀次ほか: Fe-Si 合金利用による転炉スラグの鉄およびリンの個別回収, 鉄と鋼, Vol. 66, No. 14, 1980, pp. 30 - 37
- (5) 松井章敏ほか: 攪拌を付与した還元処理による製鋼スラグからのリン分離挙動, 鉄と鋼, Vol. 97, No. 8, 2011, pp. 10 - 16
- (6) 藤村志帆ほか: Si スラッジを用いた鉄鋼スラグからの黄リン製造プロセス, 材料とプロセス, Vol. 33, No. 1, 2020, PS-6
- (7) 久保裕也, 鉄鋼業で発生する製鋼スラグからのリン回収, 金属, Vol. 91, No. 11, 2021, pp. 51 - 55
- (8) 亀川厚則, 材料科学講義資料, https://u.muroran-it.ac.jp/hydrogen/lec/zaika_file/zaikab_1_8.pdf, (参照 2024. 8. 22)